

В. П. СУМАРОКОВ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
ПЕРЕРАБОТКИ
ДРЕВЕСНЫХ СМОЛ

II 256483

==

ВОЛОГОДСКАЯ
ОБЛАСТНАЯ
БИБЛИОТЕКА

ГОСЛЕСБУМИЗДАТ

Москва

1953

Ленинград

ПРЕДИСЛОВИЕ

К. Маркс, подчеркивая возрастающую роль химии в жизни человечества, указывал, что по мере овладения человечеством химическими методами и реакциями механическая обработка будет все более уступать место химическому воздействию.

Это положение К. Маркса полностью подтвердилось. Развитие химии в XX веке позволяет более разносторонне использовать природные материалы в соответствии с их химическим составом и особенностями. В частности, из древесной смолы можно получать высокоценные химические продукты, специфические свойства которых обусловлены их исходным веществом — древесиной.

В соответствии с этим автором при описании свойств смолы основное внимание уделено ее химическому составу, основным компонентам, анализу смолы и продуктов, получаемых из нее методами химической технологии. Возможности другого использования смолы, например, в качестве горючего, дорожного материала, консервирующего средства и т. п., не затрагиваются или о них упоминается мимоходом.

В настоящей книге подытожен большой материал, накопленный промышленностью и научно-исследовательскими учреждениями СССР.

В ряде вопросов наша социалистическая промышленность, занимающаяся термическим разложением древесины, обогнала практику зарубежных стран. В СССР созданы все условия для того, чтобы технический прогресс был достигнут на всех участках.

«В борьбе за дальнейший технический прогресс, — как отметил товарищ Маленков в своем отчетном докладе XIX съезду партии, — большая роль принадлежит нашей науке, которая своими открытиями помогает советскому народу полнее раскрывать и лучше использовать богатства и силы природы»¹.

¹ Г. Маленков, Отчетный доклад XIX съезду партии о работе Центрального Комитета ВКП(б), Госполитиздат, 1952, стр. 41.

XIX съезд партии в директивах по пятому пятилетнему плану развития СССР поставил задачу повышения общего уровня промышленного производства примерно на 70%.

В директивах съезда указывается также на необходимость всемерного развития лесохимической промышленности. В связи с этими указаниями съезда все лесохимики должны усиленно работать над изысканием лучших методов переработки сырья, получающихся при этом полупродуктов и отходов и в частности над древесными смолами. Проблеме использования древесных смол и посвящена настоящая монография. Она предназначена для инженерно-технического персонала лесохимических заводов, работников специальных научно-исследовательских учреждений, а также студентов вузов и техникумов.

Автор выражает признательность доктору химических наук М. Д. Тиличеву и доктору химических наук П. А. Боброву за предварительный просмотр рукописи и сделанные при этом ценные замечания, а также научному сотруднику Центральной научно-экспериментальной лесохимической лаборатории промкооперации М. И. Давыдовой за предоставление материалов по методам анализа сосновых смол и материалов по производству флотореагентов из продуктов смолокурения.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ОБРАЗОВАНИЕ СМОЛ ПРИ ПИРОЛИЗЕ ДРЕВЕСИНЫ, ПОЛУЧЕНИЕ, АНАЛИЗ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

ГЛАВА I

ДРЕВЕСНЫЕ СМОЛЫ, ИХ РАЗНОВИДНОСТИ И ПОЛУЧЕНИЕ

ТЕРМИНОЛОГИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ

Древесной смолой принято называть маслянистую, вязкую жидкость темного цвета, получающуюся при воздействии на древесину повышенной температуры без доступа воздуха (сухая перегонка и углежжение в печах) или при ограниченном доступе его (газификация). Нередко этот продукт называют дегтем, подобно тому как дегтем называется продукт термической обработки ископаемого твердого топлива (каменноугольный деготь и торфяной деготь).

Однако в большинстве случаев при переработке древесины термин «деготь» применяется к продукту термической переработки древесной коры березы или только ее наружного слоя (бересты). За продуктом же термического разложения самой древесины оставляют укоренившееся название смолы. Смолами же называются также продукты жизнедеятельности некоторых видов деревьев (живица сосны и других хвойных — естественные смолы), продукты синтеза, получающиеся при некоторых химических реакциях и имеющие большое значение в технологии пластических масс (искусственные смолы).

Настоящая книга посвящена смолам, образующимся при процессах термического разложения древесины, и продуктам, получающимся в результате той или иной переработки этих смол. Древесные смолы, встречающиеся в практике, весьма различны по свойствам. Для целесообразного использования смолы надо точно знать, с какой ее разновидностью имеют дело.

Смолы различают по процессу термической переработки древесины (газогенераторная смола, сухоперегонная смола), по сырью (смола хвойных пород, смола лиственных пород, смола пневая), по типу аппарата, в котором производится термическая переработка древесины (смола печная, ретортная, котельная), по

методу выделения смолы в производственном процессе (смола отстойная, кубовая, экстракционная).

Основанная на этих признаках классификация древесных смол приведена в табл. 1.

Таблица 1

Схема классификации древесных смол

По процессу термической переработки	По сырью	По аппарату	По методу или месту выделения
Смолы сухой перегонки	Хвойных пород 1) из пневого осмола 2) из смоляподсочки	Печная, котельная, ретортная	Верхнего отвода, нижнего отвода
	Лиственных пород 1) березовая 2) буковая 3) осиновая 4) из смеси		
Смолы от углежжения	Хвойных пород Лиственных пород	Уральских камерных печей Циркуляционных печей (проф. Козлова и др.)	
Смолы от газификации	Хвойных пород Лиственных пород Из смеси хвойных и лиственных пород	Из газогенераторов без швельшахты Из швельшахтных газогенераторов	Отстойная из электрофильтров, растворимая (из кислой воды)

Характер разделения смол по приведенной схеме несколько условный. В действительности процесс термической переработки древесины в углевыжигательных печах не имеет резких отличий от процесса переработки в ретортах, хотя присутствие инертных газов в парогазовой смеси в циркуляционных печах смягчает условия процесса, вследствие чего образующиеся в таких печах смоляные продукты меньше разлагаются. Гораздо больше различаются условия разложения при газификации. Нужно также иметь в виду, что при газификации редко используются одни хвойные или одни лиственные породы; чаще применяют хвойную древесину с примесью лиственной¹.

¹ Для ряда наших установок обычное соотношение: 80% хвойных и 20% лиственных.

Несмотря на отмеченную условность разделения смол по видам, предложенная классификация может быть полезна, так как дает читателю представление о разнообразии смол, встречающихся в практике.

Не исключена возможность, что с развитием знаний о химическом составе смол и механизме реакций их образования будут предложены классификации и по другим признакам, лучше характеризующим смолы.

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ СМОЛ

На практике приходится иметь дело со следующими основными видами древесной смолы: пневой сосновой (котельная, печная или ретортная), ретортной лиственных пород, газогенераторной хвойных пород (с примесью лиственных), смолой углевыжигательных печей и берестовым дегтем.

Пневая сосновая смола. Этот вид смолы является продуктом смолокурения, т. е. процесса сухой перегонки просмолившейся древесины хвойных пород — обычно сосновых пней (пневого осмола), простоявших после рубки несколько лет и обогатившихся при этом естественными смолами¹. Отсюда и название смолы «пневая». Наряду с пнями при смолокурении применяется иногда «смолье-подсочка», т. е. стволовая древесина, подвергавшаяся перед этим специальной подсочке. Основными продуктами при смолокурении являются смола и скипидар, поэтому и производство получило название смоло-скипидарного. Процесс смолокурения ведется обычно периодически. Сначала отгоняется скипидар с водой и легкими продуктами разложения, затем выделяются более тяжелые погоны, образующие смолу, а в остатке остается уголь. Для смолокурения применяются аппараты различной конструкции. У нас распространены в основном четыре типа аппаратов: северные печи — кожуховки, вятские котлы, минские реторты, ветлужские печи — сушилки (в сочетании с вятскими котлами или другими аппаратами).

Пневая смола богата продуктами разложения естественных смол хвойных (терпенов и смоляных кислот). Выход ее зависит от сырья, а также от аппарата.

Средний выход продуктов смолокурения в различных аппаратах приведен в табл. 2.

Ретортная смола. Ретортная смола лиственных пород получается при сухой перегонке древесины березы и других лиственных пород (чаще осины, липы, бука) в особых аппаратах из листовой стали — ретортах.

¹ Процесс обогащения сосновых пней смолой объясняется по-разному. Как показали исследования, абсолютное содержание смолы в пне после рубки не увеличивается, возрастает лишь относительное содержание смолистых за счет отмирания древесины пня, главным образом ее заболони. Ред.

Таблица 2

Выход продуктов смолокурения в кг из 1 скл. м³ сырья

Наименование аппарата	Смола	Сырой скипидар	Уголь
Пневый осмол			
Вятский котел	35—38	12—13	60—65
Минская реторта	38—40	15—16	60—65
Печь-кожуховка	35—38	8—9	60—65
Ветлужская печь-сушилка .	—	12	—
Смолье-подсочка			
Печь-кожуховка	40—42	6—7	65—70

Реторты применяются стальные вагонные, или выемные системы русского изобретателя Попова, или горизонтальные стационарные малой емкости. В некоторых случаях (на закарпатских заводах) используются кирпичные вагонные камеры.

Процесс сухой перегонки в указанных ретортах является периодическим. Продолжительность оборота в зависимости от размера аппарата и влажности дров — от 8 до 32 часов. Подробнее см. в литературе по сухой перегонке [16]. Выделяющиеся продукты разложения отводятся из реторты и поступают в конденсаторы трубчатого или коленчатого типа, охлаждаемые водой. Здесь парогазовая смесь разделяется: пары воды и других веществ с низкой упругостью паров при температуре охлаждения конденсируются, а газообразные продукты (CO₂, CO, CH₄ и др.) проходят конденсатор и после газоотделителя (сепаратора) поступают по трубопроводу в топку на сжигание.

Жидкие продукты при отстаивании разделяются на два слоя: верхний и нижний. Верхний слой — водный — жижка (иногда этот продукт называют древесным уксусом, подсмольной водой), нижний — густой маслянистый — представляет отстойную ретортную смолу.

Выход жижки и сырой отстойной смолы из 1 скл. м³ при переугливания дров разных пород в стальных вагонных ретортах, по данным Тиличеева и Григорова [17], приведен в табл. 3.

Козлов и Васечкин [3], проводившие опыты переугливания в вертикальных ретортах, дают несколько другие выходы отстойной смолы: из березовых дров — 17,7 кг, из еловых — 10,8 кг, из осиновых — 9,9 кг.

Разница в выходах по сравнению с данными предыдущих авторов объясняется, повидимому, степенью отделения воды при отстое. Считают, что 1 м³ березовых дров дает при хорошем отстое около 15 кг отстойной смолы.

Другая разновидность ретортной смолы — кубовая смола — выделяется в процессе переработки жижки для получения уксус-

Таблица 3

Выход отстойной смолы и жижки в вагонных ретортах в кг из 1 м³ дров

Порода древесины	Число заводских опытов	Выход жижки	Выход сырой отстойной смолы
Береза	14	290	21,0
Осина	3	220	21,2
Липа	3	228	0,3
Мягколиственные породы, пораженные гнилью (смесь)	3	189	11,9
Твердолиственные породы (смесь)	3	272	17,2
Хвойные породы	3	142	21,4

ной кислоты или ее кальциевой соли (древесноуксусного порошка). При производстве порошка на мелких кустарных установках нейтрализация жижки известью производится без перегонки жижки. В результате получается порошок бурого цвета, так называемый «черный порошок», богатый содержащимися в жижке смолистыми примесями. Чтобы получить более чистый серый порошок, жижку перегоняют в медных кубах. Остающаяся смола содержит довольно значительное количество воды и уксусной кислоты. Этот смолистый остаток от перегонки жижки и называют кубовой, или растворимой, смолой.

По исследованиям Козлова и Васечкина, выход растворимой смолы из 1 м³ березовых дров 10,8 кг, из осиновых — 12,2 кг, из еловых — 9,4 кг.

По данным Тиличеева и Григорова [17], выход растворимой смолы из 1 м³ дров смешанных пород при переугливание в вагонных ретортах составляет 14,8 кг. В среднем выход кубовой смолы из 1 м³ березовых дров в практике — 10—12 кг.

На заводах, извлекающих уксусную кислоту экстракционным методом, кубовая смола остается в трехкорпусном аппарате (в первом корпусе) при перегонке жижки под вакуумом. Отстойная же смола отделяется от жижки при этом методе, применяемом у нас на крупных заводах сухой перегонки, в промежуточном приемном баке. Предварительно она проходит вместе с жижкой через обесспиртовывающий аппарат. При этом аппарат меньше засмоляется, так как при обесспиртовывании предотвращается выпадение из жижки части растворимой смолы. Богатая маслами отстойная смола способствует растворению подобных смолистых осадков.

После отгонки спирта-сырца полученная обесспиртованная жижка вместе с отстойной смолой поступает в два бака, откуда обесспиртованная жижка подается для перегонки в трехкорпусный аппарат, а отстойная смола — в смоляные кубы для обезво-

живания. Жидкость находится в приемных баках очень недолго, поэтому четкого отделения отстойной смолы от обесспиртованной жижки не происходит, и часть отстойной смолы захватывается с жижкой и поступает в трехкорпусный аппарат.

Вместе с отстойной смолой из приемных баков в смоляные кубы попадает частично жижка, содержащая растворимую смолу. В результате оба вида ретортной смолы в чистом виде не выделяются. Однако в производстве это не представляет неудобства, так как в дальнейшем обе разновидности смолы перерабатываются вместе. При исследованиях же это нужно всегда иметь в виду и для получения типичных образцов смолы выделять их непосредственно из сырого дистиллата, идущего из ретортных конденсаторов. Общий выход отстойной и кубовой смол из 1 м³ дров, по исследованиям Козлова и Васечкина [3], составляет: из березовых дров 28,5 кг¹, из осиновых — 22,1 кг, из еловых — 20,2 кг.

На экстракционных заводах, кроме отстойной и растворимой смол, получают еще одну ее разновидность, так называемую экстракционную, или кислую, смолу. Она образуется из высококипящих веществ, извлекаемых растворителем вместе с уксусной кислотой, и остающихся в перегонных кубах при ректификации «черной» (сырой) уксусной кислоты. Вследствие летучести с водяными парами эти вещества попадают при перегонке жижки в трехкорпусном аппарате в кислую воду, а с ней на экстракцию. Выход сырой экстракционной смолы из 1 м³ дров лиственных пород 6—7 кг. Смола эта содержит много кислот (уксусной и ее гомологов), удаляемых в высшекислотных кубах.

На некоторых заводах сухой перегонки смола отделяется до конденсации паров жижки при помощи тарельчатого смолоотделителя (рис. 1).

Судя по выходам смолы и содержанию нелетучего остатка в жижке, такой смолоотделитель отделяет до 90% смол, содержащихся в парагазах. Выделенная в смолоотделителе смола отличается от отстойной и от кубовой. По месту выделения ее можно назвать смолой со смолоотделителей. Выход такой смолы около 20—24 кг из 1 м³ переугленных дров. Кроме смолы со смолоотделителей, на таких заводах получается также незначительное количество отстойной и кубовой смол, примерно по 2 кг из 1 м³.

Гезогенераторная смола. Процесс газификации древесины сопровождается образованием ряда побочных продуктов, среди которых значительное место занимает смола. При утилизации побочных продуктов газификации сырой газ направляется при температуре 80° для отделения смолы в электрофильтры. Здесь под влиянием электрического поля постоянного тока высокого напряжения (около 60 тыс. вольт) частицы смолы приобретают

¹ Тиллчев и Григоров [17] общий выход смолы из березовой древесины определяют в 36 кг, что несколько завышено. Данные Козлова, по нашему мнению, более типичны

электрический заряд и осаждаются на стенках труб или пластинах.

Устройство трубчатого электрофилтра показано на рис. 2. Газ входит через штуцер 1, поднимается через насадку 2 по трубам 3 и выходит через штуцер 4. Трубы служат осадительными

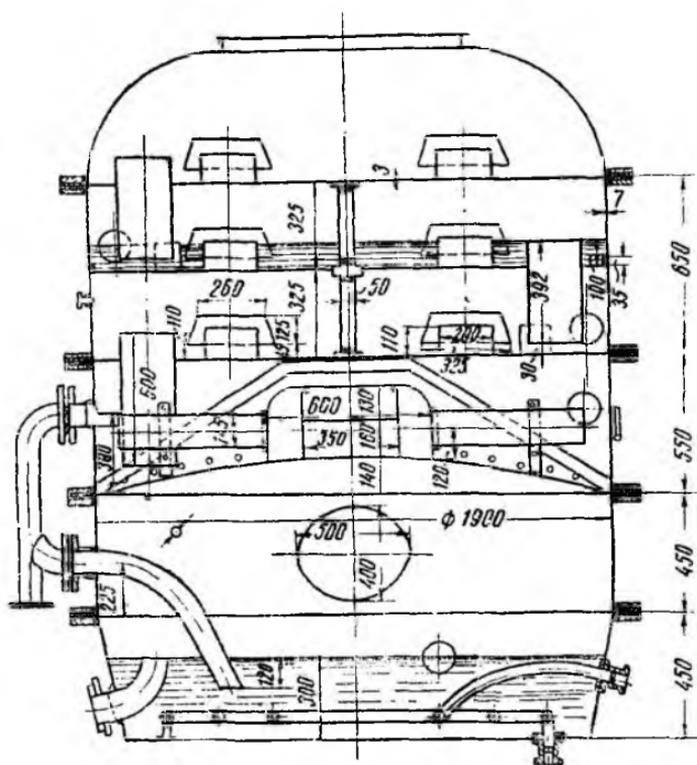


Рис. 1. Тарельчатый смолоотделитель

электродами. По оси каждой трубы натянут коронирующий провод 5, оттягиваемый грузом 6. Сверху провода закреплены в раме 7, а по центрам осадительных труб снизу рамой 8. Оседающая в трубах смола стекает в нижнюю часть фильтра, откуда отводится через гидравлический затвор.

Очистка газа от смолы на Уральском заводе, по данным Чалова, достигала 92—94%, а на заводе «Белый Бычок» — 88—93%. Расход электроэнергии на очистку газа приблизительно в 4 раза меньше, чем при механическом выделении смолы, и составляет 0,3—0,4 квт·ч на 1000 м³ газа. После очистки от смолы газ поступает в солевые скрубберы для улавливания уксусной кислоты раствором ацетата кальция. Затем газ поступает в охлаждающий скруббер для охлаждения водой.

Смола, выделенная из газа, поступает в яму, а оттуда насосом подается в бак для отстоя, где отделяется от кислой воды.

Количество кислых вод, отделяемых от смолы, доходит до 60—80 г на 1 норм. м³ газа. Отделяемые от смолы кислые воды содержат 2,5—6% уксусной кислоты и около 30% растворимой смолы. Обычно они не утилизируются, а сбрасываются в речные водоемы. Тищенко (ЦНИЛХИ) установлена возможность получения из них крепителя для литейного производства.

Выход смолы при газификации древесины состава 78,9—80,8% хвойных и 19,8—21,1% лиственных, по данным Чалова [18], составляет 13,15% от абсолютно сухой древесины при газификации в газогенераторе типа AVG и 15,46% при газификации в генераторе системы Пильняка.

По нашим расчетам, выход отстойной смолы при газификации смешанных дров с преобладанием хвойных (75—80%) равен около 7% от абсолютно сухой древесины, или 18,7 кг на 1 скл. м³, а выход растворимой смолы при газификации щепы 40% влажности — 5,7% от абсолютно сухой древесины, или 14,5 кг на

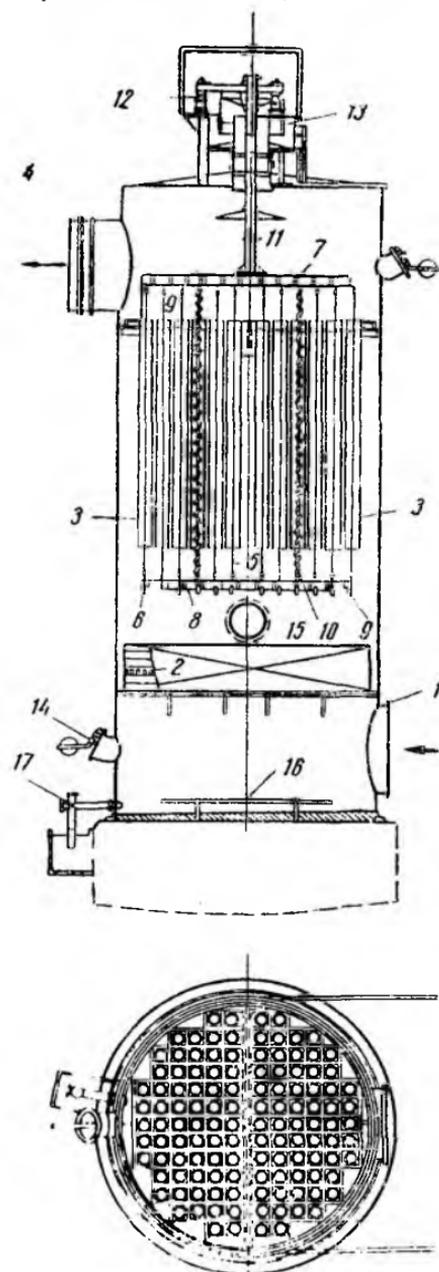


Рис. 2. Электрофильтр для очистки газа от смолы:

- 1—штуцер для входа газа; 2—насадка;
- 3—трубы; 4—штуцер для выхода газа;
- 5—коронирующий провод; 6—оттяжные грузы; 7—верхняя рама; 8—нижняя рама;
- 9—трубная решетка; 10—тяги; 11—труба для подвешивания коронирующей системы; 12—изоляторы; 13—масляный затвор;
- 14—предохранительный клапан; 15—яз;
- 16—паровой змеевик для разогрева выделенной в электрическом поле смолы;
- 17—устройство для спуска смолы

1 скл. м³ дров. Выход растворимой смолы сильно меняется в зависимости от влажности древесины.

Смола углевыжигательных печей. Промежуточное место между ретортами и газогенераторами занимают циркуляционные

углевыжигательные печи непрерывного действия, которые считаются по условиям термического разложения древесины наиболее технически совершенными устройствами для получения металлургического угля. Естественно, что и смола из таких печей должна занимать по своим свойствам промежуточное место между смолой сухоперегонной ретортной и смолой газогенераторной.

Циркуляционные печи непрерывного действия были представлены у нас в прошлом печью Аминова, а в настоящее время печью конструкции проф. В. Н. Козлова. Смола в конденсационной системе печи Козлова выделяется из парогазов в смолоотделителе башенного типа с хордовой насадкой из древесных брусков. Печь переугливает дрова смешанных пород: сосны, березы, осины. Выход товарной смолы по балансовым опытам 1948 г. составлял 25,3 кг с 1 м³ переработанных дров.

В общей выработке древесного металлургического угля на Урале циркуляционные печи пока занимают незначительное место по сравнению с камерными печами. В последних переугливание древесины осуществляется периодическим способом посредством горячих дымовых газов, поступающих из топки, расположенной с одной из длинных сторон печи. Условия разложения древесины в таких печах довольно неравномерные и изменяются в зависимости от места расположения дров по отношению к топке и стадии процесса. На Северном и Среднем Урале в камерных печах переугливается в основном древесина хвойных пород, а на Южном Урале и древесина лиственных пород.

Уральские камерные печи не имеют конденсационных устройств. Выходящие из печей парогазовые продукты разложения древесины, смешанные с топочными газами, поступают через боровки в деревянные трубы и выпускаются в атмосферу. Смола и жижка лишь частично оседают в боровке и трубах и собираются в углублениях. Большая же часть этих продуктов попадает в атмосферу. Выход смолы в обычных камерных печах очень незначителен — около 0,4 кг на 1 м³ переугленных дров¹.

Более благоприятные условия для выделения смолы создаются у камерных печей, при которых имеются установки системы А. А. Савиных. В этих установках парогазовая смесь от группы печей собирается в общем трубопроводе и стекает через стояки в сборники. Парогазовая же смесь посредством вентилятора направляется в скрубберы, где из парогазов при помощи известкового молока улавливается уксусная кислота. Выход смолы в таких установках достигает 4,5 кг с 1 м³ переугленных дров.

Берестовый деготь. Берестовый деготь получается из наружного слоя коры березы — бересты. Примесь внутреннего лубяного слоя дает пониженное качество продукта. Чистая береста (соковая) сдирается с растущих березовых деревьев во время сокодвижения. Из нее получают 27—30% чистого дегтя первого сор-

¹ По частному сообщению автору В. А. Коробкина.

та с удельным весом (при 20°) 0,925—0,950. Снятая с валежника береста дает до 25% дегтя второго сорта с удельным весом 0,950—0,970. Выход дегтя из бересты, снятой с березовых кражей и дров, составляет 13—20%. В среднем при расчетах принимают, что с 1 м³ древесины получается 10 кг чистой бересты или до 20 кг бересты с лубом. Для получения дегтя применяют корчаги, котлы, печи, казаны. Наиболее пригодными для промышленного производства считаются казаны, обычно прямоугольной формы из листового железа.

В проекте дегтекуренной установки, разработанном Лесхимпроектом [6], предусмотрено шесть казанов, стенки которых делаются из листового железа размером 2,8 м × 1,4 м × 3 мм. Каждый казан вмещает 0,5—0,55 м³ (78—80 кг) воздушно-сухой пресованной бересты. Продолжительность гонки до 24 час. При круглосуточной работе каждый такой казан может сделать в месяц до 30 оборотов и переработать до 2,4 т бересты, выработав при этом 0,6 т дегтя.

Расход топливных дров — 5 скл. м³ на тонну бересты.

Подробно с заготовкой сырья, устройством дегтекуренной установки и ее режимом работы читатели могут ознакомиться в работе Лесхимпроекта [6].

РАЗВИТИЕ В НАШЕЙ СТРАНЕ ПРОИЗВОДСТВ, СВЯЗАННЫХ С ВЫРАБОТКОЙ ДРЕВЕСНЫХ СМОЛ

Выработка смолы из пней сосны, т. е. смолокурение, относится к наиболее древним промыслам в нашей стране.

Профессор П. М. Лукьянов [11] относит возникновение смолокурения к XII веку. Русские крестьяне, жившие в лесистых местностях, занимались выработкой смолы не только для себя, но и для продажи. Значительная часть смолы направлялась для продажи за границу. Есть указания, что уже в 1562—1564 гг. в Архангельск приезжали голландские купцы для закупки русской смолы. В 1645 г. русское правительство сдало этот промысел в тогдашнем Вологодском наместничестве на откуп англичанам. Однако вскоре откуп был отменен. Торговля смолой с заграницей через Архангельский порт продолжалась с небольшими перерывами до нашего времени. Еще в петровские времена ежегодно вывозилось около 30 тыс. бочек (около 4 тыс. т) смолы [11].

Смолокурение развивалось преимущественно вдоль рек, являвшихся ранее единственными удобными путями сообщения.

Основными районами смолокурения являлись северный (губернии Архангельская, Вологодская), восточный (губернии Пермская, Вятская), центральный или Ветлужский (губернии Костромская, Казанская), западный (губернии Минская, Могилевская, Волынская и др.).

Смолокурение носило преимущественно кустарный характер и лишь в западном районе мелкопромышленный. К началу первой

мировой войны ежегодно вырабатывалось смолы и пека из нее около 80 тыс. т. В 1912 г. за границу вывезено около 22 тыс. т. После первой мировой войны объем смолокурения в связи с общим понижением спроса на сосновую смолу в судостроении и отходом части западного района к Польше уменьшился [15].

Научная работа в области смолокурения или смоло-скипидарного производства направлена преимущественно на получение новых продуктов (древесноуксусный порошок, флотомасло) и улучшение качества продукции (паровая смола, скипидар). Работы проф. Калниньша (Академия наук Латвийской ССР) показали возможность интенсификации самого процесса смолокурения путем введения циркуляции парогазов.

Наряду со смолокурением к весьма старинным промыслам нашей страны относится дегтекурение.

В допетровской Руси деготь вырабатывали в значительных количествах наряду со смолой и выварочной солью. Деготь, как и сосновая смола, вывозился за границу. По данным Деревягина [1], годовая выработка берестового дегтя — чистого и смешанного с сосновой смолой (половинчатого) — составляла в дореволюционной России около 11 500 т в год; около половины этого количества приходилось на берестовый деготь. Дегтекурение не концентрировалось в определенных районах, а развивалось везде, где были березовые леса.

Значительно позднее, в первой половине XIX века, в связи с возникновением спиртопорошкового производства начали вырабатывать при сухой перегонке лиственных пород ретортную смолу (отстойную и кубовую).

До Великой Октябрьской социалистической революции перерабатывалось около 440 тыс. м³ березовых дров, из которых на промышленных заводах около 225 тыс. м³, а остальное количество на кустарных установках (Ветлужский район). Лиственная смола до революции рационально не использовалась и применялась либо как суррогат сосновой смолы и берестового дегтя, либо в качестве топлива на самом предприятии. Лишь с созданием в первые пятилетки крупных заводов сухой перегонки началась выработка обезвоженной смолы (кондиционной смолы). В 1938 г. был введен в действие специальный смолоперегонный завод в Горьковской области, а в 1941 г. — соответствующий цех на одном из лесохимических комбинатов Главлесхима. Из смолы начали выделять не только кислую воду, но и креозотовые масла и антиокислитель. Это значительно повысило роль древесной смолы в экономике сухоперегонного предприятия.

Что касается газогенераторной смолы, то хотя ее и получали давно при газификации древесины на металлургических и стекольных заводах, но в небольшом количестве и невысокого качества. Употреблялась же она лишь как топливо на месте производства. В связи с постройкой крупных газогенераторных станций

древесного питания с современными методами очистки генераторного газа появилась возможность получать большие количества газогенераторной смолы, а освоение ее переработки путем разгонки для получения антиокислителя позволило широко использовать ее для производства смоляных продуктов.

После того как в 30-х годах были построены новые углевыжигательные печи непрерывного действия (печи Грум-Гржимайло, Козлова) и установки для улавливания уксусной кислоты по способу Савиных при камерных печах уральского типа появилась возможность получать смолу и от углежжения.

Приоритет в разработке наиболее совершенных методов производства необходимых для народного хозяйства ценных химических продуктов на базе переработки древесных смол принадлежит советским ученым и инженерам. На большинстве сухоперегонных заводов США и Западной Европы древесная смола используется лишь как топливо.

ГЛАВА 2

ОБРАЗОВАНИЕ СМОЛ ПРИ ПИРОЛИЗЕ ДРЕВЕСИНЫ

ПРОЦЕСС ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

Смола является одним из продуктов пиролиза или, как его чаще называют, пирогенетического разложения древесины. Чтобы лучше понять процесс образования смолы, следует проанализировать процесс пиролиза древесины.

Пирогенетическое разложение древесины, происходящее при нагревании ее в закрытых сосудах без доступа воздуха, начинается уже при температурах немного выше 100°. Однако в пределах 100—200° (период сушки) разложение идет очень медленно и практического значения не имеет. Более четкое разложение наблюдается при температурах 200—250°. Как указывают Берль и Шмидт [27], изучавшие температурные изменения целлюлозы в водной среде, до 220°, повидимому, происходит лишь укорочение цепей целлюлозы без нарушения основной ее структуры. В пределах 225—250° структура целлюлозы изменяется с образованием растворимых и не растворимых в воде продуктов и газов.

Изучением изменения свойств древесины дуба при невысоких температурах занимались Меррит и Уайт [34]. Как показали их исследования, при нагреве перегретым паром частичный пиролиз древесины начинается уже при температуре ниже 180°. Однако при нагреве до 240° древесина дуба сохраняет способность сопротивления раздавливанию. С изменением содержания влаги объем такой древесины изменяется меньше, чем исходной. В древесине, нагретой до 240°, пентозаны почти полностью разрушаются, но две трети целлюлозы еще остаются, а содержание лигнина от-

носителем даже увеличивается. В дистиллате, полученном при этой температуре, содержится уже 75% общего количества уксусной кислоты и 50% фурфурола, считая в процентах от полного выхода при пиролизе, однако метанол пока еще не обнаруживается.

Область температуры 240—260° является критической. Начиная с 260°, наступает обугливание. При этой температуре целлюлоза уже почти нацело разрушена¹. Область температуры 260—280° характеризуется развитием экзотермической реакции с обильным выделением газов и других продуктов. В это время подвода тепла извне не требуется.

После стадии экзотермической реакции процесс разложения замедляется и требует подачи тепла извне. Образование уксусной кислоты и метанола практически заканчивается приблизительно при 400°.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПИРОЛИЗА НА ОБРАЗОВАНИЕ СМОЛЫ

Температура, при которой заканчивается процесс пиролиза, оказывает заметное влияние на выход смолы. По исследованиям Козлова [22], выход смолы из древесины сосны составляет:

При температуре в градусах Цельсия	200	270	300	350	400	450	500	550	600	650	700
Выход смолы в %	—	1,9	7,8	8,85	9,5	10,1	10,5	11,8	11,7	11,95	11,85

Из приведенных данных видно, что образование смолы при пиролизе древесины заканчивается при 500—550°.

Согласно опытам Пальмера [35], производившимся при различной степени обугливания, наиболее быстро образуется муравьиная кислота. При обугливании древесины приблизительно на 50% выход ее составляет уже 100%. За муравьиной кислотой следуют уксусная кислота, метиловый спирт, растворимая смола и, наконец, отстойная смола. Графически эта зависимость выражается кривыми, приведенными на рис. 3.

Влияние вакуума и продолжительности процесса на выход продуктов исследовано в работах Класона [30, 31].

Выходы смолы и угля из березовой древесины при вакууме и атмосферном давлении при разной продолжительности гонки приведены в табл. 4.

На основании данных Класона можно сделать следующие заключения.

1. При перегонке в вакууме смола является основным продуктом пиролиза древесины; выход смолы в вакууме в 2—2,4 раза больше, чем при атмосферном давлении.

¹ По исследованию А. К. Славянского при нагреве древесины в среде керосина до 275° целлюлоза почти не разрушается.

Выход смолы в зависимости от давления и продолжительности перегливания

Давление	Продолжительность гонки	Выход в %		
		угля	смолы	угля + смолы
0,01 мм	—	19,38	43,66	63,04
5 мм	—	19,54	37,18	56,72
Атмосферное	3 час.	25,51	18,00	43,51
"	8 "	30,85	16,94	47,79
"	16 "	33,18	10,1	43,28
"	14 дней	39,44	1,8	41,24

2. Выход смолы при перегонке при атмосферном давлении уменьшается с увеличением продолжительности гонки и становится чрезвычайно мал при гонке в течение 14 дней.

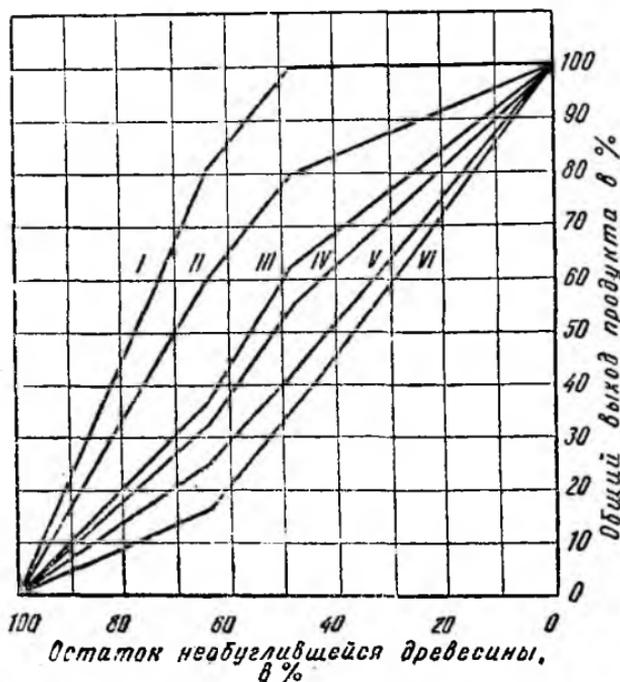


Рис. 3. Очередность образования продуктов разложения древесины (по Пальмеру):

I—муравьиная кислота; II—уксусная кислота;
 III—метанол; IV—растворимая смола; V—вся смола; VI—отстойная смола

3. Увеличение выхода угля при переходе от вакуума к атмосферному давлению не покрывает уменьшения выхода смолы, по-

этому смола затрачивается на образование не только угля, но и других продуктов (газов и жижки).

Влияние давления на выход смолы как всей, так и ее отдельных видов, а также на концентрацию смолы в дистиллате при сухой перегонке можно проследить по данным работы Пальмера [35], приведенным в табл. 5.

Таблица 5

Влияние повышенного давления на выход смолы

Древесина	Давление в английских фунгах на 1 кв. дюйм*	Выход смолы в %			Концентрация растворимой смолы в дистиллате
		растворимой	нерастворимой	всего	
Клен (опилки) .	0	3,74	4,30	8,04	9,05
То же	60	1,33	1,90	3,23	3,49
То же	150	0,97	1,70	2,67	2,72
Береза (опилки)	0	5,28	6,70	11,98	8,53
То же	60	1,40	2,85	4,25	2,93
То же	120	1,12	2,74	3,86	2,71
Береза (щепка) .	0	12,55	4,41	16,96	24,4
То же	60	6,29	5,41	11,70	12,1
То же	120	5,64	3,44	9,08	8,75

* $60 \frac{\text{англ. фун.}}{\text{кв. дюйм}} = 4,22 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2} = 3100 \text{ мм рт. ст.}$

$120 \frac{\text{англ. фун.}}{\text{кв. дюйм}} = 8,44 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2} = 6200 \text{ мм рт. ст.}$

$150 \frac{\text{англ. фун.}}{\text{кв. дюйм}} = 10,55 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2} = 7750 \text{ мм рт. ст.}$

Данные Пальмера, как и Класона, свидетельствуют о том, что с возрастанием давления в аппарате сухой перегонки выход смолы уменьшается.

Влияние повышенного давления больше сказывается на выходе растворимой смолы, чем отстойной (нерастворимой). Это показывает, что растворимая смола состоит из менее устойчивых соединений, чем отстойная. Сопоставляя данные Класона и Пальмера, видим, что при изменении давления в пределах от 0,01 до 6200 мм рт. ст. выход смолы непрерывно уменьшается с 43,66 до 3,86%. Учитывая влияние давления на образование смолы, можно считать, что при проведении процесса пирогенетического разложения в токе инертных газов (печь Козлова) выход смолы при прочих равных условиях должен быть выше, чем

при передаче тепла через стенку у реторт разного типа. Это и подтвердилось промышленным опытом работы печи. Введение в парогазовую смесь инертных газов понижает парциальное давление компонентов смолы и приближает условия процесса к условиям перегонки в вакууме.

По этим же причинам выход смолы при газификации древесины выше, чем при сухой перегонке.

Применение вакуума при пиролизе древесины приводит не только к количественным изменениям выхода смолы, но и к качественным отличиям в составе и свойствах смолы. Смола, полученная Класоном в вакууме, была окрашена не в черный, а в коричнево-красный цвет, отличалась прозрачностью и значительно более густой консистенцией. По содержанию С и О она гораздо ближе к древесине, чем смола, полученная при атмосферном давлении. Если взять один свободный водород, предполагая остальной связанным с кислородом, то отношение атомов С : Н при переходе от вакуума к атмосферному давлению покажет непрерывное увеличение свободного водорода.

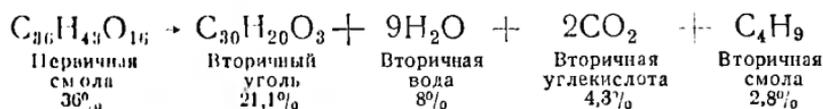
Элементарный состав смолы и отношение С : Н приведены в табл. 6.

Таблица 6

Состав смолы при атмосферном давлении и вакууме

Давление	Состав смолы в %			Отношение атомов О к атомам свободного Н
	С	Н	О	
0,01 мм	54,36	5,63	40,01	10:1,4
5 мм	54,93	6,01	39,06	10:2,5
Атмосферное при продолжительности 8 час.	58,97	6,58	39,45	10:4,5

На основании исследований Класон [30] пришел к выводу, что процесс пирогенетического разложения древесины протекает в две стадии — первичную и вторичную. Первичная стадия соответствует результатам разложения в высоком вакууме. При этом образуется первичный уголь с выходом 20,8% и первичная смола с выходом 36% от древесины. Состав ее Класон выражает формулой $C_{36}H_{43}O_{16}$. Далее при атмосферном давлении и медленной перегонке первичная смола разлагается с образованием вторичных продуктов: угля, воды, углекислоты и смолы по следующей схеме:



Вторая стадия соответствует результатам опытов перегонки продолжительностью в 14 дней при атмосферном давлении, когда выход смолы составил всего 1,8%, а выход угля 39,44% (см. табл. 4). Чем продолжительнее гонка, тем полнее разложение первичной смолы.

РОЛЬ ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ В ОБРАЗОВАНИИ СМОЛЫ

Древесина, как известно, не является однородным веществом, а представляет сложный комплекс, состоящий в основном из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы (пентозаны и гексозаны). При пирогенетическом разложении они дают различные продукты. Например, целлюлоза не дает метилового спирта, который образуется из лигнина. Обнаруженное при некоторых работах небольшое количество метанола в продуктах разложения целлюлозы объясняется недостаточной очисткой ее от остатков лигнина.

Какие же компоненты древесины являются основным материалом для образования смолы?

Класоном, детально изучившим процесс разложения древесины и целлюлозы четырех различных пород, получены следующие данные, приведенные в табл. 7.

Таблица 7

Выход смолы при лабораторных опытах из различных пород древесины

Материал	Выход в % от исходной древесины			
	сосны	ели	березы	бука
Древесина .	11,79	8,08	7,93	8,11
Целлюлоза .	4,85	5,23	9,58	5,23

Как видно из данных табл. 7, лишь целлюлоза из березы дала больший выход смолы, чем древесина. Если древесина, как правило, дает больший выход смолы, чем целлюлоза, естественно предположить, что лигнин дает больший выход смолы. Класоном были проведены опыты с лигнином, и для ответа на этот вопрос надо обратиться к работам других авторов. Пирогенетическое разложение лигнина из опилок сосны изучалось Хейзером и Шнейдером [28], получившими наряду с высоким выходом смолы (19,64%) и высокий выход смолы (13%). Аналогичные цифры выхода смолы были получены позднее при сухой перегонке лигнина из осинового и елового лигнина Хейзером

и Бретцем [25]: из осинового лигнина 14,25%, из елового — 13,33%.

Высокий выход смолы из лигнина все же недостаточен для объяснения разницы в выходе смолы из древесины и целлюлозы, полученной в работе Класона.

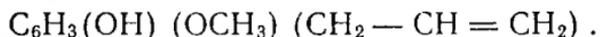
Из целлюлозы и лигнина, составляющих 80% древесины сосны, образуется лишь немного больше 50% от количества смолы, которое Класон приводит для древесины осины. Возможно, что в данном случае значительную роль в образовании смолы играют заключающиеся в древесине естественные смолы, а также гемицеллюлоза. По сообщению Бергстрема [26] гемицеллюлоза дала при пирогенетическом разложении 11,1% смолы и масел.

Следует особо подчеркнуть, что соотношение выходов смолы из различных компонентов древесины зависит от условий пиролиза. Для иллюстрации могут служить данные Фишера и Шредера [25], подвергших пиролизу различные материалы в особом алюминиевом аппарате при температуре не выше 600° и скорости, обеспечивающей наилучшие выходы первичных продуктов.

Выход первичной смолы из лигнина хвойных, составлявший в опытах этих авторов 12,3—14,4%, при продолжительном нагреве снижался до 9,9%. Первичная смола из лигнина представляла бурое, густое масло приятного запаха, выделявшее при стоянии кристаллические продукты. Кислых частей содержалось 60,7—64,1%.

Для сравнения были проведены также опыты с древесиной и целлюлозой. Выход первичной смолы составил: из буковых опилок — 18,5% и 19,2%; из целлюлозы — 23%; из лигнина — 11,9%. Таким образом, выход первичной смолы из целлюлозы оказался почти вдвое больше, чем из лигнина.

Пикте и Гаули [25] получили при перегонке технического лигнина Вильштетера в вакууме (давление 5—25 мм) первичную смолу с выходом в 15%. Смола имела темнокоричневую окраску с зеленой флюоресценцией и содержала 11% различных углеводов, в том числе мелен ($C_{30}H_{60}$, температура плавления 62—63°). В фенольной части обнаружен эвгенол:



Ряд исследователей (Вачек, Вагнер и др.) считают, что отстойная и растворимая смолы образованы различными компонентами древесины, при этом растворимая смола признается ими по происхождению целлюлозной или углеводной, а отстойная — нерастворимая, богатая фенолами и их эфирами, — лигнинной. Однако нельзя приписывать происхождение отстойной смолы лишь одному лигнину. Пиролиз целлюлозы также сопровождается образованием фенолов, как это видно из работы Катцена, Мюллера и Отмера [29]. Они подвергали пирогенетическому разложению

различные композиции, состоявшие из растворимого лигнина, нерастворимого лигнина и целлюлозы.

Были проведены также опыты с древесиной клена и чистой хлопковой целлюлозой.

Данные о выходах смолы (всей) и ее фенольно-кислотной части в этих опытах приведены в табл. 8.

Таблица 8

Выходы смолы и ее фенольно-кислотной части при сухой перегонке различных композиций из целлюлозы и лигнина

Показатели	Номера гонок						
	7	8	9	10	11	12а	13в
Состав композиции (в % от сухого):							
растворимого лигнина . .	15,0	33,0	15,0	9,0	100,0	0,0	0,0
нерастворимого лигнина	29,0	29,0	36,0	43,0	0,0	23,9*	0,0
Всего лигнина	44,0	62,0	51,0	52,0	100,0	23,9*	0,0
целлюлозы	56,0	38,0	49,0	48,0	0,0	76,1**	100,0
Выход смолы (всей)	8,07	12,3	10,5	11,7	7,15	8,05	6,95
Выход фенольно-кислотной части в % от исходного . .	3,79	5,17	4,21	5,44	3,88	3,30	1,88
То же в % от смолы	47,0	42,0	40,0	46,3	55,0	41,0	27,0

* В % от экстрактивно свободной древесины
 ** Включая и около 25% гемецеллюлозы

Выход всей смолы был наименьшим при чистой целлюлозе (гонка 13в) и наибольшим при содержании лигнина 62%, в том числе нерастворимого 29% (гонка 8). Из растворимого лигнина выход смолы оказался такой же, как из хлопковой целлюлозы. Наибольший выход фенольно-кислотной части смолы (в 3 раза больше, чем при хлопковой целлюлозе) наблюдался при наибольшем содержании нерастворимого лигнина (гонка 10). Один же растворимый лигнин дал значительно меньший выход фенольно-кислотной части, но зато ее содержание в смоле было наибольшим. Хлопковая целлюлоза дает низкий выход фенольно-кислотной части смолы не только в процентах от древесины, но и по отношению к смоле. Все же целлюлоза принимает заметное участие в образовании фенольно-кислотной части смолы, поэтому отстой-

ную смолу нельзя рассматривать как продукт, обязанный происхождением одному лигнину.

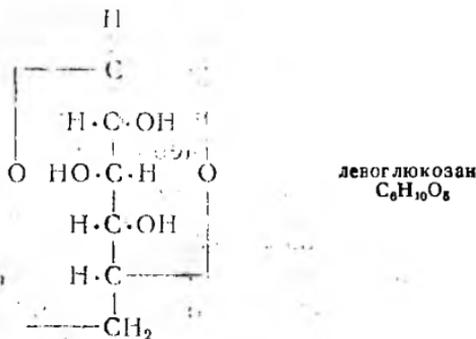
Фенолы и кислоты отстойной смолы образованы не только из лигнина, но и из целлюлозы.

При известных условиях термического разложения целлюлоза может дать даже значительно больше фенолов и фенолкарбоновых кислот, чем лигнин, как это показали в своей работе Берль и Шмидт [27], изучавшие обугливание целлюлозы и лигнина в нейтральной среде — в воде и в растворе соли. Фенолы и фенолкарбоновые кислоты при повышении температуры переходили в нерастворимый гумусовый уголь.

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСНОЙ СМОЛЫ

Исследование пиролиза каких-либо органических соединений имеет целью проследить путь образования продуктов разложения из исходного сырья, а также промежуточные стадии, через которые проходит это образование. Однако даже при пиролизе сравнительно простых веществ, например фенолов и их эфиров, под действием температуры образуются разнообразные продукты, механизм образования которых трудно объяснить. По вопросу о механизме образования компонентов древесной смолы имеются лишь очень несовершенные гипотезы. Но так как даже такие гипотезы способствуют углублению наших представлений о процессе пиролиза древесины, на них следует вкратце остановиться. В качестве примера приведем механизм образования некоторых компонентов смолы.

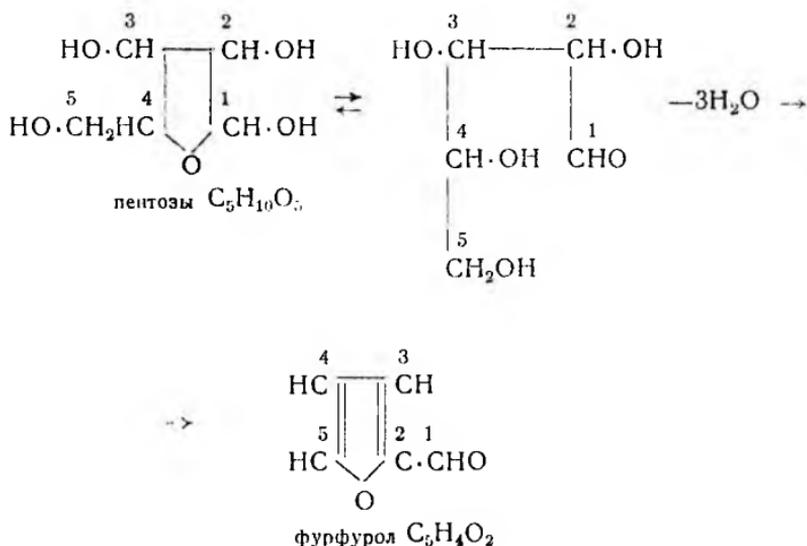
По Фишеру [25], фенолы образуются из целлюлозы через левоглюкозан — ангидрид глюкозы, имеющий следующее строение:



Действительно, левоглюкозан при сухой перегонке при обычном давлении дает смолу, содержащую фенолы. Первоначальная же смола, полученная из целлюлозы при глубоком вакууме, фенолов не содержит. В первичной смоле, полученной из лигнина,

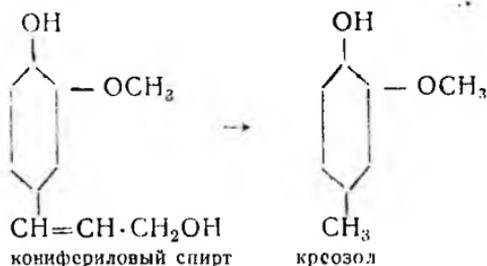
фенолы уже содержатся. Образование при пиролизе древесины фурана, метилфурана, формальдегида и окиси углерода также можно объяснить разложением левоглюкозана при атмосферном давлении.

В низкокипящих фракциях смолы содержится фурфурол. Фурфурол при пиролизе образуется за счет пентозан гемицеллюлозы. Пентозаны, присоединяя воду, сначала дают пентозы, а последние, отщепляя при нагревании три молекулы воды, дают фурфурол по схеме

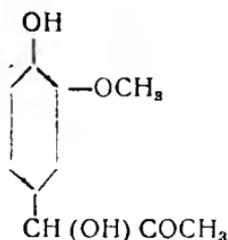


Из приведенной схемы видно, что замыкание кольца при образовании фурфурола происходит через кислородный мостик у атомов 5 и 2.

Упомянем еще о работе Класона и Мельквиста [32], которые при исследовании смолы хвойных нашли в ней значительное содержание гомолога гваякола—креозола. Образование этого соединения они ставят в связь со строением лигнина хвойных и считают первоисточником креозола, как и лигнина, кониферилловый спирт:



По современным представлениям, основанным на работах Гибберта, образование креозола можно более правильно объяснить, принимая в качестве источника не конифериловый спирт, а структурную единицу [1], выделенную Гиббертом при бутанолизе древесины как хвойных, так и лиственных пород. Такое объяснение делает понятным присутствие креозола в креозоте бука, дуба и других лиственных пород.



(1)

ПИРОЛИЗ КОМПОНЕНТОВ ТЕРПЕНТИНА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ДРЕВЕСИНЫ ХВОЙНЫХ

Терпентин, или живица, содержится в древесине многих хвойных и поэтому служит одним из источников происхождения компонентов смол хвойных, образующихся при процессах термического разложения древесины этих пород. Терпентин представляет раствор природных смоляных кислот (декстра- и левопимаровые, α - и β -сапиновые) в смеси терпеновых углеводов (α - и β -пинены, Δ^3 -карен и др.).

При воздействии температуры эти вещества претерпевают более или менее глубокие изменения и попадают в смолу и скипидар.

Терпеновые углеводороды при сухой перегонке хвойных попадают в основном в скипидар, но частично обнаруживаются и в легких погонах смолы.

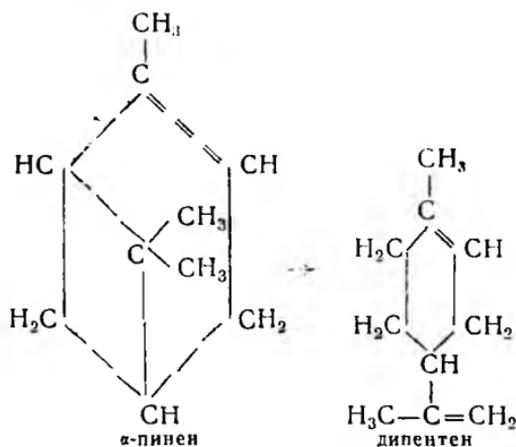
При действии относительно низких температур на оптически деятельные терпеновые углеводороды происходит превращение их в неактивное молекулярное соединение правого и левого антиподов (рацемизация).

Скорость рацемизации правого пинена в жидкой и паровой фазе между 184 и 237° была исследована Смитом [36]. Реакция относится к типу мономолекулярных.

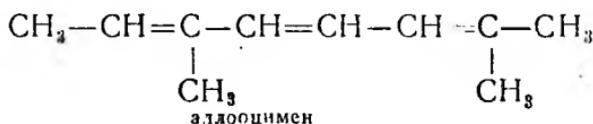
При более высоких температурах происходит изомеризация терпенов.

В частности α -пинен при нагреве превращается в алифатический терпен — аллоцимен, пиронены и дипентен.

Химикам давно известно превращение α -пинена при высоких температурах в дипентен:



Советским ученым Арбузовым [19] в 1933 г. было открыто интересное превращение при относительно низких температурах α -пинена в алифатический терпен-аллооцимен:



Это превращение изучено Арбузовым при температурах 300, 375 и 400° с хромо-медным и кобальто-ториевым катализаторами. В дальнейшем было установлено, что превращение это происходит и под действием одной температуры без специального катализатора, особенно если пары быстро удаляются из зоны нагрева.

Оптимум изомеризации соответствует температуре 340—350°.

Чистый аллооцимен при действии температуры (300°) быстро изменяется, давая моноциклический терпен.

Образование дипентена по Арбузову происходит непосредственно из α -пинена. Им же предложена схема образования аллооцимена путем разрыва сначала шестичленного кольца с образованием непрочного четырехчленного циклобутенового кольца.

При исследовании действия высокой температуры на другие терпены с nopином при 345—350° получены результаты, сходные с действием на α -пинен. nopинен также дает дипентен и аллооцимен. Что касается Δ^3 -карена, то этот компонент скипидара оказался весьма стойким к действию высокой температуры и при пропускании его паров над битым стеклом при 400° почти не изменился.

Процесс изомеризации α -пинена под влиянием температуры в последние годы был исследован также Никитиным [23]. Он пропускал α -пинен со скоростью 50—60 мл в час через железную трубку (5/8"), обогреваемую в трубчатой печи.

Изомеризация α -пинена изучалась в пределах 275—425°.

По мере повышения температуры в продуктах реакции увеличивалось количество пироненов (до 45% при 425°) и дипентена (до 30—35%). Количество аллооцимена достигало максимума (40%) при 400° и затем снижалось.

Никитиным изучено также влияние времени на ход изомеризации. При температуре в 350° для полной изомеризации требовалось 28,8 сек., а при 400° — примерно 4 сек. С увеличением времени пребывания в зоне реакции количество пироненов росло при всех температурах.

Для образования аллооцимена при каждой температуре имеется свой оптимум времени.

Никитиным предложена также схема механизма термической изомеризации α -пинена в аллооцимен, пиронены и дипентен: Было установлено, что образование дипентена происходит независимо от температуры и времени реакции и составляет $\frac{1}{3}$ прореагировавшего α -пинена. Пиронены же являются вторичными продуктами, образующимися из аллооцимена.

Начиная с 450—500°, терпеновые углеводороды претерпевают более глубокие изменения с образованием изопрена (C_5H_8). Выход изопрена при нагреве скипидара в железных и фарфоровых трубках составляет 1—5%, более высокий выход получили при пользовании так называемой изопреновой лампой.

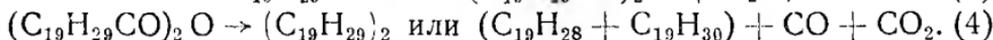
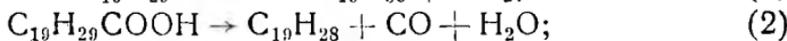
Высокий выход чистого изопрена (60%) Штаудингер и Клевер получили при пиролизе лимонена в вакууме.

Процесс изомеризации α -пинена каталитически ускоряется в присутствии кислот и в этих условиях идет с заметной скоростью уже при 100°. Присутствие же кислот уксусной и других объясняется термическим разложением самой древесины. Поэтому сухоперегонные скипидары всегда содержат довольно значительные количества дипентена.

Действие высокой температуры на смоляные кислоты начинается с их изомеризации, которая обнаруживается по изменению вращения плоскости поляризации: правовращающие смоляные кислоты при действии высокой температуры переходят в левовращающие. С другой стороны, по наблюдению Ружички и Шульца, при длительном нагреве до 300° левовращающие кислоты американской канифоли дают правовращающие кислоты. В результате изомеризации под действием температуры природные смоляные кислоты — декстра- и левопимаровые, α - и β -сапиновые — переходят в более устойчивую форму — абиетиновую кислоту. Этот процесс происходит в частности при варке канифоли в процессе ее получения из живицы.

Нагрев выше 250° приводит к химическим изменениям абиетиновой кислоты с образованием ангидрида абиетиновой кислоты и углеводов.

Ля Ланд [33], исследовавший пиролиз *l*-абиетиновой кислоты из американской канифоли при температурах от 175 до 385° в течение 1—15 час., процессы пиролиза абиетиновой кислоты объясняет следующими реакциями:



Образование ангидрида абиетиновой кислоты по реакции (3) начинается при нагревании до 230° в течение нескольких часов, реакция же (4) требует более высокой температуры (выше 330°).

Декарбоксилирование по реакции (1) начинается при нагревании до 230° в течение 8 час., а выделение CO по реакции (2) — лишь при 275°, при этом отношение CO : CO₂ возрастает с повышением температуры.

При сильном нагревании смоляных кислот их разложение может идти до ретена C₁₈H₁₈, который, по Чирху, находится в любой сухоперегонной смоле хвойных пород.

Об углеводородах, получаемых при разложении смоляных кислот, см. в статье Боброва [20].

ГЛАВА 3

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДРЕВЕСНЫХ СМОЛ

ВЛИЯНИЕ НА СОСТАВ СМОЛ ПОРОДЫ ДРЕВЕСИНЫ И ДРУГИХ ФАКТОРОВ

В химическом отношении древесные смолы представляют сложные смеси разнообразных органических соединений от весьма простых по строению до очень сложных. Последние исследованы еще мало.

На состав смолы оказывают влияние порода древесины, условия выделения смолы и ее хранения. Для смол хвойных пород характерной особенностью является присутствие производных природных смол, содержащих терпены и смоляные кислоты. Так, в сосновой смоле содержатся абиетиновая кислота и углеводород ретен, которые отсутствуют в смоле березы и прочих лиственных пород. В креозоте из хвойных пород характерно значительное содержание креозола или метилового эфира метилпирокатехина (гомолога гваякола), что связывалось Класоном со структурой лигнина хвойных. Ненцкий и Зибер, исследовавшие русскую сос-

новую смолу, не нашли в ней производных пирогаллולה, столь характерных для смол лиственных пород. Найденные ими в сосновой смоле фенолы были почти исключительно производными пирокатехина. Условия термического разложения древесины — температура, продолжительность нагрева, вакуум, или давление, среда — оказывают сильное влияние на состав смолы, но имеющиеся данные касаются преимущественно выходов смолы.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ СОСТАВ ДРЕВЕСНЫХ СМОЛ

Состав древесных смол характеризуется наличием в них трех элементов: С, Н и О. Значительное содержание кислорода является характерным отличием древесных смол от нефтяных продуктов и каменноугольного дегтя. В табл. 9 приведено содержание С, Н и О в различных древесных смолах; данные расположены в порядке уменьшения содержания С.

Таблица 9

Элементарный состав древесных смол

Смола	В процентах			Авторы
	С	Н	О	
Пневая сосновая . . .	80,15	8,82	11,03	Бергстрем, Цедерквист, Тробек [96]
Газогенераторная . .	79,37	5,45	12,18	Раковский, Вознесенская [48]
Газогенераторная . .	71,06	6,93	22,01	Чалов [18]
Растворимая буковая .	52,54	5,29	41,26	Вачек, Вагнер [107]

Сравнивая эти данные с составом сухой древесины ($C=49,5\%$, $H=6,3\%$ и $O=44,2\%$), видим, что пневая сосновая и газогенераторная смолы значительно богаче исходной древесины углеродом и отчасти водородом и беднее кислородом. Состав же растворимой буковой смолы близок к составу древесины. Содержание других элементов в древесной смоле незначительно.

В своем исследовании состава сосновой смолы Бобров [38] отмечает полное отсутствие в ней фосфора и серы¹ и ничтожное содержание азота и хлора.

В смолах лиственных пород разными исследователями найдены еще в конце XIX столетия в небольшом количестве азотистые соединения — пиридин и его гомологи.

Вачек и Вагнер [107] в водорастворимой буковой смоле нашли 0,91% азота. Общее содержание азотистых соединений в этой смоле по их данным составляет около 7%.

¹ Небольшое содержание серы в некоторых продуктах из лиственных древесных смол (креозотовые масла с маслоотстойников и обесспиртовывающего аппарата) отмечалось отдельными авторами.

КЛАССЫ СОЕДИНЕНИЙ

Соединения, присутствующие в древесных смолах, относятся к следующим классам органической химии: фенолы и их простые эфиры; кислоты и их производные (сложные эфиры и лактоны); спирты; альдегиды; кетоны; фурановые соединения; пирановые производные; основания; углеводороды, углеводы и их производные. В продуктах сухой перегонки древесины насчитывается в настоящее время около 200 соединений. Большинство их встречается в древесных смолах и получаемых из них продуктах.

В отличие от каменноугольного дегтя в древесных смолах преобладают вещества кислого характера: фенолы, кислоты и их производные. Вещества же основного характера присутствуют в сравнительно незначительном количестве. Важнейшей группой веществ, обуславливающей промышленное значение древесных смол, являются фенолы, идентификации которых было посвящено большое число исследовательских работ. В настоящее время состав фенолов древесных смол выяснен довольно подробно.

ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, НАХОДЯЩИЕСЯ В ДРЕВЕСНЫХ СМОЛАХ. ФЕНОЛЫ И ИХ ЭФИРЫ

Фенолы являются наиболее изученной частью древесных смол. В древесных смолах их содержится обычно 10—20%. В смоле из древесины одной и той же породы нередко находят различный процент фенолов, в зависимости от методики определения (порядок обработки, концентрация и количество реагентов, условия предварительной подготовки и т. д.), условий получения смолы в производстве, продолжительности и условий хранения проб.

Данные отдельных определений фенолов в смолах разных пород приведены в табл. 10 и 11.

Таблица 10

Содержание фенолов в сосновых смолах

Название смолы	Содержание фенолов в %	Автор	Год опубликования работы
Сосновая смола из приморской сосны	5	Марковников [12]	1892
	13	Ненцкий и Зибер [44]	1893
	18	Ренар [97]	1894
Сосновая	21,7	Персиянинов [12]	1894
Норвежская хвойная	10,94	Штрём [102]	1899
Сосновая смола из Богемии	17,0	Мьен [90]	1902
Сосновая	8,5	Маркуссон и Пикар [87]	1921
Сосновая кустарная вятская (8 образцов)	5,0—8,1 (в среднем 6,0)	Бобров [37]	1926

Название смолы	Содержание фенолов в %	Автор	Год опубликования работы
Сосновая архангельская (30 образцов)	4,78—13,9 (в среднем 7,8)	Чесноков и Телова [61]	1933
Сосновая печная (10 образцов)	9,3—17,43 (в среднем 13,32)	Боброва [40]	1936
Сосновая ретортная (10 образцов)	9,08—14,44 (в среднем 11,71)	• •	1936
Сосновая котельная (14 образцов)	9,70—19,85 (в среднем 14,25)	• •	1936

Таблица 11

Содержание фенолов в древесной смоле из лиственных пород

Название продукта	Содержание фенолов в %	Автор	Год опубликования работы
Деготь из коры осины	17	Фармаковский [60]	1892
Буковая смола	41,0	Мьен [90]	1902
Деготь из березовых и осиновых дров:			
№ 1	14,5	Любавин [12]	1914
№ 2	39,1	•	1914
№ 3	20,8	•	1914
Буковая смола	9,3	Маркуссон и Пикар [87]	1921
Деготь из древесины березы	19	Траубенберг [59]	1923
Деготь из коры березы	6	•	1923
Берестовый деготь	12—14	Минаев и Еремин	1924
Деготь из березовых дров (Гостовский завод):			
№ 1	19,4	Бобров [37]	1926
№ 2	22	•	1926
Отстойная березовая смола (завод „Метил“)	12,6	Сумароков	1929
Отстойная березовая смола	51,6	Постовский и Перетц [46]	1933
Экстракционная смола из смеси лиственных пород	24,5	Сумароков, Степанова [52]	1937
То же	18,5	Давыдова, Хибарный	1937

Несмотря на большую пестроту отдельных данных, на основании их можно установить следующее.

1. Фенолы в смоле из самой древесины содержатся, как правило, в большем количестве, чем в смоле из коры.

2. Смола березовой древесины богаче фенолами, чем сосновая.

Особенно богата фенолами экстракционная смола, получаемая при переработке жижки по экстракционному методу. Но эфиров ряда пирогаллола в ней относительно мало, и для производства антиокислителя она не может служить сырьем.

Изучение природы фенолов древесных смол началось с исследования состава букового креозота, выделенного впервые из буковой смолы Рейхенбахом (1832). Первоначально буковый креозот отождествлялся с простым фенолом или карболовой кислотой, выделенной в 1834 г. из каменноугольного дегтя. В дальнейшем, однако, Глазivec [77], Горуп-Безанец [75], Марассе [86] и другие химики установили, что буковый креозот по своей природе отличается от простого фенола и представляет не индивидуальное вещество, а смесь гваякола, креозола, крезолов и других веществ с небольшим количеством простого фенола.

Состав высококипящих фенолов буковой смолы был установлен Гофманом [78—82]. Наиболее полно состав креозотов бука и дуба освещен в работе Бехаль и Шоаи [64—68].

Исследование фенолов сосновой смолы было начато в Институте экспериментальной медицины в Петербурге известным польским химиком Ненцким [44]. Дальнейшее освещение вопроса о составе фенолов сосновой смолы получил в работах Штрема [102] и советского ученого Боброва [38].

Русскими химиками, кроме фенолов сосновой смолы, в значительной степени выяснен состав фенолов сухоперегонной березовой смолы [50—55] и газогенераторной смолы [43 и 56].

В результате изучения химического состава древесных смол различного происхождения многими исследователями установлено, что фенолы древесных смол относятся к трем рядам соединений: простого фенола — монооксибензола (C_6H_6O), пирокатехина — диоксибензола ($C_6H_6O_2$), пирогаллола — триоксибензола ($C_6H_6O_3$).

Из начальных представителей указанных рядов были найдены в свободном виде лишь простой фенол и пирокатехин. Пирогаллол же в свободном виде в древесных смолах не обнаружен. Он был найден в смолах в виде метилового и диметилового простых эфиров. В виде простых неполных эфиров находятся и другие соединения ряда пирогаллола.

Из ряда пирокатехина в свободном виде пока обнаружен в смолах лишь пирокатехин¹. Другие найденные соединения также относятся к неполным метиловым эфирам или самого пирокатехина, или его гомологов. Есть указания на присутствие в смолах одного полного эфира ряда пирокатехина — диметилового эфира метилпирокатехина.

В табл. 12 приведены открытые в древесных смолах фенолы и их эфиры с указанием основных констант.

¹ Присутствие свободного пирокатехина в древесных смолах установили советские исследователи: в сосновой смоле — Бобров [38], в газогенераторной смоле — Ливеровский [43], в газогенераторной кислой воде — Тищенко Д. В. [56] и в продуктах разгонки сухоперегонной березовой смолы — Сумароков.

Фенолы и их эфиры, найденные в древесных смолах

Наименование соединения	Формула	Температура кипения при 760 мм рт. ст. в °C	Температура плавления в °C	Удельный вес	Содержание ОСН ₃ в %	Работы, в которых доказывается присутствие соответствующего компонента
Ряд фенола						
Фенол простой	C ₆ H ₆ O	182,2	43	1,066	—	[65, 86, 93]
Ортокрезол	C ₇ H ₈ O	191,1	30	1,051	—	[65]
Паракрезол	C ₇ H ₈ O	201,7	36	1,039	—	[33, 65]
Метакрезол	C ₇ H ₈ O	202,2	4	1,039	—	[33, 65]
Ортоэтилфенол	C ₈ H ₁₀ O	207,0	—	1,0371 (0°)	—	[65]
1, 3, 4-ксиленол	C ₈ H ₁₀ O	211,0	26	1,0362 (0°)	—	[65, 93]
Параксиленол	C ₈ H ₁₀ O	211,5	75	—	—	[72, 86]
1, 3, 5-ксиленол	C ₈ H ₁₀ O	220,0	68	—	—	[65]
Псевдокуменол	C ₉ H ₁₂ O	234—235	71—72	—	—	[72]
Ряд пирокатехина						
Пирокатехин	C ₆ H ₆ O ₂	245,9	105	—	—	[38, 42, 56, 91]
Гваякол (монометилловый эфир пирокатехина)	C ₇ H ₈ O ₂	205,1	32	1,143 (15°)	25,0	[33, 44, 65, 75, 86, 93, 101, 102]

Метилгваякол (креозол, монометиловый эфир метилпирокатехина)	$C_8H_{10}O_2$
Винилгваякол	$C_9H_{10}O_2$
Диметиловый эфир метилпирокатехина (гомовератрол)	$C_9H_{12}O_2$
Этилгваякол	$C_9H_{12}O_2$
Пропилгваякол (церулигнол)	$C_{10}H_{14}O_2$

Р я д п и

Монометиловый эфир пирогаллола	$C_7H_8O_3$
Диметиловый эфир пирогаллола	$C_8H_{10}O_3$
Монометиловый эфир метилпирогаллола	$C_8H_{10}O_3$
Диметиловый эфир метилпирогаллола	$C_9H_{12}O_3$
Диметиловый эфир этилпирогаллола	$C_{10}H_{14}O_3$
Монометиловый эфир пропилпирогаллола	$C_{10}H_{14}O_3$
Диметиловый эфир пропилпирогаллола	$C_{11}H_{16}O_3$

222,0	5,5	1,0920 (20°)	22,5	[33,44,65,77,86, 93,102]
236—238	—	—	20,6	[72]
216	21	1,0562 (15°)	40,7	[105]
232—233	—	—	20,4	[33,44,65,102]
247	—	—	18,7	[44,102]

р о г а л л о л а

256—260	—	—	22,1	[99]
256—258 (253)	41 (51—52)	—	40,3	[55,80,94]
264—266	68	—	20,1	[99]
265	29—30; 36; 40,5	—	38,9	[55,82,94,98,99]
272—274	—	—	34,0	[99]
290	—	1,1023(15°)	11,5	[92]
285	жидк.	—	31,6	[79,94,98]

Не все указанные в табл. 12 фенольные соединения встречаются в каждой смоле или каждом полученном из нее продукте. Так, в медицинском креозоте не встречаются фенолы ряда пирогаллола. Фенолы этого ряда (вернее, их эфиры), по исследованию Ненцкого (1893), не присутствуют в сосновой смоле. Пока это заключение не опровергнуто. Следует, однако, указать, что антиокислительные свойства смоляных фракций, выделенных из сосновой смолы, довольно близки к аналогичным свойствам смоляных фракций у лиственных смол [174]. Это дает косвенное указание на возможность присутствия производных пирогаллолового ряда и в сосновых смолах.

Следует отметить особую распространенность в древесных смолах гваякола и его гомолога — креозола. Гваякол был найден сначала в креозоте бука¹, а затем в креозоте дуба [64—68], в берестовом дегте [93], в русской сосновой смоле [44], в норвежской смоле хвойных [102], в шведской смоле хвойных [32], в осиновом дегте (Адольфи, 1894), в креозоте из березовой смолы (Сумароков, 1929, 1934), в газогенераторной смоле (Д. В. Тищенко, 1943).

Ближайший гомолог гваякола — креозол — неизменно сопутствует ему во всех смолах. Особенно характерен он для креозота хвойных пород, что некоторыми исследователями (Класон) связывалось со структурой лигнина хвойных.

В креозоте хвойных креозола значительно больше, чем гваякола. Этим объясняется более легкая возможность выделения свободного метилпирокатехина из продуктов реакции при деме-тировании фенольных эфиров креозота соляной кислотой.

По данным Бехаль и Шоаи [66], содержание гваякола в медицинском креозоте бука составляет 25%, а креозола (с гомологами) — 35%. Остальное составляют монофенолы. Более подробные данные о химическом составе медицинского креозота см. в главе 14.

Кислоты и их эфиры

Другой значительной группой веществ в древесных смолах являются кислоты и их эфиры. В установлении природы кислот, находящихся в древесных смолах, основная роль принадлежит ученым нашей страны.

Ненцкий и Зибер [44] еще в 1893 г., работая в С.-Петербургском институте экспериментальной медицины, нашли в сосновой смоле кислоты жирного ряда: уксусную, изовалериановую, изокапроновую, энантовую. Ими установлено также наличие в сосновой смоле пимаровой кислоты $C_{20}H_{30}O_2$.

Фармаковский [60] установил присутствие ряда низших жир-

¹ Впервые гваякол был открыт в природной смоле гваякового дерева в 1826 г.

ных кислот, а также бензойной кислоты в дегте осины. Траубенбергом [57] найдена в березовой смоле бегеновая кислота ($C_{22}H_{44}O_2$).

Бобров [38] обнаружил в сосновой смоле протокатеховую кислоту ($C_7H_6O_2$) и значительное количество нелетучих смоляных кислот и оксикислот. Последние были найдены им также в смоле лиственных пород и пеке из нее [39]. В. Е. Тищенко [55] установил присутствие в кубовой березовой смоле наряду с уксусной и муравьиной кислотами ангеликовой кислоты ($C_5H_8O_2$).

Работами Водзинской в ЦНИЛХИ (1939) и Григорова в лаборатории Ашинского комбината (1940) установлено, что встойной смоле лиственных пород находятся высокомолекулярные жирные кислоты. В растворимой газогенераторной смоле Д. В. Тищенко, К. В. Бардышева и Н. И. Носова [56] нашли жирные кислоты — муравьиную, уксусную, масляную и уроновые.

Из заграничных работ по изучению кислот, находящихся в древесных смолах, можно отметить работу Штрема [102], исследовавшего кислоты норвежской смолы хвойных пород, и работу по выделению высокомолекулярных кислот сосновой смолы Бернштейна [63]. Оба эти исследования дополняют проведенную в С.-Петербурге работу Ненцкого по составу древесной сосновой смолы. Штрем установил присутствие в смоле хвойных жирных кислот от муравьиной до каприловой ($C_8H_{16}O_2$). Бернштейн доказал наличие в сосновой смоле нескольких высокомолекулярных кислот: пальмитиновой ($C_{16}H_{32}O_2$), олеиновой ($C_{18}H_{34}O_2$), абиетиновой ($C_{20}H_{30}O_2$) и арахидиновой ($C_{20}H_{40}O_2$). Заслуживает также упоминания работа Зейба [100] по исследованию состава кислот, остающихся в кубовом остатке при ректификации уксусной кислоты из жижки, полученной путем сухой перегонки лиственных пород.

Найденные в древесных смолах кислоты приведены в табл. 13.

Кроме кислот, указанных в табл. 13, в древесных смолах содержатся оксикислоты, присутствие которых в древесных смолах установлено работами Маркуссона и Пикара [67] и Боброва [37, 39]. Кислоты эти выделяются путем обработки смол петролейным эфиром, в котором они не растворимы.

В кубовой смоле найдено оксикислот (вместе с ангидридами) около 60% (Маркуссон и Пикар), в смоле Ашинского комбината, полученной при переуглиивании березы с примесью мягколиственных пород, — 41,5%, в смоле с Ветлужского завода, перерабатывавшего в то время в основном смолу кустарной выработки, — 37,9% (Бобров). Так как оксикислоты почти не летучи, то при перегонке смолы они остаются в остатке — пеке. Поэтому анализы смоляных пеков показывают значительное содержание оксикислот. При разгонке смолы до мягкого пека оксикислоты частично переходят в лактоны, лактиды, эсталиды, углеводороды и другие соединения с отщеплением воды и углекислоты.

Кислоты, найденные в древесных смолах

Наименование соединения	Формула	Температура кипения при 760 мм рт. ст. в °С	Температура плавления в °С	Удельный вес (в скобках указана температура в градусах)	Работы, в которых доказывается присутствие соответствующего компонента
Кислоты жирного ряда — насыщенные					
Муравьиная	CH_2O_2	101	+ 8,3	1,2187 (20)	[55, 56, 102]
Уксусная	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	118	+16,6	1,0492 $\left(\frac{20}{4}\right)$	[44, 55, 56, 102]
Пропионовая	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	141	-22	1,013 (0)	[102]
Масляная нормальная	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	162	-7,9	0,978	[56, 74, 102]
Изомасляная	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	154	-79	0,9487 $\left(\frac{20}{4}\right)$	[72, 100]
Валериановая нормальная	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	185	-58,5	0,956 (0)	[102]
Изовалериановая	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	176,3	-51	0,9309 (17,5)	[44, 100, 102]
Метилэтилуксусная	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	174	—	0,938 (20)	[72, 100]
Капроновая нормальная (гексилловая нормальная)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	205	-1,5	0,924 $\left(\frac{20}{4}\right)$	[100, 102]
Изокапроновая (изобутилуксусная)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	207,7	-35	—	[44, 72, 100]
Метилпропилуксусная	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	193 (743 мм)	—	—	[102]
Энантовая (гептиловая нормальная)	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	223	-10,5	0,9186 $\left(\frac{17}{4}\right)$	[44, 100, 102]
Каприловая нормальная	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	237,5	+16,2	0,910 (20)	[102]

Мальмитиновая	$C_{16}H_{32}O_2$	268 (100 мм)	+62,6	0,853 (при t плавления)	[69]
Арахидовая	$C_{20}H_{40}O_2$	328	+77	—	[69]
Бегеновая	$C_{22}H_{44}O_2$	306 (60 мм)	+84	—	[57, 58]
Лигноцеринная	$C_{24}H_{48}O_2$	—	+80—81	—	[76, 103]

Кислоты жирного ряда ненасыщенные

Крононовая (α)	$C_4H_6O_2$	189	+72	—	[74]
Ангеликовая	$C_5H_8O_2$	185	+45	—	[55]
Пропилденуксусная	$C_5H_8O_2$	199—201	+6—8	—	[72, 100]
Тиглиновая	$C_5H_8O_2$	188	+64,5	0,964 (76)	[72, 100]
Олеиновая	$C_{18}H_{34}O_2$	223 (11 мм)	+14	0,893 (20)	[69]

Кислоты ароматического ряда

Бензойная	$C_7H_6O_2$	24,9	121	1,266	[60]
Протокатеховая	$C_7H_6O_4$	—	194—195	—	[37]
Абиетиновая	$C_{20}H_{30}O_2$	—	—	—	[69]
Пимаровая	$C_{20}H_{30}O_2$	—	—	—	[44]

Кислоты гетероциклического ряда

Пирролизиновая (α -фуранкарбоновая)	$C_5H_4O_3$	—	133	—	[72]
---	-------------	---	-----	---	------

Иде более глубокие изменения происходят с оксикислотами при перегонке смолы до твердого пека. Разложением оксикислот объясняется образование воды и углекислого газа при коксовании смоляного пека. По ряду констант оксикислоты из лиственных древесных смол близки к оксикислотам из окисленных нефтяных продуктов и растительных масел.

Из производных кислот в древесных смолах встречаются сложные эфиры и лактоны. Сложные эфиры, присутствующие в низкипящих фракциях смолы, относятся к метиловым эфирам уксусной кислоты и ее высших гомологов.

Были найдены также метиловые эфиры ненасыщенных кислот (кртоновой кислоты). В экстракционной смоле обнаружен ацетоллацетат ($C_5H_8O_3$) с температурой кипения $171-174^\circ$ — сложный эфир уксусной кислоты и ацетолла простейшего оксикетона или кетоспирта (Гус и Рейтер [74] и П. П. Леонов (1948)).

В древесных смолах найдены следующие лактоны: γ -бутиролактон ($C_4H_6O_2$) с температурой кипения 204° , γ -валеролактон ($C_5H_8O_2$) с температурой кипения $206-207^\circ$, α -окси- β -валеролактон ($C_5H_8O_3$) с температурой кипения $135-137^\circ$ при 12 мм.

Присутствие первых двух лактонов установлено в экстракционной смоле лиственных пород, а последнего — в растворимой буковой смоле.

По данным Вачека и Вагнера [107], в указанной смоле содержится этого лактона от 20 до 25%.

Присутствие до 30% лактонов оксикислот в растворимой газогенераторной смоле установлено Д. В. Тищенко [56].

Спирты

В легких погонах сырой отстойной, не подвергавшейся обесспиртовыванию, смолы лиственных пород наряду с метиловым, пропиловым и аллиловым спиртами, которые входят в состав жижки и древесного спирта-сырца, встречаются спирты изобутиловый ($C_4H_{10}O$) с температурой кипения 108° и изоамиловый ($C_5H_{12}O$) с температурой кипения 130° . Эти спирты были выделены Лоофтом [84, 85] из легких древесных масел.

В сухоперегонном скипидаре-сырце, получаемом наряду с сосновой смолой путем сухой перегонки пневого осмола, были найдены терпеновые спирты общей формулы $C_{10}H_{18}O$: фенхиловый [21], изофенхиловый [21], α -терпинеол [21].

В нечиом скипидаре Арбузовым (1930) было найдено 6% терпеновых спиртов. Близкую к этой величине дают и другие исследователи сухоперегонных скипидаров. Терпеновые спирты могут встречаться и в сосновых сухоперегонных смолах.

Спирты циклического строения — аналоги циклогексанола, по Д. В. Тищенко, являются, вероятно, главной составной частью нейтральных веществ масел газогенераторной смолы.

Кетоны

В сосновых смолах кетоны, по исследованиям Боброва, почти отсутствуют. В легких древесных маслах при сухой перегонке лиственных пород были найдены [95, 106] следующие кетоны жирного ряда:

	Температура кипения
Ацетон (C_3H_6O)	56,3°
Метилэтилкетон (C_4H_8O)	79,6°
Метилпропилкетон ($C_5H_{10}O$)	102°
Метилизопропилкетон ($C_5H_{10}O$)	92,4°
Диэтилкетон ($C_5H_{10}O$)	101,1°
Окись мезитила ($C_6H_{10}O$)	130°
Метилбутилкетон ($C_6H_{12}O$)	127,4°

Кроме кетонов жирного ряда, в древесных маслах были обнаружены Лоофтом [84, 85] и Мещнером [88] следующие циклические кетоны:

	Температура кипения
Циклопентанон-адипинкетон ($C_7H_{12}O$)	130,0°
Циклогексанон-пимелинкетон ($C_8H_{14}O$)	150°
Метилциклопентенон (C_6H_8O)	158°

Буво [70, 71] из легкого масла буковой смолы выделил кетон гетероциклического ряда ($C_6H_6O_2$) — метилфурилкетон, или α -ацетилфуран.

В смоле хвойных пород был найден также циклический кетон — камфора $C_{10}H_{16}O$ с температурой кипения 209° [21].

Кетоспирты

Кетоспирты, или оксикетоны, являются соединениями со смешанными функциями: наличие группы CO обуславливает у них кетонные свойства, а группы OH — спиртовые свойства. В экстракционной смоле присутствует простейший кетоспирт ацетол (CH_3COCH_2OH) с температурой кипения 145—146° [72].

Большое распространение в древесных смолах имеет также циклический кетоспирт метилциклопентенон (C_6H_8O) с температурой кипения 210° [89]. Первоначально он был найден в жижке [89]. Наши исследователи [55] установили присутствие этого соединения в кубовой березовой смоле. Оно найдено также в экстракционной смоле, в сточных водах от производства антиокислителя из березовой сухоперегонной смолы (Сумароков) и в растворимой газогенераторной смоле [56].

Альдегиды

В сосновых смолах альдегиды присутствуют лишь в виде следов [38]. В смолах лиственных пород альдегиды встречаются в заметных количествах в легких фракциях.

Фрапс [73] отметил присутствие в древесных маслах ряда альдегидов, соответствующих насыщенным жирным кислотам до гептиловой включительно, однако с достоверностью было доказано присутствие в них лишь валерианового альдегида ($C_5H_{10}O$) с температурой кипения $103,4^\circ$. Установлено присутствие в древесных маслах и пропионового альдегида (C_3H_6O) с температурой кипения 50° . Компонентом древесных смол является тиглиновый альдегид (C_5H_8O) с температурой кипения 118° .

К альдегидам гетероциклического ряда относятся находящиеся в смолах и легких маслах фурфурол ($C_5H_4O_2$) с температурой кипения $161,7^\circ$ и его гомологи: β -метилфурфурол ($C_6H_6O_2$) с температурой кипения 187° и диметилфурфурол ($C_7H_8O_2$) с температурой кипения $206-208^\circ$.

Фураны

Главным представителем соединений этого ряда в древесных смолах является сильван, или α -метилфуран (C_5H_6O), с температурой кипения $63,7^\circ$. Он находится в продуктах сухой перегонки сосны, из которых и был впервые выделен Аттербергом [63]. Из буковой смолы его выделил впервые Харриес (1898). Известно также присутствие сильвана в легких древесных маслах, получаемых при сухой перегонке березы и других лиственных пород, откуда он практически и выделяется (Прянишников, 1939)¹.

Кроме сильвана, в древесных смолах были найдены и его гомологи: α' , α'' -диметилфуран (C_6H_8O) с температурой кипения 94° и триметилфуран ($C_7H_{10}O$) с температурой кипения $115-120^\circ$. Начальный представитель этого ряда — фуран (C_4H_4O), имеющий температуру кипения 32° , был найден в головных фракциях спирта-сырца.

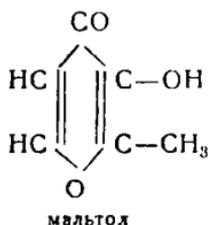
В древесных маслах были обнаружены также гидрированные производные фуранов — дигидрофураны [83].

Производные пирана

К гетероциклическим соединениям, находящимся в древесных смолах, кроме упомянутых выше фурановых соединений и фур-

¹ Присутствие сильвана в количестве до 0,5% в белом кетоновом масле — побочном продукте производства ацетона из древесноуксусного порошка — было установлено еще в 1931 г. В. Е. Тищенко и Л. Анцус. Наличие сильвана в головных фракциях финляндского скилидара было доказано Ашаном [62].

фуурола с гомологами, относится производное пирана — мальтол или 2-метил-3-оксипиран.



Гус и Рейтер [74] выделили мальтол из фракции растворимой сухоперегонной смолы с пределами кипения 130—150° при 25 мм рт. ст. Хотя в жижке содержится не более 0,03% мальтола, выделять его относительно просто благодаря свойству растворяться в воде при нагревании и выкристаллизовываться при охлаждении.

После перекристаллизации из метанола он был получен в виде белых кристаллов с температурой плавления 160°. Мальтол был найден и в растворимой газогенераторной смоле [56].

Амины

Веществ основного характера в древесных смолах в отличие от каменноугольной смолы мало. Находящиеся в древесных смолах амины являются соединениями гетероциклического ряда. В легких древесных маслах были найдены [84, 85] пиридин (C_5H_5N) с температурой кипения 115°, β -метилпиридин — β -пиколин (C_6H_7N) с температурой кипения 143°, диметилпиридин — α , γ -лутидин (C_7H_9N) с температурой кипения 157°.

Вачек и Вагнер [107] нашли в растворимой буковой смоле 7% пиридиновых соединений.

Углеводороды

Некоторые ароматические углеводороды обнаружены в древесных смолах более 100 лет назад (Кагур, 1850). Рядом авторов (Ашан и другие) установлено присутствие в смолах следующих соединений, приведенных в табл. 14.

Цимол найден в смоле сухой перегонки приморской сосны [97], в шведских смолах хвойных (Бергстрем, 1940). В смоле приморской сосны обнаружен и ретен. Фракции смолы этой сосны с температурой кипения около 170° состояли главным образом из цимола. Во фракции этой смолы с температурой кипения до 300° по Ренару содержится углеводородов 12%, а во фракции 300—360° — 45%. Им же отмечено наличие в смоле приморской сосны углеводородов: $C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{20}$ (гексагидрированный цимол) и $C_{14}H_{22}$ с температурой кипения 254—257°.

Углеводороды, найденные в древесных смолах и маслах

Наименование соединения	Формула	Температура плавления в °С	Температура кипения в °С	Удельный вес $\left(\frac{20^\circ}{4}\right)$	Работы, в которых доказывается наличие соответствующего компонента
Бензол	C_6H_6	5,5	80,4	0,874	[62, 83]
Толуол	C_7H_8	—95	110,6	0,866	[62,73,83,21]
Метаксилол	C_8H_{10}	—53,6	139	0,864	[62,73,83,21]
Кумол (изопропилбензол)	C_9H_{12}	жидкий	153	0,864 $\left(\frac{27^\circ}{4}\right)$	[21]
Псевдокумол	C_9H_{12}	.	169	0,878	[83]
Цимол (параметил-изопропилбензол)	$C_{10}H_{14}$	—73,5	177,3	0,857	[93, 21]
Ретен (метилизопил-фенантрен)	$C_{18}H_{18}$	98	390	—	[97]
Абиетен	$C_{19}H_{30}$	—	343	0,978(16°)	[38]

Русский ученый Руднев [47], занимавшийся в то же время, что и Ренар (1892), исследованием смол хвойных, нашел в сосновой смоле из Орловской губернии углеводород $C_{16}H_{14}$.

Бобров [38] установил в сосновой смоле высококипящий углеводород — абиетен ($C_{19}H_{30}$) — продукт термического разложения природных смоляных кислот, с температурой кипения 343° при атмосферном давлении. В нейтральной части смолы, кроме абиетена, присутствуют и другие высококипящие углеводороды подобного же происхождения. В низкокипящей фракции сосновой смолы ($156\text{—}158^\circ$) были отмечены терпены.

Углеводы и их производные

Углеводы в древесных смолах найдены в растворимой сухоперегонной буковой смоле [107] и в растворимой газогенераторной смоле, получаемой при газификации хвойных пород с примесью до 20% лиственных пород [56]. Вачек и Вагнер при исследовании водорастворимой буковой смолы с завода общества «Хиаг» в Майнце-Момбахе (Германия) нашли, что характерными компонентами этой смолы являются сахара и их производные. Приблизительно 50% исследованной ими смолы составляли левоглюкозан и α -окси- γ -валеролактон, образовавшиеся при термогидролизе углеводов. Ангидрид глюкозы — левоглюкозан $C_6H_{10}O_5$ — был выделен авторами из высококипящей фракции смолы идентифицирован путем получения трибензоата и триацетата, гидролиза левоглюкозана серной кислотой и определения образовавшейся глюкозы по фенолозону. Выделенный левоглю-

козан плавились при 179,5°. Содержание его в смоле составляло 24%¹. Кроме левоглюкозана и α -окси- γ -валеролактона, Вачек и Вагнер нашли в водорастворимой смоле около 9% углеводов и минимум 7% азотсодержащих веществ.

Д. В. Тищенко, К. В. Бардышева и Н. И. Носова [56] исследовали в ЦНИЛХИ кислую воду, образующуюся при газификации древесины. Ее органическая часть и представляет водорастворимую газогенераторную смолу. Основной частью ее являются, по их данным, лактоны оксикислот (около 30%) и не восстанавливающие раствор Фелинга углеводы (также около 30%).

Из выделенных ими индивидуальных веществ лишь два (1,2-диоксибензол и 1,2-диокси-4-метилбензол) относятся к ароматическому ряду, а остальные (пентозаны, гексозаны, метилглиоксаль, этиленгликоль, лактоны оксикислот, ацетол, уроновые кислоты, низшие жирные кислоты) — к жирному ряду и обязаны своим происхождением термолизу углеводной части древесины.

Ряд этих веществ (пентозаны, гексозаны, этиленгликоль, диангидрид глюкозы, уроновые кислоты, метилглиоксаль) в продуктах сухой перегонки древесины не встречался. Их присутствие в растворимой газогенераторной смоле связано с особенностями процесса термоллиза древесины в газогенераторах по сравнению с процессом в ретортах и других аппаратах для сухой перегонки.

Рассмотрев химический состав древесных смол, приходим к выводу, что у основных продуктов древесной смолы — масел, кипящих в пределах 180—300°, более или менее полно исследована лишь кислая часть — фенолы и отчасти кислоты. Не растворимая же в щелочах «нейтральная» часть, состоящая главным образом из циклических спиртов, кетонов и других кислородных соединений, изучена мало. В этом направлении необходимы дальнейшие работы наших исследователей.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМОЛЫ МЕТОДАМИ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Рассмотренные нами химические соединения, найденные в древесных смолах различными исследователями, принадлежат к низкомолекулярным соединениям.

Исследования газогенераторной смолы, проведенные научными сотрудниками Ленинградской лесотехнической академии Ливеровским, Рогинской и Черняевой [43], показали, что число низкомолекулярных соединений в этой смоле, а вероятно и в других древесных смолах, невелико.

При разделении фенолов, выделенных из этой смолы по методу Геринга диализом водой, оказалось, что через мембрану

¹ А. С. Лапшиной [41] левоглюкозан был найден в продуктах термического разложения еловых опилок перегретым паром. Пикте и Саразин выделили левоглюкозан из продуктов сухой перегонки целлюлозы в вакууме в количестве 30% от веса целлюлозы.

проходило лишь 10% взятых фенолов, или 4% от веса сухой смолы. При растворении газогенераторной смолы в спирте наблюдалось образование коллоидных растворов со свойственным таким растворам явлением Тиндаля. Было также установлено, что высокомолекулярные вещества газогенераторной смолы, образующие коллоидные растворы, дают с растворителем сольватные комплексы («лиофильные» коллоиды). При диализе и ультрафильтрации спиртового раствора смолы через пленку из 4%-ного коллодия проходило лишь 25% смолы. Только эта часть смолы состояла из соединений с относительно небольшим молекулярным весом. Остальные же 75%, не проходившие через пленку, относятся к соединениям с молекулярным весом не ниже 5000.

Наличие в газогенераторной смоле таких высокомолекулярных соединений объясняет, почему методами фракционной разгонки даже при высоком вакууме нельзя изучить химического состава газогенераторной смолы. В известной степени это относится и к сухоперегонным смолам.

Такие физико-химические методы, как диализ, ультрафильтрация и другие, несомненно, помогут определить состав древесных смол. Поэтому их необходимо применять в дальнейшей научно-исследовательской работе по изучению древесных смол.

ГЛАВА 4

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСНОСМОЛЯНЫХ ФЕНОЛОВ И ИХ БЛИЖАЙШИХ ПРОИЗВОДНЫХ

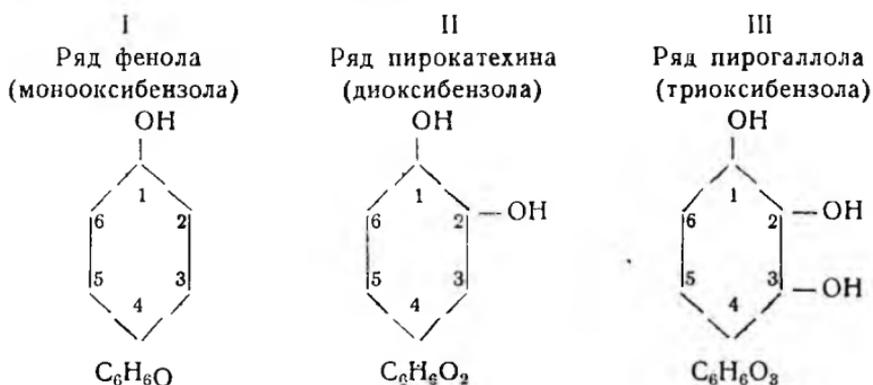
ЗНАЧЕНИЕ ФЕНОЛОВ В ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ СМОЛ

Фенолы являются той группой веществ, которая в большинстве случаев определяет техническую ценность того или другого древесносмоляного продукта, а в значительной мере и приемы технологии. Так, содержание фенолов определяет ценность креозотных масел, антиокислителя. Содержание фенолов имеет значение и в производстве из древесных смол креолина, флотомасел. На выделении чистых фенолов основано производство медицинского креозота, выделение гваякола и превращение его в пирокатехин. Фенолы являются нежелательными компонентами лишь при получении смазочных масел из древесных смол и их стремятся в этом случае отделить путем обработки смоляных масел раствором щелочи. Фенолы под влиянием температуры и альдегидов, а также обработки реагентами изменяются. Это необходимо учитывать при разработке и установлении технологии получения тех или иных смоляных продуктов, чтобы максимально ослабить действие указанных факторов.

В связи с изложенным химики и технологи, имеющие дело со смолами, должны хорошо знать химические свойства фенолов, присутствующих в смоляных продуктах.

ТИПЫ ФЕНОЛОВ ДРЕВЕСНЫХ СМОЛ

Фенолы являются производными бензола и его гомологов, у которых водород в бензольном ядре замещен на одно или несколько гидроксильных групп. В зависимости от количества гидроксильных групп различают одноатомные, двухатомные, трехатомные фенолы. Фенолы с двумя и тремя гидроксильными группами называются многоатомными. У многоатомных фенолов гидроксильные группы могут располагаться или по соседству одна с другой, либо чередоваться с алкильными группами или с незамещенными водородами. У фенолов, встречающихся в древесных смолах, гидроксильные группы находятся по соседству друг с другом. Таким образом, в древесных смолах мы встречаемся со следующими рядами фенолов:



В рядах II и III водород одной или двух гидроксильных групп может быть замещен в фенолах древесных смол на метильные группы, образуя соответствующие монометилловые и диметилловые эфиры.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛОВ

Образование фенолятов и их гидролиз

Химические свойства фенолов в основном определяются присутствием в них гидроксильной группы, которая обуславливает их слабокислый характер. При этом кислотные свойства фенолов выражены более сильно, чем у спиртов, у которых гидроксильная группа связана с алифатическим радикалом.

От кислотных свойств фенолов зависит их растворимость в щелочах и образование фенолятов:



Феноляты можно выделить в кристаллическом виде. Так, автором в 1929 г. в лаборатории органической химии Московского высшего технического училища были получены взаимодействием

в водных растворах¹ гидратов оснований с фенолами и последующим выпариванием под вакуумом в отсутствие CO_2 и кристаллизацией следующие кристаллические соединения Ва и Са паракрезолола и гваякола [115]: Ва $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ — барий паракрезолят, Ва $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ — барий гваяколят, Са $(\text{OH})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ — кальций паракрезолят (основной), Са $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ — кальций гваяколят. Анализ полученных кристаллов показал их соответствие приведенным выше формулам.

Полученные феноляты представляли кристаллические соединения, трудно растворимые в воде. Было найдено, что в 100 частях воды при 20° растворяется Ва $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ — 4,4 части, Са $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ — 1 часть, Ва $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ — 11,6 части, Са $(\text{OH})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ — 2,5 части.

Феноляты высших фенолов и их неполных эфиров трудно растворимы в водных щелочах и при обработке щелочью масел, содержащих эти феноляты, выпадают в виде осадков. Это свойство было использовано Шапото [121] для отделения гваякола и креозола от одноатомных фенолов, а также Сумароковым и Угрюмовым [54] для выделения эфиров пирогаллола и метилпирогаллола².

Феноляты в водных растворах постепенно гидролизуются, поэтому образование их в водных растворах оснований представляет обратимую реакцию.

Углекислота из водных растворов фенолятов выделяет свободные фенолы, что может быть использовано для отделения фенолов от карбоновых кислот. Правда, отделение таким путем фенолов от кислот не дает вполне удовлетворительных результатов, так как при длительном воздействии углекислоты некоторые карбоновые кислоты выпадают в свободном виде или в виде кислых солей.

Гидролиз Na-фенолятов изучался Бойдом [120]. Он нашел, что при 25° и разбавлении $\frac{n}{32}$ гидролизованная часть Na-соединений составляла от 5,58% для гваякола до 13,83% для мезитола. На основании констант гидролиза Na-соединений Бойд вычислил константы диссоциации свободных фенолов в воде при 25° (табл. 15).

На основании данных табл. 15 можно сделать следующие выводы.

1. Кислотность фенола при введении алкильных групп в ядро уменьшается.

2. Алкильная группа действует сильнее всего в ортоположении по отношению к группе OH, слабее в параположении и слабо в метаположении.

¹ Феноляты могут быть получены и в отсутствие воды взаимодействием фенолов с окисями металлов и некоторыми металлами (Al).

² Через 7 лет после опубликования нашей работы Шеуман и Хезлам в США применили это свойство для получения препаратов диметиловых эфиров метилпирогаллола и пропилпирогаллола.

Константы диссоциации свободных фенолов

Наименование фенола	% гидролиза Na-соединений	Константа диссоциации свободного фенола
Гваякол	5,58	$1,17 \cdot 10^{-10}$
Фенол	5,60	$1,15 \cdot 10^{-10}$
Метакрезол	6,08	$0,98 \cdot 10^{-10}$
Паракрезол	7,27	$0,67 \cdot 10^{-10}$
Ортокресол	7,54	$0,63 \cdot 10^{-10}$
Орто-4-ксиленол	8,28	$0,52 \cdot 10^{-10}$
Параксиленол	8,57	$0,48 \cdot 10^{-10}$
Карвакрол	8,83	$0,45 \cdot 10^{-10}$
Мета-6-ксиленол	10,07	$0,34 \cdot 10^{-10}$
Тимол	10,34	$0,32 \cdot 10^{-10}$
ψ -куменол	11,96	$0,28 \cdot 10^{-10}$
Мезитол	13,83	$0,17 \cdot 10^{-10}$

3. Изопропильная группа в ортоположении действует значительно сильнее, чем метильная группа в том же положении; разница же между этими двумя группами, когда они занимают метаположение по отношению к гидроксильной группе, очень мала.

4. Введение метоксильной группы в ортоположении почти не изменяет кислотность фенола.

Из данных Бойда следует, что из фенолов и их неполных эфиров, содержащихся в легком креозоте (температура кипения до 240°), наиболее сильными кислотными свойствами обладает гваякол. Действительно, все крезолы и ксиленолы имеют меньшую константу диссоциации, чем гваякол, равно как и обыкновенный фенол (C_6H_5OH). Креозол же, как имеющий сравнительно с гваяколом одну дополнительную метильную группу в ядре, должен также уступать гваяколу по кислотным свойствам. Логическим выводом из этого является возможность выделения гваякола или, по крайней мере, обогащения им креозота путем дробной его обработки щелочью. Гваякол при дробной обработке будет концентрироваться в первых порциях щелочных вытяжек. Этот принцип положен в основу патента О. Мозера [131]¹.

Гидролиз фенолятов в водных растворах позволяет экстрагировать свободные фенолы из щелочных растворов соответствующими органическими растворителями. Экстракция фенолов из ще-

¹ Проверка принципа патента Мозера на креозоте из экстракционной смолы в ЦНИЛХИ Сумарковым и Угрюмовым (1934) показала, что максимальное содержание OSN_3 в креозотах наблюдается не в первых порциях креозотных вытяжек, как это должно было быть по патенту Мозера, а в последующих, что указывает на наличие в креозоте соединений с более сильными кислотными свойствами.

лочных растворов концентрацией в 2,5 н. и 5 н. этиловым эфиром изучалась Кестером [125]. Полное извлечение орто-, мета- и пара-крезола при 5 н. растворе в NaOH происходило соответственно за 30, 60 и 50 час., 1, 3, 2-ксиленола — за 10 час. и симметрического ксиленола — за 50 час. Экстракция значительно ускоряется, если фенолы имеют алкильные группы, особенно в ортоположении, что совпадает с выводами из работы Бойда о влиянии алкильной группы на понижение кислотных свойств фенолов.

Для концентрации в 2,5 н. выход фенолов в зависимости от времени экстракции представлен графически на рис. 4.

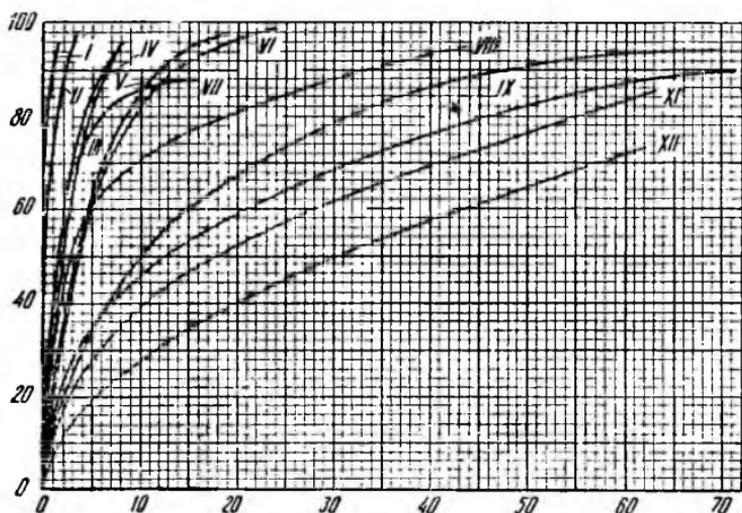


Рис. 4. Выход фенолов при экстракции из фенолятов (по Кестеру):

I—тимол; *II*—1, 3, 2-ксиленол; *III*—о-крезол; *IV*—симметрический ксиленол; *V*—п-крезол; *VI*—м-крезол; *VII*—кислые продукты низкотемпературной смолы; *VIII*—кислые продукты высокотемпературной смолы; *IX*—фенол; *X*—гваякол; *XI*—фенол (200 мл NaOH); *XII*—фенол (5 н. NaOH)

Скорость экстракции фенолов увеличивается с разбавлением растворов. Количество извлеченного фенола находится в прямой зависимости от объема экстрагента. Кроме этилового эфира, Кестером применялся изопропиловый эфир. В объемном отношении он уступает этиловому эфиру, но при пересчете на молекулярные количества почти равноценен серному эфиру. Не смешивающиеся с водой спирты не пригодны для экстракции, так как экстрагируют не свободные фенолы, а феноляты.

Кислотные свойства фенолов усиливаются при введении нитро-группы, галоидов и других электроотрицательных заместителей в орто- или параположении. Поэтому, например, 2, 4, 6-тринитро-фенол, или пикриновая кислота $[C_6H_2(OH)(NO_2)_3]$, обладает уже сравнительно сильными кислотными свойствами и превосходит

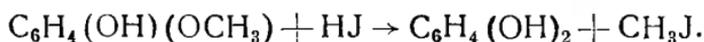
в этом отношении многие карбоновые кислоты. Ее константа диссоциации при 25° по Кольтгоффу $K = 1,60 \cdot 10^{-3}$, а у уксусной $K = 1,86 \cdot 10^{-3}$, у муравьиной (при 18°) — $K = 2,05 \cdot 10^{-2}$ *.

Простые эфиры фенолов

Простые эфиры фенолов образуются путем замены водорода в гидроксильной группе фенола на алкильную группу. Они представляют прочные нейтральные соединения, трудно растворимые в воде. Для двухатомных и трехатомных фенолов эфиры могут быть полные, когда во всех фенольных гидроксильных группах водород замещен на алкильную группу, и неполные, когда водород замещен не во всех гидроксильных группах. В древесных смолах встречаются почти исключительно неполные эфиры. Из полных эфиров установлено присутствие в нейтральных маслах диметилового эфира метилпирокатехина (гомовератрола) [105]. Наличие вератрола, предполагавшееся рядом исследователей, пока не подтвердилось.

Замещение водорода в гидроксиле алкильной группой значительно понижает температуру кипения фенола и его растворимость в воде. Так, пирокатехин кипит при атмосферном давлении при 245° и хорошо растворим в воде (45 частей на 100 частей воды на холоду), а гваякол кипит при 205° и растворяется в воде очень мало (1,86 части в 100 частях). Из алкильных групп, могущих заменить водород фенольного гидроксила, в древесных смолах встречается лишь метильная группа (CH_3). Этоксильной группы в фенольных эфирах древесных смол не обнаружено. Простые эфиры фенолов устойчивы к температуре и щелочам. Разложение их с выделением свободного фенола производится обычно галоидо-водородными кислотами при нагревании. При этом алкильный остаток соединяется с галоидом.

По количеству образовавшегося галоидного алкила можно количественно определить содержание фенольно-эфирных групп, что и используется в аналитической практике (методы Цейзеля, Фибока и Шваппаха) ¹. Для расщепления фенольных эфиров в аналитической практике пользуются иодисто-водородной кислотой:



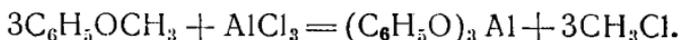
Для разложения фенольных эфиров в производстве предлагалось использовать соляную кислоту различных концентраций. Клеменс [126] с этой целью нагревал эфиры с избытком солянокислого анилина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$). В СССР этот метод в дальнейшем усовершенствовали Цофин и Чхиквадзе [117]. Кроме галоидо-водородных кислот, простые фенольные эфиры можно раз-

* Везде $K = 100$ к.

¹ Методики определения OCH_3 см. в главе 15.

ложить посредством хлористого алюминия. Метод расщепления фенольных эфиров с $AlCl_3$ был впервые применен Гартманом и Гаттерманом в 1892 г. [124].

Вероятный ход реакции при действии хлористого алюминия изображается уравнением:

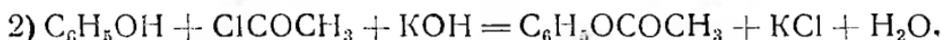
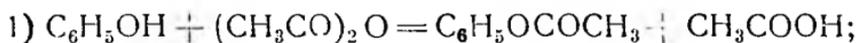


Образующееся соединение Al с фенолом разлагают разбавленной HCl и отделяют свободный фенол от исходного материала обработкой эфиром и щелочью. В целях ослабления реакции многие авторы рекомендуют проводить реакцию в среде индифферентного растворителя.

Расщепления простых фенольных эфиров можно достичь и другими методами, в частности: действием хлористого фосфора [119], щелочных металлов, магниорганических соединений при нагревании [138], амида натрия при повышенной температуре [132], водорода в присутствии катализатора (CuO , Al_2O_3) в спиртовом растворе при $300-305^\circ$ [109] или $350-380^\circ$ [129].

Сложные эфиры фенолов

Для получения сложных эфиров фенолов применяют в ряде случаев те же способы, что и для получения сложных эфиров жирных спиртов. Для этой цели фенолы обычно обрабатывают ангидридами кислот или хлорангидридами в присутствии связывающих кислоту веществ:



Для получения сложного эфира по второму способу к фенолу, растворенному в водной щелочи, прибавляют при сильном встряхивании хлорангидрид кислоты или же в раствор фенола одновременно вносят по каплям равномолекулярные количества щелочи и хлорангидрида кислоты.

Эфиры ароматических кислот и фенолов трудно растворимы в воде, хорошо кристаллизуются и применяются для выделения, характеристики и очистки этих соединений (бензоаты). Весьма целесообразно в качестве связывающего кислоту вещества вместо щелочи применять пиридин. При этерификации по этому методу фенол растворяют в сухом пиридине и прибавляют к раствору при обыкновенной температуре вычисленное количество хлорангидрида кислоты. Образование эфира заканчивается через несколько часов, и эфир выделяется при внесении пиридинового раствора в воду. Образование сложных эфиров уксусной кислоты было использовано автором для идентификации многоатомных фенолов, выделенных из древесного креозота.

Диацетат пирокатехина $C_6H_4(OCOCH_3)_2$ или $C_{10}H_{10}O_4$ имеет молекулярный вес 194, образует игольчатые кристаллы, которые плавятся при 63° . Не растворим в воде. Диацетат чистого пирокатехина был получен автором с выходом в 80% от теоретического. Он перегонялся без разложения в пределах $261—268^\circ$. Продолжительное время сохранялся без изменения. Перекристаллизовывается из этилового эфира в виде пятиугольных пластинок и призм.

Триацетат пирогаллола $C_6H_3(OCOCH_3)_3$ или $C_{12}H_{12}O_6$ имеет молекулярный вес 252, образует игольчатые кристаллы, которые плавятся при $163,5—164^\circ$, и не растворим в воде. Выход продукта в нашем опыте близок к 100% от теоретического.

Термическое разложение фенолов и их простых эфиров

Отношение фенолов к действию температуры, как видно из приведенных ниже работ, изучалось многими исследователями¹. Интерес к такого рода реакциям обуславливается возможностью получения из фенолов ароматических углеводородов, с одной стороны, а с другой — возможностью увеличения выработки ценных низших фенолов за счет высших, используемых пока весьма ограниченно.

Простейший фенол, C_6H_5OH , чрезвычайно устойчив к нагреванию. Даже при температуре красного каления образуется только незначительное количество продуктов распада. По опытам Мейера и Вешзе [130], при 930° до 98% фенола разлагается, но даже и при этой температуре некоторая часть его остается неразложившейся и может быть обнаружена анализом.

Разложение фенолов под действием температуры подробно исследовалось Хагеманом и Руеманом [123, 134]. Термодинамические расчеты показали, что фенолы в пределах $300—3000^\circ$ (абс.) могут давать очень разнообразные продукты разложения. Расчеты равновесия дают только приблизительную картину разложения фенолов. Для выяснения хода процесса и промежуточных ступеней отдельных реакций необходимо экспериментально исследовать его при разных условиях.

Фенол при $650—750^\circ$ в присутствии пемзы разлагался с образованием CO , при этом оставшаяся часть молекулы вступала в конденсацию, аналогичную конденсации ацетилену. Далее наступал распад на C и H . Образовавшийся атомарный водород вызывал частичное гидрирование и образование метана, этилена и бутадиена.

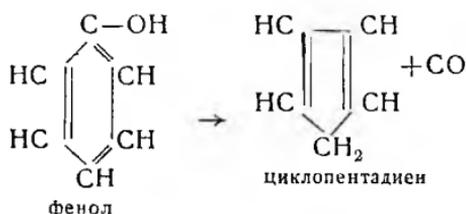
Ацетилену при $650—750^\circ$ образовались лишь следы. Далее путем конденсации получались бензол, нафталин, антрацен, фенантрен и хризен. При 850° наблюдалось два процесса: 1) разложение на CO и остаток молекулы, 2) разложение на H_2O и остаток молекулы.

¹ Обзор работ по термическому разложению фенолов см. у Херда [116].

В присутствии восстановленного Ni уже при 300—450° наступало разложение с образованием CO, а остаток молекулы разлагался целиком на C, H и CH₄. При нагревании до 650° с активированным углем фенол разлагался в основном с выделением H₂O на C и CH₄. Образующийся свободный H восстанавливал фенол до бензола. Разложение метакрезола в присутствии пемзы сопровождалось образованием CO. Оставшаяся неразложившейся молекула при отщеплении группы CH₃ переходила в фенол.

Термическое разложение двухатомных фенолов — пирокатехина, резорцина и гидрохинона — протекало с выделением CO. В частности при пирокатехине и гидрохиноне при 650° наблюдалось почти полное расщепление на CO и бутадием.

Термическое разложение фенолов во многом зависит от способа нагрева (внешний или при помощи проволок, нагреваемых электрическим током), его продолжительности и среды. При обогреве проволоками наблюдалось при разложении фенола образование циклопентадиена:



Кроме того, были обнаружены нафталин, антрацен и газообразные продукты реакции, H₂ и O₂.

Образование бензола происходило только в среде водорода, который активируется и восстанавливает фенол. Газ в этом случае свободен от непредельных соединений. Метакрезол также дает CO, но без образования углеводородов типа циклопентадиена. Остатки молекул соединяются, давая бензол и толуол. Наряду с этим происходит отщепление CH₃-группы с переходом в фенол, который разлагается с выделением CO и циклопентадиена. При нормальном термическом распаде при 650—750° фенол разлагается с образованием CO, ароматических и газообразных углеводородов, C, H₂ и O₂. Бензол наблюдается при температуре меньше 1200°. Вторичной реакцией является образование полициклопентадиена и распад на нафталин и антрацен.

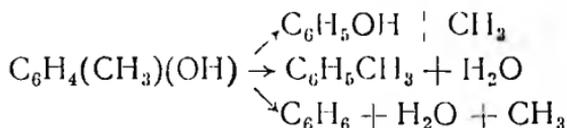
Влияние состава среды (H₂, N₂, CO₂, H₂O) изучалось при разложении пирокатехина, который распадается на CO и бутадием



Бутадием неустойчив и подвергается полимеризации и разложению. Сохранению его способствует разбавление продуктов реакции газами и быстрое их охлаждение. Разбавление водородом вызывает образование промежуточных соединений, более

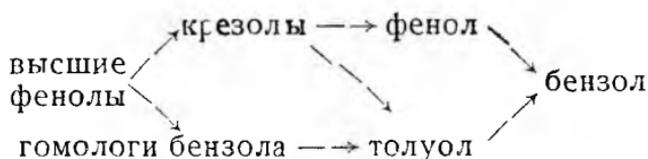
богатых водородом. Другие же газы не оказывали влияния на процесс разложения.

Термическое разложение крезолов изучалось также Накаи [133]. На основании опытов по термическому разложению смолы, полученной при низких температурах и содержащей много крезолов, Накаи пришел к заключению, что крезолы при высоких температурах разлагаются на бензол, толуол и фенол по схеме:



Образующиеся радикалы соединяются в различные соединения в зависимости от условий пиролиза. Им же были проведены опыты по разложению индивидуальных крезолов в трубках при температуре 600, 650 и 700°.

Изучению термического разложения веществ, составляющих низкотемпературную смолу, посвящена работа Козака [127]. Высококипящая фракция фенолов смолы (с температурой кипения выше 210°) разлагалась при температуре 700, 800 и 850° в вертикальной кварцевой трубке, наполненной кварцевыми или коксовыми зернами и обогреваемой электрической печью. Главные продукты разложения были те же, что при разложении крезола: бензол, толуол, фенол, нафталин, антрацен, дифенилы, феноловые эфиры и их гомологи. В газе содержались углеводороды, СО и Н₂. Бензол, толуол, карболовая кислота и крезолы образуются, как объясняет автор, из высших фенолов (триметилфенолы) в результате восстановления и деалкилирования высших фенолов в присутствии водорода по схеме:



Для каждого продукта имелся свой температурный оптимум. Дифенилы образуются путем соединения возникающих радикалов, а нафталин, антрацен и т. п. — путем конденсации фенолов бензольного ряда, но частично и путем восстановления фенолов и конденсированных продуктов, уже содержащихся в исходной смоле. Наряду с этими реакциями происходит и распад молекул различных соединений с образованием углерода и газообразных продуктов.

Термическое разложение простых фенольных эфиров — анизол (С₆Н₅ОСН₃) и фенетола (С₆Н₅ОС₂Н₅) — при 500 и 700° исследовано Оболенцевым [112]. При пиролизе анизолы при 500° в газообразные продукты переходило 14,6% вещества, а в жид-

кие 80,1%. В газах преобладали CO (40,2% по объему) и CH₄ (40,2%), в заметном количестве присутствовал водород (16,8%) и в незначительном количестве этилен. В жидких продуктах найдены фенол (выход 24,4% в расчете на превращенный анизол), бензол (выход 10,6%), бензальдегид (выход 6,1%).

При пиролизе фенетола при 500° в газы переходило 18,9%, в жидкие продукты 75%. В газах найдены: CO, CO₂, CH₄, H₂ и C₂H₄; а в жидких продуктах: фенол (31,6%), кумаран (9,9%), бензол (5,1%), бензальдегид (5,1%).

Пиролиз фенетола при 700° характеризовался значительно более высоким выходом газов (37,2%) и меньшим выходом жидких продуктов (60,7%).

Продукты пиролиза анизола и фенетола получают, по Оболенцеву, путем изомеризации исходных веществ в ароматические спирты и замещенные фенолы. Разрыв эфирной связи при пиролизе происходит как со стороны ядра, так и со стороны алкила.

Восстановление фенолов

При перегонке с цинковой пылью фенолы восстанавливаются до углеводов. При сложном строении фенолов этим свойством пользуются для суждения об их структуре. При действии водорода на фенолы образуются ароматические углеводороды. Восстановление протекает при низких начальных давлениях H₂ (0—40 ат), при температуре 380—400° в присутствии соответствующих катализаторов. Для получения ароматических углеводов наилучшими катализаторами являются соединения молибдена¹. При гидрировании фенолов бензольное кольцо не разрушается. Наряду с ароматическими углеводородами образуются частично гидроароматические углеводороды (предельные и непредельные). Кроме того, в результате гидрирования фенолов получается циклогексанол (C₆H₁₁OH) и другие гидроароматические спирты. Гидрирование высших фенолов сопровождается отщеплением боковых цепей (деалкилированием) с образованием простейших фенолов, что может быть использовано для технических целей².

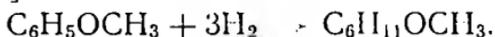
Получение циклогексанола гидрированием фенола имеет большое техническое значение. Циклогексанол (C₆H₁₁OH) является прекрасным растворителем масел, жиров, многих смол, восков, асфальтов и каучука. В виде технического продукта известен под названием «гексалина». Гидрированию фенола для получения

¹ Молдавский и Лившиц [111] показали, что фенол и о-крезол могут быть превращены под действием водорода в ароматические углеводороды при низком давлении (начальное давление 50 ат) и температуре 350—700° в присутствии катализатора MoS₂.

² Превращению высших фенолов в низшие путем гидрогенизации посвящена в СССР работа Рапопорта и Масиной [114]. О термодинамических расчетах процесса см. работу Конова [110].

циклогексанола посвящено много работ и патентов [118]. Еще Сабатье показал, что фенол в жидкой фазе с никелем при 15 ат давления водорода при 100—150° быстро и полностью превращается в циклогексанол. В СССР гидрированием фенола в циклогексанол занимались Полозов и другие исследователи [113]. В качестве катализаторов предлагались платиновая чернь, железо, никель, кобальт, смешанные окиси Ni, Co и Cu, окись Pt и др.

Гидрирование анизола в газовой фазе ниже 150° дает метоксициклогексан [137]



При температуре выше 300° гидрирование ведет к разрыву ядра и образованию CH_4 , C_6H_5OH , C_6H_6 и CH_3OH [129, 137]. Крезолы — орто, мета и пара — при гидрировании при 200—230° дают соответствующие метилциклогексанола. Для метакрезола почти чистый метаметилциклогексанол получается при 180° [135].

Ксиленолы (диметилфенолы) обладают различной способностью к гидрированию. Очень хороший выход диметилциклогексанола получается при гидрировании 1,3-диметилфенола (4) над никелем при 190—200°.

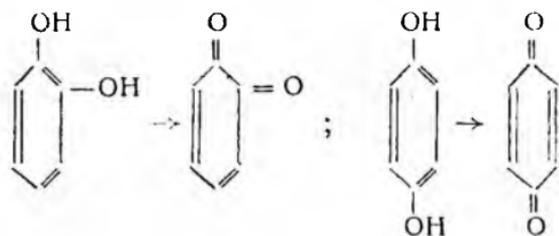
Гваякол при гидрировании с окисью никеля при 220—240° и 100 ат давления дает гексагидрогваякол с небольшим количеством циклогексанола и циклогексана [109]. В других условиях (300—305°, давление 50 ат, катализатор CuO и Al_2O_3) наблюдается расщепление группы OCH_3 и образование пирокатехина. Пирогаллол гидрируется в циклогексатриол (1, 2, 3) в газовой фазе в быстром токе водорода при 120—130° с активным никелем [136].

Окисление фенолов

Фенолы весьма чувствительны к действию окислителей и в зависимости от условий окисления дают те или иные продукты. Медленное окисление фенолов вызывается даже кислородом воздуха; при этом фенолы краснеют или темнеют.

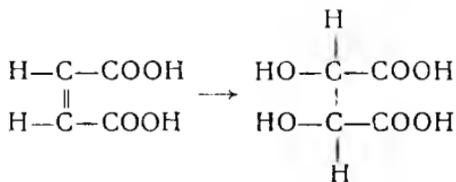
Обыкновенный фенол при действии перекиси водорода в присутствии сернокислого закисного железа дает главным образом пирокатехин с небольшим количеством пирогаллола и следами гидрохинона.

Двухатомные фенолы с орто- и парарасположением гидроксильных групп образуют при окислении орто- и параквиноны, которые обычно рассматриваются органиками как ненасыщенные дикетоны:



При дальнейшем окислении из хинона образуется, повидимому, неустойчивое гидроксильное соединение, которое после перегруппировки окисляется с разрывом шестичленного кольца и образованием малеиновой и щавелевой кислот и двуокиси углерода.

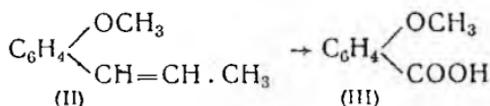
Малеиновая кислота при последующем окислении превращается в мезовинную кислоту:



Мезовинная кислота окисляется в щавелевую кислоту $\text{HOOC}-\text{COOH}$, а последняя распадается на CO_2 и H_2O .

При электролитическом окислении пирокатехина окисление идет также с расщеплением кольца и образованием фумаровой кислоты. Простые эфиры фенолов при таком окислении дают хиноны и метанол. Дальнейшее окисление вызывает разрыв кольца и образование CO_2 и соответствующих кислот.

При умеренном окислении фенолов и их эфиров, имеющих боковые цепи, образуются соответствующие ароматические кислоты. Так, при окислении анетола (II) получается анисовая кислота (III):



Реакции окисления фенолов имеют практическое значение для получения фенольных продуктов и при очистке сточных вод от фенолов.

Восстанавливающая способность фенолов

Исследования Вильямса, Ласселя и Рида [139] показали, что некоторые высококипящие фракции древесной смолы обладают высокой восстанавливающей способностью в отношении фелингова раствора (щелочной раствор сернистой меди в присутствии сегнетовой соли). Так как этой особенностью обладали присутствующие в этих фракциях многоатомные фенолы и их эфиры, были исследованы восстанавливающие свойства отдельных фенолов. Найденные величины восстанавливающей способности приведены в табл. 16; вещества, встречающиеся в древесных смолах, отмечены в таблице звездочкой.

На основании данных табл. 16 можно сделать следующие заключения.

1. Восстанавливающая способность связана с наличием двух или трех свободных гидроксил.

Восстанавливающая способность фенолов и их производных

Наименование продукта	Расход фенола раствора на 1 г вещества в мл	Наименование продукта	Расход фенола раствора на 1 г вещества в мл
Пирокатехин*	Около 5	Флороглюцин	< 2,0
Ортокрезол*	1,3	Монометилловый эфир пи- рогаллола*	273,0
Метакрезол*	< 0,5	Моноэтиловый эфир пи- рогаллола	322,0
Паракрезол*	< 2,0	Триметилловый эфир пи- рогаллола	0
Диметилловый эфир пи- рогаллола*	14,0	Изогомопирокатехин	238
Гваякол*	< 0,5	Смоляное масло с пре- делами кипения	60—77
Эвгенол	11,0	140—190° при 16 мм рт. ст.	
Резорцин	45,0		
Орцил	50,0		
Гидрохинон	476,0		

2. Восстанавливающая способность в сильной мере зависит от расположения гидроксильных групп: при двухатомных фенолах наиболее ярко восстанавливающая способность проявляется при параположении, а при трехатомных фенолах при положении 1, 2, 3.

3. При замене водорода в одной гидроксильной группе пирогаллола на алкил восстанавливающая способность снижается значительно, при замене водорода в двух гидроксилах — очень сильно, замена же в трех гидроксилах делает вещество неспособным к восстановлению.

4. Восстанавливающие свойства древесносмоляных масел зависят главным образом от монометилового эфира пирогаллола и, вероятно, монометилловых эфиров его гомологов. Восстанавливающая способность фенолов обуславливает их проявляющие свойства в фотографии. Гидрохинон и пирогаллол хорошие проявители.

Стабилизирующие свойства фенолов

Присутствием во фракциях древесной смолы диметилловых эфиров пирогаллола и его гомологов (метил, этил- и пропилпирогаллолов) объясняется способность этих фракций увеличивать стабильность крекинг-бензинов при хранении. Стабилизирующая способность различных фенолов может быть оценена путем определения индукционного периода стабилизованного этими фенолами крекинг-бензина, помещенного в определенные условия. Под индукционным периодом разумеют время, в течение которого проба бензина, находящегося в условиях ускоренного окисления при 100° и повышенном давлении, практически не поглощает кисло-

Индукционный период для бензина, стабилизированного каким-нибудь стандартным веществом, принимают за 100% и выражают стабилизирующую способность исследуемого вещества в процентах. Обычно в качестве стандартного вещества принимают альфа-нафтол. Некоторые исследователи предлагали стабилизирующий эффект выражать циклогексеновым числом, под которым подразумевается число минут, на которое увеличивается индукционный период циклогексена (C₆H₁₀) после прибавления 0,002% антиокислителя.

Стабилизирующие свойства различных фенолов приведены в табл. 17. Индукционный период указан для растворов с концентрацией 0,000052 моля (около 5 мг) антиокислителя в 100 г крекинг-бензина по данным Лоури и соавторов [128], а циклогексеновые числа — по данным Драйера и соавторов [122].

Индукционный период для крекинг-бензина без антиокислителя был определен в 45 мин.

Таблица 17

Стабилизирующая способность индивидуальных фенолов

Наименование фенолов и их эфиров	Индукционный период в мин.	Циклогексеновое число в мин.
Фенол	60	—
Метакрезол	90	—
Ортокрезол	120	—
Паракрезол	165	—
Ксиленол-пара-2 (1, 4-диметил-2-гидробензол) . .	160	130
Ксиленол орто-4 (1, 2-диметил-4-гидроксibenзол)	150	—
Ксиленол мета-2 (1, 3-диметил-2-гидроксibenзол)	255	175
Ксиленол мета-4 (1, 3-диме ил-4-гидроксibenзол)	255	185
Пирокатехин (ортодиоксибензол)	1890	745
Резорцин (метадиоксибензол)	135	55
Пирогаллол (1, 2, 3-триоксибензол)	1440	845
Гидрохинон (парадиоксибензол)	235	—
Несимметричный (1, 2, 3-триоксибензол)	75	—
Флороглюцин (1, 3, 5-триоксибензол)	75	—
Гваякол	90	—
Эвгенол	150	50
Изоэвгенол	240	50
Диметилловый эфир пирогаллола	210	150
Альфафнафтол	1910	610

Из данных табл. 17 видно, что природа отдельных фенолов оказывает очень сильное влияние на стабилизирующие свойства.

Величина индукционного периода одноатомных фенолов увеличивается с возрастанием их молекулярного веса. Так, у крезолов индукционный период больше, чем у фенола, у ксиленолов больше, чем у крезолов. Наряду с введением алкильных групп

имеет значение и строение фенолов. Например, из трех крезолов наибольший стабилизирующий эффект наблюдается у паракрезола, наименьший — у метакрезола. У многоатомных фенолов наибольший стабилизирующий эффект свойственен соединениям, у которых гидроксильная группа расположена рядом (пирокатехин и пирогаллол). Замена водорода в гидроксильной группе на метильную ведет к очень сильному снижению стабилизирующего эффекта, что хорошо видно при сравнении индукционного периода пирокатехина и гваякола (1890 и 90 мин.).

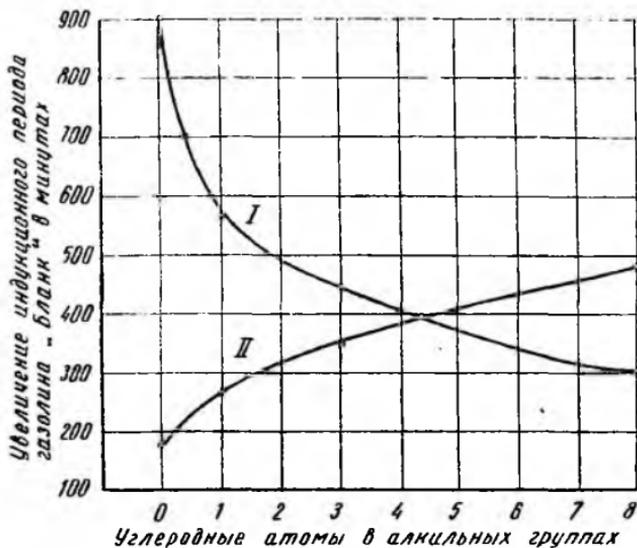


Рис. 5. Влияние размера алкильной группы на стабилизирующие свойства производных пирогаллола (по Шеуману и Хэзламу):

I—пирогаллол; II—диметилэфир пирогаллола

Стабилизирующий эффект антиокислителей из древесных смол, по исследованиям Шеумана и Хэзлама [98], обуславливается присутствием в них 1,3-диметилэфира 5-метилпирогаллола и 5-пропилпирогаллола, при этом у последнего соединения стабилизирующий эффект больше, чем у первого.

Увеличение размера алкильной группы повышает стабилизирующий эффект 1,3-диметилэфира. Наоборот, в гомологическом ряду свободного пирогаллола увеличение алкильной группы снижает стабилизирующий эффект. Влияние увеличения числа углеродных атомов у алкильных производных пирогаллола и его диметилэфира по Шеуману и Хэзламу показано на рис. 5.

Цветные реакции фенолов

Цветные реакции фенолов имеют большое значение в аналитической практике, поэтому считаем необходимым на них остановиться.

Реакция с хлорным железом. Свободные фенолы дают с хлорным железом в водных растворах различные окраски — красную, синюю, фиолетовую, зеленую, коричневую. Эти окраски появляются вследствие образования комплексных железных солей и зависят от рН среды, природы заместителя, вводимого в ядро, и его положения. Реакция идет лучше в разбавленных водных растворах. Интенсивность окраски увеличивается с ростом числа свободных гидроксильных групп в молекуле. Пирокатехин и гомопирокатехин окрашиваются от хлорного железа в зеленый цвет; ортокрезол, 1,3-ксиленол (4), метакрезол, гидрохинон, флороглюцин — в синий цвет; фенол, резорцин, α -нафтол — в фиолетовый; пирокатехин (при добавлении бикарбоната), пирогаллол (при добавлении соды) — в фиолетово-красный.

Реакция с метаванадатом аммония. Фенолы с метаванадатом аммония (NH_4VO_3) дают характерные цветные реакции [108]. Для проведения реакции в свежий 0,5%-ный раствор метаванадата аммония в концентрированной серной кислоте вносят одну-две капли спиртового раствора фенола. Наступает окрашивание. Раствор разбавляют 4—5 объемами воды, нейтрализуют и подщелачивают. При нейтрализации первоначальная окраска исчезает или ослабляется, при подщелачивании же вновь появляется.

Реакция с серной кислотой, содержащей азотистую кислоту. Вещество растворяют в возможно малом количестве воды или H_2SO_4 и смешивают с 4-кратным объемом реактива Либермана (концентрированная H_2SO_4 + 5—6% нитрита калия). Реакция наступает при нагревании смеси.

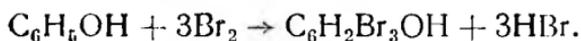
Реакция с диазорастворами. Диазорастворы с щелочными растворами фенолов дают оксиазосоединения, окрашенные в цвета от желтого до коричневого:



Реакция с фталевым ангидридом. При нагревании фенолов с фталевым ангидридом в присутствии водоотнимающих средств образуются фталейны, растворяющиеся в щелочи с интенсивным окрашиванием.

Замещение водорода фенолов бромом

Взаимодействие с бромной водой первых представителей ряда фенолов дает бромзамещенные фенолы. Реакция замещения водорода бромом в аналитической химии применяется для определения простого фенола в виде 2, 4, 6-трибромфенола (метод Коппешара):



Конденсация фенолов с альдегидами

Свойство фенолов конденсироваться с альдегидами имеет большое значение для промышленности, так как на этой реакции основывается производство важнейших видов пластмасс-феноло-альдегидных, или фенопластов.

Реакция образования смол при взаимодействии фенола и альдегидов, впервые открытая Байером в 1872 г., получила практическое значение после работ Бакеланда, в связи с чем искусственные смолы и получили название бакелита. Большое практическое значение в развитии производства феноло-альдегидных смол имели работы в СССР Г. С. Петрова, который еще в 1912 г. предложил способ конденсации фенола с формальдегидом в присутствии нефтяных сульфокислот («контакт Петрова»).

Феноло-формальдегидные смолы в процессе образования проходят три стадии: А — твердая смола, плавящаяся при 50—60°, растворимая в растворителях, В — промежуточный продукт, почти нерастворимый, но еще плавкий; С — конечный продукт полимеризации, не плавкий. В этой стадии и находятся изделия из пластмасс.

Фенолы могут конденсироваться не только с формальдегидом, но и с другими альдегидами. В технике применяют конденсацию с акролеином (акролиты — фенолоакролеиновые смолы), фурфуролом, уксусным альдегидом.

Реакции взаимодействия фенолов с альдегидами имеют значение и для процессов переработки продуктов сухой перегонки, среди которых находятся фенолы и альдегиды. В кислой среде при повышенной температуре создаются условия, благоприятные для их взаимодействия и образования смол. Это ведет к накоплению смол в аппаратах и необходимости остановки их для удаления смол.

ГЛАВА 5

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДРЕВЕСНЫХ СМОЛ

ЗАДАЧИ ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Технический анализ древесных смол производится с целью определения пригодности полученной тем или иным способом партии смолы для того или иного производственного процесса. При этом необходимо иногда проверить, не фальсифицирован ли продукт другими похожими на него по внешним признакам продуктами иного происхождения. В зависимости от назначения поставляемой партии смолы бывает нужно получить те или иные показатели качества, которые в других случаях не имеют значения. Наконец, технический анализ должен дать оценку свойств продукта, впервые появляющегося в результате применения но-

вого сырья, изменения технологии производства смолы (например, при появлении нового типа углевыжигательного аппарата, нового метода переработки жижки и т. п.).

Учитывая специфические требования различных потребителей древесных смол, в объем технического анализа древесных смол обычно включаются следующие показатели: удельный вес, содержание воды, фракционный состав, кислотное число, содержание водорастворимых кислот, летучих кислот и нелетучего остатка, содержание механических примесей и не растворимого в петролейном эфире или бензине остатка, содержание золы, вязкость, цветность, число омыления, содержание фенолов и содержание нейтральных веществ, иодное число.

В сосновых смолах, кроме того, определяют: структуру смолы и содержание смоляных кислот.

Ниже приводятся методики определения этих показателей, разработанные Саненковой и Деревягиным в Центральном научно-исследовательском лесохимическом институте Минлесбумпрома (ЦНИЛХИ) и Губаревой, Хованской и Деревягиным в Центральной научно-экспериментальной лесохимической лаборатории промкооперации¹.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА

Удельный вес определяется при 20°. Для определения применяют широкогорлый пикнометр емкостью 40—45 мл с пришлифованной пробкой с отверстием диаметром 2—3 мм вместо капилляра (рис. 6).

Пикнометр предварительно очищают, высушивают и определяют вес сухого пикнометра (*a*) и вес его с дистиллированной водой (*b*). Затем в освобожденный от воды и высушенный пикнометр вводят примерно в размере $\frac{3}{4}$ его объема исследуемую смолу и, закрыв пробкой, ставят на 1,5 часа² в горячую (40—50°) воду для удаления из смолы пузырьков воздуха.

После охлаждения пикнометр со смолой взвешивают (*c*), добавляют в него до метки дистиллированной воды и ставят на 1,5 часа в большой сосуд с водой, имеющей температуру 20°. Затем пикнометр вынимают из воды, устанавливая в нем уровень воды точно по метке, удаляют снаружи воду и взвешивают (*f*). Удельный вес смолы определяется по формуле:

$$d_{20} = \frac{c - a}{b - a - (f - c)}.$$

¹ В дальнейшем эта лаборатория будет сокращенно именоваться НЭЛ.

² По работам НЭЛ для жидких смол достаточно нагревание при указанной температуре в течение 30 мин., для смол икрианистых густых — в течение 1 часа.

Результат выражают с тремя десятичными знаками. Допустимое расхождение между двумя параллельными определениями не более единицы в третьем знаке. Иногда определение произво-

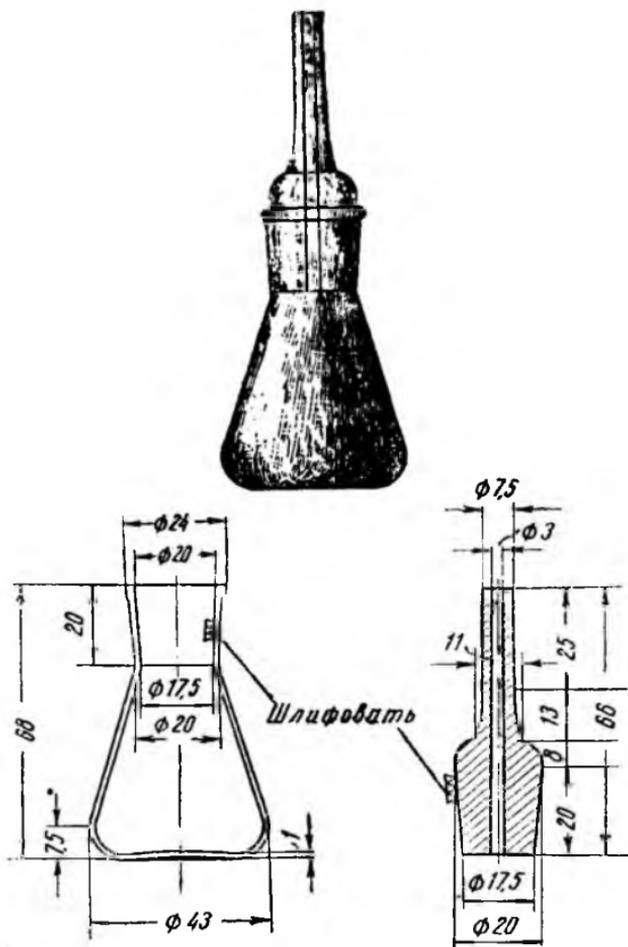


Рис. 6. Пикнометр для определения удельного веса смолы

дят не при 20°, а при комнатной температуре (t) и полученный удельный вес d_t приводят к 20° по формуле:

$$d_{20} = d_t + 0,0007 (t - 20^\circ).$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ

Определение производят по методу Дина и Старка. В колбе аппарата Дина и Старка взвешивают 25 г смолы, приливают 100 мл бензина марки «Калоша», или ксилола, бросают несколько кусочков пемзы, колбу соединяют с градуированным приемником, а этот последний с обратным холодильником. Затем колбу нагревают, регулируя приток тепла так, чтобы из обратного хо-

лодильника стекало в приемник 2—4 капли в секунду. Перегонку заканчивают, когда увеличение объема воды в градуированном приемнике прекращается. Если к этому времени в трубке лодильника остаются капли воды, их спускают в приемник стеклянной палочкой с наконечником из отрезка резиновой трубки. Отсчет объема воды производят после того, как содержимое приемника приняло комнатную температуру. Количество миллилитров воды, помноженное на 100 и деленное на навеску, дает содержание воды в процентах. Расхождение между двумя параллельными определениями допускается не более 5% от величины содержания воды в смоле.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА СМОЛЫ

Фракционный состав смолы является одним из важнейших показателей для характеристики ее при техническом анализе. Это объясняется тем, что применяемые на наших предприятиях методы переработки смолы сво-

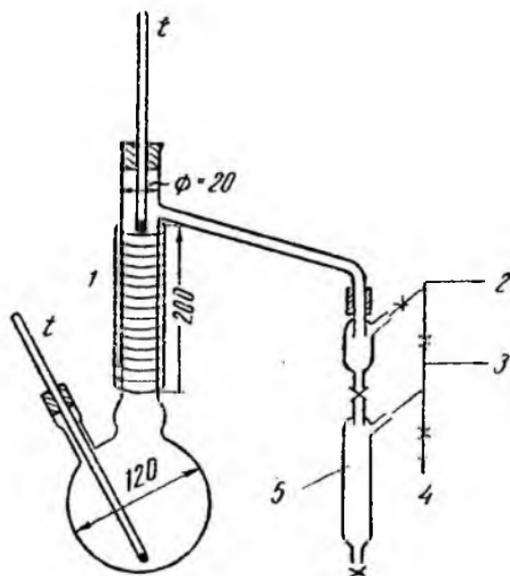


Рис. 7. Прибор для определения фракционного состава смолы:

1—обмотка для электрообогрева; 2—присоединение к вакуум-наосу; 3—присоединение к вакуум-метру; 4—соединение с атмосферой; 5—вакуум-приемник

дятся в основном к разгонке на фракции, и определение фракционного состава смолы дает представление о возможном выходе продуктов из данной смолы в производстве. Однако методы определения фракционного состава смолы разнообразны, поэтому приводимые в литературе данные о составе смол в значительной мере зависят от метода разгонки.

Применявшаяся ранее в ЦНИЛХИ методика заключалась в перегонке 700—800 г смолы в колбе Вюрца емкостью 1,5 л под вакуумом в токе углекислоты до прекращения выделения дистиллата и разгонке полученных масел с двухшариковым дефлегматором на фракции через 10°. Эта методика не отвечает современным научным требованиям.

Более современной является методика разгонки, применявшаяся в работе Тиличеева, Вольфа, Каминера и Фоменко [144, 145] для определения потенциального содержания антиокислителя в различных смолах.

Прибор, применявшийся ими для разгонки смолы (рис. 7), состоит из стеклянной колбы емкостью около 1 л с колонкой высотой 200 мм с насадкой из проволочных спиралей размером

6 × 6 мм. Необходимая для орошения насадки жидкость образуется за счет конденсации части паров в колонке.

В прибор загружается 600—700 г смолы. Разгонка ведется сначала при атмосферном давлении, при котором отгоняется кислая вода и часть легких масел. При этом вместо показанного на рис. 7 вакуум-приемника 5 к прибору присоединяется водяной холодильник, который при переходе к вакуумной перегонке за-

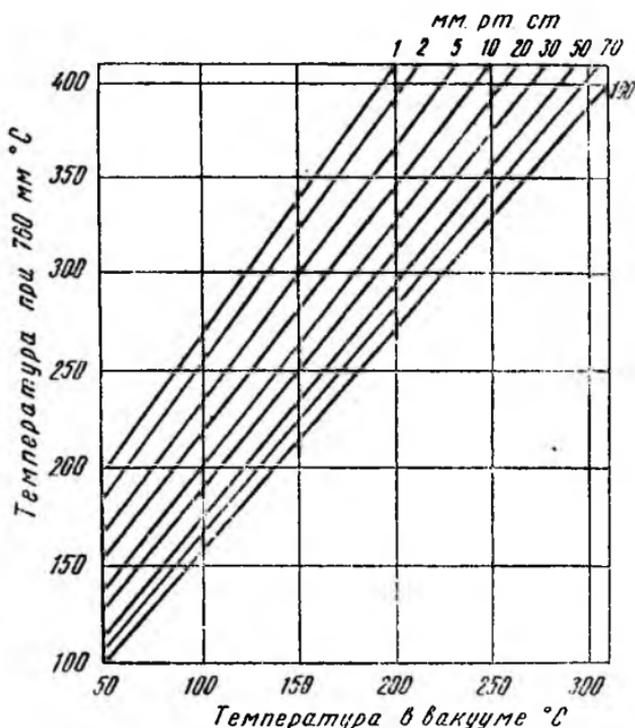


Рис. 8. График для приведения температуры кипения фракций древесных смол к нормальному давлению

меняется вакуум-приемником. Масла с температурой кипения до 190° отгоняются при остаточном давлении 100—50 мм рт. ст., фракция 190—240° (креозотные масла) при 30—10 мм и фракция антиокислителя при 1—3 мм. К концу перегонки давление обычно повышается за счет некоторого разложения смолы.

Скорость перегонки 2—4 мл в минуту. Перегонка заканчивается при температуре 250—300° в момент, когда замечается явное разложение смолы. Упомянутые авторы при исследовании отбирали 3%-ные фракции. Для более приближенных исследований достаточно отбирать фракции, соответствующие интервалам: до 190°, 190—240°, 240—300° (при атмосферном давлении). Эти интервалы соответствуют пределам отбора основных товарных продуктов в производстве (см. главы 9 и 10).

Температуры кипения могут быть приведены к атмосферному давлению по составленному графику (рис. 8).

По разделяющей способности описанный аппарат эквивалентен ректификационному аппарату примерно с полутора-двумя теоретическими тарелками.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА

Кислотное число — это число миллиграммов едкого кали, необходимых для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г смолы.

Методика Центрального научно-исследовательского лесохимического института. Для определения кислотного числа навеску размером около 5 г, отвешенную в конической колбе емкостью 250 мл и растворенную в 100 мл смеси нейтрального этилового спирта и бензола (1 : 1), титруют 0,5 н. спиртовым раствором КОН. При этом индикатор в колбу с титруемым раствором не вносят, а раствор смолы наносят стеклянной палочкой с оттянутым концом на фильтровальную бумагу, одновременно смачиваемую раствором фенолфталеина. Титрование считают законченным при появлении розовой окраски фенолфталеина и титруемого раствора, одновременно нанесенных на фильтровальную бумагу.

Кислотное число смолы

$$K = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{n},$$

где:

a — число миллилитров 0,5 н. раствора КОН, израсходованных на титрование;

T — титр спиртового раствора КОН;

n — навеска смолы в г.

Методика Центральной научно-экспериментальной лесохимической лаборатории промкооперации. Для определения кислотного числа смол лабораторией НЭЛ [142] был предложен так называемый эмульсионный метод, заключающийся в том, что навеска смолы растворялась в 96°-ном этиловом спирте и обрабатывалась избытком 0,5 н. спиртового раствора КОН. При добавлении воды к полученному раствору образовывалась эмульсия, благодаря которой при обратном титровании избытка щелочи 0,1 н. раствором серной кислоты в присутствии фенолфталеина переход окраски становился более заметным.

Однако при дальнейших исследованиях выяснилось, что при пользовании данным методом наблюдаются значительные отклонения между параллельными определениями и пониженные кислотные числа. Наиболее близкие результаты параллельных определений получаются при капельном методе. При этом расхождение наблюдается в среднем лишь в размере 3,3% от кислотного числа.

Эта методика определения почти совпадает с той, которая описана выше. Разница лишь в том, что навеску смолы применяют весом около 4 г, а для растворения берут 50 мл спирта или смеси спирта с ацетоном в отношении 2 : 1. При этом пробу на конец реакции следует производить после того, как на титрование раствора израсходовано 7—8 мл щелочи.

Параллельно оттитровывается холостая проба растворителя.
Кислотное число смолы

$$K = \frac{28 \cdot a}{n},$$

где:

- a — число миллилитров 0,5 н. раствора КОН, израсходованных на титрование;
 n — навеска смолы в г.

Допускаемое расхождение между двумя параллельными определениями не более 4%, считая от величины кислотного числа смолы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОТ, РАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ

Навеску смолы размером около 5 г, помещенную в конической колбе на 250 мл, нагревают со 100 мл дистиллированной воды на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 15 мин. По охлаждении водную вытяжку фильтруют в мерную колбу на 200 мл через фильтр диаметром в 12 см. Остаток смолы в колбе и колбу промывают дважды (по 30 мл) кипящей дистиллированной водой, которую по охлаждении вливают через фильтр в ту же мерную колбу. Наконец, фильтр окончательно промывают 30 мл дистиллированной кипящей воды, в фильтрат в колбе добавляют дистиллированной воды до метки при нормальной температуре. После перемешивания содержимого колбы из нее отбирают для анализа 100 мл и оттитровывают 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина капельным методом.

Расчет (на уксусную кислоту) производят по формуле:

$$K = \frac{1,2 \cdot a}{n},$$

где:

- a — количество миллилитров 0,1 н. раствора NaOH, израсходованных на титрование;
 n — навеска смолы в г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТАУЧИХ КИСЛОТ И НЕЛЕТАУЧЕГО ОСТАТКА

На технических весах отвешивают около 20 г смолы в сухой колбе Вюрца емкостью в 150—200 мл. Колбу соединяют с холодильником Либиха и паровиком. Для избежания конденсации

пара в колбе смолу предварительно подогревают на голом огне через асбестовую сетку, а затем впускают в колбу пар. Отгонку кислот ведут таким образом, чтобы в течение отгонки в колбе находилось все время не более 40—50 мл жидкости. Дистиллат собирают в мерную колбу на 500 мл. Когда контрольная проба на лакмус покажет отсутствие кислоты в дистиллате (для этого требуется отогнать около 400 мл дистиллата), отгонку заканчивают, выпуск пара прекращают и из перегонной колбы отгоняют остаток воды. Нелетучий остаток в колбе сушат в шкафу при температуре 100—105° до постоянного веса. Вес нелетучего остатка определяют взвешиванием после охлаждения колбы в эксикаторе и выражают в процентах от взятой навески.

Полученный при отгонке кислот дистиллат доливают в мерной колбе на 500 мл до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. На титрование берут пипеткой 50 мл и титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. Процент летучих кислот в пересчете на CH₃COOH определяют по формуле:

$$K = \frac{a \cdot 0,006 \cdot 100 \cdot 10}{n} = \frac{6 \cdot a}{n},$$

где:

a — количество миллилитров 0,1 н. раствора NaOH, израсходованных на титрование;

n — навеска смолы в г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Навеску смолы в 5—6 г отвешивают на аналитических весах в стаканчик емкостью в 100—150 мл и растворяют в 40—50 мл ацетона, помешивая стеклянной палочкой. После растворения смолы раствор фильтруют через взвешенный фильтр диаметром 12 см, предварительно высушенный при 105° в течение 2 час. Фильтр с осадком промывают техническим ацетоном в шесть приемов по 25 мл и высушивают при 105° в течение 2 час. Высушенный фильтр взвешивают и по весу остатка, выраженного в процентах от взятой навески смолы, судят о содержании механических примесей. Допустимое расхождение между двумя параллельными определениями — 0,01% от веса смолы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСТАТКА, НЕ РАСТВОРИМОГО В ПЕТРОЛЕЙНОМ ЭФИРЕ

Навеску смолы размером около 5 г растворяют во взвешенной колбе в 50 мл петролейного эфира (применяют фракцию, отобранную в пределах 40—70°) и нагревают на водяной бане с обратным холодильником при частом взбалтывании в течение 15 мин. После охлаждения эфирный раствор отделяют от нерастворивше-

гося остатка. Остаток промывают петролейным эфиром и сушат до постоянного веса.

Изложенная методика была рекомендована лабораторией НЭЛ для анализа сосновых смол в 1936 г. [142]. В дальнейшем было признано необходимым внести в эту методику следующие изменения:

- 1) вместо петролейного эфира для возможности пользования одним растворителем применять бензин;
- 2) определять нерастворимые в бензине после удаления водорастворимых и воды;
- 3) установить продолжительность сушки нерастворимых в бензине в течение 3 час.

При этом разность между параллельными определениями составила в среднем 4,2% от количества нерастворимых в бензине.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛЫ

Для определения берут 5—6 г смолы в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель диаметром и высотой 5 см и осторожно выпаривают на асбестовой сетке до получения неплавкого остатка. При подогревании нужно избегать разбрызгивания, выбрасывания или загорания смолы. Затем производят осторожно обугливание и озоление на горелке, пользуясь открытым пламенем. После озоления тигель с остатком окончательно прокаливают в муфеле до постоянного веса, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Вес полученной золы выражают в процентах от навески.

Допустимое расхождение между двумя параллельными определениями 0,01% от веса смолы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ

Вязкость является одним из весьма существенных свойств древесных смол. Значительная вязкость смол, особенно некоторых сосновых, не позволяет определять этот показатель при низких температурах в обычных вискозиметрах. Для этой цели служат вискозиметры с более широкими, чем в обычных приборах, отверстиями для истечения жидкостей, а само определение производится при повышенной температуре.

Одним из распространенных методов является определение вязкости при помощи вискозиметра Энглера с внутренним диаметром трубки для истечения в 4 мм (вместо 2,8 мм). Смолу предварительно фильтруют через марлю. Вязкость при этом способе выражают в виде отношения времени истечения 200 мл смолы в приборе Энглера при температуре 50° в секундах ко времени истечения в том же приборе 200 мл дистиллированной воды при температуре 20°. Производят три определения и из полученных данных вычисляют среднее.

Время истечения 200 мл дистиллированной воды при 20° называется водным числом прибора и обычно равняется 20—22 сек.

Чтобы можно было охарактеризовать вязкость смолы при низких температурах, лаборатория НЭЛ применила вискозиметр с падающим частично уравновешенным шариком. В этом случае вместо скорости истечения жидкости измеряется сопротивление, которое оказывает жидкость проходящему через нее телу (падающему шарiku).

Константы вязкости, полученные по такому методу, можно использовать для сопоставления качеств различных видов смол.

Наряду с этим в НЭЛ для оценки вязкости смол по предложению Деревягина применяли также вискозиметр с пробиркой, в котором подобно вискозиметру Энглера замерялась скорость истечения смолы в определенных условиях. Прибор состоял из двух градуированных пробирок, расположенных под углом 135° на деревянной вращающейся опоре. При определении замечали время наполнения пустой пробирки 15 мл смолы с момента опрокидывания пробирки со смолой. Аналогичный метод применяется для оценки текучести сосновой уваренной смолы по ГОСТ 840—41.

Метод определения вязкости смол не может пока считаться установленным.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНОСТИ

По методике НЭЛ [142] для определения цветности готовят 1%-ный раствор смолы в 96°-ном этиловом спирте и определяют интенсивность окраски полученного раствора в колориметре Дюбоска путем сравнения с иодно-никелевым раствором, состоящим из одной части 0,1 н. раствора иода и 7 частей 0,1 н. раствора азотнокислого никеля.

Иодно-никелевый раствор наливают в один стаканчик, а раствор испытуемой смолы — в другой. Иодно-никелевый раствор устанавливают на высоте, равной по шкале 20 мм, затем, регулируя высоту жидкости винтом и смотря в окуляр, добиваются положения, при котором обе половины окуляра будут одинаково окрашены, и отсчитывают по шкале высоту столба раствора испытуемой смолы. Частное от деления высоты столба иодно-никелевого раствора на высоту приравненного ему по окраске столба раствора смолы является показателем цветности смолы. По данным лаборатории НЭЛ, печные смолы имеют цветность в пределах 0,28—0,92, ретортные смолы 0,53—0,83, а котельные смолы из пневого осмола — в пределах 0,43—1,63.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДНОГО ЧИСЛА

Иодное число — это число граммов иода, затрачиваемых на присоединение к 100 г смолы. Оно дает представление о содержании в смоле ненасыщенных органических веществ и характеризует способность смолы к полимеризации и окислению.

Для определения иодного числа готовят раствор иода. Для этого 25 г иода растворяют в 500 мл чистого этилового спирта и 30 г сулемы в 500 мл этилового спирта. Оба раствора сохраняют отдельно в хорошо закрытых сосудах, за 24 часа до начала определения равные объемы их смешивают.

Методика определения иодного числа смолы заключается в следующем. Навеску смолы размером 0,5—1 г помещают в хорошо закрывающуюся склянку емкостью 500—800 мл с притертой пробкой, растворяют в 10 мл хлороформа и приливают пипеткой 25 мл раствора иода, приготовленного описанным выше способом. Если после взбалтывания жидкость не станет совершенно прозрачной, следует прибавить еще некоторое количество хлороформа. Если же в течение короткого времени окраска исчезнет, прибавляют еще 25 мл иода. В общей сложности надо добавить такое количество иода, чтобы жидкость через два часа оставалась еще темнокоричневой. Жидкость оставляют в темном месте на 24 часа при обыкновенной температуре. Затем прибавляют раствор иодистого калия (не менее 20 мл), взбалтывают и приливают 300—600 мл воды.

Если при этом выделяется красный осадок иодистой ртути, добавляют еще иодистого калия. Затем при частом взбалтывании приливают 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до тех пор, пока окраска водного слоя и хлороформенного раствора не станет слабой. После этого прибавляют раствор крахмала и титруют. Одновременно для установки титра иодного раствора ставят в тех же условиях слепой опыт, для которого берут 25 мл раствора. Титр устанавливают непосредственно до или после определения иодного числа. Расчет ведут по формуле:

$$x = \frac{(b - c) \cdot K \cdot 0,0127 \cdot 100}{n} = \frac{1,27 \cdot K (b - c)}{n},$$

где:

- x — иодное число;
- K — поправочный коэффициент титра раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- n — навеска смолы;
- b — количество миллилитров раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование в слепом опыте;
- c — количество миллилитров $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование испытуемого раствора.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ОМЫЛЕНИЯ

Число омыления — это число миллиграммов КОН, затрачиваемых на 1 г смолы для связывания кислот как свободных, так и находящихся в виде эфиров. Этот показатель был выбран НЭЛ при разработке проекта стандарта на сосновые смолы [142]. Подобно методике определения кислотного числа первоначальная методика определения числа омыления была в 1939—1940 гг. за-

менена другой, основанной на титровании избытка щелочи капельным методом. При этом продолжительность кипячения при омылении уменьшена до 15 мин. Найдено, что реакция омыления в большинстве случаев заканчивается уже в течение 5 мин. Расхождения между параллельными определениями, по данным лаборатории, составляют в среднем 2,8% от числа омыления.

Для определения навеску смолы размером около 4 г помещают в коническую колбу емкостью 300 мл и растворяют в 50 мл этилового спирта. К раствору прибавляют 30 мл 0,5 н. КОН и кипятят с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 15 мин., считая от начала кипения раствора.

Избыток щелочи оттитровывают капельным методом 0,5 н. раствором кислоты. Параллельно ставят холостой опыт. Число омыления вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(a - b) \cdot 28}{C},$$

где:

a — число миллилитров кислоты, пошедших на титрование при холостом опыте;

b — число миллилитров кислоты, пошедших на титрование навески смолы;

C — навеска смолы в г.

Допускаемые расхождения между двумя параллельными определениями не более 3% от величины числа омыления.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛОВ

Общее содержание фенолов в древесных смолах может производиться по следующей методике, принятой в ЦНИЛХИ. Навеску смолы или смоляных масел размером около 1,5—3 г растворяют в этиловом эфире и для удаления кислот нейтрализуют в делительной воронке насыщенным раствором бикарбоната. Бикарбонат добавляют до тех пор, пока не прекратится выделение CO_2 . Верхний слой содержит эфирный раствор фенолов и нейтральных масел, нижний — водный раствор солей. Оба слоя разделяют в делительной воронке, затем из водного раствора солей кислот (содовой вытяжки) извлекают находящиеся в нем фенолы и нейтральные масла.

Экстракция эфиром производится до тех пор, пока эфирная вытяжка перестанет давать цветную реакцию на фенолы с 1%-ным раствором FeCl_3 . Полученную эфирную вытяжку добавляют к основному эфирному раствору фенолов и нейтральных масел. После отделения кислот разделяют фенолы и нейтральные масла путем повторной обработки эфирного экстракта 10%-ным раствором КОН до бесцветной щелочной вытяжки. Верхний слой представляет эфирный раствор нейтральных масел, а нижний водный — щелочной раствор фенолятов. Отделенный от эфир-

ного раствора нейтральных масел раствор фенолятов промывают два-три раза небольшими порциями этилового эфира для извлечения нейтральных масел, увлеченных раствором фенолятов. Полученную эфирную вытяжку добавляют к основному эфирному раствору нейтральных масел. В эфирный раствор добавляют для сушки свежeproкаленный Na_2SO_4 и оставляют на ночь.

Раствор фенолятов после извлечения нейтральных масел разлагают 10%-ным раствором H_2SO_4 до кислой реакции на метилоранж, и выделившиеся свободные фенолы экстрагируют эфиром до бесцветной вытяжки. Полноту извлечения фенолов проверяют пробой с 1%-ным раствором FeCl_3 . К полученной вытяжке свободных фенолов также добавляют Na_2SO_4 и оставляют на ночь. Высушенный экстракт фильтруют через воронку с ватой в сухую, предварительно взвешенную на аналитических весах коническую колбу на 250 мл, оставшийся в воронке сульфат промывают несколько раз сухим эфиром, фильтруют в ту же колбу и отгоняют эфир на водяной бане. К концу отгонки эфира баню доводят до кипения. После полного удаления эфира колбу охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах.

На предприятиях Хиаг-Дегусса в Германии [72] для определения общего содержания фенолов применяли следующую методику: 20 г обезвоженной путем вакуум-перегонки смолы встряхивали в делительной воронке с 100 мл 2 н. раствора NaOH . При этом все кислые составные части переходят в натриевые соли. Для удаления основных и нейтральных веществ содержимое воронки обрабатывали 6—8 раз этиловым эфиром по 25 мл.

После того как эфирный слой приобретает слабокоричневую окраску, можно считать, что нейтральные вещества удалены. Тогда к слою фенолятов добавляют слабой (концентрацией около 10%) H_2SO_4 до наступления слабокислой реакции. Содержимое делительной воронки при этом целесообразно охлаждать. Затем прибавляют раствор соды до слабощелочной реакции для связывания свободных органических кислот и части лактонов. Раствор, содержащий фенолы и часть лактонов, встряхивают 6—8 раз, добавляя по 25 мл эфира. Эфирные вытяжки соединяют, сушат безводным Na_2SO_4 , количественно переносят в круглодонную колбу и отгоняют эфир в вакууме. Последние остатки эфира удаляют, нагревая открытую колбу на горячей водяной бане (при отсутствии пламени) и доводя остаток до постоянного веса. Вес остатка пересчитывают на навеску.

В НЭЛ [142] при стандартизации сосновых смол применили методику без обработки содой, при этом наряду с фенолами определяли и не растворимые в воде кислоты (смоляные кислоты, оксикислоты, пальмитиновая, олеиновая кислоты). Смола растворялась в эфире, фенолы и кислоты извлекались из эфирного раствора 2%-ным раствором NaOH и кислоты осаждались 10%-ным раствором BaCl_2 .

Фенолы извлекались из фильтрата эфиром после отделения

осадка бариевых солей и разложения фенолятов соляной кислотой. При этой методике часть кислот (из растворимых Ва-солей) может попасть в фенолы. Но авторы работы считали, что кислоты вследствие очень малой концентрации их в растворе фактически не будут извлекаться и не помешают определению фенолов.

На определение фенолов изложенными методами требуется много времени. Кроме того, они трудоемки и не всегда дают близкие результаты при параллельных определениях. Однако попытки применить другие методы (например, потенциметрическое титрование) пока не дали практических результатов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

В отличие от содержания фенолов, которое приблизительно одинаково для всех видов сосновых смол, содержание нейтральных веществ для различных смол довольно резко отличается, и поэтому данный показатель был введен НЭЛ в проект стандарта на сосновые смолы.

Для определения содержания нейтральных веществ навеску смолы в 2,5—3,5 г растворяют в 50 мл этилового эфира и фильтруют. Остаток несколько раз промывают на фильтре эфиром, фильтрат переводят в делительную воронку и экстрагируют шесть раз 2%-ным раствором NaOH, употребляя для каждой экстракции по 15 мл щелочи. Соединенные щелочные вытяжки быстро промывают один раз небольшим количеством эфира. Оставшийся в делительной воронке эфирный раствор сливают во взвешенную колбу, куда помещают и эфир после промывки вытяжек. Эфир отгоняют на водяной бане и остаток сушат до постоянного веса при температуре в 105°. Содержание в смоле нейтральных веществ равно:

$$H_n = \frac{a \cdot 100}{n},$$

где:

a — остаток в колбе в г;

n — навеска смолы в г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ СОСНОВОЙ СМОЛЫ

По методике НЭЛ среднюю пробу смолы наливают в пробирку диаметром 17 мм, длиной 150 мм и выдерживают в ней 4 часа при комнатной температуре; после этого пробирку опрокидывают и оставляют на 18 час. в наклонном положении под углом 15—30° к вертикали, затем ставят в обычное положение и закрывают пробкой. Структуру и степень окраски смолы определяют по виду остатка на стенках пробирки, пользуясь следующей нomenclатурой: Г₁ — смола гладкая, слабо окрашенная, Г₂ — смола гладкая, окрашенная, Г₃ — смола гладкая, темная, И₁ — смола икрюнка, «сгустки», И₂ — смола икрюнка, мелкозернистая.

ОБЩИЙ АНАЛИЗ СОСНОВОЙ СМОЛЫ ПО МЕТОДИКЕ НЭЛ

При анализе сосновых смол для определения кислотного числа водяной и бензиновой вытяжек, содержания нерастворимых в бензине, фенолов и смоляных кислот по методике НЭЛ можно пользоваться лишь одной навеской смолы. С этой целью сначала получают водную вытяжку смолы, разделяют ее на две равные части и в одной из них определяют кислотное число. Из навески смолы, оставшейся в колбе после получения водной вытяжки, удаляют воду по методу Дина и Старка. Полученный при этом бензиновый раствор сливают в мерную колбу и разделяют на две равные части. Одна половина бензиновой вытяжки служит для определения кислотного числа бензиновой вытяжки, а другая — для определения содержания фенолов, смоляных кислот и нейтральных веществ.

Не растворимый в бензине остаток смолы высушивают, взвешивают и определяют «нерастворимые в бензине» (оксикислоты). Для их характеристики определяют кислотное число нерастворимых в бензине.

Общее содержание фенолов в смоле находят суммированием фенолов, найденных в водной и бензиновой вытяжках.

Допустимые расхождения между двумя параллельными определениями не более 3% для фенолов, 4% — для смоляных кислот, 3% — для кислотного числа и 5% — для нерастворимых в бензине, считая от найденных результатов.

Схема общего анализа смолы по методике НЭЛ приведена на рис. 9. В прямоугольниках показаны различные компоненты и реактивы, а в кружках определяемые показатели смолы.

Таблица 18

Содержание фенолов, смоляных кислот, нейтральных и нерастворимых в бензине в сосновых смолах

Вид смолы	Фенолы в %	Смоляные кислоты в %	Нейтраль- ные веще- ства в %	Нераство- римые в бензине в %	Сумма
Из печи кожуховки и смолья-под- сочки	7,5	37,0	33,3	12,1	89,9
Из печи кожуховки и пневого осмола	6,4	34,9	35,3	9,6	86,2
Из минской реторты и из смолья- подсочки	7,4	31,0	28,0	14,0	80,4
Из вятского котла и пневого осмола	6,6	25,7	41,2	14,7	88,2
Из минской реторты и пневого ос- мола	9,1	21,0	51,6	4,8	86,5
Из вятского котла и смеси пневого и стволового осмола	12,1	24,0	32,0	19,7	87,8

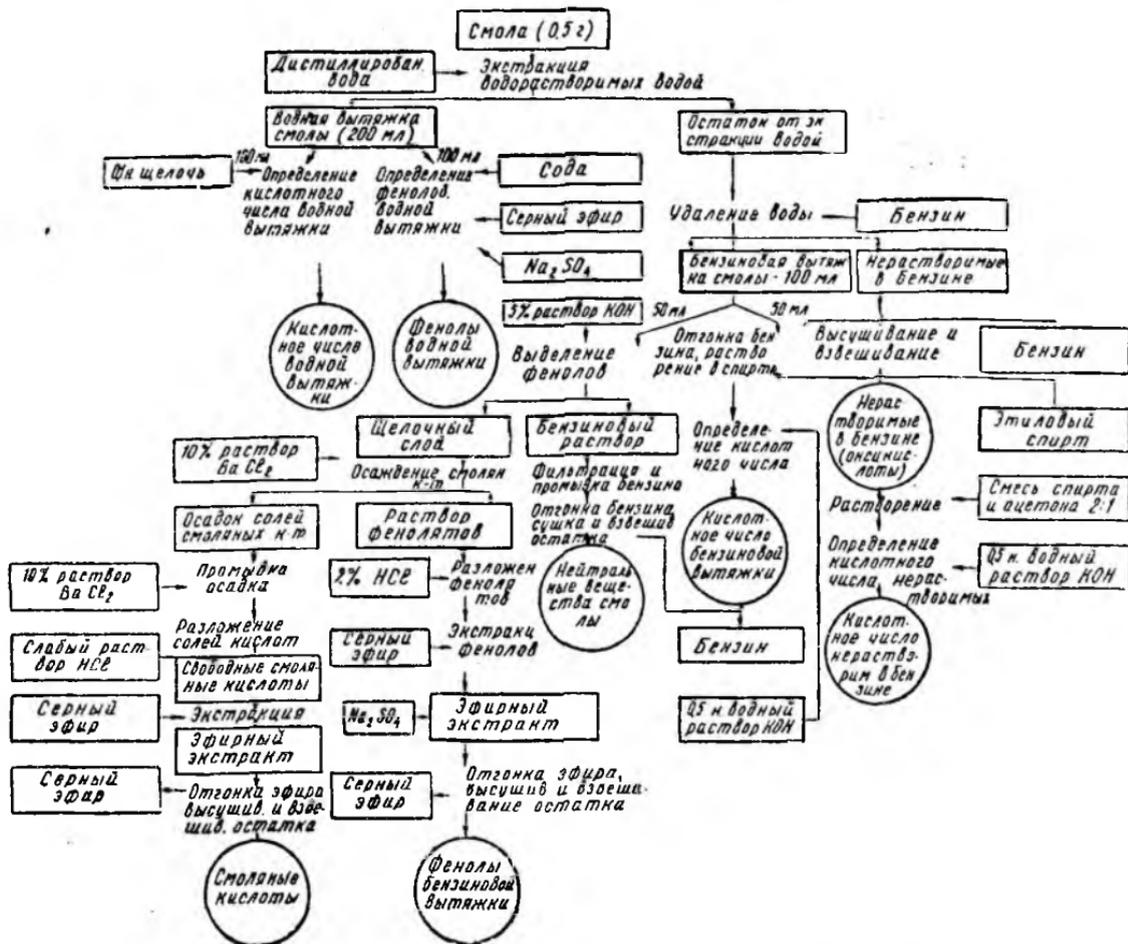


Рис. 9. Схема общего анализа сосновой смолы по методу НЭЛ

Как показали анализы НЭЛ, сумма фенолов, смоляных кислот, нейтральных веществ и нерастворимых в бензине составляет 80—90% (табл. 18 на стр. 77).

Из табл. 18 хорошо видно, что в различных образцах сосновой смолы (за исключением образца, полученного из смеси пневого и стволового осмола) содержится почти одинаковое количество фенолов (6—7%). Содержание же других компонентов подвержено сильным колебаниям.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ДРЕВЕСНЫХ СМОЛ

Одной из задач технического анализа смол является проверка принадлежности к тому или иному виду.

Для того чтобы установить, какого происхождения исследуемая смола — древесного или каменноугольного — руководствуются прежде всего запахом: каменноугольной смоле присущ запах карболовой кислоты, древесные смолы имеют характерный запах креозота. Древесные смолы почти полностью растворимы на холоду в абсолютном спирте и ледяной уксусной кислоте. Водная вытяжка древесных смол имеет кислую реакцию и дает с каплей раствора $FeCl_3$ характерные окраски, присущие многоатомным фенолам. При перегонке древесная смола дает сначала водные погоны кислой реакции (уксусная кислота). Маслянистые погоны пахнут креозотом, легко растворимы в спирте и при нагревании с серной кислотой переходят в водорастворимые соединения. Для древесных смол очень характерно наличие метоксидов (ONH_2), которые отсутствуют в каменноугольной смоле.

Таблица 19

Различия в свойствах смол лиственных и хвойных пород
(по Абрагаму)

Свойства	Смола	
	лиственных пород	хвойных пород
Цвет	Черный	Коричневатый
Удельный вес при 25°	1,10—1,20	1,05—1,10
Консистенция при 25°	Жидкая	Вязкая
Температура плавления	Ниже—6°	Ниже+10°
Температура вспышки	10—24°	15—32°
Остаток от коксования в %	5—20	5—15
Растворимость в CS_2 в %	95—100	98—100
Растворимость в петролейном эфире (температура кипения 35—65°) в %	50—90	65—95
Омыляемых в %	25—85	20—60
Смоляных кислот в %	До 15	До 30

Характерные аналитические признаки древесных смол

Таблица 20

Вид смолы	Растворимость в					Реакции
	95%-ной уксусной кислоте	скипидаре	хлороформе	абсолютном эфире	анилине	
Из древесины бука	Растворяется нацело	Мало растворяется	Частично не растворяется	Частично не растворяется	—	Петролейно-эфирная вытяжка с раствором уксуснокислой меди (1:1000) окрашивания не дает
Из древесины ели	Растворяется нацело	Растворяется	Растворяется	Растворяется	Растворяется	Такая же вытяжка дает зеленоватую окраску
Из древесины можжевельника	Растворяется не полностью	Растворяется	—	—	Растворяется	Водная вытяжка (1:20) с раствором $FeCl_3$ (1:1000) дает красную окраску
Из древесины березы	Растворяется не полностью	Растворяется	—	—	Растворяется частично	Та же вытяжка дает зеленоватую окраску
Из древесины осины	Растворяется не полностью	Частично не растворяется	Частично не растворяется	Частично не растворяется	—	—

Наконец, древесные смолы отличаются значительным содержанием кислорода.

Смолу лиственных пород можно отличить от смолы хвойных по присущему последней приятному запаху живицы. В тонком мазке смола хвойных имеет желто-коричневый цвет, а смола лиственных черно-коричневую окраску. По Абрагаму [146], смолы лиственных пород можно отличить от смол хвойных по следующим приведенным в табл. 19 признакам.

Для распознавания смол отдельных видов древесных пород Гиршзоном [140] была использована различная растворимость смол в органических растворителях в соединении с некоторыми цветными реакциями — с хлорным железом, анилином, уксуснокислой медью. Признаки различных видов смолы приведены в табл. 20.

Для отличия берестового дегтя от других дегтей лиственных пород А. П. Снесаревым [143] было предложено определять в дегте содержание фенолов. Для этого деготь перегоняется и содержание фенолов определяется по убыли масляного дистиллата при обработке растворами соды и щелочи. Берестовый деготь содержит, по Снесареву, в среднем 3% фенолов. Каждый процент фенолов сверх 3% соответствует, по Снесареву, подмеси к берестовому дегтю приблизительно 5% дегтя других лиственных пород.

Весьма характерным показателем для суждения о качестве и ценности различных образцов берестового дегтя может служить величина вязкости.

Примесь сосновой смолы даже в размерах 15%, как показала работа Деревягина [141], резко изменяет вязкость берестового дегтя при пониженных температурах, что может быть использовано для обнаружения фальсификации дегтя.

ГЛАВА 6

ТЕХНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ДРЕВЕСНЫХ СМОЛ

СОСНОВЫЕ СМОЛЫ

По характеристике наших сосновых смол большой материал собран в 1936 г. Центральной научно-экспериментальной лесохимической лабораторией промкооперации в связи с разработкой проекта стандарта на сосновые смолы [142]. Было исследовано 64 образца смол печных, ретортных, котельных.

В 1939—1940 гг. этой же лабораторией составлены технические условия на сосновые смолы и пеки, в связи с чем было исследовано 49 образцов различных смол.

Характерные показатели смол в зависимости от вида сырья и аппарата приведены в табл. 21.

Данные по техническим показателям наших сосновых смол можно найти также в работе Чеснокова и Теловой [61]. Содержа-

ние фенолов в сосновых смолах, определенное различными авто-рами, было приведено в табл. 10.

На основании приведенных выше материалов можно дать следующую общую характеристику физико-химических показателей сосновых смол: удельный вес при 20° в пределах 1,050—1,125, содержание воды от 1,5 до 7,5%, механических примесей до 0,5%, растворимых в воде кислот от 0,6 до 2,2% и смоляных кислот от 15 до 42%, кислотное число в пределах 50—120, число омыления в пределах 60—220.

Таблица 21

Аналитические показатели сосновых смол в зависимости от вида сырья и аппарата
(по данным НЭЛ)

Физико-химические показатели	Осмол пневый			Смолье-подсочка		Смесь пневого и ствольного осмола
	минская реторта	вятский котел	кожуховка	минская реторта	кожуховка	вятский котел
Удельный вес	1,046—1,048	1,065—1,067	1,050—1,070	1,043—1,098	1,051—1,101	1,071—1,126
Кислотное число смолы	54—78	86—92	88—114	112—115	84—122	75—109
Кислотное число бензиновой вытяжки	37—55	63—65	67—80	65—67	63—86	47—70
Число омыления	62—106	124—135	105—140	142—145	115—176	118—210
Содержание смоляных кислот в %	20—26	25—27	31—38	28—32	30—42	15—32
Содержание нерастворимых в бензине в %	4—22	9—25	3—17	4—14	3—24	7—28
Содержание нейтральных веществ в %	45—56	39—44	30—42	23—33	28—38	24—37
Структура	Гладкая	Икрынистая, зернистая	Гладкая	Икрынистая, сгустки	Икрынистая, сгустки и зернистая	Гладкая, окрашенная и икрынистая, зернистая

Нерастворимых в бензине в сосновых смолах содержится от 3 до 28%.

Содержание фенолов в сосновых смолах не является типичным для какого-нибудь сорта смолы в отличие от нейтральных веществ, которых больше всего содержится в ретортных смолах и меньше всего в печных.

Котельные смолы занимают промежуточное место между ретортными и печными смолами. Высокие кислотные числа наблюдаются при относительно низком содержании нейтральных веществ (смолы печные), а низкие — при высоком содержании (ретортные смолы). Повидимому, образованию нейтральных веществ благоприятствует более высокая температура около стенок реторт, вызывающая разложение кислот природных смол до углеводородов.

Сравнивая свойства сосновых смол в зависимости от сырья (см. табл. 21), можно заметить, что смолы из смолья-подсочки, полученные в одинаковой аппаратуре, отличаются повышенным удельным весом, повышенными кислотными числами, числами омыления и пониженным содержанием нейтральных по сравнению со смолами из пневого осмола. Наиболее высокий удельный вес наблюдается у смол из смеси пневого и стволового осмола. При одном и том же сырье наиболее высокое содержание смоляных кислот найдено в смолах, полученных в кожуховках, и пониженное — в смолах из минских реторт. Пониженные кислотные числа в бензиновых вытяжках типичны для смол из пневого осмола, полученных в минских ретортах. Эти же смолы характеризуются гладкой структурой.

Материалов о фракционном составе сосновых смол мало. Перегонка сосновых смол при атмосферном давлении до 300° сопровождается разложением составных частей с выделением воды в течение всей перегонки. П. А. Бобров наблюдал, что даже остаток от перегонки до 260° сосновой смолы (вар), нагретый до превращения в кокс, дал при нагреве в пределах 260—300° дистиллат с содержанием 16% воды. Поэтому перегонка смолы при атмосферном давлении сопровождается изменением дистиллата по сравнению с первоначальной смолой.

Таблица 22

Выход фракций при разгонке сосновой смолы при атмосферном давлении

Фракции	Процент от смолы		
	всего	в том числе	
		масел	воды
До 300°	27,3	15,3	12,0
301—320°	12,7	12,7	—
321—340°	10,4	10,4	—
341° и выше	21,3	21,3	—
Всего дистиллата	71,7	59,7	12,0
Пека	12,0	—	—
Потерь	16,3	—	—

По данным Хованской, при огневой разгонке сосновой смолы при атмосферном давлении получается выход фракций, приведенный в табл. 22.

Бобров при исследовании образцов кустарной смолы из вятских котлов получал при разгонке на огне в железной реторте с кожухом с отъемом масла до 260° выход масла от 12,2 до 17,4% (по 8 образцам); с водяным паром из тех же образцов отгонялось масел от 17,1 до 19,2%.

СУХОПЕРЕГОННЫЕ СМОЛЫ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД

Техническая характеристика отечественных сухоперегонных смол лиственных пород была впервые детально изучена Деревягиным, Угрюмовым, Буровой [147], исследовавшими два образца ретортной смолы из древесины лиственных пород — березовой смолы и буковой. Оба образца выработки кустарных заводов: первый со станции Шарья, второй — с Майкопского завода.

Аналитические показатели образцов приведены в табл. 23.

Таблица 23

Аналитические показатели ретортных лиственных смол

Физико-химические показатели	Смолы	
	буковая	березовая
Удельный вес при 20°	1,069	1,0956
Содержание воды в %	13,2	10,20
Содержание летучих кислот в %	4,62	4,12
в т. ч. уксусной кислоты	4,10	3,86
Содержание не растворимых в бензине веществ	19,80	21,20
Восстанавливающая способность (в миллилитрах фелингова раствора на 1 г смолы) . . .	28	24

Для определения содержания уксусной кислоты гомологи уксусной кислоты в полученном при перегонке с паром водном дистиллате окислялись окисью ртути.

Окисление гомологов окисью ртути показало (табл. 23), что летучие кислоты, присутствовавшие в смоле, состоят примерно на 90% из уксусной кислоты.

Весьма подробно в названной работе освещен вопрос о фракционном составе смол и величине выходов фракций при разных способах перегонки. Опыты перегонки проводились в лаборатории и на полужаводской установке. В лаборатории перегонку смолы с целью определения ее фракционного состава производили в медной реторте с загрузкой около 7 л или в стеклянных, хорошо изолированных колбах Вюрца.

Перегонка буковой смолы в медной реторте производилась тремя способами: 1) при атмосферном давлении с огневом нагревом, 2) с применением острого перегретого пара, 3) под ваку-

умом. Полученные масла отделялись от воды и подвергались фракционной разгонке в колбе Вюрца.

Результаты перегонки графически изображены на рис. 10.

При огневой разгонке при атмосферном давлении на графике выделяется один резко выраженный максимум, соответствующий температуре 200—210° (креозотная фракция). Меньший пик наблюдается при $t \cong 115^\circ$,

что объясняется присутствием уксусной кислоты. При разгонке с паром максимум, соответствующий креозотной фракции, сильно уменьшается, зато появляется максимум в пределах температур 260—270°, соответствующий фракции эфиров пирогаллола и метилпирогаллола. Состав масел, полученных при разгонке смолы под вакуумом, в общем весьма сходен с составом масел при разгонке с паром. Максимумы, соответствующие температуре 200—210° и 260—270°, при вакуум-разгонке выражены более резко, а фракции, кипящие при $t > 280^\circ$, — очень слабо.

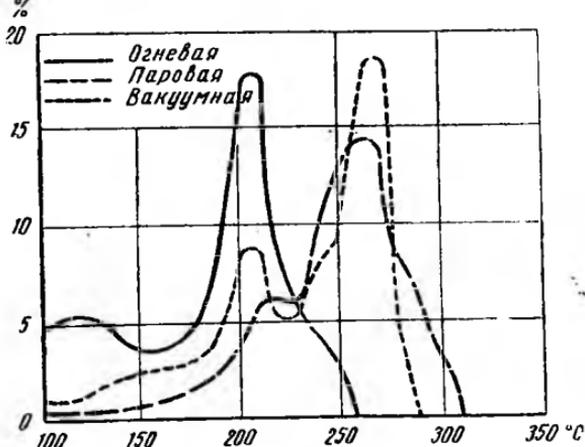


Рис. 10. Фракционный состав масел при огневой, паровой и вакуумной перегонке буковой смолы (по Деревягину)

Фракционный состав березовой смолы авторы указанной выше работы [147] определяли по той же методике, что и фракционный состав буковой смолы. Были испытаны три метода разгонки: огневой нагрев до пластичного пека; вакуум-перегонка в токе углекислоты до кокса; вакуум-перегонка до твердого пека (отгон 75% загрузки). Полученные результаты представлены графически на рис. 11.

При разгонке до пластичного пека масла состояли почти целиком из фракций 200—250° с заметным преобладанием соединений, кипящих около 220—230°. При перегонке под вакуумом до кокса авторы выявили три максимума: 220—230°, 260—270° и 310—320°. При вакуум-перегонке до твердого пека последний максимум исчезает.

Данные о фракционном составе масел, полученных в лаборатории, авторы дополнили данными о фракционном составе, установленными при полузаводской разгонке. Состав масел, полученных из буковой смолы на полузаводской установке, показан на рис. 12.

Фракционный состав масел был определен разгонкой с дефлегматором, с отбором фракций выше 200° в пределах 5—10°. Применение дефлегматора позволило поднять температуру толь-

ко до 286°. Найденный таким образом фракционный состав масел принципиально не отличается от состава масел, полученных разгонкой смолы под вакуумом в лаборатории. На рис. 12 отчет-

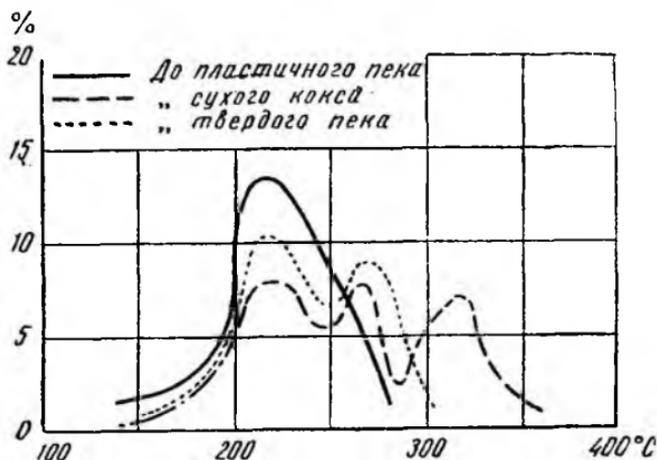


Рис. 11. Фракционный состав масел березовой смолы при различных способах разгонки (по Деревягину)

ливо обнаруживаются максимумы, соответствующие температурам 200—210° и 260—270°.

Разгонка березовой смолы на полузаводской установке производилась с применением перегретого пара (температура до 360°).

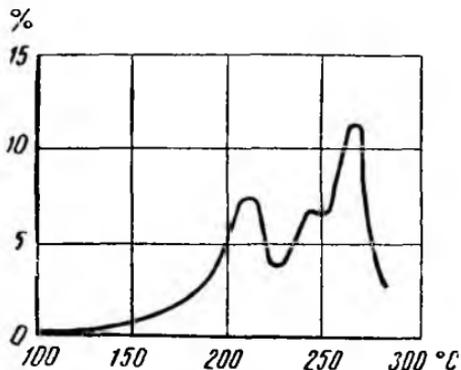


Рис. 12. Фракционный состав масел буковой смолы при полузаводской разгонке (по Деревягину)

Результаты фракционирования масел в лаборатории показаны графически на рис. 13. На графике ясно видны три максимума: 220—230°, 260—270° и 310—320°, наблюдавшиеся при разгонке смолы в лаборатории под вакуумом до кокса.

Аналитической характеристикой различных древесных смол занимались Тиличевы и Григоров [17], собравшие данные более чем по 100 образцам сухоперегонных смол наших государственных заводов и ряда

заводов промкооперации. По данным указанных авторов, отдельные виды смол характеризуются следующими показателями.

Сырая отстойная смола сухоперегонных заводов имеет удельный вес 1,035—1,054 *; содержит воды 5—8%; фрак-

* По данным Бугге [72], отстойная необесспиртованная сухоперегонная смола заводов Германии имеет в среднем удельный вес $d_4^{20} = 1,12$ (от 1,093 до 1,139).

ций до 180° — 10—15%; фракций от 180 до 220° 10—12%. фракций выше 220° — 35—42%; пека 24—35%; водорастворимых кислот 3—5%. Вязкость смолы по Энглеру при 50° — 1,5—1,8*.

Сырая отстойная смола, полученная при переугливание осины в горизонтальных стационарных ретортах, отличается пониженным удельным весом (1,025), повышенным содержанием тяжелых масел (выше 220°) и отсюда более низким содержанием пека (20%).

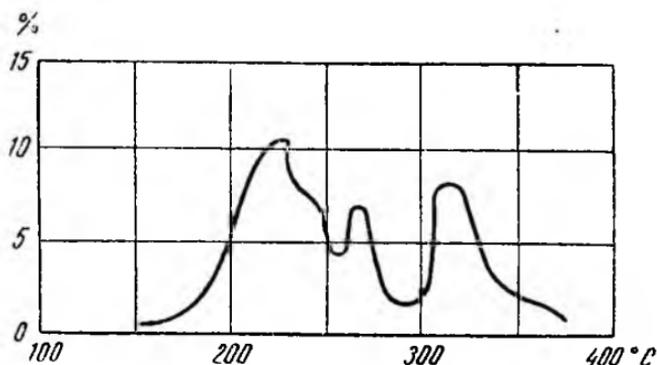


Рис. 13. Фракционный состав масел березовой смолы при полужаводской разгонке (по Деревягину)

Отстойная смола кустарных заводов весьма близка к обезспиртованной отстойной смоле государственных заводов; она содержит несколько больше (4—6%) масел, отгоняющихся при температуре до 180° , и 7—10% масел, отгоняющихся в пределах 180 — 220° .

В обезвоженной отстойной смоле содержится 9—16% масел, кипящих при температуре до 220° , и 36—44% пека.

Образцы смол, обезвоженные в лаборатории путем отгонки воды в колбе Вюрца при температуре до 140° , по сообщению Тилищева и Григорова [17], характеризовались данными, приведенными в табл. 24.

Кубовая смола отличается от отстойной высоким удельным весом самой смолы (1,11—1,17) и масляных фракций, удельный вес масел с температурой кипения выше 220° составляет 1,09—1,13. Обычно кубовая смола имеет повышенное содержание пека по сравнению с отстойной. Выделенный в лаборатории образец кубовой смолы содержал 62% пека при 9,3% воды. Образец кубовой смолы, полученной при переугливание березы в вагонных ретортах, отобранный в июне 1940 г., после обезвожива-

* По тем же данным [72], вязкость отстойной смолы четырех заводов общества «ХИАГ» при 60° — от 1,43 до 4,25 градусов Энглера. Высшая теплопроводная способность отстойной необезспиртованной смолы 10 заводов «ХИАГ», по Бугге, от 5968 до 7613 кал. Температура вспышки от 60 до 122° .

ния в колбе Вюрца имел следующий состав: воды и масел до 180°—3,5%; фракций 180—220°—7,0%; фракций 220—245°—16,0%; пека 68,6%. Потери при разгонке составили 4,9%. Начало кипения 111°, конец кипения 245°, температура плавления пека 76°.

Таблица 24

Характеристики обезвоженных отстойных смол (по Тиличеву)

Наименование исходной смолы (до обезвоживания)	Удельный вес d_4^{20}	Фракционный состав обезвоженной смолы в %					Потери при перегонке в %	Температура кипения в парах в градусах		Температура плавления пека в градусах
		воды	фракций до 180°	фракций от 180 до 200°	выше 200°	пека		начало	конец	
Сырая отстойная смола Сявского завода . .	1,066	1,0	2,0	11,0	46,0	36,4	3,6	120	315	65
Обесспиртованная отстойная смола Сявского завода . .	1,068	0,2	2,3	7,0	43,5	44,0	3,0	145	320	60
Отстойная смола кустарных заводов . .	—	0,0	5,0	11,5	42,5	36,2	4,8	130	310	84

Экстракционная смола, получающаяся при переработке жижки из древесины березы и других лиственных пород по экстракционному методу, характеризуется высоким удельным весом, близким к удельному весу кубовой смолы. В отличие от кубовой смолы она почти не содержит воды и дает мало масел с температурой кипения выше 220°. Масла с температурой кипения до 180° отсутствуют, зато масел с пределами кипения 180—220° очень много.

Тиличев и Григоров [17] дают следующие показатели для этой смолы: удельный вес 1,15—1,18; содержание воды 1—1,5%; содержание масел, отгоняющихся в пределах 180—220°, — 26—34%, а отгоняющихся при температуре выше 220° — 3—5%.

Служивший в одной из наших работ исходным материалом для выделения креозота образец экстракционной смолы, полученной при перегливлении древесины в вагонных ретортах, имел удельный вес (при 17°) 1,0940 и содержал 25,14% летучих кислот (считая на уксусную). При разгонке в медном кубе на полузаводской установке ЦНИЛХИ из этой смолы было получено: кислотной фракции (концентрацией, считая на CH_3COOH , 54%) — 37,5%, тяжелых масел (отогнанных с острым паром, $d_{17} = 1,0670$) — 37,6%, остатка в кубе — 21,6%.

При разгонке масел на полузаводской установке в кубе с огневым обогревом были получены следующие фракции, приведенные в табл. 25.

Выход фракций масел из экстракционной смолы

Фракции	Выход в %	
	от загрузки масел	от смолы
Кислая вода	12,89	4,85
Масла до 200°	28,75	10,80
" 201—220°	40,70	15,30
" 221—240°	7,73	2,90
" 241—270°	6,95	2,6
Остаток	2,84	1,1
Потери	0,14	0,05
Всего	100	37,6

Содержание масел с температурой кипения выше 220°, как видно из табл. 25, весьма низкое.

Образец экстракционной смолы, служивший исходным материалом для работы Давыдовой и Хибарного в ЦНИЛХИ в 1937 г., имел следующие показатели: удельный вес при 18° — 1,1015, общая кислотность (на уксусную) — 22,97%, содержание летучих кислот — 21,42%, содержание фенолов — 18,47%, содержание нейтральных масел — 11,96%.

При разгонке 500 г смолы в колбе Вюрца при атмосферном давлении дистиллата до 219° было получено 64,7% и остатка 27,5%. Выход масел с пределами кипения 200—219° составлял 19,6% от смолы, что довольно близко к нашим данным.

Экстракционная смола на наших заводах подвергается переработке с целью извлечения летучих кислот, а остаток присоединяется к отстойной и кубовым смолам. Значительное содержание высших гомологов уксусной кислоты и креозотных масел с пределами кипения 180—220° заставляет предполагать, что переработка экстракционной смолы должна производиться отдельно от других смол и без острого пара.

ГАЗОГЕНЕРАТОРНАЯ СМОЛА

Наиболее распространенная смола этого вида получается обычно при газификации хвойной древесины с примесью 20—25% лиственных пород. Тиличев и Григоров [17] считают, что по свойствам эта смола близка к сухоперегонной кубовой и характеризуется высоким содержанием пека. Обычно она содержит 25—30% воды, которую можно в значительной мере удалить отстаиванием. Так, например, по сообщению этих авторов в образце смолы влажностью около 25% после отстаивания в течение 5 суток при температуре 30° содержание воды снизилось до 8%.

При полном обезвоживании (путем отгонки) газогенераторная смола сильно густеет. При хранении свойства смолы сильно изменяются. По характеристике древесной газогенераторной смолы в СССР имеется большой аналитический материал [149, 48, 42, 43, 18].

По Чалову [18], древесная газогенераторная смола характеризуется следующими показателями: удельный вес при 25° — 1,11 — 1,25, влажность — 25—30%, содержание летучих кислот 3—6%, вязкость при температуре 50° и влажности 20% — 7—8°E, высшая теплотворная способность безводной смолы — 7400—7600 кал.

Данные об элементарном составе газогенераторной смолы были приведены в главе 3.

В дополнение к данным Чалова можно указать, что в исследованных образцах газогенераторной смолы температура вспышки была 108°, содержание золы 0,3% и нерастворимых в горячем петролейном эфире 46,8% (Раковский и Вознесенская), иодное число 56,1 г иода на 100 г смолы, метоксильное число 4,94% (Ливеровский и Рогинская).

Вопрос о возможности получения из газогенераторной смолы низкомолекулярных соединений привлекал внимание многих исследователей.

Постовский и Перетц оценивали выход низкомолекулярных соединений в 6% от смолы.

В работе Ливеровского и Рогинской [42] описываются опыты по перегонке образца смолы при влажности 24,63% под вакуумом и при атмосферном давлении. По приведенным ими данным, при разгонке смолы под вакуумом (давление 18 мм) до температуры паров 192° получено масел 20,9%, пека 66% (в процентах от безводной смолы), а при разгонке той же смолы при атмосферном давлении до температуры паров 273° выход масел составлял 48%, пека 44,8% (в процентах от безводной смолы).

Выход фенолов в маслах определен в 10,42% при перегонке под вакуумом и в 6,33% при перегонке при атмосферном давлении (все в процентах от безводной смолы).

По данным Тищенко [150], при обычной вакуум-перегонке (давление 15—20 мм) в колбе Вюрца не слишком долго хранившейся газогенераторной смолы можно отогнать до переброса 25—27% масел (в процентах от безводной смолы) и получить в остатке пек с температурой размягчения выше 100°. При вакуум-перегонке безводной смолы из кубов с присадкой перегретого пара можно отобрать также 23—28% масел и получить пек с температурой размягчения выше 80°.

При непрерывной перегонке влажной смолы под вакуумом (давление около 100 мм) отбор масел (температура паров до 205°), согласно опытам Д. В. Тищенко, можно повысить до 65%, получив в остатке пек с температурой размягчения около 100°.

Опыты, проведенные Тищенко, показали, что для получения высокого выхода масел необходимо наличие в смоле воды и кислот. Это подтверждает предложенную им гипотезу об образовании масел в процессе перегонки смолы путем кислотного гидролиза высокомолекулярных составных частей газогенераторной смолы.

СМОЛЫ УГЛЕВЫЖИГАТЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ

Смола циркуляционных углевыжигательных печей, в которых условия разложения древесины более мягкие, чем в ретортах с наружным обогревом, занимают промежуточное положение между ретортными сухоперегонными смолами и газогенераторными.

По опытам проф. В. Н. Козлова (1948), смола, получаемая в печи его системы, содержит воды 7,01%, кислот 3,12%, (считая на уксусную)¹.

Имевшийся в нашем распоряжении в 1948 г. образец смолы из печи системы проф. Козлова характеризовался следующими показателями: удельный вес при 20° — 1,0685; содержание воды 5,6%; водорастворимых кислот (считая на уксусную) 1,61%; кислотное число 100,9; содержание фенолов 11,4%; содержание нейтральных 78,8%; содержание нерастворимых в бензине 2,6%; механических примесей 0,35%; золы 0,057%; вязкость в градусах Энглера при 50° — 25,7 и при 70° — 7,1. Обращает внимание высокая вязкость смолы и довольно высокое кислотное число при низком содержании водорастворимых кислот.

Смола от уральских камерных печей густая, загрязнена частицами угля и глины. На некоторых уральских металлургических заводах она сжигалась как топливо в форсунках в нагревательных и мартеновских печах. Несколько лучшего качества получается смола из камерных печей, оборудованных установками системы А. А. Савиных.

БЕРЕСТОВЫЙ ДЕГОТЬ

Качество берестового дегтя зависит от применяемого сырья — бересты, оборудования и режима работы. Нормируется качество дегтя стандартом (ОСТ 2098). По техническим условиям деготь должен представлять густую, маслянистую и не клейкую на ощупь жидкость черного цвета с голубовато-зеленым или зеленовато-синим отливом, со специфическим не резким запахом. Посторонние примеси не допускаются. Физико-химические свойства дегтя характеризуются показателями, приведенными в табл. 26.

¹ Частное сообщение инж. В. А. Лямина от 8 июня 1951 г.

Аналитические показатели берестового дегтя

Показатели	1-й сорт	2-й сорт
Удельный вес при 20°	0,925—0,950	0,950—0,970
Кислотность водной вытяжки в пересчете на уксусную не выше в %	0,5	1
Коэффициент кислотности	15—25	до 35
Число омыления	36—60	до 85
Эфирное число не выше	45	53
Подсмольной воды не более в %	—	3
Не растворимых в петролейном эфире веществ не более в %	6	8

По данным Снесарева [143], исследовавшего 4 образца берестового дегтя, последний имеет при 15° удельный вес 0,937—0,954, содержит 2,6—3,1% фенолов (при отгонке до 270°), 2% воды, 3,1% кислот, 5% легких масел (91—160°), 28% тяжелых масел (160—270°), 60% пека и перегоняется без разложения до 310°.

Весьма характерным показателем для суждения о качестве и ценности различных партий берестового дегтя может служить, как уже указывалось в главе 5, величина вязкости берестового дегтя. Данные по вязкости ряда образцов берестового дегтя были получены Деревягиным [41]. Определения проводились при температурах 0,10, 20 и 40°; наиболее характерными являются показатели вязкости при температурах ниже 20°. При более высоких температурах величины вязкости берестовых дегтей разных марок сближаются, а при температурах 50—60° почти не различаются.

Средняя величина вязкости чистых легких дегтей с удельным весом 0,940 (15°/15°) составляет по Деревягину в градусах Энглера при $t = 0^\circ$ — 11,8; при $t = 10^\circ$ — 6,1; при $t = 20^\circ$ — 3,3 и при $t = 40^\circ$ — 1,4.

ГЛАВА 7

ПРИМЕНЕНИЕ ДРЕВЕСНЫХ СМОЛ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Область применения древесных смол очень обширна [13, 151, 152, 153]. Мы постараемся указать важнейшие отрасли народного хозяйства, в которых смолы используются или непосредственно, или в виде тех или иных полученных из них продуктов.

Стабилизация крекинг-бензина. Древесные смолы применяются у нас в качестве сырья при производстве антиокислителя

для крекинг-бензина с 1938 г. В связи с развитием в СССР производства крекинг-бензина и высокой стоимостью синтетических антиокислителей производству антиокислителя уделяется основное место при переработке древесных смол.

Флотореагенты для обогащения руд. Из древесных смол флотационные масла получают как побочный продукт при переработке смол на антиокислитель и при переработке жижки на уксусно-экстракционных заводах.

Флотационные масла из древесных смол заменяют более дорогие и дефицитные флотореагенты - вспениватели (крезолы и сосновое флотационное масло), что имеет немаловажное значение для развития цветной металлургии.

Производство пластмасс. Креозотные масла, получаемые при разгонке смолы с целью производства антиокислителя, являются сырьем для выделения смеси фенолов, которые могут быть использованы для производства синтетических смол в соединении с формальдегидом.

Проведенные в Советском Союзе работы подтвердили возможность использования для этой цели древесносмоляных фенолов. Отходящие в этом случае нейтральные масла могут служить в качестве растворителя и горючего для двигателей внутреннего сгорания.

Химикаты для резиновой промышленности. Сосновая смола из пневого осмола после обезвоживания и удаления легкокипящих примесей широко применяется в качестве смягчителя в резиновой промышленности [156].

В связи с сокращением потребности в сосновой смоле для деревянного судостроения этот вид использования сосновых смол приобретает немаловажное значение.

Смазочные масла. Тяжелые фракции смоляных масел, получаемые при разгонке древесных смол, могут служить после некоторой обработки (обработка щелочью, серной кислотой, известью, продувка воздухом) заменителем автотла. Установки для производства подобного типа масел применялись у нас во время Великой Отечественной войны. В настоящее же время они не используются вследствие высокой стоимости получаемых на них смазочных средств и некоторых недостатков физико-химических свойств этих заменителей.

Вопросу улучшения смазочных масел из древесных смол посвящен ряд работ в Швеции.

Высокие качества смазочных масел из смол могут быть получены путем предварительного гидрирования смол.

Консервирование древесины. Древесные смолы вследствие их дезинфицирующих свойств давно применяются для консервирования столбов, промазывания деревянных судов (только сосновая смола) и т. д. Смоляные масла из древесной смолы идут в некоторых случаях для производства карболинеума — средства для пропитки.

Ветеринария. Смоляные масла в соединении с канифолью и щелочью используются для производства древесносмоляного креолина, применяемого для лечения чесоточных заболеваний сельскохозяйственных животных.

Медицина. Одним из известнейших препаратов, получаемых из древесной смолы, является медицинский креозот, классическим сырьем для производства которого служит буковая смола. Однако работы советских исследователей показали возможность получения его и из других видов смол: отстойной березовой, экстракционной смолы при сухой перегонке лиственных пород и т. д.

Из креозота может быть выделен также гваякол — ценное вещество для получения ряда медицинских препаратов. Однако в современных условиях этот препарат дешевле получать синтетическим путем.

Смола в натуральном виде или в виде тех или других препаратов может быть использована в качестве дезинфицирующего средства, как это показала работа Ненцкого еще в 1893 г.

Литейное дело. В литейном производстве в качестве крепителя для стержней может применяться фракция из водорастворимой смолы с газогенераторных станций древесного питания, а также пек, получающийся в остатке при разгонке смолы. Крепитель на основе древесных смол приобрел признание потребителей как заменитель более дорогих средств, которые могут быть использованы для пищевых целей (растительное масло, патока).

Окраска мехов. Древесные смолы могут быть источником получения пирокатехина — ценного красителя для окраски мехов.

Фотография. Пирокатехин из древесных смол может быть использован в качестве проявителя в фотографии.

Производство стали. Смоляной пек от разгонки смолы применяется в некоторых условиях для производства смоляного кокса — березоля, употребляемого для цементации стальных изделий.

Производство уксусной кислоты. Смоляные масла могут применяться в качестве средства для извлечения уксусной кислоты путем абсорбции. Уксусная кислота может извлекаться этим методом как из паров жижки (способ Суида), так и непосредственно из парогазов (метод ЛенНИЛХИ и ЦНИЛХИ).

Для извлечения уксусной кислоты может быть использована широкая фракция смоляных масел с пределами кипения 220—300° (при атмосферном давлении). Способ Суида применялся в промышленном масштабе на ряде заводов сухой перегонки древесины.

Дорожное строительство. Как показала работа Солечника в Ленинградском научно-исследовательском лесохимическом институте [155], из древесной газогенераторной смолы можно полу-

чать битумы для асфальтобетонных работ в закрытых помещениях, а также для устройства дорожных покрытий взамен нефтяного битума № 2. Смола для получения битумов обрабатывалась или продувкой воздухом при нагреве до 220°, или путем конденсации в присутствии 3%-ной хлорной извести при нагреве до 150—160°. Получаемый при этом битум подвергается увариванию.

Производство кровельного толя. На некоторых заводах по переработке сосновой смолы фракции ее использовались с добавкой 25% нефтяных продуктов для производства кровельного толя.

Опыты Воробьева [155] показали, что из газогенераторной смолы обезвоживанием, отстаиванием и нагревом до 180—250° можно получить материал, пригодный в композиции с каменноугольным пеком для пропитки картона с целью получения кровельного толя.

Производство канифоли. Для извлечения канифоли из еловой серки по предложению Пирятинского, Туховицкого и Филатова с успехом может применяться фракция легких смоляных масел с пределами кипения 110—185° (после обработки щелочью и промывки).

Производство лаков. Растворяя смоляной пек в некоторых растворителях, можно применять его в качестве лака.

Производство активированного угля. Древесная смола используется как связующее для производства активированного угля. Измельченный древесный уголь смешивается со смолой и смесь направляется на прессование, сушку и прокаливание.

Использование в топках и двигателях внутреннего сгорания. Древесную смолу допустимо сжигать только в том случае, если нет других возможностей ее использования.

Первые наши исследователи газогенераторной смолы — Постовский и Перетц (1928) рассматривали газогенераторную смолу в основном как топливо [149]. Теплотворная способность древесной смолы, считая на безводную, хотя и ниже нефтяных остатков, все же довольно высокая — до 7700 кал. Теплотворная способность рабочего топлива, однако, значительно ниже вследствие высокого содержания воды в сырой газогенераторной смоле. Поэтому при использовании в качестве топлива смола должна быть достаточно обезвожена, например при помощи дымовых газов [154].

В качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания могут быть использованы масла, получаемые как побочные продукты при переработке смол на антиокислитель, на смазочные масла и другие продукты. Выход жидкого горючего для двигателей может быть значительно повышен путем гидрирования смол, что будет рассмотрено в третьей части книги.

Такое использование смолы может иметь большое значение для стран, не имеющих собственных источников нефти (Швеция, Финляндия).

Смола может быть использована и в качестве связующего для древесноугольных брикетов. Полученные в ЦНИЛХИ в 1940 г. Д. А. Салтыковым брикеты из древесноугольной мелочи со смолой в качестве связующего оказались хорошим топливом для газогенераторных машин.

* *
*

Методы производства из смол разнообразных продуктов путем разгонки, химической обработки и другими способами рассмотрены во второй и третьей частях, там же изложены методы анализа получающихся из смол продуктов и приведены их аналитические показатели.

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ ДРЕВЕСНЫХ СМОЛ

Процессы переработки древесных смол можно разделить на две группы. К первой группе относятся процессы, которые в основном сводятся к выделению составных частей в смолах без их химического изменения (обезвоживание смолы, фракционная разгонка, получение смазочных масел, фенолов для пластмасс, медицинского креозота, гваякола), а также технология выделения флотационных масел. В этих процессах технология сводится к разделению по тем или другим признакам составных частей смол согласно требованиям потребителя.

Ко второй группе относятся процессы, основанные или на внутренних изменениях продуктов, происходящих под действием высокой температуры (коксование пека, пиролиз смол), или на изменениях под действием химических реагентов (гидрирование, деметилирование).

Вследствие принципиального различия в технологии обеих групп и качественных особенностей продуктов рассмотрим их отдельно.

ГЛАВА 8

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ СМОЛ И ПОЛУЧЕНИЕ КОНДИЦИОННОЙ СМОЛЫ

СМОЛА СЫРАЯ, ОБЕЗВОЖЕННАЯ И КОНДИЦИОННАЯ

Сырая древесная смола, получаемая при том или ином процессе термического разложения древесины — сухой перегонке, газификации, углежжении, не может, как правило, применяться в необработанном виде, так как содержит воду, а также растворенную в воде уксусную кислоту с ее гомологами и другими веществами. Содержание воды в некоторых сырых древесных смолах (ретортной кубовой, газогенераторной) доходит до 35—40%. Такое высокое содержание воды недопустимо. Снижение кислотности, которая доходит в сухоперегонной отстойной и газогенераторной смолах до 5%, а в кубовой сухоперегонной до 10%

(в пересчете на уксусную), необходимо также для уменьшения коррозии железных баков, цистерн, трубопроводов и т. д.

Вода, содержащаяся в сырой смоле, находится в ней в виде эмульсии со смолой или в виде раствора.

Содержание растворенной воды невелико (2—3%). Основная же масса ее в сырой смоле находится в эмульгированном состоянии. Отделяется она простым отстаиванием крайне медленно. Поэтому наиболее часто смолу освобождают от воды термическим путем. Удаление воды, а с ней уксусной кислоты и легколетучих компонентов является первой ступенью переработки и облагораживания смолы¹.

При этом из сырой смолы получают кислую воду с легкими маслами и обезвоженная смола, содержащая нормально не более 4% воды.

Наибольшую товарную ценность имеет обезвоженная смола, отвечающая определенным техническим требованиям не только в отношении содержания воды, но также легких масел и пека, получившая название кондиционной. По техническим условиям Главлесхима в кондиционной смоле должно содержаться: воды не более 4%, легких масел с температурой кипения до 220° в пределах 4—12%, пека в пределах 48—60%.

Сырьем для производства кондиционной смолы может служить или газогенераторная смола, или смесь ретортной отстойной и кубовой смол. Смесь последних видов смол целесообразнее применять в таком соотношении, в каком они получаются в процессе переугливания. Одна кубовая смола непригодна для выработки кондиционной смолы, так как продукт получается с излишне высоким содержанием пека и недостаточным количеством легких масел.

На наших заводах для производства кондиционной смолы применяют или периодический процесс с паровым обогревом, или непрерывный с парогневым обогревом.

ПОЛУЧЕНИЕ КОНДИЦИОННОЙ СМОЛЫ ПУТЕМ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Периодический процесс осуществляется в кубах, снабженных змеевиками для глухого пара и барботером для острого. На одном из заводов для этой цели применяются медные, вертикально стоящие кубы диаметром 2743 мм, высотой 3353 мм, с загрузочной емкостью в 16 т.

Для конденсации и охлаждения выделяющихся паров кислой воды кубы снабжены трубчатыми конденсаторами с поверхностью охлаждения по 36 м². Схема установки смоляных кубов приведена на рис. 14.

¹ При перегонке газогенераторной смолы наличие некоторого количества воды и кислоты благоприятно сказывается на выходах масел вследствие происходящих при этом процессов гидролиза (работа Д. В. Тищенко в ЦНИЛХИ)

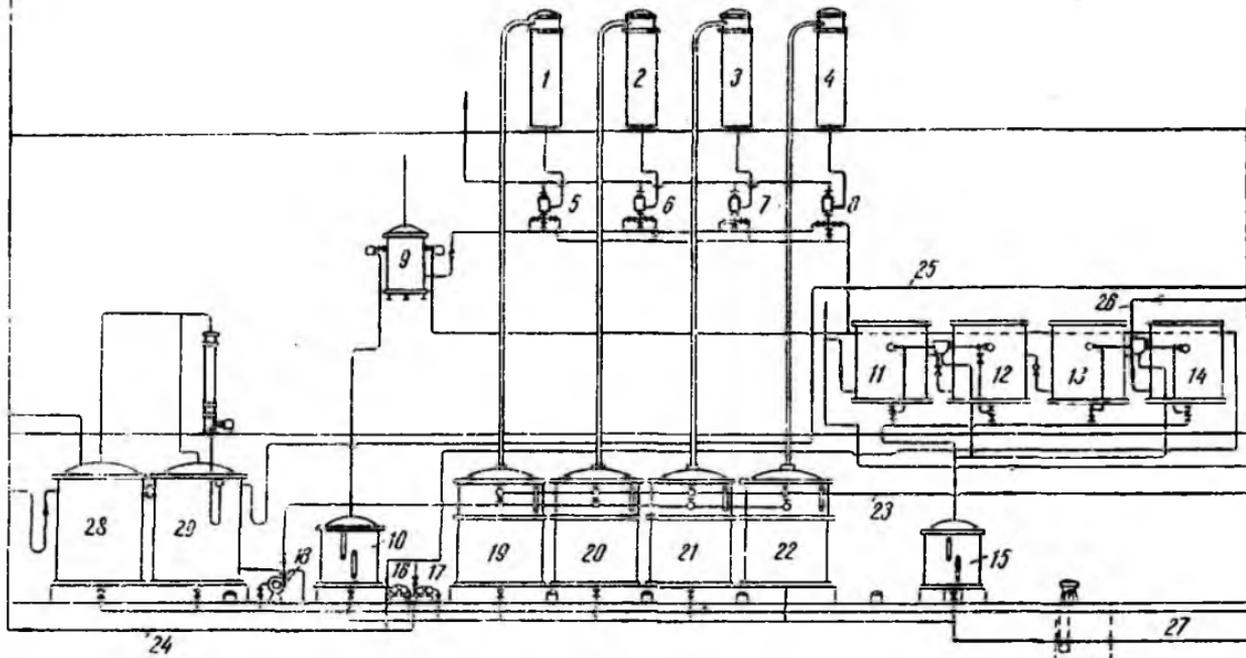


Рис. 14. Схема установки смоляных кубов для отгонки воды и уксусной кислоты из смолы периодическим методом:

1—4—холодильники; 5—8—измерители; 9—флорентина; 10—бак для легких масел; 11—14—маслоотстойники; 15—бак для масел из маслоотстойников; 16 и 17—насосы для смолы; 18—насос для сырой смолы; 19—22—смоляные кубы; 23—линия для подачи смолы из трехкорпусного аппарата; 24—линия для спуска смолы в смолохранилище; 25—линия для обесспиртованной жижки из бачка постоянного уровня трехкорпусного аппарата; 26—линия для кислой воды; 27—линия для масел с обесспиртовывающего аппарата; 28—29—баки с обесспиртованной жижкой

Отгоняющийся из смолы дистиллат воды, уксусной кислоты и легких масел после конденсации в холодильниках 1—4 проходит измерительные приборы 5—8 и поступает в флорентину 9. Всплывающие легкие масла через смотровой фонарь, расположенный сбоку флорентины, проходят в бак 10, а водный слой поступает в маслоотстойники 11—14, соединенные последовательно один с другим. Отделяющиеся здесь легкие и тяжелые масла сливаются в бак 15. Готовая смола после соответствующего анализа выкачивается паровым насосом 16 или 17 в баки готовой продукции, а из них сливается в железнодорожные цистерны.

Процесс получения кондиционной смолы в периодических кубах указанной емкости состоит из следующих операций: загрузка 2 часа, разогрев глухим паром — 1 час, отгонка кислой воды глухим паром — 16—18 час., отгонка кислой воды острым и глухим паром 10—12 час., подсушка с уменьшенным количеством острого пара — 2—4 часа, разгрузка куба — 3 часа, в среднем 37 час.

Загружаемая смола—смесь отстойной и кубовой смол—содержит: воды 10—40%, кислот 7—10%, легких масел (до 220°) 4—20%, масел с температурой кипения выше 220° 10—30%, пека 25—40%.

Для обогрева применяется пар давлением в 8 ат, частично перегретый.

Отгонка кислой воды глухим паром ведется до значительного уменьшения объема дистиллата, отгонка же острым и глухим паром — до тех пор пока кислотность кислой воды не уменьшится до 3%. При подсушке с уменьшенным количеством острого пара руководствуются результатами анализа отбираемых проб.

Средняя скорость отгонки кислой воды 260—300 л/час. Выход кислой воды и масел 40—55% от загрузки, выход товарной смолы 45—60%. Кислотность кислой воды около 5%. После отделения масел в маслоотстойниках кислая вода направляется на экстракцию уксусной кислоты.

При нормальном процессе получается кондиционная смола, удовлетворяющая указанным выше техническим условиям. Иногда выпускается просто обезвоженная смола с содержанием воды не выше 4%, легких масел не менее 4%, пека 35—50%.

Во избежание засмоления куб необходимо чистить через каждые пять операций. Процесс обезвоживания смолы в кубах периодического действия, несмотря на простоту, требует от работающих большого навыка и внимания. В противном случае возможен переброс смолы через перекидную трубу в конденсатор, что наблюдается обычно при подаче большого количества пара в момент пуска острого пара. При перебросе смолы немедленно закрывают вентиль на линии острого пара и открывают вентиль на «воздушнике» — линии, соединяющей внутреннее пространство с атмосферой. Если смола обезвоживается в медных кубах, также нельзя допускать образования вакуума при остановке а-

парата и выгрузке смолы, так как при этом возможно смятие крышки и стенок куба. Чтобы избежать образования вакуума, в этот момент открывают вентиль на воздушнике.

Для получения 1 т кондиционной товарной смолы в кубах периодического действия с паровым обогревом требуется 230 кг условного топлива.

К недостаткам, характерным для производства кондиционной смолы в кубах периодического действия и присущим вообще периодическим процессам, относятся: большая кубатура аппаратуры, низкая производительность, неоднородное качество продукции, неравномерный расход пара, значительные потери тепла. Кроме того, продолжительное пребывание смолы в кубе при довольно высокой температуре способствует процессам осмоления и увеличению содержания пека.

ПОЛУЧЕНИЕ КОНДИЦИОННОЙ СМОЛЫ ПУТЕМ НЕПРЕРЫВНОГО ПРОЦЕССА

Недостатки, свойственные периодическому процессу, ослабляются при применении непрерывного метода производства с парогневым обогревом. Процесс осуществляется в аппаратуре, изображенной на рис. 15.

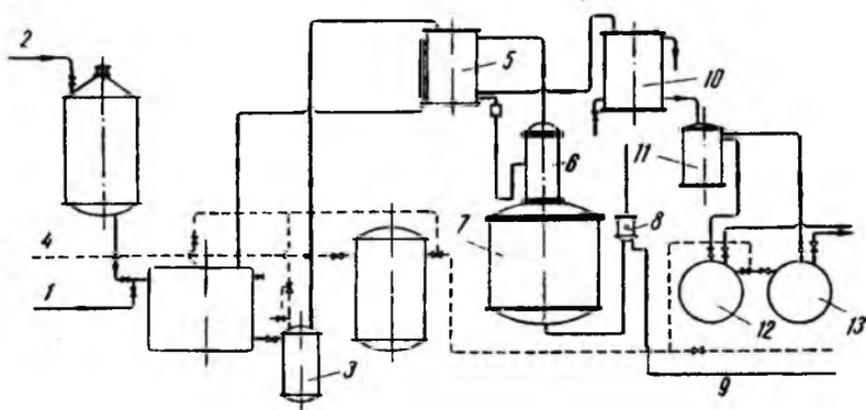


Рис. 15. Схема получения кондиционной смолы в аппарате непрерывного действия:

1—линия для сырой смолы; 2—линия для уваренной смолы; 3—монтежю; 4—линия для подачи воздуха от компрессора; 5—теплообменник; 6—колонна; 7—куб; 8—смотровой фонарь; 9—линия для готовой продукции; 10—холодильник; 11—флорентина; 12—бак для кислой воды; 13—бак для легких масел

Сырая смола из смолохранилища по линии 1 (или уваренная смола по линии 2) при помощи вакуума засасывается в монтежю 3, а из него сжатым воздухом от компрессора (линия 4) выдавливается в теплообменник 5, где нагревается парами кислой воды до 60—70°. На тонну вырабатываемой в 1 час кондицион-

ной смолы в практике требуется поверхность нагрева теплообменника в 17,5 м².

Из теплообменника 5 нагретая сырая смола через контрольный фонарь и гидравлический затвор поступает в колонну 6, имеющую семь отбойных тарелок, перетекает вниз с одной тарелки на другую навстречу поднимающимся парам воды, кислоты и легких масел, подогревается ими, частично отдает воду и стекает для окончательного обезвоживания в чугунный куб 7. Куб обогревается дымовыми газами и имеет внутри змеевик глухого пара и штуцер для пуска острого пара. Обезвоженная смола выпускается снизу куба, проходит контрольный фонарь 8 и гидравлический затвор и поступает по линии 9 в баки для кондиционной смолы. Выделяющиеся из смолы пары воды с некоторым количеством кислоты и легких масел, нагретые в кубе до 130—140°, проходят в колонну 6, теплообменник 5 и поступают в конденсатор 10, охлаждаемый проточной водой. Сконденсировавшаяся с легкими маслами кислая вода поступает во флорентину 11 для отделения от воды масел.

Средняя часовая производительность подобного аппарата на одном из наших заводов составляла 429 кг кондиционной смолы или 550 кг обезвоженной смолы.

Для получения 1 т кондиционной смолы непрерывным методом требуется 185 кг условного топлива, т. е. почти на 20 % меньше, чем в периодических аппаратах с паровым обогревом. Норма выхода кондиционной смолы — 820 кг из тонны безводной газогенераторной смолы.

В США на заводе в Маркете обезвоживание ретортной кубовой смолы вместе с отстойной производится непрерывным методом в колонном аппарате одним паром (давление 8 ат) без огневого нагрева. При таком способе обезвоживания нет необходимости в устройстве куба. Установка работает в сочетании с трехкорпусным аппаратом для перегонки жижки и обслуживается одним аппаратчиком. Схема этой установки, по данным Ганшина, изображена на рис. 16.

Жижка из обесспиртовывающего аппарата поступает в бак 1 для отделения отстойной смолы, откуда насосом 2 подается во второй корпус 3 трехкорпусного аппарата, обогреваемый парами от первого корпуса 4. Далее жижка перетекает в третий корпус 5, из которого остаток перекачивается насосом 6 в первый корпус 4, обогреваемый свежим паром. Остающаяся в корпусе 4 кубовая смола насосом 7 подается в трубчатый подогреватель 8, куда насосом 9 подается также отстойная смола из бака 1 обесспиртованной жижки. В подогревателе 8 смесь обеих смол подогревается до 130—140° паром в 8 ат. Нагретая смесь смол поступает на верхнюю тарелку колонны 10 диаметром около 600—700 мм с 8 тарелками коридорного типа. Снизу колонны подается острый пар. Пары воды и кислоты с частично увлекаемой смолой

поступают из колонны 10 в сепаратор 11. Здесь жидкость отделяется и стекает в подогреватель 8, а пары уходят в паровое пространство корпуса 4, где присоединяются к парам жижки.

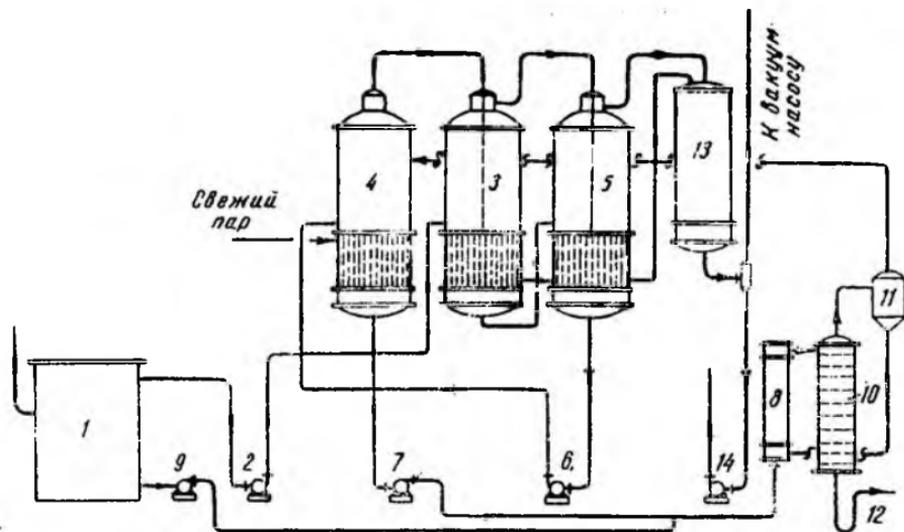


Рис. 16. Схема трехкорпусного аппарата для перегонки жижки и колонного аппарата для обезвоживания смолы непрерывным методом в Маркете (США):

1—бак для обесспиртованной жижки; 2—насос для обесспиртованной жижки; 3—второй корпус трехкорпусного аппарата; 4—первый корпус; 5—третий корпус; 6—насос для перекачки смолистого остатка; 7—насос для кубовой смолы; 8—теплообменник; 9—насос для отстойной смолы; 10—обезвоживающая колонна; 11—сепаратор; 12—гидравлик; 13—конденсатор паров кислой воды; 14—насос для перекачки кислой воды на экстракцию

Обезвоженная «паровая» смола выходит из низа колонны 10 и через гидравлик 12 направляется в сборник. Смола получается практически безводной.

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ СМОЛЫ ДЫМОВЫМИ ГАЗАМИ

Одним из экономичных методов удаления воды из смолы является обработка в противотоке распыленной смолы дымовыми газами. Такая обработка производится в скрубберах, наполненных керамическими кольцами или другой насадкой. Смола подается сверху и распределяется при помощи того или другого устройства по сечению скруббера. Дымовые газы нагнетаются дымососом и проходят скруббер снизу вверх навстречу распыленной смоле, испаряя из нее воду и унося ее с собой. Количество уносимой влаги определяется давлением, температурой, содержанием влаги в поступающих газах и относительной влажностью газов при выходе. Количество уносимой газами влаги может быть легко определено по таблицам влагосодержания 1 кг воздуха при различных температурах.

Описанным методом можно снизить содержание воды в смоле с 40 до 10% и ниже. Подобная установка, предназначенная для обезвоживания газогенераторной смолы с целью получения жидкого топлива для сжигания в форсунках, описана Николаевым [154]. Установка (рис. 17) состоит из следующего оборудования: трех центробежных кислотостойких насосов 1, четырех промежуточных баков 2, двух скрубберов 3 и одного дымососа 4.

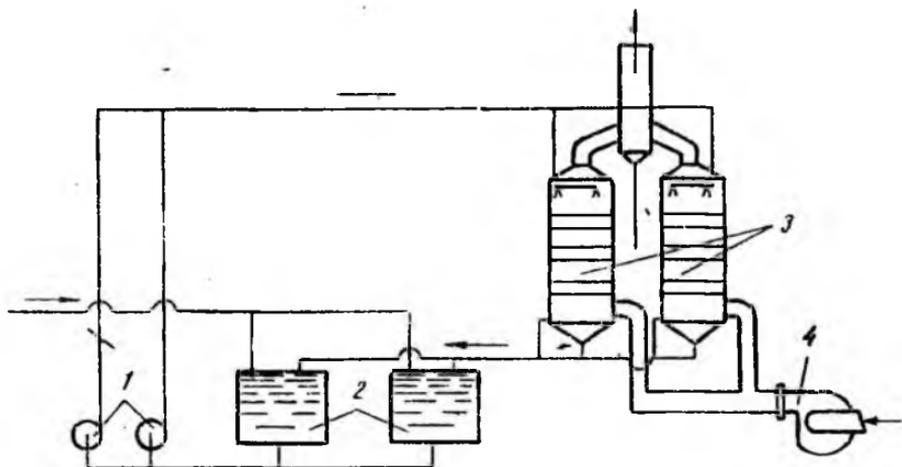


Рис. 17. Схема установки для обезвоживания древесной смолы дымовыми газами:

1—центробежный насос для подачи смолы; 2—баки для смолы; 3—скрубберы; 4—дымосос

Скрубберы сделаны из железа, выложены внутри шамотным кирпичом и наполнены керамическими кольцами. Диаметр скруббера 3000 мм, высота 9200 мм. Обезвоживание продолжается 5—6 час. При испытании установки получены следующие показатели: температура газов $t_n = 160^\circ$, отходящих $t_k = 55^\circ$, продолжительность цикла 6 час. 15 мин.; расход тепла 655 кал на 1 кг испаренной влаги; унос влаги 50 г на 1 м³ газа. Производительность установки 4,7 т/час, считая по сырой смоле или 2,45 т/час — по обезвоженной; установка испаряет 2,29 т воды в час. К достоинствам метода относится простота оборудования и высокая производительность, отсутствие затрат на топливо (не считая затрат на электроэнергию для работы дымососа и насосов). Однако при подобном методе не исключена возможность окислительного действия свободного кислорода дымовых газов на смолу; окислению будут благоприятствовать повышенная температура и длительность обработки. При использовании смолы в качестве сырья для получения креозотных масел и других продуктов это может снизить выход ценных продуктов.

Обезвоживание смолы путем отстаивания (лучше в нагретом состоянии) требует продолжительного времени. Разделение смолы и воды может быть значительно ускорено путем применения для этой цели центрифуг или сепараторов, основанных на действии центробежной силы. Скорость осаждения при центрифугировании возрастает по сравнению с осаждением под влиянием силы тяжести в K раз:

$$K = \frac{W_n}{W_0} = \sqrt{\frac{rn^2}{900}} = \frac{n}{30} \sqrt{r},$$

где:

W_n — скорость осаждения при центрифугировании;

W_0 — скорость свободного осаждения;

n — число оборотов в минуту;

r — радиус вращения в м.

Из приведенной формулы видно, что на скорость осаждения при центрифугировании гораздо больше влияет число оборотов центрифуги, чем ее радиус. Число оборотов в так называемых сверхцентрифугах или суперцентрифугах доходит до 40 тыс. в минуту.

Опыт по применению центрифуг для отделения воды от смолы был проведен Голоушиным [157] сперва на лабораторной центрифуге, а затем на заводской суперцентрифуге.

Лабораторные опыты проводились при 30 тыс. об/мин. Сырьем служила газогенераторная смола, полученная за 15 дней до этого с электрофильтров опытной установки ЛенНИЛХИ при газификации 25% лиственных и 75% хвойных пород и имевшая после отделения надсмольной воды влажность 22,22%. Температура входящей смолы поддерживалась на уровне 80°. Каждый опыт продолжался 8 мин. Опыты проводились без добавки и с добавкой электролита (0,01% раствора NaCl). После добавки электролита смесь хорошо взбалтывалась и выдерживалась при температуре 60° в течение 9 час. В опытах центрифугирования без добавки электролита содержание влаги снизилось с 22,22 до 9,05%. Эффект от добавки электролита оказался очень незначительным. Были проведены также опыты со смолой, полученной за три месяца до опыта, без добавки электролита и с добавкой его. Интересно, что при температуре в 70° разделение смеси не наблюдалось, что объясняется характером изменения удельных весов отфугованной смолы и воды (рис. 18). Действительно, при 70° эти веса совпадали, что делало разделение невозможным.

Опыты более крупного масштаба проводились на суперцентрифуге СП-6 (завода им. Фрунзе) при 15 500 об/мин с двумя образцами смолы. Смола предварительно процеживалась через сито и подогревалась в напорном баке до 90—97°. Химикаты при

этих опытах не добавлялись. Опыт продолжался 15 мин. Влажность смолы в одном образце снизилась с 16,5 до 8,5%, в другом — с 13,2 до 9,2%. Производительность центрифуги составляла 300—450 кг в час. На роторе центрифуги замечалось образование осадка в количестве 0,125% от смолы, который приходилось периодически удалять. При разделении эмульсии вода — смола в суперцентрифугах смола химически не изменяется, что неизбежно при обезвоживании ее термическим путем.

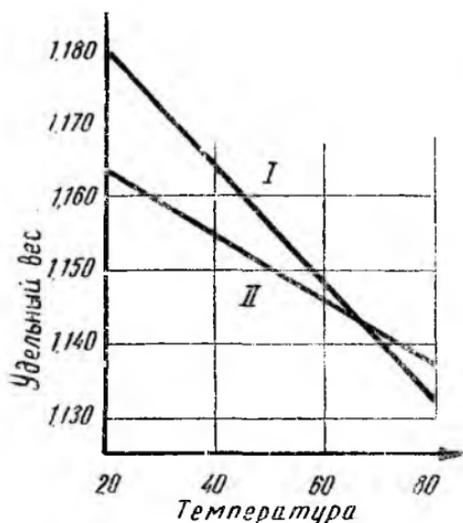


Рис. 18. Характер изменения удельных весов смолы и воды в зависимости от температуры (по Голоушину):

I—удельный вес отфугованной смолы;
II—удельный вес отфугованной воды

при которой вязкость смолы уменьшается, что облегчает разделение слоев.

Обезвоживание смолы при помощи растворителей. Для удаления воды и водорастворимых кислот из сырой сосновой смолы Смит [163] предложил в 1945 г. применять гидрофобные растворители. С этой целью смола разбавляется скипидаром или другим не растворимым в воде растворителем (CCl_4 , $CHCl_3$). Полученный раствор смолы отделяется от водяного слоя и нагревается до 100—170° для отгонки растворителя.

Патентные предложения по обезвоживанию смолы путем разрушения эмульсии из воды и смолы приведены в книге Розмана [159].

АНАЛИЗ КОНДИЦИОННОЙ СМОЛЫ

Для анализа кондиционной смолы в технических условиях на этот продукт принята упрощенная методика приблизительного определения фракционного состава смолы (содержания в ней воды, легких и тяжелых масел и пека), которая позволяет сравнительно быстро и в несложной аппаратуре произвести оценку ее качества.

Аппаратура. Разгонка производится в стеклянной круглодонной колбе емкостью 250 мл. Колба должна иметь следующие строго определенные размеры (в миллиметрах): наружный диаметр шара колбы 80 ± 3 , внутренний диаметр шейки колбы 22 ± 2 , длина шейки колбы 110 ± 5 .

Колба соединяется с холодильником соединительной стеклянной трубкой с внутренним диаметром 6 ± 1 мм, длиной 140 ± 10 мм, согнутой под углом $70 \pm 5^\circ$. При разгонке применяют стеклянный холодильник Либиха с внутренней трубкой длиной 600 мм и охлаждающей муфтой длиной 400 мм. Нагрев осуществляется газовой горелкой или бензиновой. Для приема дистиллата служат два мерных цилиндра емкостью на 50 мл с делениями до 0,5 мл. Для замера температуры паров в горлышко колбы вставляется химический термометр до 360° , соответствующий стандарту и надлежащим образом проверенный.

Подготовка к анализу. Перед разгонкой трубку холодильника промывают и сушат. Муфту холодильника заполняют свежей водой. Смолу предварительно нагревают на водяной бане до 45° и заливают в колбу. Навеску смолы в количестве $100,0 \pm 5,0$ г взвешивают на технических весах с точностью до 0,1 г. В горлышко колбы вставляют соединительную трубку и термометр. Отводная трубка должна возвышаться над колбой не более чем на 30 мм. Верх ртутного шарика термометра должен быть на уровне срезанного края отводной трубки. Колбу устанавливают на медной сетке с асбестовым кольцом и полностью изолируют асбестом, за исключением двух небольших окон с двух противоположных сторон колбы для наблюдения за смолой при перегонке. Сухой мерный цилиндр ставят под конец холодильника и закрывают куском ваты. Изогнутая трубка холодильника должна входить в цилиндр не менее чем на 25 мм, но не ниже метки 50 мл.

Разгонка смолы. При разгонке нагрев колбы с навеской смолы регулируют таким образом, чтобы первая капля из конца внутренней трубки холодильника упала не ранее чем через 10 и не позднее 15 мин. с начала подогрева. Температура при падении первой капли считается температурой начала кипения продукта. Скорость перегонки дистиллата устанавливается $2 \pm 0,2$ мл в минуту и контролируется песочными часами. Водную фракцию и масла с температурой отгонки до 220° собирают вместе в один цилиндр, а масла с температурой кипения выше 220° — во второй мерный цилиндр.

Конец разгонки ориентировочно определяют по появлению бурого кольца на поверхности масла в цилиндре или капелек воды. Разгонку прекращают, когда смола начинает вспениваться и наползать на стенки колбы. В момент вспенивания нагрев прекращают, предварительно отметив конечную температуру разгонки. После прекращения нагрева оставшемуся в холодильнике маслу дают стечь в течение 5 мин. в приемник и отмечают объем

жидкости в цилиндре. Пек из колбы выливают в предварительно взвешенную медную или железную чашку, охлаждают и взвешивают. Остаток пека в колбе также взвешивают и вес его приносят к весу пека в чашке. При правильно проведенной разгонке пек по внешнему виду получается не пористым, с ярко выраженными узорами на поверхности; он должен быть настолько твердым, чтобы не продавливался при нажиме ногтем. Выход воды определяют путем непосредственного отсчета ее в мерном цилиндре. При неясном разграничении слоев масла и воды контрольное определение воды (при арбитражном анализе) производят по методу Дина и Старка. Удельный вес воды, легких (до 220°) и тяжелых масел (выше 220°) принимается условно равным единице. Выход воды и масел, определенный в миллилитрах, и выход пека, определенный в граммах, выражают в весовых процентах по отношению к взятой навеске. Отсчеты количества воды и масел производят по нижнему краю мениска. Потери при перегонке не должны превышать 6%.

Поправка на барометрическое давление. При разгонке записывают фактическое барометрическое давление, на которое для отмеченной по термометру температуры при арбитражных анализах, в исследовательских работах, а также при барометрическом давлении выше 770 мм и ниже 740 мм вводится поправка. Поправка составляет 0,06° на 1 мм рт. ст.

Точность разгонки. Для двух параллельных разгонок, проводимых в одной лаборатории, допускаются следующие расхождения: в выходе легких масел (до 220°) $\pm 1,0\%$, в выходе пека $\pm 2,5\%$ и в температуре конца разгонки $\pm 7^\circ$, а при разгонке в разных лабораториях — в выходе легких масел $\pm 2,0\%$, в выходе пека $\pm 3\%$ и в температуре конца разгонки $\pm 10^\circ$. Все отсчеты производят с точностью до 0,5 мл и 1° С.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ТОВАРНОЙ КОНДИЦИОННОЙ СМОЛЫ

По данным исследовательской группы смолоперегонного завода Главлесхима средняя проба от 23 партий товарной смолы характеризовалась следующими физико-химическими показателями:

Удельный вес при 20°	1,131
Кислотное число в мг КОН	58,8
Водорастворимых кислот в мг КОН	26,9
Иодное число по Гюблю	162,7
Нерастворимых в петролейном эфире в %	73,0
Механических примесей в %	1,38
Золы в %	0,21
Вязкость при 50° в сек	431
Цветность	1,17
Содержание воды по Дину и Старку в %	1,7
Разгонка:	
начальная температура кипения в °С	99
воды в %	2,1

легких масел в %	10,5
тяжелых масел в %	31,9
пека в %	51,2
конечная температура кипения в °С	267
Растворимость пека в ацетоне в %	76,6
Температура плавления пека в °С	101

Как видно из этих данных, содержание воды, определенное по методике технических условий на кондиционную смолу, несколько выше, чем по методу Дина и Старка.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ УВАРЕННОЙ СОСНОВОЙ СМОЛЫ

Обезвоживание смолы и удаление из нее легкокипящих примесей производится также для получения уваренной сосновой смолы (галипота смольного), применяемой в качестве смягчителя в резиновой промышленности. Согласно ГОСТ 840—41 уваренная сосновая смола имеет вид густой маслянистой, непрозрачной жидкости, темнокоричневого или темнубурого цвета и должна удовлетворять следующим нормам в отношении физико-химических показателей:

Текучесть в условиях описанного метода	полная
Механические примеси	отсутствуют
Содержание влаги в весовых %	не более 0,50
Содержание золы в %	» 0,30
Содержание летучих в весовых %	» 6,00
Содержание водорастворимых кислот (в пересчете на уксусную) в весовых %	не более 0,30

Методы испытаний уваренной смолы описаны в ГОСТ 840—41.

ГЛАВА 9

ПРОИЗВОДСТВО ПРОДУКТОВ ПРЯМОЙ РАЗГОНКИ СМОЛЫ: КРЕОЗОТНЫХ МАСЕЛ, АНТИОКИСЛИТЕЛЯ И ПЕКА

ПРОДУКТЫ РАЗГОНКИ

Производство кондиционной и обезвоженной смолы является первой ступенью разгонки смолы, при которой от основной массы смолы удаляются вода, уксусная кислота с ближайшими гомологами и часть других легколетучих компонентов смолы, образующих легкие масла. Более глубокой разгонкой смолы на фракции характеризуется производство из древесной смолы креозотных масел и антиокислителя. При этом из древесной смолы отгоняются следующие фракции:

- 1) кислая вода и легкие масла с температурой кипения 190°;
- 2) креозотные масла с температурой кипения 190—240°;
- 3) антиокислитель с температурой кипения 240—300°.

Границы кипения указаны здесь при атмосферном давлении. В остатке получается смоляной пек. Наибольшее значение из этих продуктов получил антиокислитель¹.

Для получения этого продукта и производится в основном в настоящее время промышленная разгонка древесной смолы. Остальные же продукты имеют меньшее значение. Поэтому рациональная технология разгонки смолы должна обеспечивать наибольший выход фракции, соответствующей антиокислителю.

ПРИНЦИПЫ РАЦИОНАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАЗГОНКИ СМОЛЫ

Фенолы в присутствии альдегидов и других компонентов смол легко подвергаются конденсации при повышенных температурах. Вследствие этого разгонка смоляных фракций часто сопровождается образованием пека. Так, в одной из работ Д. В. Тищенко [150] креозотная фракция газогенераторной смолы, отобранная при 145° и давлении 100 мм, при разгонке по Энглеру дала 26—28% пека, который первоначально не мог в ней находиться.

Влияние температуры на процесс осмоления антиокислителя было подробно изучено Тиличевым [165, 167]. Им было найдено, что при повышении температуры на 20° (с 220 до 240°) скорость термического превращения антиокислителя в пек увеличивается в 3,5 раза. Таким образом, процесс осмоления антиокислителя под влиянием температуры происходит в соответствии с известным из физической химии правилом Вант-Гоффа, согласно которому увеличивается скорость большинства реакций приблизительно в два раза при повышении температуры на 10°.

Термическая устойчивость кубовых смол значительно меньше, чем отстойных. Так, при нагревании смолы при 220° в течение 16 час. выход антиокислителя из кубовой смолы Ашинского завода снижался на 58%, а при нагревании в течение такого же времени отстойной смолы кустарных заводов лишь на 28%.

Для сравнения термической устойчивости отстойной смолы и кубовой могут служить следующие, приведенные в табл. 27, данные Тиличева [165] о выходе антиокислителя из этих смол при разной продолжительности нагрева.

Реакция осмоления (термического превращения) происходит особенно быстро в первые часы; по мере продолжительности нагрева скорость превращения падает и возрастает с повышением температуры. По подсчетам Тиличева, для обеспечения выхода антиокислителя в 90% от потенциала продолжительность нагрева кубовой смолы при 220° не должна превышать 0,6 часа, а при 180° — 10 час.

¹ Вместо термина антиокислитель применяют иногда термин ингибитор и стабилизатор. Комиссией технической терминологии Академии наук СССР в 1939 г. рекомендован термин антиокислитель.

Выход антиокислителя в зависимости от продолжительности нагрева

Выход антиокислителя в % от возможного	Соответствующая продолжительность нагрева при 280° в часах		Отношение $a : b$
	отстойной смолы a	кубовой смолы b	
90	1,0	0,6	1,7
80	4,6	1,3	3,5
70	25	2,0	12
60	115	3,3	35
50	290	6,9	42

Стабилизирующие свойства антиокислителя в результате продолжительного воздействия тепла на смолу не изменяются. Но плотность и кислотное число снижаются.

Пребывание смол при повышенной температуре сказывается не только на выходах антиокислителя, но и на свойствах пека.

Скорость образования компонентов, не растворимых в ацетоне, изучалась Тиличевым [165]. У кубовых смол эта скорость примерно в 10 раз больше, чем у отстойных. Температура плавления пека находится в прямой зависимости от содержания не растворимых в ацетоне веществ (рис. 19).

Для выпуска пека из куба температура плавления пека не должна превышать 130°. Это возможно, если содержание в пеке нерастворимых в ацетоне не превышает 25%. По данным Тиличева, для выпуска пека нормального качества максимальная продолжительность нагрева смолы определяется для кубовой смолы в 30 час., а для отстойной — в 300 час.

Хотя температура не является единственным фактором, обуславливающим превращение составных частей смолы в пек, в технологии с ним приходится считаться в первую очередь. При рациональной постановке производства разгонку смолы необходимо вести при возможно низкой температуре и с наименьшим

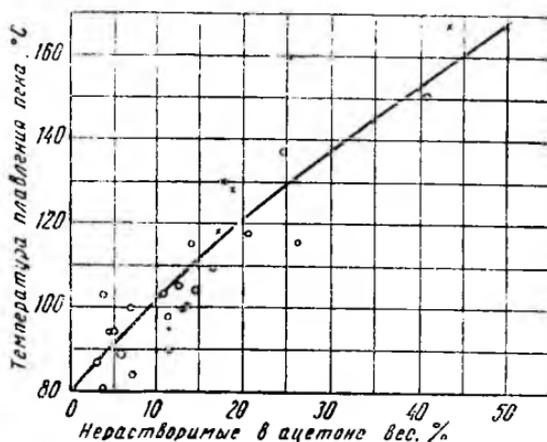


Рис. 19. Зависимость температуры плавления пека от содержания нерастворимых в ацетоне (по Тиличеву):

+ — данные для пека из кубовой смолы Ашинского завода; о — для пека из отстойной смолы кустарных заводов

пробыванием смолы в зоне высоких температур. Температуру разгонки снижают путем применения вакуума и острого пара.

Один из компонентов древесных смол — паракрезол — при атмосферном давлении кипит при 201°, а в вакууме при давлении 100 мм он кипит уже при 139°. При большом вакууме требуется хорошая герметизация и надежная аппаратура. На наших заводах при разгонке смолы обычно ограничиваются вакуумом в 400—500 мм¹. Для паракрезола такой вакуум дает понижение температуры кипения лишь на 26—36°.

Чтобы обеспечить отгонку высококипящих масел, ее проводят под вакуумом и одновременно вводят в смолу острый перегретый до 300—350° водяной пар. Применение перегретого пара сокращает расход пара и предохраняет от попадания влаги из паропроводов в нагретую смолу, что может вызвать переброс части смолы из куба.

Расчет процесса перегонки масел с паром сводится к установлению температуры процесса и определению необходимого для перегонки расхода пара. Последний определяется по формуле Ванклина:

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{M_1 p_1}{M_2 p_2}$$

где:

G_1 и G_2 — весовые количества смоляных масел и воды;
 M_1 и M_2 — молекулярные веса;
 p_1 и p_2 — парциальные давления.

Пример расчета перегонки смоляных масел с перегретым водяным паром в вакууме приведен в известной книге А. А. Деревягина «Расчеты в лесохимии» [164].

Для четкого разделения смоляных паров на фракции по температурам кипения смолперегонные аппараты снабжаются ректификационными колоннами обычного устройства. Ввиду очень широких пределов кипения, допускаемых техническими условиями для товарных продуктов, при разгонке смолы ограничиваются 5—10 колпачковыми тарелками в колоннах. Опыт производителей в СССР и США показывает, что сильная ректификация смоляных масел отрицательно сказывается на выходах «ингибиторных» масел (очевидно, за счет удлинения времени температурного воздействия на смолу). Поэтому, например, в Маркете при разгонке смолы совсем отказались от ректификации дистиллата.

Теория расчета колонн для ректификации смоляных масел ввиду исключительной сложности их состава не разработана. При проектировании новых установок пользуются почти исключительно данными опыта действующих установок или аналогичных установок других производств.

¹ Более глубокий вакуум (вплоть до 25 мм рт. ст. остаточного давления) применяют при разгонке смолы в США. Подробнее см. об этом в конце этой главы. Значительно повышен вакуум и у нас на смолперегонном заводе Главлесхима с 1947 г.

АППАРАТУРНАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА В ПЕРИОДИЧЕСКИХ АППАРАТАХ

Разгонка древесной смолы с целью получения антиокислителя, креозотных масел и пека проводится в периодически действующих кубах, снабженных колоннами. Схема аппаратуры для процесса в таких аппаратах представлена на рис. 20.

Первоначально сырую смолу обезвоживали в аппаратах, применяемых для получения кондиционной смолы (см. главу 8). После этого в смоле оставалось 2—5% воды. В настоящее время смолу с содержанием 10—15% воды прямо пускают на разгонку. Смола поступает в чугунный куб 1, обогреваемый снизу дымовыми газами и снабженный змеевиком для глухого пара, барботером для острого пара, термометром, измеряющим температуру паров, и вакуум-метром. Отгоняющиеся из смолы вместе с водяными парами пары масел поступают в колонну 2 и затем в холодильник 3, где при охлаждении водой конденсируются. Дистиллат стекает в вакуум-приемники 4 и 5, затем в сборники 7, 8, 9 и 10, из которых направляется в баки готовой продукции.

РЕЖИМ РАЗГОНКИ СМОЛЫ НА ФРАКЦИИ В ЗАВОДСКОЙ АППАРАТУРЕ

Установленный на одном из предприятий Главлесхима аппарат, подобный изображенному на рис. 20, имеет загрузочную емкость в 7 т смолы. Продолжительность отдельных операций при работе на этом аппарате составляет: загрузка смолой 40 мин. — 1 час; разогрев и отгонка кислой воды 3—4 часа; отгонка креозотных масел 1—2 часа; отгонка антиокислителя 7—8 час.; доварка пека 2—3 часа; выгрузка пека и продувка куба 10—20 мин.; всего 14—18 часов.

Основные показатели режима разгонки приведены в табл. 28.

Таблица 28

Показатели режима разгонки смолы на фракции

Наименование операции	Температура в °С			Разрежение в мм рт. ст.	Скорость отгонки дистиллата в л/час
	пара после перегревателя	паров в кубе	дистиллата		
Отгонка кислой воды . .	290	100—110	25	0—500	в начале 600—900, в конце 200—300
Отгонка креозотных масел (с острым паром) . . .	300—320	110—128	50	600	600—800
Отгонка антиокислителя (с острым паром)	320—350	128—200	60—70	600	600—800
Доварка пека (с острым паром)	360	200	70	500	до 1000

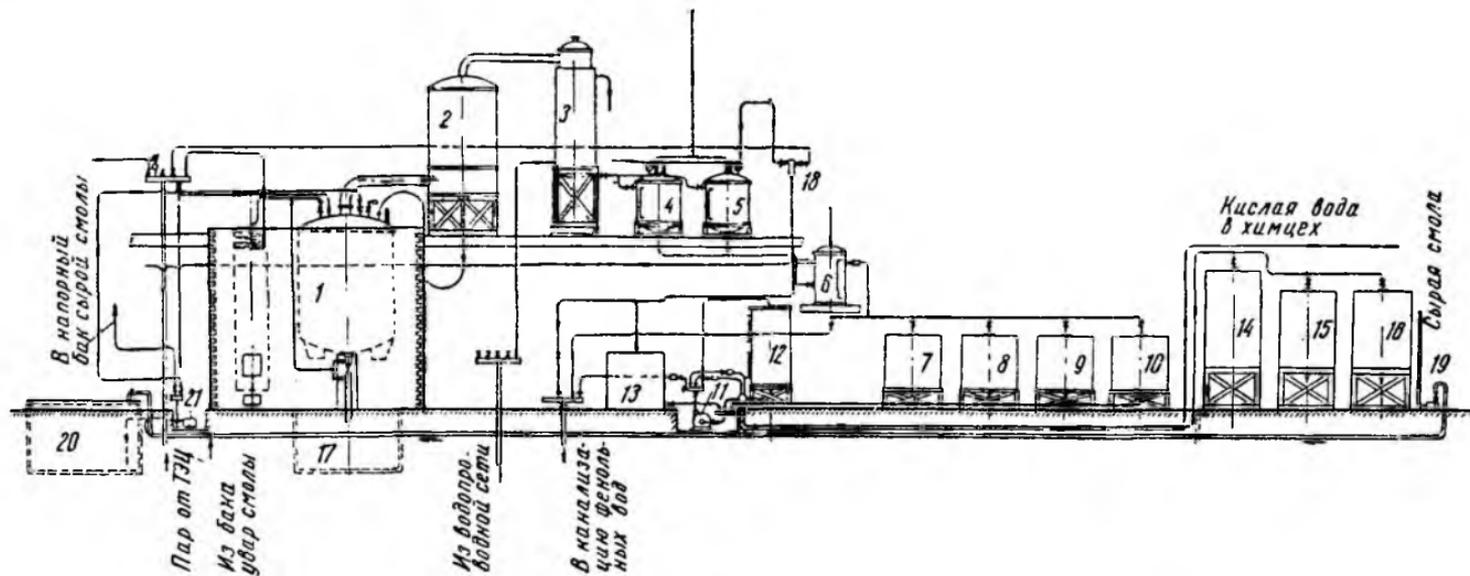


Рис. 20. Схема установки для разгонки древесной смолы в кубах периодического действия:

1—смолоперегонный куб; 2—колонна; 3—холодильник; 4—5—вакуум-приемники; 6—флорентина; 7—сборник креозотных масел; 8 и 10—сборник автоантиокислителя; 9—сборник авиаантиокислителя; 11—насос для сырых фракций; 12—бак для промывки сырых фракций; 13—бак для кислой воды; 14—сборник товарных креозотных масел; 15—сборник товарного автоантиокислителя; 16—сборник товарного авиаантиокислителя; 17—приемник пека; 18—эжектор; 19—насос для перекачивания сырой смолы; 20—бак для сырой смолы; 21—насос для подачи смолы

Соотношение масел к водному конденсату в дистиллате около 1 : 5, к концу операции доходит до 1 : 10.

Подаваемый в цех насыщенный пар имеет давление 8—10 ат. Куб чистится один раз в месяц, ректификационная колонна — по мере надобности, но не реже одного раза в шесть месяцев. Весь аппарат чистится два раза в год.

Пуск аппарата. Перед пуском производят осмотр аппарата и проверяют исправность всех его составных частей. После этого открывают острый пар, прогревают паром всю систему, проверяют, есть ли обезвоженная смола в соответствующем сборнике, ставят заглушку на спускной пековой линии, открывают контрольный и воздушный краны на кубе и кран на загрузочной смоляной линии, затем прогревают насос и продувают загрузочную линию паром.

Когда подготовка окончена, пускают паровой насос и закачивают обезвоженную смолу в куб до уровня контрольного крана, при этом следят за тем, чтобы в горячий куб не попадала холодная смола. После того как смола закачена, насос останавливают, продувают загрузочную линию паром, определяют количество загрузочной смолы и записывают его в журнал. Затем закрывают воздушный и контрольный краны на кубе и краны на линии загрузки, открывают краны для поступления воды в холодильник, готовят один из вакуум-приемников к приему дистиллата, постепенно открывают глухой пар и начинают шуровку топки.

Управление процессом. Вакуум создают в аппарате не сразу за появлением дистиллата, а постепенно, после того как термометр на крышке куба покажет, что температура паров достигла 120°. Одновременно в куб пускают осторожно острый пар. Перегрев пара при отгонке кислой воды и легких масел не должен превышать 290°, в соответствии с этим должна вестись и шуровка топки. Вакуум-приемники переключаются по мере их наполнения.

Кислую воду вместе с легкими маслами спускают из вакуум-приемников в специальный бак и при кислотности не ниже 4% перекачивают в маслоотстойники химического цеха для отделения легких масел. Затем кислую воду направляют на экстракторы для извлечения уксусной кислоты.

При отгонке второй фракции — креозотных масел — шуровку топки усиливают, и перегрев пара повышается до 320°, а вакуум увеличивается до 600 мм рт. ст. Отгон масел производится с острым паром, количество которого регулируется по соотношению воды и масел в дистиллате. Масляный слой из вакуум-приемников спускают в бак для креозотных масел, а эмульсию и водный слой во флорентину, из которой масляный слой направляют в особый бак, а воду в канализацию.

Фракция антиокислителя обычно разбивается на три подфракции: головную (начальную) фракцию автоантиокислителя,

фракцию авиаантиокислителя и хвостовые погоны автоантиокислителя.

Перевод дистиллата с одной подфракции на другую производится по результатам определения фракционного состава отбираемых из вакуум-приемников проб. Отгонку фракции креозотных масел прекращают после уменьшения до 70% (включая воду) содержания фракций, кипящих до 240°. При этом удельный вес масел не должен превышать 1,06. После креозотных масел отгоняют головку антиокислителя.

Переход от отгонки головки автоантиокислителя на отгонку фракции авиаантиокислителя производится при содержании в дистиллате 55% и меньше фракций, кипящих до 240°. Особенно внимательного наблюдения требует отъем авиаантиокислителя. Поэтому пробы для определения фракционного состава отбирают из сборника для авиаантиокислителя каждый час, сейчас же после спуска туда дистиллата из двух вакуум-приемников. Отбор фракций авиаантиокислителя прекращают, как только в средней пробе содержание фракций, выкипающих до 300°, уменьшится до 90%. Погоны после отъема авиаантиокислителя (хвостовые погоны) собирают в тот же бак, что и головку автоантиокислителя. Из этого бака также после спуска дистиллата из двух вакуум-приемников отбирают среднюю пробу автоантиокислителя. Как только содержание фракций, выкипающих до 310°, снизится в средней пробе до 90%, отбор автоантиокислителя прекращается. Если масла продолжают еще отгоняться, их собирают в особый бак. Перегрев пара при отгонке головной фракции автоантиокислителя и фракции авиаантиокислителя доводится до 300—320°, а при отгонке хвостовых погон автоантиокислителя до 350°. При отгонке авиаантиокислителя скорость отгонки масляного дистиллата 120—150 л/час, а при хвостовой 50—60 л. Соотношение масляного и водного слоев при этом доходит до 1 : 8—1 : 10.

Конец процесса определяется по следующим показателям: 1) фракционному составу пробы из сборника; отгонку прекращают как только содержание фракции, кипящей до 310°, достигнет 90%; 2) уменьшению удельного веса масел; 3) резкому сокращению отгонки масел.

Показателем полноты отгонки масел служит также температура размягчения пека, которая должна быть не ниже 80° при определении на блоке Макена. Пек с низкой температурой размягчения трудно разделить на куски при дальнейшем использовании. Для получения пека надлежащего качества перед концом операции пробу отбирают через штуцер на крышке куба или через пробный кран у спускного штуцера.

Остановка аппарата и выпуск пека. Когда процесс окончится, выключают вакуум: закрывают вентиль на линии подачи пара в эжектор и открывают вентили на воздушниках на крышке куба и вакуум-приемниках; закрывают глухой пар и частично острый пар; снимают заглушку на спускной линии и спускают горячий

пек из куба на площадку около цеха, где он застывает. По окончании операции во избежание засмоления аппарат пропаривают острым паром и закрывают доступ воды в холодильник.

Застывший пек разламывается для транспортирования на куски. Он может быть использован для производства березоля (смоляного кокса).

От каждой операции отбирают пробу пека и направляют в лабораторию, где определяют температуру его размягчения по «методу штриха» на металлической поверхности особого прибора — блока Макена (см. стр. 138). Низкая температура размягчения пека (ниже 80°) указывает на неполную отгонку масел.

На одном из заводов сухой перегонки в Польше пек выпускали в разъемные железные барабаны. После того как он остывал, боковые стенки барабана снимали, и пек в виде цилиндра отправляли на площадку для хранения.

На одном из заводов сухой перегонки в Закарпатской Украине горячий пек выпускают через ряд отверстий в проточную воду, вследствие чего он получается в виде отдельных кусочков (в гранулированном виде). В США пек выпускают в бумажные мешки, которые смазывают маслом, чтобы пек не приставал к бумаге.

При остановке аппарата на чистку или ремонт после спуска пека и пропарки аппаратуры открывают топочные дверки, закрывают общий вентиль на паровом коллекторе, спускают масла из колонны и дают кубу остыть в течение суток, после чего наполняют куб водой. Перед ремонтом воду из куба спускают и приступают к ремонту или чистке аппарата.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОВАРНОГО АНТИОКИСЛИТЕЛЯ

Описанные выше методы применяют для получения товарных креозотных масел, отвечающих соответствующим техническим условиям. Для выпуска же товарного антиокислителя полученный при разгонке смолы продукт промывают водой в специальных медных или деревянных баках, чтобы снизить до нормы кислотное число. Промывка производится в соотношении 1 : 1. Для получения удовлетворительного по кислотности продукта промывку повторяют несколько раз (иногда до 10 раз). Для хорошего перемешивания с водой смоляные масла многократно пропускают через центробежный насос. После перемешивания насосом дают отстояться образовавшейся эмульсии и спускают отстоявшуюся воду в канализацию.

Для расчета процесса отмытки масел от кислоты необходимо знать величину распределения уксусной кислоты между маслами и водой.

Коэффициент распределения уксусной кислоты между смоляными маслами и водой сравнительно невелик. Так, в одной из

работ автора и Клинских коэффициент распределения кислоты в системе тяжелые смоляные масла — вода был определен в 0,38. Однако кислотность антиокислителя обуславливается присутствием не только уксусной кислоты, но в значительной степени и ее высших гомологов, имеющих значительно больший коэффициент

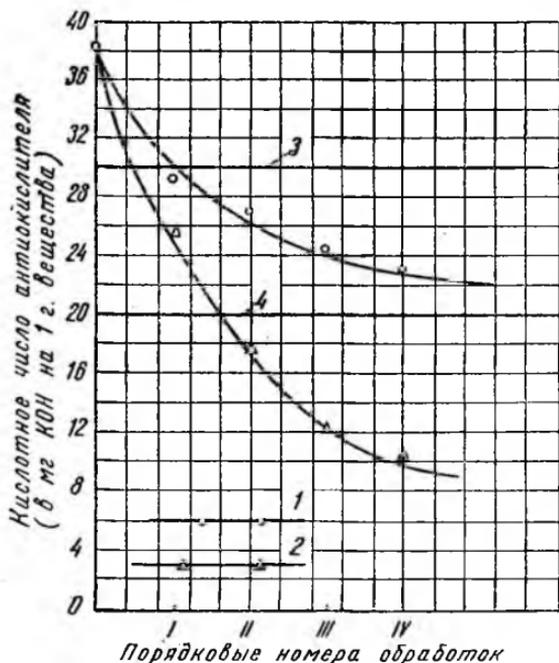


Рис. 21. Изменение кислотного числа антиокислителя при промывках водой и раствором КОН:

1—кривая изменения кислотного числа при обработке водой; 2—кривая изменения кислотного числа при обработке раствором КОН; 3—норма кислотного числа для автоантиокислителя; 4—норма кислотного числа для авиаантиокислителя

ды. На рис. 21 кривая 2 показывает падение кислотного числа при промывке 1%-ным раствором КОН. Многократная промывка водой вызывает большие потери антиокислителя и в первую очередь его фенольной части, растворимость которой в воде больше, чем нейтральных масел¹.

Одновременно с уменьшением кислотного числа изменяются некоторые свойства антиокислителя. Так, по данным автора, после четырехкратной промывки водой удельный вес антиокислителя (при 20°) снизился с 1,0970 до 1,0912. По данным лабора-

торов распределения между маслом и водой и потому значительно труднее извлекаемых водой, чем уксусная кислота. Ход снижения кислотного числа антиокислителя при промывке водой и раствором КОН, по опытам автора в одной из заводских лабораторий, показан на рис. 21.

Замедление снижения кислотности затрудняет достижение нормы кислотного числа для авиаантиокислителя (20 мг КОН на 1 г продукта). По мере увеличения количества промывок кривая кислотного числа 1 все более приближается к линии, параллельной оси абсцисс.

Кислотное число можно быстро снизить путем применения слабого раствора щелочи или кальцинированной со-

¹ По наблюдениям на одном из заводов Главлесхима, за шесть месяцев 1947 г. потери антиокислителя при промывках составляли 16,2% для марки А и 12,5% для марки Б.

тории смолоперегонного завода Главлесхима, при пятикратной обработке водой на холоду удельный вес снижался с 1,100 до 1,091, а при четырехкратной промывке горячей водой другого образца — с 1,099 до 1,087. Промывка горячей водой снижала удельный вес сильнее, чем промывка холодной. По данным той же лаборатории, густота окраски продукта, выраженная в концентрации раствора иода (в весовых процентах) в метиловом спирте, при обработке продукта на холоду не изменилась, а при обработке горячей водой повысилась с 0,8 до 1,0%. Этой же лабораторией отмечалось изменение при промывках стабилизирующего эффекта антиокислителя. Данные, однако, не имеют отчетливого закономерного характера. Так, при обработке горячей водой у одного образца стабилизирующий эффект не изменился, у другого же образца при промывке даже холодной водой снизился со 106 единиц до 98, а при обработке 10%-ным раствором КОН и затем водой — до 90 единиц. Обработка антиокислителя 10%-ным раствором KHCO_3 и затем водой также снижала стабилизирующий эффект (со 106 до 102 единиц).

Промывка антиокислителя водой изменяет и фракционный состав антиокислителя, при этом, как правило, отмечается уменьшение содержания низкокипящих (до 240°) фракций. Вследствие снижения стабилизирующего эффекта при обработке антиокислителя водой и щелочами промывку ведут осторожно, с наименьшим количеством воды и по возможности без щелочных реагентов.

ВЫХОДЫ ПРОДУКТОВ РАЗГОНКИ СМОЛЫ

Выходы продуктов в промышленности принято считать в процентах от безводной смолы.

При описанном выше периодическом методе на промышленных установках получают выходы продуктов, приведенные в табл. 29.

Таблица 29

Выходы продуктов разгонки смолы на промышленных установках

Исходная смола	Выход в %		
	анти-окислителя	креозотных масел	пека
Березовая с сухоперегонных кустарных заводов	23—25	3—5	50—55
Березовая с сухоперегонных госзаводов	15—22	4—6	55—62
Газогенераторная	18—19	3—7	52—60

Указанные выходы далеко не исчерпывают возможностей получения антиокислителя из перерабатываемого сырья. Тиличевым, Вольфом, Каминером и Фоменко [144, 145] была проведена

работа по определению потенциального содержания антиокислителя в различных видах древесных смол. Методика определения заключалась в разгонке навески в 600—700 г в стеклянной колбе с колонкой, наполненной проволочными спиральками, на трехпроцентные фракции. Разгонка начиналась при атмосферном давлении и по достижении 180° продолжалась под вакуумом; температура отбора фракций при помощи графика пересчитывалась на нормальное давление. В полученных фракциях определялись константы и в частности стабилизирующий эффект. На основании этих данных установлены приведенные в табл. 30 выходы антиокислителя в соответствии с величиной стабилизирующего эффекта.

Таблица 30

Потенциальное содержание антиокислителя в древесных смолах, по Гиличеву [165]

Исходная смола	Потенциальное содержание в % антиокислителя со стабилизирующим эффектом				
	90	95	100	110	120
Отстойная Сявского комбината . . .	37	33	28	22	15
Отстойная Никольского завода . . .	28	25	21	14	8
Отстойная Ашинского комбината . .	28	25	21	12	—
Отстойная кустарных заводов . . .	34	31	28	20	11
Кубовая Сявского комбината . . .	—	35	33	29	25

Так как соотношение выходов отстойной и кубовой смол на заводах близко к 1,5 : 1,0, потенциальное содержание антиокислителя в смеси обеих смол должно быть около 30%. В практике же получается только немногим больше половины антиокислителя, заключающегося в смоле. Общий выход масел из газогенераторной смолы, как показали работы Тищенко в ЦНИЛХИ [150], может быть увеличен до 65% от безводной смолы, если разгонку смолы с влажностью 11—14% проводить непрерывно под вакуумом в тонком слое с быстрым отводом паров из зоны высокой температуры.

ПЕРЕГОНКА СМОЛЫ ПУТЕМ РАСПЫЛЕНИЯ В СТРУЕ ПАРА

В целях уменьшения разложения высококипящих продуктов разгонки был рекомендован также метод распыления смолы в струе перегретого пара или газа, значительно сокращающий пребывание продуктов в зоне высокой температуры. В частности такой метод был предложен обществом «Rutgers Werke» в Берлине [169]. Технически он может быть осуществлен путем введения предварительно нагретого материала при помощи форсунок или в виде тонкой струи в трубу, через которую проходит струя

нагретого вспомогательного вещества, например водяного пара. Труба соединена с камерой расширения, где струя охлаждается, и смола разделяется на летучую и нелетучую составные части. Летучая часть вместе с парами вспомогательного вещества проходит в холодильник, а нелетучая осаждается в камере.

Таким путем можно получить из мягкого пека твердый пек с высокой температурой размягчения и масла высокой вязкости, состоящие из высокомолекулярных соединений, разрушающихся при других методах перегонки.

ПЕРЕГОНКА СМОЛЫ ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ

Перегонка смолы согласно шведским патентам 78693 от 1933 г. и 81844 от 1934 г. [159] может производиться во вращающейся печи с непрерывной подачей смолы. При этом предварительно подогретая до 100° смола при вращении барабана располагается тонким слоем по его стенкам и течет навстречу топочным газам. Пек удаляется скребковой мешалкой. Температура в конце барабана поддерживается в зависимости от характера остатка (мягкий пек, твердый пек или смоляной кокс). Для лучшего удаления летучих компонентов применяется вакуум.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ РАЗГОНКИ ДРЕВЕСНЫХ СМОЛ В США

К некоторым особенностям разгонки смолы в США относится применение относительно глубокого вакуума; использование пара повышенного давления, что позволяет производить в некоторых случаях разгонку без огневого нагрева; разделение дистиллата на фракции без ректификационных колонн.

Ниже приведены некоторые данные Ганшина об аппаратурном оформлении смолоразгонных установок в США, режиме их работы и получаемых продуктах.

Установка в Маркете (штат Мичиган), перерабатывающая смолу, получаемую при переугливание клена, состоит из четырех чугунных кубов с огневым обогревом емкостью по 5 м^3 . Каждый куб снабжен ловушкой, конденсатором и двумя вакуум-приемниками. Нагрев кубов производится путем сжигания части смоляных масел при помощи форсунки. В конце процесса применяют острый пар. Разгонку ведут в вакууме при остаточном давлении $75\text{—}125 \text{ мм рт. ст.}$

Для переработки применяют исключительно отстойную смолу, из которой получают легкие масла, креозотные масла и ингибиторную фракцию ($250\text{—}300^{\circ}$). Выход последней достигает 25% от загруженной смолы. Процесс разгонки продолжается около 36 час. и производится в кубах без колонны. Пек с температурой размягчения $100\text{—}110^{\circ}$ выпускается по обогреваемым паром трубам в разъемные металлические формы и по остыванию направляется предприятиям резиновой промышленности.

Установки на заводах в Мемфисе и Кроссете, перерабатывающие по методу Суида жижку, получаемую при переугливание в основном дуба, состоят из двух медных вертикальных кубов, снабженных конденсаторами и вакуум-приемниками (по три на каждый куб) и устанавливаемых или в самом химическом цехе, (в Кроссете) или в специальном здании смолоразгонного цеха (в Мемфисе). Кубы работают исключительно с обогревом глухим паром (давление 10—12 ат) и при глубоком вакууме (около 25 мм рт. ст. остаточного давления). Смола поступает на разгонку после обезвоживания в периодических кубах, производимого при помощи глухого и острого пара. Для переработки применяют преимущественно отстойную смолу, из которой получают три основных фракции: легкие масла до 170°, креозотные масла 170—230°, тяжелые масла до 300°. Первые применяются как топливо тут же на заводе, креозотные масла сбываются на деревопиточные заводы, тяжелые масла идут в производство для выделения уксусной кислоты (количество их обычно вполне достаточно для удовлетворения собственных нужд).

Пек при паровом обогреве, как и при описанном выше огневом нагреве, получается с температурой размягчения выше 100° и применяется в резиновой промышленности. Его выпускают на этих установках в мешки из крафтцеллюлозы, помещаемые в специальные деревянные ящики с боковой разъемной стенкой. Застывший пек получается в форме прямоугольных параллелепипедов, что облегчает его укладку. Для лучшего отделения пека мешки предварительно смазываются смоляными маслами.

Заводы сухой перегонки уделяют большое внимание вопросу дальнейшего развития переработки древесной смолы. В частности в США разрабатываются способы выделения из смол ряда новых компонентов (работа Гуса и Рейтера, 1946), о чем нами упоминалось выше в связи с химическим составом смолы (см. главу 3).

ГЛАВА 10

ПРОДУКТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПРИ РАЗГОНКЕ СМОЛЫ И МЕТОДЫ ИХ ИСПЫТАНИЯ

КИСЛАЯ ВОДА

Основная часть низших жирных кислот, состоящих из уксусной кислоты и ее гомологов (пропионовой, масляной и других кислот ряда $C_n H_{2n} O_2$), отгоняется из смолы при ее обезвоживании. Но некоторая часть их остается и удаляется при разгонке смолы, главным образом в первой фракции, вместе с водяными парами и легкими маслами. Вследствие применения острого пара концентрация кислоты в отгоне невелика. Первые погонь, имеющие в среднем концентрацию 5—6%, на заводах, связанных с переработкой жижки, используются для извлечения кислоты экс-

тракционным методом. Дальнейшие погоны с низкой концентрацией, а также более крепкие, начальные, на заводах, не имеющих экстракционных установок, выпускаются в канализацию.

ЛЕГКИЕ МАСЛА

Вместе с кислой водой из смолы отгоняется часть масел, имеющих удельный вес ниже единицы и собирающихся в верхнем слое дистиллата при его отстаивании. Выход легких масел из кустарной сухоперегонной смолы составляет около 5%, потенциальное же содержание их в этой смоле, по данным Тиличеева [175], — 8—9%. Выделенная в заводской аппаратуре партия легких масел имела удельный вес (при 20°) 0,933 и кислотность (считая на CH_3COOH) — 5,9%. До 100° перегонялось 5%, до 200° — 75%. Конец кипения наступал при 228°.

На Ветлужском комбинате Тиличевым был разработан метод получения из легких масел горючего для двигателей внутреннего сгорания — древесносмоляного бензина (бензина ДС) и древесносмоляного лигроина (лигроин ДС). Метод заключался в перегонке масел из куба с отгонкой всех фракций до 190° с последующей двукратной обработкой дистиллата водой (в отношении 1:1), обработкой 10%-ным раствором NaOH (в отношении 0,25:1) и вторичной перегонкой. Выход очищенного бензина ДС составлял 60% от сырой фракции с пределами кипения до 150°, а лигроина ДС — 75% от сырой фракции с пределами кипения 150—200°. Полученный бензин ДС был испытан на автомобиле ГАЗ. Испытания дали удовлетворительные результаты. Бензин ДС имеет высокое октановое число; в одной из партий октановое число равнялось 85. Стабильность его, несмотря на очистку едким натром, однако, невелика, поэтому его рационально применять лишь в течение месяца после выпуска из производства.

Масштаб промышленного производства бензина и лигроина ДС сильно ограничивается вследствие незначительного выхода легких масел из смолы, особенно газогенераторной. Это производство может поэтому иметь только местное значение, при неблагоприятных условиях для доставки нефтяных продуктов.

Легкие смоляные масла можно использовать не только для получения горючего, но и в некоторых технологических процессах лесохимической промышленности. Они применимы, например, в качестве растворителя для экстракции канифоли из еловой серки (канифольный растворитель или растворитель К, предложение Пирятинского, Туховицкого и Филатова), а также при азеотропном методе укрепления уксусной кислоты из слабых растворов.

В первом случае из сырых масел отбирают фракцию с пределами кипения 110—185°, освобожденную обработкой щелочью и промывкой от кислых продуктов и водорастворимых компонентов, во втором — фракцию, отгоняющуюся до 150°. Применение

легких смоляных масел в качестве антренаера для азеотропного укрепления уксусной кислоты было подробно изучено Деревягиным и Володуцкой в ЦНИЛХИ (1936).

КРЕОЗОТНЫЕ МАСЛА

Под названием креозотных масел или технического креозота у нас известна фракция древесной смолы с температурой кипения при атмосферном давлении 190—240°. В отличие от легких масел креозотные масла имеют удельный вес больше единицы и при перегонке с водяным паром собираются после конденсации в нижнем слое. Существенно отличается и их химический состав. Так, креозотные масла содержат значительное количество (до 45%) фенолов, состоящих из смеси одноатомных фенолов (крезолов, ксиленолов, о-этилфенола с незначительной примесью простейшего фенола C_6H_6O) с неполными эфирами двухатомных фенолов (гваякол, креозол и высшие гомологи гваякола — этилгваякол и пропилгваякол). Вследствие недостаточного фракционирования попадают в небольшом количестве и неполные эфиры пирогаллола и его гомологов.

Креозотные масла применяются в качестве сырья для получения фенолов для пластмасс, флотореагента (флотомасел) и сырья для приготовления креолина (см. главу 12). Кроме того, они могут использоваться как сырье для получения медицинского креозота (см. главу 14), гваякола (см. главу 15) и пирокатехина (см. главу 19).

По внешнему виду креозотные масла представляют маслянистую жидкость темного цвета с характерным фенольным запахом, в тонком слое — темнокрасного цвета.

Вырабатываемые из сухоперегонной березовой смолы креозотные масла имеют при 20° удельный вес 1,043—1,056, кислотное число до 42—58, содержание воды 6—8%, фракций, кипящих до 190°, 8—14%, фракций с пределами кипения 190—260° — 70—80%.

По действующим техническим условиям креозотные масла должны удовлетворять следующим нормам:

Удельный вес при 20° в пределах	1,03—1,09
Фракционный состав по Энглеру в %:	
фракций до 190° (включая воду)	не более 15
фракций 190—40°	не менее 60
остаток выше 240°	не более 25
Содержание фенолов в %	не менее 45
Содержание воды в %	не более 10
Кислотное число	» » 60

В технических условиях оговорено, что превышение верхнего предела по удельному весу (1,09) не является основанием для браковки партии. Эта оговорка имеет в виду случаи производства креозотных масел из буковой смолы, которые вследствие большого содержания гваякола и его гомологов имеют иногда удельный вес и выше 1,09. Креозотные масла с удельным весом ниже

единицы встречаются очень редко. Один из таких образцов с удельным весом 0,9904 при 20° был получен автором в 1939 г. со смолоперегонного завода Главлесхима. Он содержал 40,4% фенолов и в то же время только 4,01% метоксильных групп. К сожалеению, природу исходной смолы установить не удалось.

Некоторые данные по характеристике креозотных масел, полученных бригадой ЦНИЛХИ при опытной работе на одном из лесохимических комбинатов в 1942 г., приведены в табл. 31.

Таблица 31

Характеристика опытных партий креозотных масел из березовой смолы

Сырье	Уд. вес при 20°	Содержа- ние фено- лов в %	Содержание воды в %	Содержание фракций в %			
				до 180°	180— 240°	до 260°	до конца кипения
Смола сборная из смолохранилища . . .	1,0555	44,5	8,0	13	67	88	97 (284°)
То же	1,0506	50,3	6,0	10	76	89	96 (284°)
То же	1,0521	48,9	6,0	9	69	87	95 (307°)
Смола экстракционная	1,0606	44,6	—	27	62	95	99 (270°)
То же	1,0619	44,6	—	23	70	97	98 (262°)

Как видно из табл. 31, содержание фенолов в креозотных маслах доходит до 50%, а содержание воды не превышает 8%.

АНТИОКСИДАНТ

Антиоксидант, получаемый при разгонке древесной смолы, как уже упоминалось в главе 7, обладает свойством предохранять от окисления крекинг-бензин. Крекинг-бензин содержит значительное количество непредельных соединений, обуславливающих его малую стабильность, проявляющуюся в образовании так называемых «фактических смол».

Фактическими смолами в нефтяной промышленности называются сложные продукты окисления, полимеризации и конденсации углеводородов, содержащиеся в бензине и легких продуктах пиролиза, образующиеся при выпаривании этих нефтепродуктов в чашке или стаканчике в струе воздуха. Показатель их содержания служит для условной оценки смолообразования в бензинах нефтяного происхождения и легких продуктах пиролиза.

Фактические смолы являются источником нагарообразования в цилиндрах моторов. Количество фактических смол в бензине и керосине по существующей методике (ГОСТ 1567—46) определяется путем испарения 25 мл бензина в химическом стакане емкостью 100 мл на масляной бане в токе воздуха, подаваемого со скоростью 55 ± 5 л/мин (на два стакана). Остаток охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. В крекинг-бензине, защищенном стабилизаторами

(ГОСТ 2069—43), фактических смол допускается не более 6 мг на 100 мл.

В автомобильных бензинах, полученных на установках термического крекинга (ГОСТ 2084—51), на месте производства фактических смол допускается не более 10 мг в 100 мл бензина, а на местах сдачи потребителю — не более 25 мг.

Для оценки качества крекинг-бензина наряду с содержанием фактических смол определяют индукционный период.

Для определения этого показателя (ГОСТ 4039—48) 100 мл крекинг-бензина помещают в стеклянном стаканчике в специальную бомбу из нержавеющей стали (рис. 22). Бомбу наполняют кислородом до давления 7 ат, герметически закрывают и помещают в кипящую водяную баню. При этом давление в бомбе повышается, в течение некоторого периода остается постоянным, а затем начинает падать. Время от погружения бомбы в кипящую баню (с учетом поправки на разогрев) до момента падения давления называется индукционным периодом. Чем больше индукционный период, тем более сток бензин, тем дольше можно его хранить. По техническим условиям индукционный период крекинг-бензина должен быть не менее 240 мин. Сырой крекинг-бензин имеет значительно меньший индукционный период. Увеличение индукционного периода крекинг-бензина достигается путем его химической очистки. Для этого крекинг-бензин обрабатывают концентрированной серной кислотой и щелочью или пропускают его пары через слой отбеливающей глины, которая вызывает полимеризацию нестойких состав-

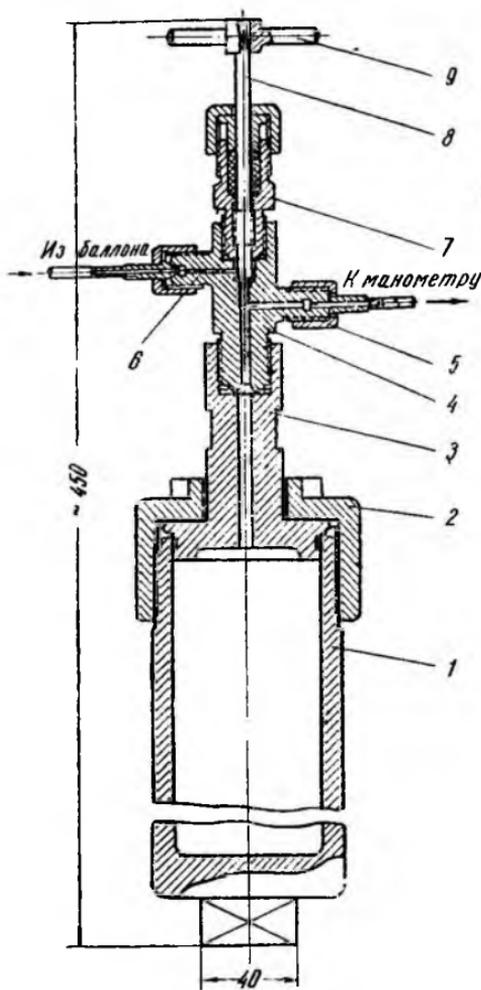


Рис. 22. Бомба для определения индукционного периода крекинг-бензинов:

- 1—корпус; 2—крышка; 3—грибок;
- 4—тройник; 5—нижний боковой отросток; 6—верхний боковой отросток;
- 7—вентиль с игольчатым клапаном;
- 8—игольчатый клапан; 9—вороток

индукционного периода крекинг-бензина достигается путем его химической очистки. Для этого крекинг-бензин обрабатывают концентрированной серной кислотой и щелочью или пропускают его пары через слой отбеливающей глины, которая вызывает полимеризацию нестойких состав-

ных частей крекинг-бензина и превращение их в нелетучие соединения. При очистке таким способом теряется до 5% бензина.

Другой способ повышения стабильности бензина заключается в добавке к нему в небольшом количестве веществ, задерживающих образование смол (антиокислителей). Особенно подходящей для этой цели оказалась фракция древесной смолы с пределами кипения 240—300°, получившая название древесносмоляного антиокислителя. Одной тонной этого продукта можно стабилизировать 2000 т крекинг-бензина и сберечь таким образом 5% (100 т бензина), которые потерялись бы при химической очистке. Фракции каменноугольной смолы оказались непригодными, а фракции торфяной смолы дали при испытаниях низкие показатели.

До 1946 г. на антиокислитель действовали технические условия, введенные в сентябре 1941 г. Эти условия нормировали содержание воды в антиокислителе, фракционный состав, прирост фактических смол от добавки антиокислителя к крекинг-бензину и кислотное число. Этих показателей было, однако, недостаточно для контроля за стабилизирующим эффектом, имеющим первостепенное значение для потребителя.

В 1946 г. на древесносмоляной антиокислитель был введен общесоюзный стандарт (ГОСТ 3181—46), устанавливающий для этого продукта следующие показатели, приведенные в табл. 32.

Таблица 32

Показатели, характеризующие древесносмоляной антиокислитель

Наименование показателей	Норма	
	марка А	марка Б
Отношение первоначального стабилизирующего эффекта 50 мг древесносмоляного антиокислителя в 100 мл бензина к первоначальному стабилизирующему эффекту 10 мг α -нафта в 100 мл того же бензина не менее	0,95	0,90
Прирост содержания смол в 100 мл бензина при добавлении 50 мг древесносмоляного антиокислителя в мг не более	1,0	1,5
Кислотное число в мг КОН на 1 г древесносмоляного антиокислителя не более	20,0	30,0
Содержание воды в % по объему не более	6,0	6,0

Примечание. Марка А — антиокислитель для авиационных бензинов, марка Б — для автомобильных бензинов.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА АНТИОКИСЛИТЕЛЯ

Определение стабилизирующего эффекта. Как указывалось, при оценке качества антиокислителя основное значение имеет величина его стабилизирующего эффекта, которая определяется по

стандарту (ГОСТ 3181—46). Стабилизирующий эффект антиокислителя, по предложению Тиличеева и Вольфа, выражается в долях (или процентах) от стабилизирующего эффекта α -нафтола, добавляемого к бензину в количестве 0,013% по весу (10 мг на 100 мл бензина).

Стабилизирующий эффект древесносмоляного антиокислителя близок к единице и для технических продуктов должен быть не ниже 0,9.

Драйер и другие американские исследователи предложили производить оценку антиокислителя при помощи так называемого циклогексенового числа (число минут, на которое увеличивается индукционный период непредельного углеводорода циклогексена C_6H_{10} от прибавления 0,002% антиокислителя). В нашей промышленности принят способ оценки стабилизирующего эффекта, предложенный Тиличевым и Вольфом.

Для оценки стабилизирующего эффекта антиокислителя готовят образец крекинг-бензина. Обычно берут или пресс-дистиллат, или товарный автомобильный бензин. Бензин в количестве 2 кг обрабатывают при тщательном перемешивании в течение 30 мин. в склянке емкостью 3—4 л 10 г технической серной кислоты концентрации 92—94% (ГОСТ 2184—43). Смеси дают отстояться в течение 1 часа и после расслоения отделяют бензин сифоном от кислого гудрона и промывают последовательно водой, 2—3%-ным раствором едкого натра и снова водой до нейтральной реакции.

Очищенный бензин помещают для разгонки в аппарат Гадаскина, отгоняют фракцию, кипящую до 200°, фильтруют ее через бумажный фильтр и делят на три части (500 мл, 500 мл и около 200 мл). Первую часть (500 мл) стабилизируют α -нафтолом, вторую часть (500 мл) — древесносмоляным антиокислителем и третью часть оставляют нестабилизированной. Оба антиокислителя отвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г и перед прибавлением к бензину каждый антиокислитель растворяют в 2 мл бензола. Перегонка бензина и стабилизация его антиокислителем должны проводиться в течение одного дня.

Для определения первоначального стабилизирующего эффекта в обеих пробах бензина определяют индукционный период по ГОСТ 4039—48, и показатель стабилизирующих свойств выражают в виде отношения первоначального стабилизирующего эффекта 50 мг древесносмоляного антиокислителя в 100 мл бензина к первоначальному стабилизирующему эффекту 10 мг α -нафтола в 100 мл того же бензина.

Величина стабилизирующего эффекта древесносмоляного антиокислителя зависит от вида смолы, из которой он получен, и пределов его кипения. Влияние этих факторов на величину стабилизирующего эффекта видно из графика на рис. 23, составленного по данным Тиличеева.

На рис. 23 для сравнения взяты фракции кубовой и отстойной сухоперегонных смол листовенных пород, полученных при перегулировании в вагонных ретортах. Как видно из рисунка, фракции отстойной смолы с температурой кипения до 240° обладают низким стабилизирующим эффектом. Начиная с 240°, стабилизи-

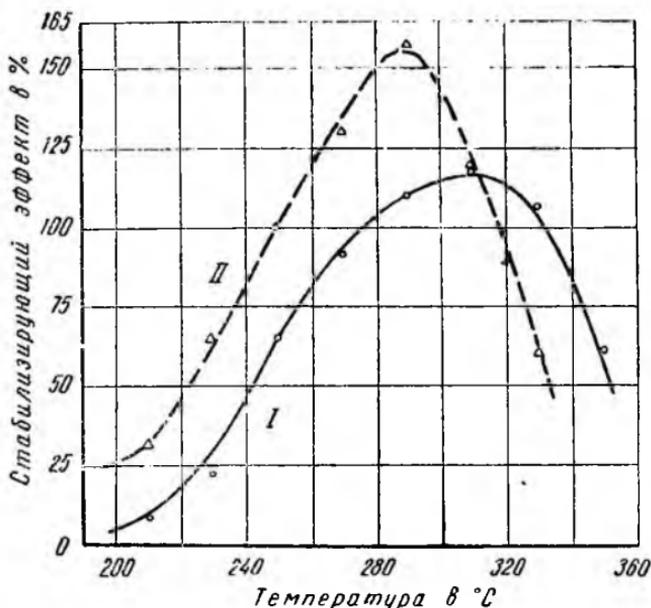


Рис. 23. Стабилизирующий эффект фракций типичных отечественных древесных смол (в %):
I—фракции отстойной смолы; II—фракции кубовой смолы

рующая способность быстро возрастает, достигает максимума во фракции 300—320°, после чего быстро падает. Стабилизирующий эффект во фракции кубовой смолы увеличивается быстрее, чем у отстойной, достигает максимума во фракции 280—300°, затем, как и у отстойной смолы, быстро падает. Таким образом, в производстве антиокислителя для получения продукта с максимальным стабилизирующим эффектом необходимо возможно полнее отделять как низкокипящие фракции с температурой кипения ниже 240° (при атмосферном давлении), так и высококипящие.

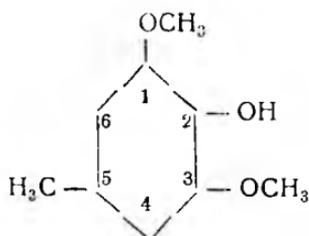
Образцы антиокислителя, выделенные в лаборатории Тилчеевым из различных смол, характеризовались следующими величинами стабилизирующего эффекта, приведенными в табл. 33.

Стабилизирующий эффект древесносмоляного антиокислителя обусловлен главным образом, как показали Шеуман и Хэзлам

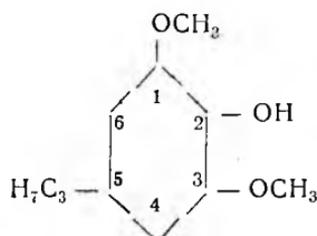
**Стабилизирующий эффект антиокислителей из различных смол,
вырабатываемых в СССР**

Исходная смола	Стабилизирующий эффект в %	Исходная смола	Стабилизирующий эффект в %
Отстойная Никольского завода	98	Сосновая сухоперегонная	132
Отстойная буковая	100	Остаток из вышекислотных кубов Ашинского завода	27
Кубовая Ашинского завода	115	Пековый дистиллат	57
Кубовая Сявского завода	107		
Древесная газогенераторная	115		

[98], присутствием диметилвых эфиров метилпирогаллола и пропилпирогаллола.



1,3-диметилвый эфир
5-метилпирогаллола



1,3-диметилвый эфир
5-пропилпирогаллола

Применявшийся ими для исследования смоляной дистиллат твердолиственных пород (фракции 217—310°) был разогнан при давлении 10 мм на узкие 10°-ные фракции. Резкое увеличение стабилизирующего эффекта фракций наблюдалось, начиная с фракции 7 (рис. 24), и совпало с появлением во фракциях диметилвых эфиров метил- и пропилпирогаллола. Содержание последних во фракциях 8—13 составляло 86 %.

Хотя указанные производные пирогаллола в основном и определяют величину стабилизирующего эффекта антиокислителя, однако и нейтральные масла, входящие в состав антиокислителя, имеют, по исследованиям Вольфа и Васильевой [171], заметный стабилизирующий эффект. Неясно также происхождение высокого стабилизирующего эффекта антиокислителя из сухоперегонной сосновой смолы (см. табл. 33), в которой, по исследованиям Ненцкого и Зибер, производные пирогаллола не обнаружены.

Определение кислотного числа. Кислотное число антиокислителя выражается в миллиграммах КОН, расходуемых на 1 г антиокислителя при титровании до наступления нейтрализации.

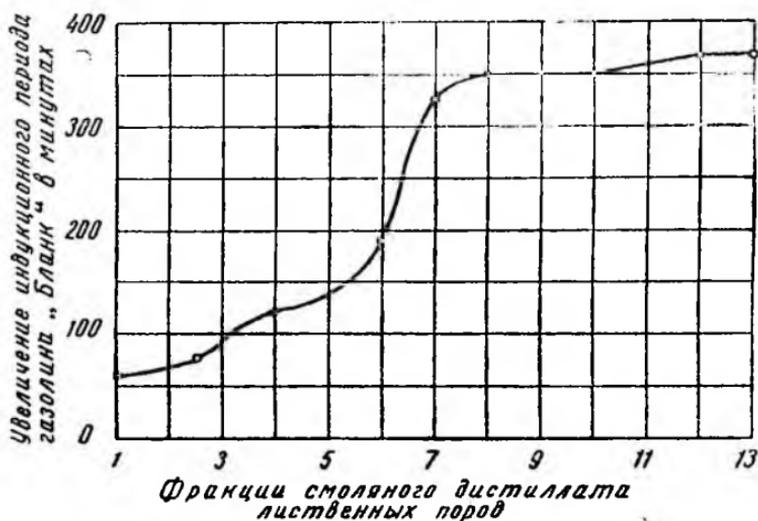


Рис. 24. Антиокислительные свойства смоляного дистиллата лиственных пород (по Шеуману и Хэзламу)

Для определения кислотного числа по ГОСТ 3181—46 в коническую колбу емкостью 200—250 мл отвешивают с точностью до 0,0002 г около 0,2—0,5 г древесносмоляного антиокислителя и приливают в нее 5 мл нейтрального этилового спирта. Содержимое колбы хорошо перемешивают, приливают 100 мл дистиллированной воды и снова тщательно перемешивают. К полученному раствору прибавляют около 0,25 мл спиртового 1%-ного раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором едкого кали до появления розового окрашивания.

Кислотное число X в миллиграммах КОН вычисляют по формуле:

$$X = \frac{5,6 \cdot V}{Q},$$

где:

V — объем 0,1 н. раствора КОН, пошедший на нейтрализацию антиокислителя, в мл;

Q — навеска антиокислителя в г.

Расхождение между параллельными определениями допускается по стандарту не более 1 мг.

Приведенная выше методика, как показали выполненные в ЦНИЛХИ в 1947 г. работы Тищенко и Гришиной, мало пригодна. При пользовании этой методикой получаются большие расхождения между параллельными определениями и завышенные средние результаты.

Поэтому лаборатория № 5 ЦНИЛХИ предложила для определения кислотного числа применять смешанные индикаторы (тимолбляу + метилрот; нейтральрот + метиленбляу). Определение по этой методике дало результаты, хорошо согласующиеся с данными потенциометрического титрования¹.

Расхождения между параллельными определениями, как правило, не превышают одной единицы кислотного числа.

Определение производят следующим образом: навеску антиокислителя (1,5—2 г), взятую с точностью до 0,01 г, помещают в коническую колбу на 500 мл, прибавляют сначала 300 мл свободной от углекислоты дистиллированной воды, а после перемешивания — 10 капель индикатора. Смесь титруют 0,1 н. раствором КОН до перехода окраски раствора от синей и не исчезающей в течение 1 мин. зеленой.

Расчет кислотного числа производится по формуле на стр. 131.

Для приготовления индикатора растворяют 0,1 г нейтральрот и 0,1 г метиленбляу в 50 мл спирта.

Получаемые в лабораторных условиях фракции отстойных смол лиственных пород, соответствующие антиокислителю, имеют в среднем кислотное число 25—40 мг, а фракции кубовой смолы — 60—70 мг.

Определение фактических смол. Выше уже указывалось, что фактические смолы являются вредной примесью в горючем. Поэтому древесносмоляной антиокислитель, введенный в бензин, не должен увеличивать содержания фактических смол в бензине выше нормы, установленной стандартом (1—1,5 мг на 100 мл бензина). Прирост смол при введении антиокислителя определяют по ГОСТ 1567—46 в бензине, не стабилизированном и стабилизированном антиокислителем. Техника определения фактических смол в бензине была описана (см. стр. 125). Точность метода невелика, так как при предельной величине прироста фактических смол в бензине от введения антиокислителя в 1—1,5 мг расхождение между параллельными определениями допускается до 2 мг.

Если указанные нормы отнести к антиокислителю, максимальное количество фактических смол составит для автоантиокислителя 3%, а для авиаантиокислителя 2%. Количество фактических смол у антиокислителя находится в непосредственной связи с его фракционным составом. По исследованиям Тиличеева, при разгонке в ректификационной колонне с 1,5—2 теоретическими тарелками содержание смол в маслах с температурой кипения

¹ При проверке в 1953 г. метода определения кислотного числа со смешанным индикатором на большом числе образцов антиокислителя обнаружилось, что этот метод дает заниженные показатели кислотного числа в сравнении с потенциометрическим титрованием.

Вопрос о подборе удовлетворительного для производственного контроля метода определения кислотного числа антиокислителя пока не может считаться разрешенным.

до 300—320° не превышает 3%; в масле же с температурой кипения до 360° содержалось не более 9—10% фактических смол.

Определение содержания воды. Для определения содержания воды согласно ГОСТ 3181—46 применяют колбу Энглера для фракционной перегонки (ГОСТ 3184—46) емкостью 100 мл. Шейка ее должна быть изолирована асбестовым шнуром. В колбу наливают мерным цилиндром 50 мл испытуемого антиокислителя, закрывают пробкой с вставленным в нее термометром (ГОСТ 400—41), устанавливают на асбестированную сетку и соединяют с воздушным холодильником, представляющим трубку диаметром около 10 мм, длиной 300—400 мм. Один конец трубки согнут для ввода в приемный цилиндр емкостью 25 мл (ГОСТ 1770—42).

Колбу с антиокислителем нагревают при помощи горелки или спиртовки, не допуская переброса продукта, до отгона с водой 1 мл антиокислителя.

Количество отогнанной воды в объемных процентах x вычисляют по формуле:

$$x = \frac{100 \cdot V_1}{V_2},$$

где:

V_1 — объем воды, полученный в результате перегонки, в мл;

V_2 — объем антиокислителя, взятый для анализа, в мл.

Вода попадает в антиокислитель вследствие применения при его получении острого пара.

Небольшое количество воды попадает часто в антиокислитель при отделении масляного слоя от водного в виде верхнего водного слоя и эмульсии. Это количество воды при надлежащем устройстве отстойников и внимательном отношении персонала может быть уменьшено до нуля. Основная же масса воды находится в антиокислителе в растворенном состоянии вследствие частичной взаимной растворимости воды и компонентов антиокислителя.

Стандартом максимальное содержание воды для обеих марок антиокислителя установлено в 6%.

Определение фракционного состава. Хотя стандартом на древесносмоляной антиокислитель фракционный состав не предусмотрен, им пользуются для контроля производственного процесса, так как определение стабилизирующего эффекта занимает очень много времени и может служить лишь для окончательной оценки товарной продукции. Кроме того, стабилизирующий эффект, как мы видели, находится в зависимости от фракционного состава антиокислителя, требуемым же стабилизирующим эффектом обладают лишь определенные фракции древесной смолы, содержащие соединения с температурой кипения 260—290°.

Фракционный состав можно определить одновременно с содержанием воды в описанной выше аппаратуре, предназначенной

для этой цели. Перегонка до 120° производится очень медленно во избежание перебросов, а в дальнейшем до окончания перегонки со скоростью 45—60 капель в минуту ($2 \pm 0,5$ мл.). При температуре паров 220° отмечают количество воды в объемных процентах, а при температуре паров 240 и 260° — общее количество дистиллата в объемных процентах. Когда температура паров достигает 300° (или 310°), нагрев прекращают. Отсчет количества дистиллата, отгоняющегося до 300° (310°), производится после того, как остатки его перестают стекать из воздушного холодильника. Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать для каждого показания: для воды $\pm 1\%$, а для фракционного состава $\pm 2,5\%$.

Определение цвета антиокислителя. Подобно фракционному составу цвет антиокислителя техническими условиями не нормируется. Однако этот показатель благодаря быстрой определению путем сравнения с соответствующим раствором иода в метиловом спирте имеет значение для производственного контроля. Так, перебросы смолы из куба сейчас же обнаруживаются по цвету антиокислителя. По наблюдениям работников Ветлужского завода установлено, что цвет антиокислителя не должен быть темнее 2%-ного раствора иода. В заводской практике пользуются для контроля эталонами следующих концентраций иода (в процентах): 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0; 1,2; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 — всего 12 градаций. Начальные погоны антиокислителя, получаемые в заводских условиях, имеют цвет, соответствующий 0,2%-ному раствору иода, и лишь к концу отгонки цвет их приближается к цвету 2%-ного раствора иода.

Определение удельного веса. Удельный вес антиокислителя действующим стандартом не нормирован. В технических же условиях 1938 г. он предусматривался в пределах от 1,065 до 1,075. В опытных работах Деревягина на смолоперегонном заводе Главлесхима в 1938 г. получаемый антиокислитель имел удельный вес от 1,064 до 1,068. Образцы антиокислителя, применявшиеся автором в 1945 г. для улавливания уксусной кислоты, имели при 20° удельный вес 1,058 (из сухоперегонной смолы) и 1,067 (из газогенераторной смолы). Удельным весом можно пользоваться как одним из показателей при контроле процесса отгонки антиокислителя на производстве.

Определение содержания фенолов. Содержание фенолов предусматривалось в первых редакциях технических условий на антиокислитель (в условиях 1938 г. требовалось не ниже 40%). В упомянутой выше работе Деревягина содержание фенолов в разных партиях составляло от 39 до 52,7%, а в среднем 44,3%. В антиокислителе из газогенераторной смолы, применявшемся автором при улавливании уксусной кислоты (1945), было найдено фенолов 51,7%, а в антиокислителе из сухоперегонной березовой смолы 47,2%.

ТЯЖЕЛЫЕ СМОЛЯНЫЕ МАСЛА

При разгонке смолы в конце операции в дистиллате появляются тяжелые масла, собираемые в отдельный сборник. Масла эти по содержанию фактических смол и стабилизирующему эффекту не удовлетворяют требованиям для антиокислителя. На смолоперегонном заводе Главлесхима в ноябре 1942 г. эти масла были успешно применены в качестве горючего для двигателей внутреннего сгорания с калоризатором.

Примененные для испытания масла имели удельный вес 1,08, остаток после отгонки до 310° — 40%, вязкость по Энглеру при 50° С — $2,5^{\circ}$ Е. Для испытания был использован двигатель с калоризатором типа УК-12 мощностью 25 л. с. с числом оборотов 500 в минуту. Испытание показало, что пусковые качества масел выше, чем у нефтяного топлива. Для запуска двигателя достаточно 1—2 оборотов маховика; 25 ноября 1942 г. двигатель проработал на смоляных маслах 3 ч. 30 мин., при этом никаких ненормальностей в его работе не замечалось.

ДРЕВЕСНОСМОЛЯНОЙ ПЕК

Пек, остающийся в кубе после отгонки масел, выпускается в жидком виде в ямы или приемники и после охлаждения приобретает вид черной массы, легко разламывающейся на куски неправильной формы. Его качества зависят от глубины отгонки масел. При глубокой отгонке пек получается хрупкий, твердый, а при меньшем отъеме масел — мягкий, пластичный, легко размягчающийся под действием солнечных лучей.

Для оценки качества пека определяют температуру его размягчения; в производстве для этого пользуются блоком Макена (см. стр. 138). Принято считать, что пек должен иметь температуру размягчения не ниже 90° и не выше 130° .

Выход пека из смолы лиственных пород составляет в среднем 50—60% от безводной смолы, и по размеру его пек занимает первое место среди продуктов разгонки древесной смолы.

Древесносмоляной пек из сухоперегонной смолы лиственных пород и из газогенераторной смолы в переработанном виде находит ограниченное применение. Его сжигают в топках в качестве топлива (теплотворная способность около 8000 кал), применяют в качестве связующего в литейном деле, перерабатывают на древесносмоляной кокс — березоль, применяющийся при цементации стали. О переработке пека на березоль см. главу 16.

АНАЛИЗ ДРЕВЕСНОСМОЛЯНОГО ПЕКА

Для характеристики пека определяют температуру размягчения (плавления), содержание влаги, удельный вес, содержание летучих, содержание золы и растворимость в ацетоне.

Определение температуры размягчения. Температура размягчения пека не имеет строго определенной величины. Ее границы довольно расплывчаты, а численное значение зависит, кроме того, от метода определения.

Для определения температуры размягчения пека применяют метод Кремер-Сарнова, метод «кольца и шара», метод штриха на медном блоке (блок Макена). Последний метод менее точный и используют его преимущественно в цеховых лабораториях.

При определении температуры размягчения по методу Кремер-Сарнова требуются прибор Кремер-Сарнова, металлическая ртуть, термометр до 200° , градуированный через 1° .

Прибор Кремер-Сарнова (рис. 25) состоит из двух стеклянных стаканов 1 и 2, вставленных один в другой, металлической конфорки 3 и четырех стеклянных трубок 4 диаметром 6—7 мм и длиной 100 мм. В конфорке 3 имеется пять гнезд — четыре для трубок и одна для термометра. Оба стакана наполняются глицерином или дистиллированной водой (внутренний стакан — на высоту 6 см).

Для определения температуры размягчения расплавляют 25—30 г из-

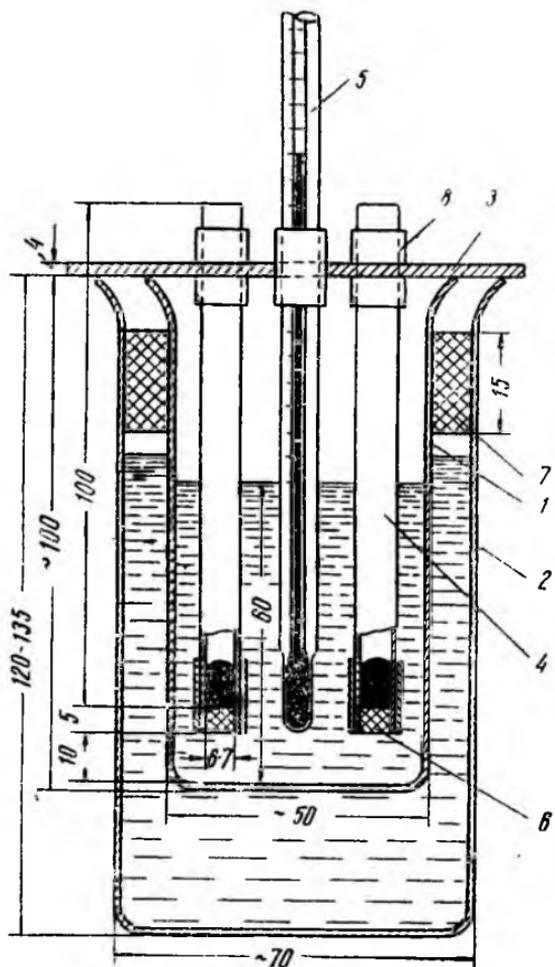


Рис. 25. Прибор для определения температуры размягчения (по методу Кремер-Сарнова):

1 и 2—стеклянные стаканы; 3—конфорка; 4—стеклянные трубки; 5—термометр; 6—отрезки стеклянных трубок; 7—корковая пробка; 8—резиновые трубки

мельченного пека в небольшом жестяном сосуде с плоским дном на песчаной бане при температуре не выше 150° . Высота слоя пека должна быть около 7—8 мм. В расплавленный пек погружают концы четырех стеклянных трубок 4, пока уровень жидкого пека не дойдет до метки в 5 мм, укрепляют трубки в вертикальном положении и оставляют до полного остывания пека. Затем срезают с

трубок ножом излишек пека, поверх пека наливают в трубки по 5 г ртути и вставляют их во внутренний стакан. При этом нижний край трубки должен отстоять от дна стакана на 1 см.

Когда прибор собран, его медленно нагревают, поднимая температуру на 2° в минуту. Температура, при которой ртуть пройдет через слой пека и упадет на дно внутреннего стакана, принимается за температуру размягчения пека, при этом берется среднее из показаний четырех трубок, если расхождение между ними не превышает 3°.

Вместо ртути при анализе пека можно пользоваться металлическими палочками диаметром 5,5 мм весом 8 г из сплава свинца и сурьмы (80 : 20).

Метод кольца и шара, применяемый для определения температуры размягчения, состоит в том, что слой пека толщиной 6,3 мм, находящийся под давлением шара, нагревают в специальном приборе и отмечают момент, когда шар прорывается сквозь размягчившуюся толщу пека.

Расплавленный в фарфоровой чашке пек заливают в кольца, предварительно нагретые до температуры пека, в таком количестве, чтобы по охлаждению получился некоторый его избыток. Кольца во время наполнения находятся на стеклянной или металлической пластинке, смазанной смесью глицерина с тальком. Залитые кольца оставляют на пластинке при комнатной температуре примерно на 30 мин. и после охлаждения пека срезают его избыток слегка нагретым ножом. Затем устанавливают кольца в соответствующие отверстия на средней пластинке штатива и ставят штатив с кольцами в стакан с дистиллированной водой, которую охлаждают при помощи льда до +5°. Уровень воды в стакане должен находиться на 5 мм выше верхней поверхности колец.

Шарики также кладутся в воду, но не на кольца с материалом, а на среднюю пластинку штатива. В штатив вводят термометр и в течение 15 мин. поддерживают в стакане температуру воды +5°. При испытании материалов с температурой размягчения выше 80° вместо воды применяют глицерин или прозрачное масло. Кольца выдерживают в глицерине или масле при 30° в течение 15 мин. при тщательном перемешивании. Затем устанавливают стакан на асбестовую сетку, положенную на кольцо штатива над горелкой или примусом, и укладывают шарики на материал точно по середине колец. Стакан надо нагревать так, чтобы температура, отсчитываемая по термометру, поднималась на 5° ($\pm 0,5^\circ$) в минуту (для отсчета пользуются секундомером); равномерное повышение должно устанавливаться в течение первых трех минут. Точное соблюдение указанных правил нагрева при анализе обязательно. Под давлением шара испытуемый материал по мере повышения температуры постепенно выдавливается из колец. В момент, когда он коснется нижней пластинки штатива, замечают показания термометра. За температуру размягчения

принимается среднее арифметическое из показаний термометра, полученных на двух одновременно испытываемых кольцах.

В производстве вместо метода кольца и шара определяют температуру размягчения при помощи блока Макена.

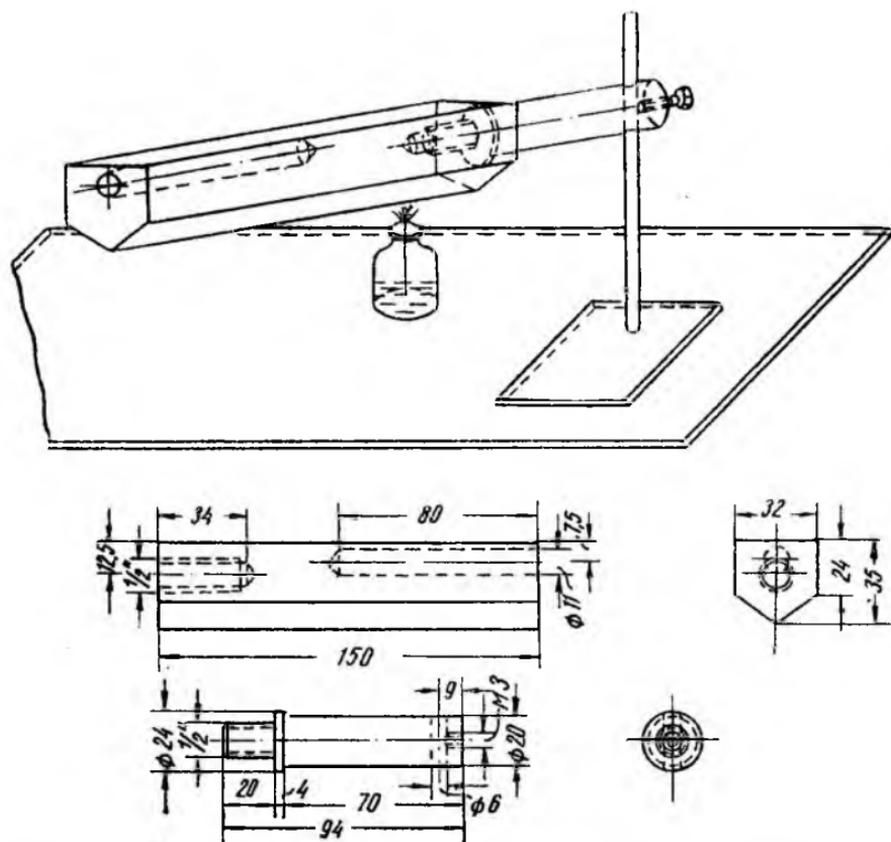


Рис. 26. Блок Макена для определения температуры размягчения пека

Блок Макена, изображенный на рис. 26, представляет латунный пятигранный стержень с каналом для термометра. Блок помещают на штативе, осторожно подогревают спиртовкой и проводят по грани блока кусочком испытуемого пека. При нагреве блока до некоторой температуры пек оставляет на гладкой поверхности черту. Эту температуру и принимают за температуру размягчения (плавления) пека.

Определение содержания влаги в пеке. Содержание влаги определяют методом Дина и Старка аналогично определению содержания воды в смоле (см. главу 5) с той лишь разницей, что вместо 25 г смолы берут 100 г предварительно истолченного и просеянного пека и 100 мл ксилола.

Определение удельного веса пека. Удельный вес пека определяют по методу Плато. С этой целью готовят водный

раствор поваренной соли, удельный вес которого был бы несколько выше удельного веса пека, заливают его в цилиндр, опускают в раствор кусок испытуемого пека и добавляют в цилиндр столько воды, чтобы кусок пека плавал на половине высоты столба раствора. Затем определяют ареометром удельный вес раствора соли, который и будет соответствовать удельному весу пека. Определение производят при 20°.

Определение летучих в пеке. Навеску измельченного и просеянного через сито пека в 1,0–1,2 г помещают во взвешенный фарфоровый тигель, предварительно прокаленный и охлажденный в эксикаторе вместе с крышкой.

Тигель закрывают крышкой, а навеску взвешивают с точностью до 0,002 г. Тигель с крышкой плотно устанавливают в гнездо на подставку и вводят в горячую часть муфеля с температурой 950°. Температуру муфеля определяют при помощи оптического пирометра. Тигли и подставки оставляют в муфеле точно на 6 мин., затем вынимают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Потеря в весе представляет вес летучих веществ в пробе, если последняя была предварительно высушена при температуре 100–105°, или вес летучих и влаги, если проба бралась в воздушно-сухом состоянии.

Подставку для тигля изготовляют с отверстием такого диаметра, чтобы дно тигля находилось на высоте от 6 до 13 мм над полом муфеля.

Определение золы в пеке. В прокаленный и тарированный тигель помещают около 1 г испытуемого тонко растертого пека. Тигель с навеской ставят на фарфоровый треугольник, помещенный на кольцо штатива, и подогревают на небольшом пламени горелки (светящегося пламени рекомендуется избегать), чтобы содержащиеся в пеке летучие вещества медленно выделялись в виде паров и по возможности не загорались. Когда выделение паров прекращается, тигель переносят в муфель и прокаливают до полного озоления пека, осторожно передвигая от холодной части муфеля к горячей.

Золу периодически перемешивают никромовой проволокой, вынимая тигель из печи. При прокаливании должен быть обеспечен постоянный свободный доступ воздуха к пробе. Тигель с золой (полноту озоления определяют по цвету золы, который при полном озолении должен быть серый и оранжевый без заметных черных кусочков или точек) переносят в эксикатор и по охлаждении взвешивают. Привес тигля дает содержание золы во взятой навеске пека.

Растворимость пека в ацетоне. В конической колбе емкостью на 250 мл растворяют 1,5 г предварительно измельченного и просеянного пека в 100 мл ацетона. Колбу помещают в водяную баню и нагревают с обратным холодильником до 50° при постоянном взбалтывании. Полученный раствор фильтруют через просушенный и взвешенный фильтр. Остаток на фильтре сушат до по-

стоянного веса в сушильном шкафу при 100° и после охлаждения в эксикаторе взвешивают. Привес фильтра дает содержание нерастворимых в ацетоне в навеске.

Характеристика пеков с промышленных установок. В качестве характеристики пеков приведем данные, полученные при разгонке сухоперегонной смолы на смолоперегонном заводе Главлесхима бригадой ЦНИЛХИ под руководством Деревягина.

Таблица 34

Характеристика пеков от разгонки смолы в промышленных условиях

№ гонок	Выход пека в % от смолы	Температура		Удельный вес пека при 20°	Растворимость в ацетоне в %
		размягчения по Кремер-Сарнову	плавления по блоку Макена		
2	40	89	93	1,168	71,4
3	42	116	120	1,180	68,0
4	49	73	78	1,182	78,7
6	50	72	79	—	95,2
8	52	62	69	—	93,5
9	—	110	104	1,162	76,7
10	—	131	119	1,164	67,7
11	—	118	112	1,164	73,2
12	32,7	152	140	1,160	61,1
13	—	110	98	1,160	71,0
14	35,5	132	128	1,162	75,4
15	—	115	118	1,176	76,0

Из табл. 34 видно, что пек с высокой температурой размягчения (плавления) имеет пониженную растворимость в ацетоне. Выход такого пека соответственно меньше. Разница между температурой размягчения и температурой плавления сравнительно невелика и, как правило, составляет 4—6°. Удельный вес пека довольно стабилен и округленно может быть принят равным 1,16.

ГЛАВА 11

ДРЕВЕСНОСМОЛЯНЫЕ ФЛОТОМАСЛА

ФЛОТАЦИЯ И ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Флотацией называют метод обогащения руд, при котором извлекаемый минерал при помощи тех или иных химических реагентов (флотореагентов) отделяется от пустой породы с пузырьками воздуха в слое пены, для образования которой тестообраз-

Флотация, в отличие от механического обогащения, сопровождается наряду с механическими процессами рядом химических

Флотация имеет особое значение при обогащении бедных руд, ную массу измельченной руды («пульпу») сильно перемешивают или вдувают в нее воздух.

полиметаллических руд.

креозоты древесных смол, масла из отходов доменных печей, некоторые продукты перегонки нефти.

Типичным вспенивателем является сосновое масло, получаемое при ректификации парового или экстракционного скипидара (пайн-ойль), а также технический крезол (смесь трех изомеров), получаемый из каменноугольной смолы.

В качестве подавителей при флотации применяются цианистые соли, а в качестве побудителей — сернистые; регуляторами служат известь, сода, серная кислота.

Получение древесносмоляных флотационных масел

Хотя сама древесная смола является вспенивателем, на что указывали еще Постовский и Перетц [46], практическое значение в качестве флотореагента приобрела не сама смола, а продукты ее разгонки.

Хорошими флотореагентами оказались креозотные масла¹, охарактеризованные в главе 10, а также отходы уксусно-экстракционного производства — масла с обесспиртовывающего аппарата и масла с маслоотстойников.

Масла с обесспиртовывающего аппарата получают при обесспиртовывании жижки, являющейся первой стадией переработки ее экстракционным методом на заводах сухой перегонки древесины лиственных пород. Обесспиртовывание проводится непрерывным способом в двухколонном аппарате. Жижка перерабатывается вместе с отстойной смолой. Легкие фракции смолы вместе с парами воды отгоняются и образуют масла, выводимые с нижних тарелок ректификационной колонны. По отделении от воды во флорентине масла собираются в сборный бак и затем перекачиваются в бак товарной продукции.

Масла с маслоотстойников выделяются при перегонке жижки под вакуумом в трехкорпусном аппарате. При перегонке отделяется в остатке растворимая, или кубовая, смола и в качестве основного продукта получается перегнанная жижка — «кислая вода», которая поступает на экстракцию после предварительного отстаивания в системе отстойников.

Всплывающие на верх и отчасти садящиеся на дно отстойников масла отделяются от кислой воды и собираются в сборном баке, откуда перекачиваются в бак товарной продукции.

В маслоотстойники, кроме кислой воды, полученной путем перегонки обесспиртованной жижки, поступает также кислая вода, образующаяся при переработке отстойной смолы с целью получения обезвоженной или кондиционной смолы.

Выход масел с обесспиртовывающего аппарата 0,6—0,7 кг, с маслоотстойников около 1 кг на 1 скл. м³ переугливаемых дров. Суммарный выход масел — около 1,5 кг на 1 скл. м³ дров.

¹ По предложению автора креозотные масла начали использовать в качестве флотореагента с 1940 г.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФЛОТАЦИОННЫХ МАСЕЛ — ОТХОДОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЖИЖКИ

Предварительные данные, характеризующие масла, представляющие побочный продукт или отход от переработки жижки, были получены автором еще в 1934 г. при исследовании работы одного из уксусно-экстракционных заводов Главлесхима. Средняя проба масел с обесспиртовывающего аппарата имела удельный вес при 17° 0,926; кислотность, считая на CH_3COOH , — 2,17%; фенолов 17% и на 95% перегонялась в пределах 80—238°.

При опытах с отгоном из жижки более слабого спирта (50—60° Траллеса) удельный вес масел повышался до 0,953—0,964, а кислотность — до 3,4%.

Более подробно масла с обесспиртовывающего аппарата были исследованы в ЦНИЛХИ Раковским, Высотской и Алешиным в 1937 г.

При фракционированной разгонке масел с обесспиртовывающего аппарата на колонне Дюпона какой-либо резко выраженной фракции не выделялось. Наблюдалось сосредоточение кетон в фракциях, кипящих в пределах от 80 до 164°. Карбонильной группы во фракциях содержалось в среднем 14—15%. Во фракциях от 60 до 184° содержалось от 25 до 30% эфиров, отмечено также присутствие сложных эфиров с 7—8 атомами углерода. Фенолы, извлеченные из масел, имели в среднем 7,75% ONH_2 . Свободных спиртов с температурой кипения во фракциях до 140° (по Верлею) было найдено 2,28%, а связанных спиртов — 1,04%. Индивидуальных веществ в отдельных фракциях масел было явно недостаточно для количественного выделения, и дальнейшие работы авторов были направлены на изыскание способов облагораживания масел в целом.

Подробные аналитические характеристики обоих рассматриваемых видов масел были получены автором, Володуцкой и Мусатовой [51].

Важнейшие аналитические данные по исследованным маслам приведены в табл. 35.

Основная масса масел при разгонке по Энглеру перегонялась в пределах 180—240°, и в этом отношении масла соответствуют фракции креозотных масел, получаемой при разгонке древесной смолы. У масел с маслоотстойников, однако, замечается более широкий температурный интервал, что связано в частности со значительным содержанием низкокипящих (ниже 180°) фракций.

При разгонке масел на колонне Дюпона у масел с обесспиртовывающего аппарата наиболее значительный выход фракций наблюдался в интервале: 230—240° (18,9% загрузки), 240—250° (13,8%) и 250—260° (13,8%). Всего в интервале 230—260° было собрано 46,5%, до 180° было отделено 9,1%, а до 240° — 55,5%. У масел с маслоотстойников наибольший выход замечался в интервале 210—220° (17,4% загрузки), 220—230° (8,5%) и 230—

**Аналитические показатели смоляных флотационных масел
Ашинского комбината**

Показатели	Масла с обесспи- ртовываю- щего аппарата	Масла с маслоот- стойников
Удельный вес при 20°	0,956	0,952
Показатель преломления n_D^{20}	1,5030	1,4960
Всплываемость с водой 1:1 в %	98	96
Содержание воды по Дину и Старку	0,65	1,27
Кислотное число в мг КОН	21,3	55,6
Число омыления	84,2	122
Эфирное число	62,9	66,4
Содержание карбонильной группы в %	3,40	2,95
" альдегидов (на СО) в %	1,04	0,41
" фурфурола в %	2,93	2,15
" фенолов в %	16,7	24,1
" нейтральных веществ в %	74,2	71,3
" ОСН ₃ в %	3,20	3,45
Бромное число	176	184
Вязкость (E ₂₀ °)	1,28	1,17
Теплотворная способность:		
Q _в	9288	8969
Q _н	8766	8451
Содержание золы в %	0,003	0,003
Содержание серы в %	0,16	0,33
Вспышка по Мартенс-Пенскому в градусах С	48	24
Фракционный состав по Энглери:		
начало кипения в °С	84	78
конец кипения в °С	252	262
отогналось до 180° в %	8	30,8
отогналось до 240° в %	71,7	82,0
отогналось до конца кипения в %	85,0	90,0

240° (8,1%). Всего в интервале 210—240° было отогнано 34%, до 180° было отделено 31,4%, до 240° — 69,3%. При разгонке на указанной колонне были выделены из масел и низкокипящие фракции с температурой кипения, начиная от 35° из масел с мас-

лоотстойников (до 100° отогнано 7,55%) и с 51° из масел с обесспиртовывающего аппарата (до 100° — 3,36%).

Распределение масел по температуре кипения при разгонке с колонной Дюпона показано на рис. 27.

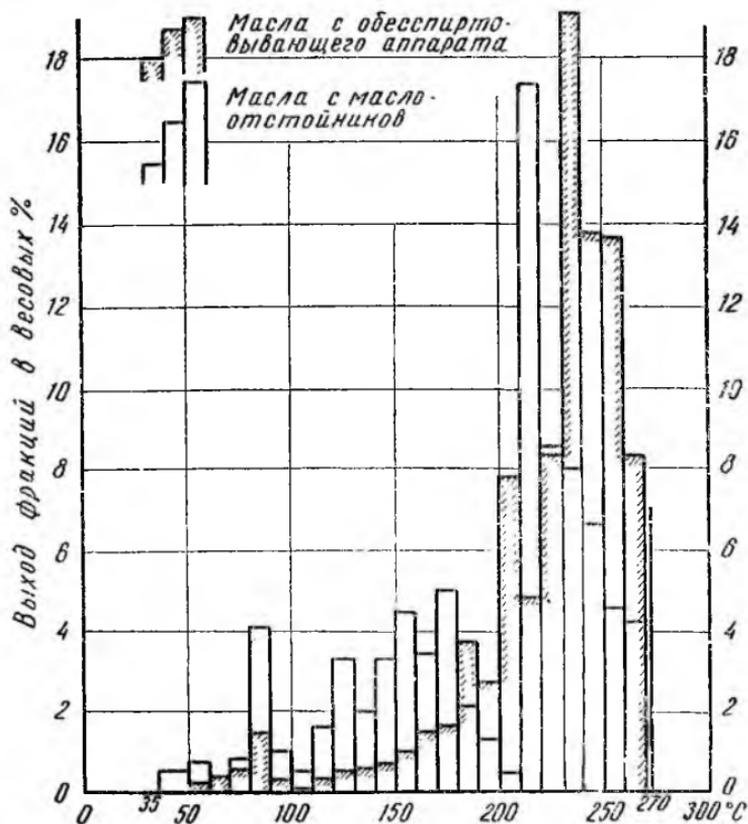


Рис. 27. Фракционный состав масел Ашинского комбината (разгонка с колонной Дюпона)

Исследование выделенных в 10°-ных интервалах узких фракций дало возможность установить следующие особенности в распределении химических групп.

1. Кислотное число имеет резко выраженный максимум, соответствующий уксусной кислоте и приходящийся на фракцию 110—120°. При этом концентрация уксусной кислоты доходит до 44%. Кислотность высококипящих фракций резко падает — до 0,5—1,5% (считая на уксусную кислоту).

2. Эфирное число, достигающее значительной величины в начальных фракциях, резко убывает по мере повышения температуры отгонки фракций. Более или менее значительные количества эфиров содержатся во фракциях до 90°. Во фракциях масел с обесспиртовывающего аппарата содержание эфиров было значительно больше, чем в маслах с маслоотстойников.

3. Соединения с карбонильной группой содержатся, как и эфиры, преимущественно в низкокипящих погонах (в маслах с обесспиртовывающего аппарата во фракции до 90°). В маслах с обесспиртовывающего аппарата наблюдается некоторое концентрирование их во фракциях около 150° (фурфурол).

4. Содержание фурфурола во фракции 150—160° достигает 32,7%.

5. Резко выраженный максимум в содержании фенолов приходится на фракцию 200—220°. В этой фракции найдено фенолов 29,43% в маслах с обесспиртовывающего аппарата и 38,61% — в маслах с маслоотстойников, причем последние значительно богаче фенолами. В отличие от масел из экстракционной (кислой) смолы высококипящие фракции этих масел имеют относительно низкое содержание фенолов, чем и объясняется их низкий стабилизирующий эффект, а отсюда и непригодность в качестве антиокислителя.

Данные о содержании фенолов в узких фракциях масел приведены в табл. 36. Здесь же для сравнения приведены наши данные о содержании фенолов в маслах из экстракционной смолы.

Таблица 36

**Содержание фенолов в флотационных маслах
и фракциях экстракционной смолы Ашинского комбината**

Фракции в градусах	Масла		
	с обесспиртовывающего аппарата	с маслоотстойников	из экстракционной смолы
180—200	22,22	23,78	28,68
200—220	29,43	38,61	45,56
220—240	14,48	27,29	62,13
240—260	7,22	13,16	48,13
260—270	9,40	12,26	
180—240	21,48	27,52	—

В сырых маслах с обесспиртовывающего аппарата, как уже указывалось в табл. 35, содержалось фенолов 16,7%, а в маслах с маслоотстойников — 24,1%.

Выход фенолов, выделенных нами из масел с обесспиртовывающего аппарата, составил 12,2%, а из масел с маслоотстойников — 19,1%. Выделенные фенолы содержали 9% ОСН₃ (из масел с обесспиртовывающего аппарата) и 8,82% (из масел с маслоотстойников).

При разгонке под вакуумом (25 мм остаточного давления) выделенные фенолы дали следующие фракции, приведенные в табл. 37.

Фенолы флотационных масел

Фракции в градусах	Фенолы из масел с обес- спиртовывающего аппарата			Фенолы из масел с масло- отстойников		
	выход в %, от загрузки	уд. вес при 20°	содер- жание ОСН ₃ в %	выход в % от загрузки	уд. вес при 20°	содер- жание ОСН ₃ в %
45—100	6,26	1,0619	8,35	8,19	1,0536	6,52
100—120	44,20	1,0715	12,20	40,90	1,0645	10,56
120—160	27,79	1,0909	10,92	32,30	1,0650	12,19
Остаток	20,09	—	—	17,97	—	—

Первая фракция при пробе с $FeCl_3$ давала очень слабое фиолетовое окрашивание, вторая — интенсивно фиолетовое и третья — вишнево-красное или коричнево-красное. В первой фракции можно ожидать значительного количества крезолов и мало простого фенола, во второй фракции, судя по содержанию метоксидов, должно находиться довольно значительное количество гваякола, третья фракция состоит в основном из высших гомологов гваякола.

Выделенные наряду с фенолами нейтральные масла при разгонке на колонне Дюпона в главной массе перегонялись в интервале 170—270° (59,9% при маслах с маслоотстойников и 85,4% при маслах с обесспиртовывающего аппарата). Отобранные в этих пределах фракции нейтральных масел имели характеристику, приведенную в табл. 38.

Таблица 38

Характеристика нейтральной части флотационных масел

Показатели	Масла	
	с обесспиртовывающего аппарата	с маслоотстойников
Удельный вес при 20°	0,930	0,937
Число омыления	17,3	25,2
Кислотное число	3,3	4,3
Эфирное число	14,0	20,9
Содержание карбонильной группы в %	1,64	2,02
Бромное число	164	143
Содержание в %:		
С	82,95	83,83
Н	10,06	10,27
S	0,41	0,14
Теплотворная способность в кал:		
Q _в	9500	9723
Q _н	8968	9163

Как видно из табл. 35 и 38, теплотворная способность нейтральных масел на 200—700 кал выше, чем сырых масел.

ФЛОТАЦИОННЫЕ КАЧЕСТВА ЛЕГКИХ СМОЛЯНЫХ МАСЕЛ

В 1938 г. смоляные масла Ашинского лесохимического комбината по нашему предложению были испытаны в качестве флото-реагента-вспенивателя в Центральном государственном научно-исследовательском институте цветных металлов Алябьевым и Захаровой. Предварительные испытания дали весьма положительные результаты, поэтому исследования флотационных качеств масел продолжались в 1939 г. в расширенном объеме.

Флотационные качества масел испытывались на свинцово-цинковой руде. Опыты проводились на машинке Рутс емкостью 1 кг. Для сравнения были взяты крезол, черная карболовая кислота и сосновое масло. Наряду с отдельными видами масел была испытана смесь масел в том соотношении, в каком они обычно получают в производстве (1 : 1,5). При испытании было установлено, что по внешнему виду пенообразование легких смоляных масел ничем не отличается от пенообразования крезола. Процент извлечения свинца в свинцовый концентрат при смоляных маслах был выше, чем при крезоле в сосновом масле.

Особенно хорошие показатели были получены при работе со смесью обоих масел:

Извлечение свинца в свинцовый концентрат в %	91
Извлечение цинка в цинковый концентрат в %	88,7
Содержание свинца в свинцовом концентрате в %	51,46
Выход свинцового концентрата в %	7,6
Отношение свинца к цинку в свинцовом концентрате	5,6:1

Показатели флотационных свойств легких смоляных масел в сравнении с сосновым маслом и крезолом характеризуются диаграммой на рис. 28.

По селективным свойствам масла с обесспиртовывающего аппарата дали несколько лучшие результаты (отношение $Pb : Zn = 5,7$), чем масла с маслоотстойников (отношение $Pb : Zn = 5,3$). По заключению Центрального государственного научно-исследовательского института цветных металлов, легкие смоляные масла Ашинского лесохимкомбината являются хорошими реагентами-вспенивателями; оба вида масел очень селективны и равноценны стандартному крезолу и сосновому маслу.

В дальнейших опытах были проведены флотационные качества отдельных фракций, выделенные нами в ЦНИЛХИ на колонне Дюпона. Опыты с отдельными фракциями показали, что фракции этих масел по флотационным качествам отличаются от крезола очень незначительно. Узкие фракции (180—200°, 200—220° и т. д.) не показали резко выраженных преимуществ перед широкими (150—270°). По селективным свойствам выделялась наиболее

легкая фракция с пределами кипения 35—150°, выделенная нами из масел с маслоотстойников. Выход этой фракции составил 18,5% от исходных масел.

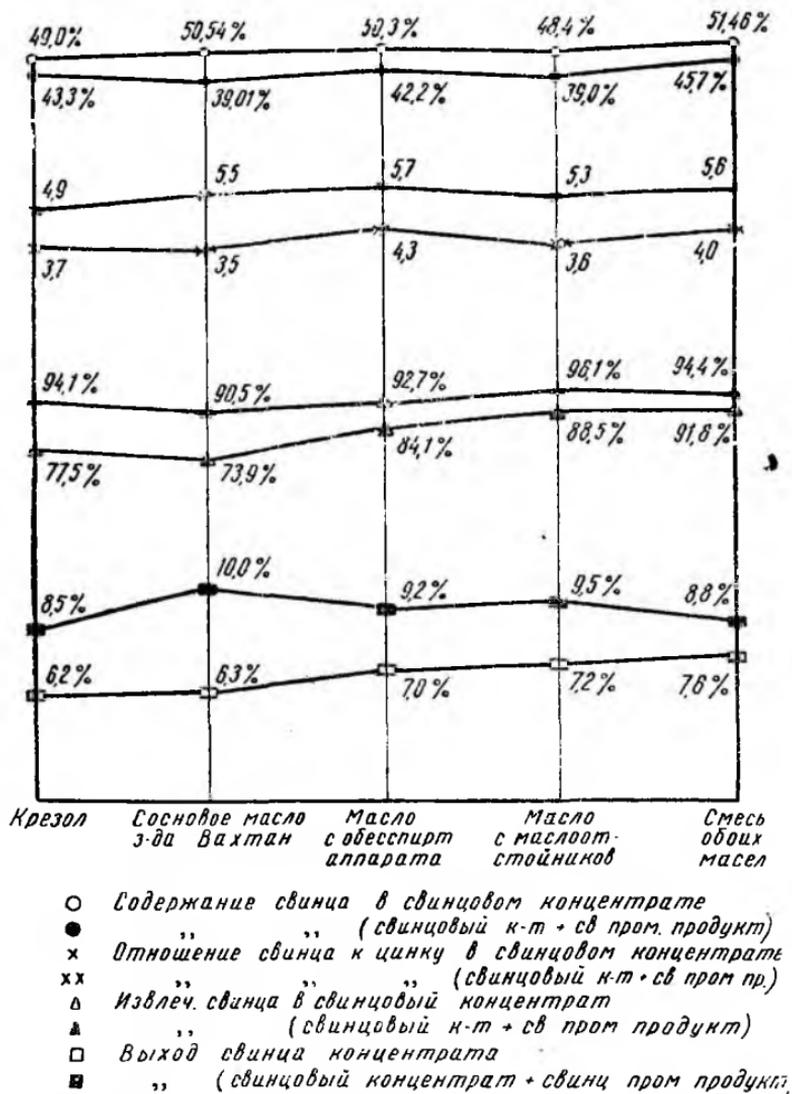


Рис. 28. Показатели флотационных свойств масел Ашинского комбината в сравнении с сосновым маслом и крезолом

На основании этих опытов фракционирование сырых масел было признано нецелесообразным. Сырые масла, не подвергнутые какому-либо фракционированию, были признаны хорошим реагентом-вспенивателем для селективной (избирательной) флотации, заменяющим крезол.

Так как первоначально основным действующим флотирующим началом в этих маслах считались фенолы, были проведены испытания выделенных в ЦНИЛХИ фенольных фракций и нейтральных масел. Сырые фенолы и их фракции по показателям обогащения оказались равноценными каменноугольному крезолу. Нейтральные компоненты масел оказались также прекрасными пенообразователями, что указывает на наличие в них поверхностно-активных веществ. Одним из таких веществ, несомненно, является фурфурол. Все фракции нейтральных масел дали при флотации показатели, близкие к показателям крезола, что подтвердило целесообразность специального выделения фракций масел и их фенольной части.

Кроме свинцово-цинковой руды, была испытана медноколчеданная. При этом испытании масла с обесспиртовывающего аппарата были признаны полноценным заменителем соснового масла, масла же с маслоотстойников несколько уступали сосновому маслу по качеству концентрата, хотя по извлечению металла не отличались от него. Оба вида масел были признаны флотореагентами, применимыми для обогащения медноколчеданной руды.

В связи с положительными результатами испытаний флотационных качеств масел их начали внедрять в промышленность добычи цветных металлов в качестве флотореагента-вспенивателя. В марте 1940 г. масла с маслоотстойников были испытаны в качестве вспенивателя на обогатительной фабрике на Урале. Результаты испытаний приведены в табл. 39.

Таблица 39

Показатели заводских испытаний смоляных масел

Реагент	Период	№ секции	Содержание меди в %		Извлечение меди в %	Расход масла на тонну в г
			в концентрате	в хвостах		
Масла Ашинского комбината	7 смен	1	15,61	0,17	91,85	26
" "	" "	2	14,77	0,13	93,23	23
Сосновое масло	" "	1	15,03	0,16	92,55	20
" "	за февраль		14,49	0,17	90,93	40

Испытания показали, что легкие смоляные масла Ашинского лесохимкомбината с успехом могут заменить применявшиеся на фабрике более дефицитные и дорогие вспениватели — сосновое масло и терпинеол.

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

НА ДРЕВЕСНОСМОЛЯНЫЕ ФЛОТАЦИОННЫЕ МАСЛА

Разработанные автором в 1939 г. технические условия на флотационные масла распространялись лишь на легкие масла, получающиеся при переработке жижки на экстракционных заво-

дах. В 1940 г. технические условия были несколько изменены в связи с выявлением очень хороших флотационных качеств креозотных масел, получающихся из древесной смолы путем ее разгонки.

Так как флотационные и креозотные масла близки по свойствам и те и другие происходят из древесной смолы, в технических условиях на них были установлены общие границы удельного веса, растворимости в воде и содержания воды. По желанию потребителя было введено также определение вязкости. В связи с тем, что достаточного материала по вязкости ко времени составления технических условий не имелось, было оговорено, что превышение норм по вязкости (1,15—1,30° Энглера при 20°) не может служить основанием для браковки партии. Фактическая вязкость выработанных в 1940 г. масел наблюдалась в пределах 1,36—1,54° Е.

Отгруженные комбинатом в 1943 г. (июнь—август) флотационные масла имели следующие показатели: удельный вес при 20° в пределах 0,960—0,975, кислотность (на CH_3COOH) — 1,8—5,3%, содержание воды 1,0—3,2%, всплываемость 96—98% (при пробе с водой в отношении 1:1). При разгонке по Энглеру до 180° отгонялось 22—28% и лишь в одной партии из семи отогналось 11%. В пределах 180—240° отгонялось, как правило, 48—52% и лишь у одной партии содержалось 65% этой фракции; всего до 240° отгонялось 76—80%; 90% масла отгонялось до 255—270°.

Согласно принятым Министерством лесной промышленности СССР и Министерством цветной металлургии СССР в 1946 г. техническим условиям на древесносмоляные флотационные масла последние разделяются на два отдельных типа: легкие и тяжелые. Первый тип соответствует маслам, охарактеризованным в настоящей главе, а второй — креозотным маслам, описанным в главе 10.

По внешнему виду флотационное масло должно представлять подвижную, однородную, не расслаивающуюся жидкость темно-коричневого или бурого цвета, без механических примесей. Физико-химические показатели обоих типов приведены в табл. 40.

В технических условиях на легкое флотационное масло показатель по растворимости введен только с целью накопления фактического материала, при несоблюдении требований по этому показателю масло не бракуется.

В технических условиях на тяжелое флотационное масло для флотационного масла, полученного из буковой смолы, удельный вес установлен в пределах 1,070—1,110. Так как масла из буковой смолы содержат больше воды, чем из березы и других пород, применяемых для сухой перегонки, в условиях оговорено, что при влажности от 8 до 10% партия не бракуется, но количество масла пересчитывается на 8%-ную влажность. Влажность свыше 10% не допускается. Содержание фенолов в тяжелом флотационном

Технические условия на древесносмоляные флотационные масла

Показатели	Нормы для флотационного масла	
	для легкого	для тяжелого
Удельный вес при 20° в пределах .	0,95—1,00	1,040—1,090
Фракционный состав в % по объему:		
отгон до 180°, включая воду, не более	30	18
отгон от 180° до 240° не менее	50	48
остаток выше 240° не более .	25	—
240°	—	12
Содержание фенолов в % не менее	15	65
Содержание воды в % не более .	4	8
Кислотное число в мг КОН не более	45	60
Растворимость в 1 л воды 2 г масла при 16°	Полная, без обра- зования мути	—

Примечание. Указанные в таблице технические условия для легкого флотационного масла введены с 1 мая 1949 г., для тяжелого — с 1 мая 1951 г.

масле установлено в 65%, считая на безводное масло. Для определения содержания фенолов устанавливают объем масла, растворившегося при взбалтывании в бюретке с раствором щелочи. Нормы для легкого флотационного масла, как и в ранее действовавших технических условиях на тяжелое флотационное масло, предусматривают определение фенолов по принятому в ЦНИЛХИ методу (см. главу 5).

ПОЛУЧЕНИЕ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ ИЗ ПРОДУКТОВ СМОЛОКУРЕНИЯ

Кроме описанных выше двух сортов флотационных смоляных масел — легкого и тяжелого, характеризующихся значительным содержанием фенолов, доходящим в тяжелом масле до 50—60%, при производстве сосновых смол из пневого осмола получается еще один вид флотационного масла — сухоперегонное сосновое, содержащее значительное количество (30—40%) терпеновых спиртов наряду с небольшим количеством фенолов. Этот вид флотационного масла близко подходит по характеристике к стандартному сосновому маслу, получаемому при отгонке скипидара из осмола с водяным паром или экстракции его бензином.

Источником получения сухоперегонного соснового флотационного масла является скипидар-сырец. Довольно значительная температура при отгонке сухоперегонного скипидара (до 200° и выше) способствует тому, что терпеновые спирты попадают главным образом в скипидар-сырец. Однако некоторая часть их

содержится и в смоле, поэтому легкие погоны сосновой смолы могут служить дополнительным источником для их выделения.

Сухоперегонное сосновое флотационное масло получается из скипидара-сырца при его очистке. Получающиеся при этом тяжелые хвостовые погоны и являются сырьем для производства флотационного масла. Хвостовые погоны загружают в перегонный куб и отгоняют с водяным паром легкие погоны, доводя остаток в кубе до удельного веса 0,930—0,935. Отгнав легкие погоны, дают содержимому куба отстояться в течение суток и сливают готовое флотационное масло в бочки.

По данным лаборатории НЭЛ, из 13 т сырого скипидара получают 0,7—0,8 т тяжелых погонов, или 5,4%. Выход флотационного масла — 0,1 т — составляет около 15% от тяжелых погонов, или 0,8—0,9% от скипидара-сырца.

Вследствие разнородности сырья и недостаточно точного контроля качество готового продукта неодинаково.

Исследованные лабораторией НЭЛ образцы полученного описанным выше способом флотационного масла имели следующие показатели, приведенные в табл. 41.

Таблица 41

Характеристика образцов сухоперегонного соснового флотационного масла

№ образца	Удельный вес d_4^{20}	Коэффициент преломления n_D^{20}	Кислотное число	Влажность в %	Содержание спиртов, по Церевитинову	Содержание фенолов в %
1	0,9283	1,4932	0,71	0,51	37,9	3,5
2	0,9343	1,4942	1,62	0,70	34,7	3,2

При разгонке по Энглеру образец № 1 перегонялся на 90% в пределах 199—245°, а образец № 2 — на 90,6% в пределах 189—250°. В этой же работе указывается, что при общем содержании терпеновых спиртов $C_{10}H_{18}O$ в 38% на долю вторичных спиртов (фенхиловый спирт и борнеол) приходится 8%, а на долю третичных спиртов неизвестного строения около 30%.

При испытании в Центральном государственном научно-исследовательском институте цветных металлов образцы подобного масла не уступали стандартному сосновому маслу как при опытах на монометаллической (медной) руде, так и на полиметаллической (свинцово-цинковой).

Работой лаборатории НЭЛ была доказана также возможность получения флотационного масла из тяжелых погонов ретортного скипидара-сырца путем отгонки с паром без щелочной обработки. Дальнейшие работы лаборатории показали возможность значительного повышения выхода флотационного масла — до 10% от

скипидара-сырца как из ретортного скипидара (из минской реторты), так и из печного (из кожуховки).

Разработанная авторами методика выделения флотационного масла заключается в следующем. Из скипидара-сырца отгоняется головка и средняя — терпеновая — часть, остаток подвергается отгонке с паром. Из полученного отгона отгоняется при атмосферном давлении 50% дистиллата. Остаток представляет готовое флотационное масло.

Полученное в лаборатории НЭЛ по этой методике флотационное масло из ретортного скипидара Оршинского завода имело удельный вес 0,9236, $n_D^{20} = 1,4990$; $\alpha_D = +13^\circ$ и содержало около 5% фенолов и около 27,7% терпеновых спиртов, в том числе около 11,5% борнеола и фенхилового спирта и около 16,2% третичных спиртов. При испытании в упомянутом институте масло не уступало по флотационным качествам стандартному сосновому.

Флотационное масло, выделенное по этой методике из типичного печного скипидара из Архангельской области, имело удельный вес 0,9435, $n_D^{20} = 1,5010$, $\alpha_D = +8^\circ 42'$ и содержало около 9% фенолов и 28,5% терпеновых спиртов, в том числе вторичных (борнеол и фенхильовый спирт) около 10,7% и третичных около 17,8%.

Испытания показали, что для селективной обработки это масло не уступает стандартному сосновому, пригодно также для обогащения монометаллических руд, но требует несколько большего расхода на тонну руды.

Из сухоперегонной сосновой смолы со смолоскипидарных установок можно, добавив к смоле отходы от очистки скипидара, получить флотореагент: смоляное сосновое флотационное масло, содержащее 15—30% фенолов и 6% терпеновых спиртов. По составу такое масло занимает промежуточное место между флотореагентами с фенольной основой и флотореагентами с основой из терпеновых спиртов. Применяется для обогащения неметаллургических ископаемых.

ГЛАВА 12

ДРЕВЕСНОСМОЛЯНОЙ КРЕОЛИН И ЕГО ПРОИЗВОДСТВО

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТРЕБОВАНИЯ ФАРМАКОПЕИ

Древесносмоляной креолин представляет лечебный препарат, получаемый в основном из древесносмоляных масел. Прежде чем перейти к описанию производства древесносмоляного креолина и методов его испытания, необходимо остановиться на определении креолина и требованиях, предъявляемых к нему как лечебному препарату.

Под креолином понимается смесь из крезолов, смоляного мыла и углеводов, используемая при кожных заболеваниях,

вызываемых клещами. Применяется главным образом в ветеринарной практике в виде 2,5%-ной эмульсии в воде.

По определению, приведенному в «Государственной фармакопее СССР» [180], креолин должен представлять маслообразную жидкость темнокоричневого цвета, своеобразного запаха, удельного веса около 1,05. При смешивании креолина с водой (1 : 20) и взбалтывании образуется молочная беловато-серая, сильно пенящаяся эмульсия, которая остается в таком виде несколько дней. При обработке разведенной серной кислотой креолин дает маслянистый слой, которого должно быть не менее 90% по объему.

Креолин должен содержать не менее 30% по весу «фенолов и крезолов». Содержание их определяется при этом по убыли маслянистого слоя при обработке 25%-ной щелочью погоня, полученного при перегонке креолина на огне в пределах 180—225°.

Для приготовления креолина щелочной раствор канифоли варят с каменноугольным маслом и крезолами при 80°. Канифольное мыло можно заменять частично или полностью мылом из нафтеновых кислот, а вместо каменноугольного масла применять торфяное масло, полученное фракционированием торфяного дегтя.

ДРЕВЕСНОСМОЛЯНОЙ КРЕОЛИН И ЕГО ПРОИЗВОДСТВО

В годы Великой Отечественной войны (1941—1945 гг.) наряду с каменноугольным и торфяным креолином на основании работ акад. Цицина и канд. ветеринарных наук Черкасского возникло производство так называемого древесносмоляного креолина [188], приготовляемого из масел древесных смол варкой с канифолью и щелочью. Работы эти установили, что препарат данного типа обладает большой токсичностью по отношению к вредным насекомым, бактериям и грибам; в лечебных концентрациях нетоксичен для животных и безвреден для шерсти. Особенно большое значение имеет для борьбы с чесоткой у лошадей и овец.

В качестве смоляных масел для изготовления древесносмоляного креолина могут применяться креозотные масла (температура кипения 180—240°), фракция антиокислителя (температура кипения 240—300°), тяжелые масла (температура кипения выше 300°), широкая фракция масел (температура кипения 180—350°), пековый дистиллат, получающийся при коксовании пека (см. главу 16), нейтральные масла, остающиеся после выделения фенолов (см. главу 14).

Для приготовления древесносмоляного креолина могут быть использованы масла любой древесной смолы — сухоперегонной (березовой, сосновой), газогенераторной и т. д. Канифоль можно заменить живицей, а требующуюся для омыления канифоли каустическую соду — зольным щелоком. Таким образом, все необходимые для изготовления древесносмоляного креолина материалы могут быть получены из древесины.

Приготовление масел для производства креолина. Масла для производства креолина можно готовить в более простых условиях, чем антиокислитель. Разгонка смолы при небольшом масштабе производства может в этом случае производиться в кубе из 10-миллиметрового листового железа с огневым обогревом, загрузочной емкостью 0,5 т, диаметром 1100 мм и высотой 1000 мм. Куб имеет выносную топку для дров. Конденсатор-холодильник делается из железных труб или в виде змеевика с поверхностью охлаждения 1,73 м², или в виде отрезков, соединенных попарно отъемным коленом на фланцах, общей поверхностью 2,2 м². Установка снабжается флорентиной емкостью на 100 л, четырьмя сборниками для масел, мешалкой и приемником для пека емкостью 200 л, сделанным из 3-миллиметрового железа. Мешалка предназначена для промывки масел водой с целью освобождения от уксусной и прочих летучих кислот. Оборот куба в среднем составляет около 40 час., производительность установки по смоле 7,5 т в месяц, общий выход масел при переработке сосновой смолы со смолоскипидарных установок до кокса составляет 63% от сырой смолы, выход кокса 10%.

Расход топливных дров 1 м³ на 1 т сырой смолы, а максимальный расход воды — 350 л/час.

При переработке березовой смолы отгонка масел производится до 300—320° (в парах), выход их составляет 22—25% (от сырой смолы) и пека около 50%.

Приготовление креолина из древесносмоляных масел. Для изготовления креолина предложено два способа. При первом способе в древесносмоляное масло, подогреваемое дымовыми газами из топки, добавляют рассчитанное количество эмульгатора (живицы или канифоли). Когда эмульгатор расплавится, постепенно добавляют до полного омыления при постоянном перемешивании и подогреве крепкий зольный щелок (уд. веса 1,3—1,4) или раствор едкого натра или едкого калия 25—30%-ной концентрации. При полном омылении наблюдается слабощелочная реакция, устанавливаемая при помощи фенолфталеина или лакмусовой бумажки. Смесь масла и эмульгатора после омыления дополнительно варится в течение 40—50 мин. при 80—90°. В результате получается однородная, прозрачная в тонком слое жидкость с пленкой на поверхности.

При втором способе расплавленную живицу или канифоль сначала полностью омыляют до слабощелочной реакции раствором каустика крепостью 15%, а мыло расплавляют, затем добавляют при постоянном перемешивании и подогреве всю порцию древесносмоляного масла.

Последующая варка креолина производится, как и при первом способе.

Первый способ предпочтительнее, так как дает возможность получать без дополнительной варки креолин с требуемым содер-

жанием воды, что снижает расход сырья, сокращает оборот куба и повышает производительность аппаратуры¹.

При заводском способе производства креолин изготавливается в чугунных кубах, устанавливаемых в кирпичной обмуровке и обогреваемых топочными газами из специальной топки. Для лучшего взаимодействия загружаемых компонентов кубы снабжают мешалками, приводимыми в действие от электродвигателя. Ручное перемешивание допустимо лишь на малых установках кустарного типа. На Ветлужском заводе в целях сокращения оборота куба смоляные масла предварительно подогревают до 80—100° в течение 2,5—3 час. в двух бачках емкостью до 1,5 м³, снабженных змеевиками. Чтобы сократить время растворения канифоли в маслах и избежать неполадок в работе мешалки при загрузке твердой канифоли, ее предварительно расплавляют в коробке с паровыми змеевиками. На растворение в смоляных маслах расплавленной канифоли требуется не более 1,5 часа. Установка для производства креолина снабжена, кроме того, коробкой-сиропником для приготовления раствора каустика, приемным баком для готовой продукции и цистерной для хранения концентрированного раствора каустика, а также ручной лебедкой для подъема канифоли и каустика на загрузочную площадку. Приготовление креолина на подобной установке в нормальных условиях продолжается 15 час.: из них нагрев смоляных масел в бачках до 80—100° — 3 часа, плавление канифоли в коробке — 7 час., загрузка масел в куб — 0,5 часа, растворение канифоли в маслах — 1 час, загрузка каустика в куб и перемешивание до полной готовности креолина — 3 часа и слив креолина в приемник — 0,5 часа.

Фактическая же длительность оборота куба на смолоперегонном заводе Главлесхима составляла, по данным завода (1945), 21 час (вместо 39 час. по применявшемуся ранее методу). Производительность по выработке креолина возросла с 71 до 142 кг в час. Выход креолина достиг 92—94% от загрузки.

Средние расходные коэффициенты на 1 т креолина в 1945 г. составляли: масел смоляных 484 кг, канифоли 370 кг, каустической соды (в 100%-ном выражении) 56 кг.

Технические условия. По техническим условиям (ТУ № 04)

древесносмоляной креолин должен представлять темнокоричневую однородную жидкость без осадка и отстоя воды и давать с водой (3:97) устойчивую эмульсию молочнобелого или кремового цвета, слабощелочной реакции. Содержание воды до-

¹ Такой способ введен на смолоперегонном заводе Главлесхима в 1944—1945 гг. по предложению сотрудников ЦНИЛХИ Пирятинского и Филатова. Практическая реализация метода и дальнейшие усовершенствования производства древесносмоляного креолина осуществлены научно-исследовательской группой завода во главе с т. Волох.

пускается в пределах 6—18%, смоляных масел и кислот канифоли — не менее 80% и общее содержание щелочей — не менее 3%.

Крессин, выработывавшийся смолоперегонным заводом Главлеса в феврале—марте 1945 г., содержал 3,7—4,6% щелочи и 15—17% воды.

ГЛАВА 13

ПОЛУЧЕНИЕ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

ДРЕВЕСНЫЕ СМОЛЫ

КАК МЕСТНЫЙ ИСТОЧНИК СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

Широкое распространение механизмов в фабрично-заводской промышленности и на транспорте в XIX веке вызвало развитие производства разного рода смазочных масел. В настоящее время эти продукты вырабатываются почти исключительно из нефти. Вначале же для изготовления смазочных масел использовались в основном растительные и животные масла и древесные смолы. Наша промышленность не раз обращалась к местным источникам для получения смазочных масел и в частности к древесным смолам, которые могут быть получены в несложной аппаратуре везде, где есть лес. Так, получением смазочных масел из берестового дегтя занимался в Томске в 20-х годах XX века проф. Минаев.

В годы Великой Отечественной войны работы по использованию древесных смол для изготовления смазочных масел проводились проф. Козловым в Свердловске, инж. Деревягиним в Москве, проф. Троновым в Томске. По разработанным ими методам в механизированных лесопунктах был построен ряд установок. Кроме СССР, работы по получению смазочных масел из древесных смол проводились в Швеции (см. главы 17 и 18) и в Финляндии.

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ

Применяемые в технике смазочные материалы должны соответствовать определенным требованиям. Так, например, проф. Вильямс [189] считает, что смазочные масла должны обладать максимальной маслянистостью, или способностью образовывать на трущихся поверхностях адсорбированные пленки, иметь надлежащую вязкость — ни слишком малую, ни слишком большую (в первом случае масло может выжиматься из-под трущихся поверхностей, во втором — требуется затрачивать излишнюю энергию на преодоление трения) — и достаточно пологую кривую вязкости при разных температурах. Они должны также обладать возможно большей стабильностью и в частности устойчивостью против окисляющего действия воздуха; возможно меньшей испа-

ряемостью при повышении температуры и максимально низкой температурой застывания; возможно меньшей способностью к нагарообразованию и выделению осадков при повышенной температуре, что характеризуется определением кокса по Конрадсону; возможно большей способностью удерживаться на смазываемых поверхностях.

Кроме того, смазочные масла согласно требованиям стандартов не должны содержать кислот, щелочей, смол, воды и минеральных примесей. Каждый сорт смазочных масел должен отвечать определенным нормам соответствующих стандартов.

Получить из древесных смол смазочные масла, удовлетворяющие всем этим требованиям, дело нелегкое. Большинство смазочных масел из древесных смол можно рассматривать как в той или иной мере допустимые заменители нефтяных смазочных масел. Особенно неблагоприятными показателями этих заменителей являются круто падающие кривые вязкости и неустойчивость к окисляющему действию воздуха и температуре.

ПОЛУЧЕНИЕ ДРЕВЕСНОСМОЛЯНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ ПО МЕТОДУ проф. КОЗЛОВА

Для производства смазочных масел по методу проф. Козлова [190] наилучшим сырьем являются сосновая смола из пневого осмола и берестовый деготь. Именно эти разновидности древесной смолы дают наибольший выход смазочных масел. Метод переработки обоих видов сырья одинаков.

Для получения смазочных масел по методу проф. Козлова производятся следующие операции:

- 1) перегонка смолы с выделением фракций горючих продуктов и смазочных масел;
- 2) очистка выделенных фракций химическими реагентами;
- 3) получение из обработанных масел горючих продуктов и товарных смазочных масел.

Разработанная Уральским лесотехническим институтом под руководством проф. Козлова установка для переработки в сутки 1 т смолы изображена на рис. 29.

В связи с небольшим размером подобных установок разгонка смолы в отличие от описанного выше метода получения антиокислителя (см. главу 9) производится без применения вакуума и перегретого водяного пара путем одного лишь огневого нагрева. Продолжительность оборота куба 36 час. По данным проф. Козлова, при разгонке пневой сосновой смолы на установке, показанной на рис. 29, выход фракций составляет: легких масел (с примесью кислой воды) с температурой кипения до 230° и удельным весом около 0,98 — до 20%, средних масел с температурой кипения 230—350° и удельным весом около 1 — до 35%, тяжелых масел с температурой кипения от 350° до конца перегонки (около 425°) — до 25% и смоляного кокса — около 10%.

Кислая вода может быть использована для получения древесноуксусного порошка. Из легких масел получают горючее для автомобилей и тракторов, из средних — смазочные масла (веретенное, машинное, автол), а из тяжелых — консистентные смазочные масла. В необработанном виде фракции древесной смолы не мо-

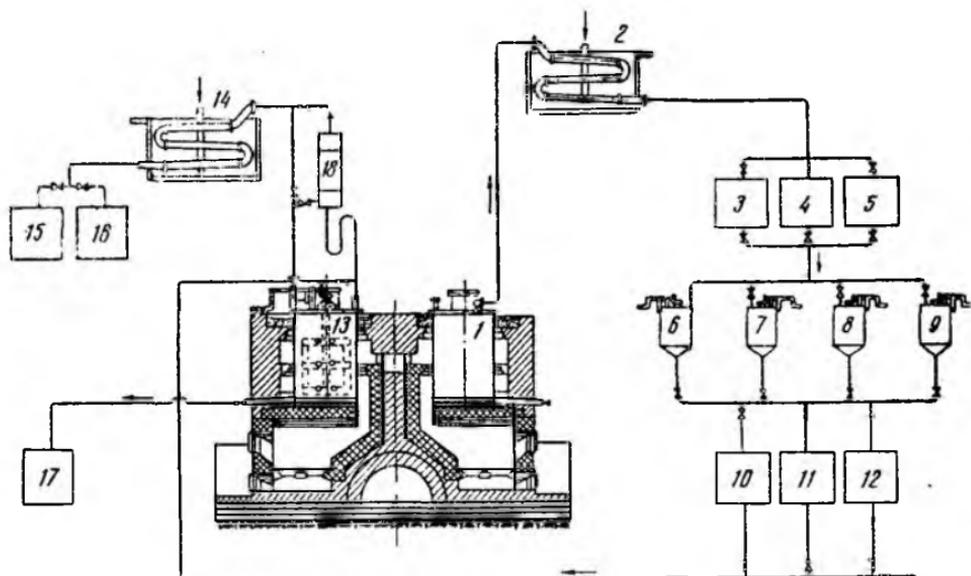


Рис. 29. Установка для переработки древесной смолы на смазочные масла и горючие продукты по методу проф. В. Н. Козлова:

1—куб для первичной разгонки смолы; 2—конденсатор; 3—сборник для кислой воды и легких масел; 4—сборник для средних масел; 5—сборник для тяжелых масел; 6, 7, 8 и 9—смесители для химической обработки легких, средних и тяжелых масел (фракций горючих продуктов и смазочных масел); 10—сборник для обработанных сырых легких масел; 11—сборник для смазочных масел типа автола; 12—сборник для обработанных сырых тяжелых масел; 13—куб-реактор с мешалкой; 14—конденсатор; 15 и 16—приемники для легких масел (горючих продуктов); 17—приемник для автола, машинного или веретенного масла; 18—ректификационная колонна

гут быть использованы в качестве горючего и смазочных масел, так как содержат кислоты и фенолы, вызывающие коррозию стальных частей, а также непредельные соединения, обуславливающие окисление масел и их полимеризацию. Поэтому для получения товарных продуктов необходима химическая очистка этих фракций.

Отделение кислот и фенолов достигается путем обработки масел концентрированным раствором каустической соды при медленном перемешивании. Раствор каустической соды берется в размере 6% (по объему) от взятого масла. Обработка масел щелочью производится в смесителе при перемешивании рамной мешалкой.

Освобожденные от кислот и фенолов масла промывают два раза горячей водой (90—95°) и затем серной кислотой удельного веса 1,84 для освобождения масел от оснований, остатков фенолов и непредельных соединений. Обработка кислотой производится в два приема, при этом в каждый прием загружается по 1% серной кислоты от объема обрабатываемых масел.

После обработки серной кислотой масла промывают 5—6 раз горячей водой для удаления избытка серной кислоты, сернокислого натрия, сульфокислот и других соединений. Операция по обработке щелочью продолжается 7 час., а по обработке серной кислотой — 17 часов.

Для получения горючих прошедшие очистку легкие масла разгоняются в кубе-реакторе с огневым нагревом, снабженным насадочной ректификационной колонной. Отгонка масел производится до температуры 230° вверху куба. Дистиллат используется как горючее для автомобилей и тракторов [191], а остаток в кубе как дизельное горючее.

Из очищенных химикатами средних и тяжелых масел, называемых автолом-сырцом, получают автол. С этой целью указанные масла загружают в куб-реактор на $\frac{2}{3}$ его высоты и добавляют 1% извести-пушонки¹. Для отгонки увлеченной с маслами воды нагрев ведут осторожно. После отделения воды начинается отгонка легколетучих, и температуру в кубе медленно повышают до 350°, перемешивая смесь мешалкой.

В зависимости от объема отгона и температуры в кубе получается тот или другой вид смазочных масел. При отгоне 15% и температуре 300° в остатке получается веретенное масло, при отгоне 20—25% и температуре 325° — машинное масло, при отгоне 30—40% и температуре 360—375° — автол. После отгона в том или ином объеме дистиллата от автола-сырца нагрев куба прекращают и дают кубу охладиться до температуры приблизительно в 200°. Остаток выпускают из куба в приемники, а затем в тару.

Выход смазочных масел зависит от заданной вязкости продукта. По данным проф. Козлова, выход масел вязкостью 5,5—6° E составляет 35—40%, а вязкостью 7—8° E — 25—30%. Дистиллат с температурой кипения до 235° присоединяют к легким маслам, а с температурой кипения от 235 до 350—375° — к автолу-сырцу.

Характеристика заменителей автолов из сосновой смолы и берестового дегтя, полученных по методу проф. Козлова, приводится в табл. 42.

Из масел можно получать консистентные смазки, в частности солидол, для приготовления которого может быть применено смоляное масло вязкостью 5—6° E.

¹ Добавка извести имеет некоторую отрицательную сторону, так как увеличивает зольность

**Физико-химические свойства заменителей автолов
из древесной сосновой смолы и берестового дегтя,
полученных по методу проф. Козлова**

Физико-химические показатели	Автолы марки Д		
	6	8	10
Из сосновой смолы			
Вязкость при 50°C в град. Энглера	5,5—6,0	7,5—8,4	9,5—11,0
Температура вспышки в °C	174—180	184—190	198—203
Удельный вес	0,97—1,02	0,98—1,02	0,98—1,03
Кислотное число	1,8	1,9	2,3
Коксовое число	0,7	0,9	1,1
Водная вытяжка	Нейтральная		
Механические примеси	Отсутствуют		
Число омыления	8,75	9,63	8,95
Иодное число	29,80	28,92	27,65
Из берестового дегтя			
Вязкость при 50°C в град. Энглера	5,2—6	—	—
Температура вспышки в °C	178—196	—	—
Удельный вес	0,98	—	—
Кислотное число	1,9	—	—
Коксовое число	0,8	—	—
Водная вытяжка	Нейтральная		
Механические примеси	Отсутствуют		
Число омыления	6,25	—	—
Иодное число	22,50	—	—

При переработке сосновой смолы на смазочное масло по методу проф. Козлова можно получить (по его данным) из 1 т смолы: автола — 0,28 т, горючего — 0,15 т, технического креозота — 0,10 т, солидола — 0,10 т, кокса — 0,10 т.

Затраты на 1 т смолы составляют: каустической соды — 0,25 т, извести негашеной — 0,025 т, серной кислоты — 0,015 т, воды — 10 м³, топлива (дров) — 6 м³.

При испытании НЭЛ разработанного проф. Козловым метода получения автолов выявились следующие недостатки:

1) образование эмульсии при химической обработке масел и промывке их горячей водой;

2) значительное поглощение воды маслами при промывке (после щелочной промывки 0,3—3,5%, после кислотной до 12%);

3) слабая эффективность сернокислотной обработки вследствие разбавления серной кислоты водой, остающейся в масле после щелочной обработки.

Несмотря на эти недостатки, метод проф. Козлова, как было установлено стендовыми испытаниями, дает продукт лучшего качества сравнительно с другими методами.

ПОЛУЧЕНИЕ ЗАМЕНИТЕЛЯ АВТОЛА ПО МЕТОДУ ДЕРЕВЯГИНА

В отличие от метода Козлова очистка масел по этому методу производится одним едким натром. Выход заменителя автола достигает при этом 18—20% от веса сырой смолы. Разработанная лабораторией НЭЛ методика получения заменителя автола включает следующие стадии:

1) удаление из масел кристаллов смоляных кислот и других веществ путем разжижения скипидаром и отделения смеси масел и скипидара от выпадающих кристаллов;

2) очистка масел едким натром;

3) отстаивание масел после обработки щелочью и промывки водой при температуре 70—80°.

После отстаивания производится отгонка летучих в количестве 35—40%; остающееся в кубе тяжелое масло и является заменителем автола.

Отгонка летучих происходит при этих изменениях более спокойно, но образование эмульсий и длительное отстаивание являются недостатком метода.

Для замены дефицитного едкого натра лаборатория нашла возможным пользоваться свежегашеной известью с обязательным применением в качестве разбавителя скипидара-сырца (ретортного). Заменители можно получать двумя способами.

По первому способу все масла автольной фракции обрабатывают известью, отстаивают, отделяют от осадков и нагревают для отгонки низкокипящих компонентов, при этом автольную фракцию обрабатывают в мешалке 5—8% гашеной извести и 30% скипидара, перемешивают в течение 3—4 час. при 70—90° и дают отстояться в течение 12 час. при этой же температуре.

По второму способу автол составляют из двух частей: летучих (до 320°) масел невысокой вязкости, очищенных известью, и высококипящего остатка, получаемого из автольной фракции после отгонки летучих до 320°. С этой целью летучие масла, отгоняющиеся до 320°, разбавляют скипидаром в количестве 20—30% (по объему), нагревают до 50—80° и обрабатывают известью-пушонкой в количестве 5—8% (весовых). Смесь перемешивают в течение 2—3 час. и дают ей отстояться в течение 10—12 час. при той же температуре. После отстаивания отделяют осадки и смесь масел и скипидара перегоняют до кокса. При перегонке отбирают скипидарную фракцию, масла до 300° и масла выше 300°. Последние масла вязкостью примерно 2—3° E₅₀ смешивают с высоковязкими остатками вязкостью в 20—40° E₅₀ в соотношении, соответствующем требуемой вязкости автола и устанавливаемом лабораторными опытами. Смешивание производится в смесителе при легком подогревании (50—60°). Выход заменителя автола из масел, обработанных известью, составляет 26—28% от веса неочищенных масел.

Лабораторией НЭЛ были исследованы образцы заменителей автола, приготовленных различными методами. При этом выяснилось, что при обработке щелочью и серной кислотой вязкость при окислении, смоляное число и прочие показатели мало улучшаются по сравнению с обработкой одной щелочью.

Прочие методы получения заменителей автола (из масел без предварительной химической обработки; из масел, обработанных известью-пушонкой с разбавлением скипидаром; из легких масел и загустки, не очищенной известью; из легких масел и загустки, очищенной известью) по возрастанию вязкости при окислении, по кислотному числу или по смолянному числу дали неблагоприятные результаты.

ПОЛУЧЕНИЕ ДРЕВЕСНОСМОЛЯНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ ПО МЕТОДУ ТРОНОВА, ПЕРСИДСКОГО И КРЫЛОВА

В 1943 г. Тронов, Персидский и Крылов предложили упрощенный процесс получения смазочных масел без применения химических реагентов. Предложенная ими методика заключалась в разгонке смолы и последующей продувке воздухом при 80° фракций тяжелых масел (предназначенных для получения заменителя автола) с целью увеличения их вязкости путем окисления нестойких составных частей. Окисленное масло подвергается разгонке с отгонкой летучих; получающийся остаток служит в качестве смазочного.

СТЕНДОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЗАМЕНИТЕЛЕЙ АВТОЛА ИЗ СОСНОВОЙ СМОЛЫ

Проведенные в ЦНИЛХИ и НЭЛ лабораторные физико-химические испытания заменителей автолов, полученных по трем описанным выше методам, показали, что они имеют худшие по сравнению с нефтяными автолами показатели: неблагоприятную кривую вязкости в зависимости от температуры, особенно ниже 50°; высокое иодное, кислотное и коксовое числа; повышенную зольность и высокое содержание асфальтенов в заменителях, полученных по методу Деревягина и по методу Тронова, Персидского и Крылова.

Для более полной оценки качества этих заменителей в Центральном научно-исследовательском институте автомобильного транспорта под руководством Брусянцева были проведены стендовые испытания их на автомобильном двигателе ГАЗ-42. Пробы отработанного масла отбирались каждые 3,5 часа. По содержанию металлов в масле делалась оценка степени износа двигателя. В результате испытаний были получены приведенные в табл. 43 данные о расходе заменителей и величине износа двигателя в сравнении с работой на нефтяном автоле.

Показатели стендовых испытаний

Наименование смазочного	Расход в %	Износ двигателя в %
Нефтяной автол ОМ	100	1 0
Заменитель автола, полученный по методу Козлова	133	147
Заменитель автола, полученный по методу Деревягина	172	370
Заменитель автола, полученный по методу Тронова, Персидского и Крылова	228	55

Данные табл. 43 показывают, что и по расходу смазочного материала, и по износу двигателя лучшие показатели дает заменитель, полученный по методу Козлова. Особенно плохие показатели дал автол, полученный по методу Тронова, Персидского и Крылова.

Вязкость заменителей автолов значительно возросла, особенно при температуре ниже 50°.

По изменению при работе двигателя кислотного числа, нерастворимого остатка, золы, содержания железа, иодного числа, асфальтенов и коксового числа сравнительно лучшие результаты дал заменитель, полученный по методу проф. Козлова. При отсутствии нефтяных автолов последний может применяться для их замены, хотя и уступает им по качеству.

Заменители автолов, полученные по методу Деревягина и по методу Тронова, Персидского и Крылова, сильно загустевали при работе, что может привести к авариям машин при пуске.

Таким образом, только древесносмоляной автол, полученный по методу проф. Козлова, может быть рекомендован в качестве заменителя нефтяных автолов.

ГЛАВА 14

ПОЛУЧЕНИЕ ДРЕВЕСНОСМОЛЯНЫХ ФЕНОЛОВ ДЛЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС И МЕДИЦИНСКОГО КРЕОЗОТА

ТЕРМИНОЛОГИЯ

Древесным креозотом принято называть фенольную часть масел древесной смолы. При этом низкокипящую фракцию — до 230—240° — иногда называют легким креозотом, а кипящую выше 230—240° — тяжелым креозотом. Техническим креозотом на заводах сухой перегонки древесины называют креозотное масло, т. е. фракцию смолы с пределами кипения 180—240°, содержа-

щую наряду с фенольной частью и нейтральные составные части, известные под названием нейтральных масел. Таким образом, термин «креозот» имеет в практике двойное значение.

Правильнее, однако, название «креозотное масло» закрепить за смоляными маслами с пределами кипения 180—240°, техническим же креозотом называть фенольную часть этих масел, выделенную путем их щелочной обработки и перегнанную, но не прошедшую химической чистки.

Наряду с техническим креозотом, применяемым для изготовления пластических масс и других продуктов, более 100 лет известен медицинский креозот. Под этим термином принято понимать фракцию фенолов древесной смолы, кипящую в пределах 200—220°, надлежащим образом очищенную от нейтральных масел и других примесей и удовлетворяющую требованиям фармакопей.

Первые креозот был выделен из древесной смолы Рейхенбахом в 1832 г. Слово «креозот» греческого происхождения и в переводе значит «сохраняю жизнь», что указывает на его антисептические свойства.

СЫРЬЕ

Сырьем для получения креозота служат легкие фракции древесной смолы с температурой кипения до 240° и отходы щелочной очистки сухоперегонного скипидара-сырца — «скипидарные вытравки».

Смоляные масла для получения креозота могут выделяться из смол разнообразного происхождения как по породе древесины, так и способу получения. Наиболее известным сырьем для получения креозота является буковая отстойная смола. Она дает высокий выход креозота (до 5%), богатого гваяколом. Березовая отстойная смола, по исследованиям автора, проведенным в лаборатории органической химии Московского высшего технического училища в 1927—1929 гг., характеризуется сравнительно низким выходом креозота (1,6% от смолы¹) и дает креозот со значительно меньшим содержанием гваякола, чем креозот из буковой смолы. Для креозота из смолы сосны и других хвойных весьма характерно высокое содержание креозола (см. работу Класона и Мельквиста [32]). Креозот с высоким содержанием гваякола получается из экстракционной смолы (см. работы Пирятинского и Саненковой [202] и Сумарокова и Степановой [52]).

Кроме указанных видов сырья, для производства креозота могут быть использованы отходы щелочной очистки смоляных масел, получаемых при производстве заменителей автола и горючего. Эти отходы, как и отходы очистки скипидара-сырца, представляют щелочные растворы фенолятов, и для выделения из них

¹ По Деревягину [147] выход креозота из аналогичной смолы Ривицкого завода составил 2,3%.

креозота требуется лишь углекислота или другая кислота. Щелочей же для выделения фенолятов не требуется.

Для получения технического креозота могут быть в случае надобности использованы также отходы уксусно-экстракционного производства — масла с обесспиртовывающего аппарата и масла с маслоотстойников, описанные в главе 11. Фенолы из этих масел были выделены и частично охарактеризованы в работе автора и Володуцкой в ЦНИЛХИ в 1939 г. [51].

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕОЗОТА

Получение креозота из смоляных масел в принципе сводится к последовательному отделению от фенолов кислот и нейтральных масел с последующим фракционированием выделенных фенолов. Для отделения кислот (уксусной и ее высших гомологов) масла обрабатывают раствором кальцинированной соды, а для отделения нейтральных масел переводят фенолы действием щелочи в феноляты, растворимые в слабой щелочи. Нейтральные продукты остаются при этом в виде слоя над раствором щелочи.

Полученные феноляты разлагаются кислотой, выделенные фенолы нейтрализуются, промываются водой и ректифицируются с выделением соответствующих фракций. Процесс получения технического креозота может быть представлен схемой, приведенной на рис. 30.

Выделенные феноляты перед разложением очищают тем или иным способом, так как растворы их, в особенности при большой концентрации щелочи, удерживают компоненты нейтральных масел.

Чтобы в раствор фенолятов попадало меньше нейтральных масел, необходимо хорошо отделять друг от друга щелочной и масляный слои. Четкость разделения слоев зависит от температуры и продолжительности отстаивания, концентрации щелочи, ее количества по отношению к маслу, конструкции отстойников и метода перемешивания.

Раствор фенолятов после обработки масел щелочью должен отстаиваться довольно продолжительное время.

Как показал опыт работы с торфяными фенолами [205], основная масса масел отслаивается от фенолятов за 10—15 мин. после остановки мешалки. Затем в течение примерно 3 час. отслаивается еще 3—4% масел, считая от раствора фенолятов. Повышенная температура, уменьшающая вязкость раствора, благоприятствует разделению слоев, поэтому желательно поддерживать у разделяемых жидкостей повышенную температуру.

Перемешивание смоляных масел и щелочи при выделении фенолов не должно быть очень интенсивным. Опыт работы с торфяными фенолами показал, что при 40—50 оборотах мешалки в минуту достаточно перемешивания в течение 1 часа. Большое зна-

чение для чистоты фенолятов имеет также выбор концентрации щелочи. Концентрированные растворы щелочи удерживают нейтральные масла сильнее, чем слабые, но так как в разбавленных растворах, как мы знаем, феноляты подвергаются гидролизу: $C_6H_5ONa + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaOH$, разбавленных растворов

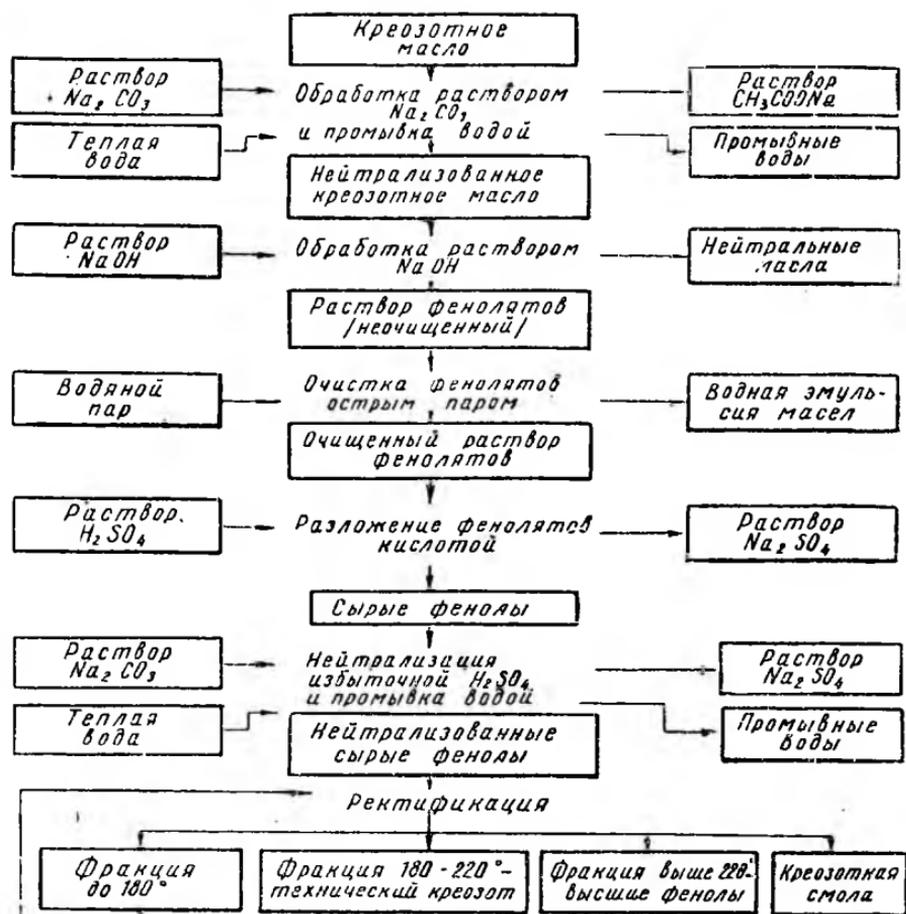


Рис. 30. Схема получения технического креозота из смоляных масел

с концентрацией ниже 5% следует избегать. Сильно разбавленные растворы невыгодны также тем, что при последующем разложении фенолятов кислотой получаются большие объемы жидкости, что увеличивает потери фенолов. Излишне увеличиваются и размеры аппаратуры. Обычно пользуются щелочью концентрацией 10—15%, а для разложения фенолятов серной кислотой концентрацией 20—25%.

Перечисленные меры не обеспечивают, однако, надлежащего отделения нейтральных масел от фенолятов. Так, например, работы с торфяными фенолами показали, что в растворе феноля-

тов остается еще 3—4% масел. Дальнейшее снижение содержания масел достигается специальной очисткой фенолятов путем отдувки острым паром или экстракции тем или другим органическим растворителем (бензолом, серным эфиром).

Описанный процесс получения технического креозота из смоляных масел может производиться в весьма простой аппаратуре, значительную часть которой представляют деревянные сборники.

Подобная установка, запроектированная сотрудниками ЦНИЛХИ Чистовым и Поляковым [196], изображена на рис. 31.

Смоляные масла поступают в сборники 1, 2, 3, а затем в реактор 4, где обрабатываются раствором Na_2CO_3 , промываются водой в соотношении 1:1 и обрабатываются 10%-ным NaOH . После отстаивания раствор фенолятов спускают в сборник 5, а нейтральные масла в сборник 6. Раствор фенолятов поступает из сборника 5 на очистку в аппарат 7, снабженный небольшой колонной 8. Очистка раствора фенолятов от нейтральных масел производится острым паром. Пары воды с отогнанными нейтральными маслами конденсируются в холодильнике 9 и поступают во флорентину 10, из которой масляный слой направляется в сборник 6, а водный слой — в канализацию. Очищенный раствор фенолятов охлаждается в холодильнике 11 и собирается в сборнике 12, откуда насосом 13 подается в реактор 14, где феноляты разлагаются 25%-ным раствором H_2SO_4 , поступающим из сборника 15. После отстаивания водный слой, содержащий Na_2SO_4 , спускают в сборник 16, масляный же слой, содержащий фенолы, после промывки теплой водой и нейтрализации раствором Na_2CO_3 поступает в сборник 17, а из него в куб 18 перегонного аппарата, снабженного конденсатором 19 и сборниками фракций 20, 21 и 22. При перегонке собирают три фракции: до 180° , 180 — 220° и выше 220° .

Для лучшего разделения фенолов куб в промышленных установках снабжается ректификационной колонной и дефлегматором. Кроме того, разгонку сырых фенолов для уменьшения пенообразования следует производить под вакуумом.

На очистку фенолятов от нейтральных масел острым паром расходуется значительное количество пара. По данным научно-исследовательского торфяного института (Инсторф), на очистку 1 т 25%-ного раствора фенолятов расход острого пара составляет от 1,1 до 2,6 т. Вводимый пар способствует гидролизу фенолятов и потерям фенолов. Кроме того, при очистке фенолятов паром феноляты частично осмоляются и из раствора выпадают смолистые осадки, не растворимые в бензоле. В результате выход фенолов при очистке паром получается меньше, чем при очистке бензолом. Так, по данным Тищенко (ЦНИЛХИ, 1942), при очистке фенолятов экстракцией бензолом выход фенолов составлял 58—60%, а при очистке паром — 50%. Общий выход органических веществ в первом случае составлял 91,4—92%, во втором — 87%. Поэтому, несмотря на некоторые неудобства,

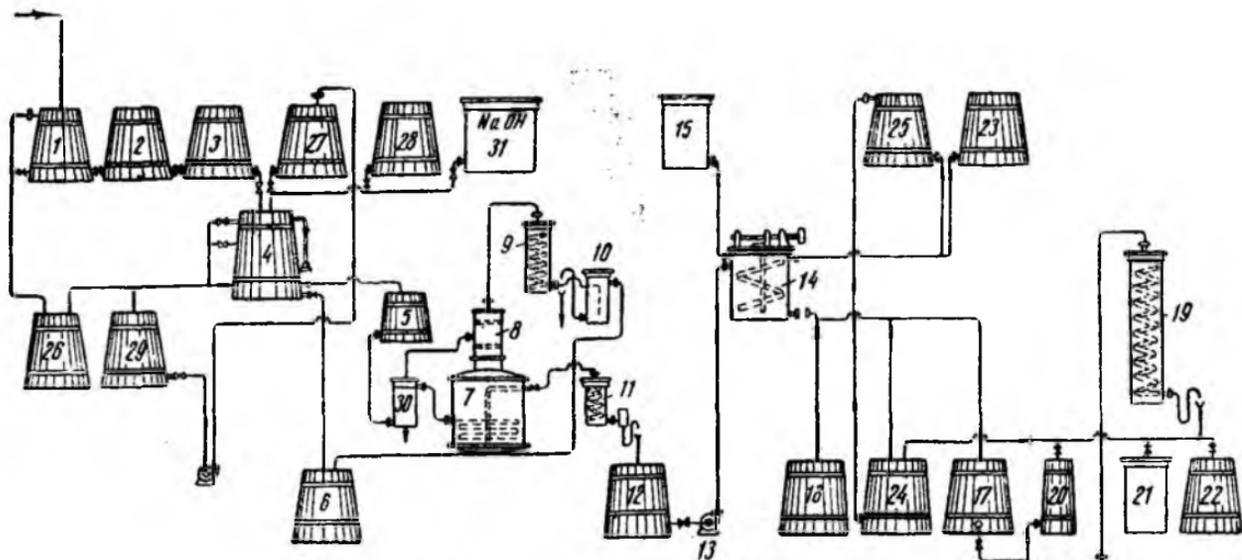


Рис. 31. Схема установки для получения фенолов для пластмасс;

1, 2 и 3—сборники для сырых смоляных масел; 4—реактор для обработки смоляных масел; 5—сборник для раствора фенолятов; 6—сборник для нейтральных масел; 7—куб аппарата для очистки фенолятов; 8—колонна аппарата для очистки фенолятов; 9—конденсатор для паров из колонны; 10—флорентина; 11—холодильник для раствора фенолятов; 12—сборник для очищенного раствора фенолятов; 13—насос для подачи фенолятов; 14—реактор для разложения фенолятов; 15—сборник для H_2SO_4 ; 16—сборник для раствора Na_2SO_4 ; 17—сборник для промытых сырых фенолов; 18—перегонный куб для сырых фенолов; 19—конденсатор фенольных фракций; 20—приемник головной фракции (фракция до 180°); 21—приемник для товарных фенолов для пластмасс (фракция $180-220^\circ$); 22—приемник для высококипящей фракции (выше 220°); 23—сборник для теплой воды; 24—сборник для промывных вод; 25—сборник для раствора Na_2CO_3 ; 26—сборник для раствора CH_3COONa ; 27—сборник для раствора Na_2CO_3 ; 28—сборник для теплой воды; 29—сборник для промывных вод; 30—теплообменник для подогрева раствора фенолятов; 31—сборник для раствора $NaOH$

связанные с применением растворителей, и высокую стоимость, очистка фенолятов методом экстракции имеет определенные преимущества.

В качестве примера применения метода экстракции фенолятов в полупромышленных условиях на рис. 32 приведена схема установки для очистки фенолятов на опытном смолозаводе Инсторфа.

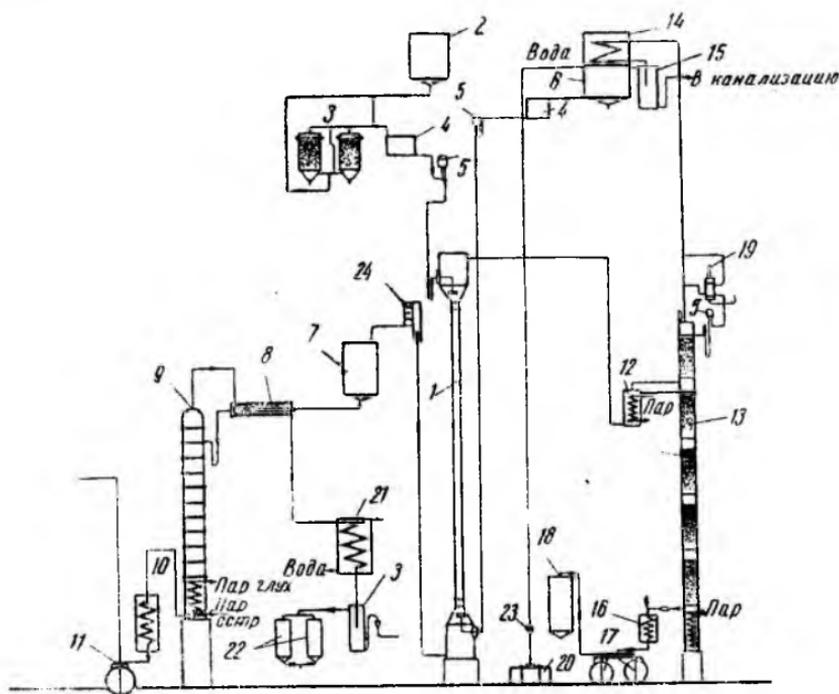


Рис. 32. Схема экстракционной установки Инсторфа для очистки фенолятов:

- 1—экстрактор; 2—напорный бак для фенолятов; 3—фильтр;
- 4—бачок постоянного уровня; 5—фонарь-счетчик; 6—напорный бак для растворителя; 7—напорный бак для экстрагированных фенолятов; 8—теплообменник; 9—отдувочная колонна; 10—холодильник для чистых фенолятов; 11—сборник (монтежу) для чистых фенолятов; 12—решофер; 13—регенерационная колонна; 14—конденсатор; 15—флорентийский сосуд; 16—холодильник для экстрагированных масел; 17—сборник (монтежу) для масел; 18—приемник; 19—дефлегматор; 20—бочка с растворителем; 21—масляный холодильник; 22—приемник для отдутого растворителя; 23—насос; 24—регулятор уровня фенолятов

Экстракция фенолятов проводится бензолом непрерывным методом в противотоке. Основной частью установки является экстрактор 1 диаметром 127 мм и высотой 5600 мм с уширениями внизу и вверху для лучшего отделения слоев.

Феноляты поступают в верхнюю часть экстрактора из напорного бака 2 через один из фильтров 3, бачок постоянного уровня 4 и измерительный фонарь 5. Бензол для очистки фенолятов

поступает в нижнюю часть экстрактора из напорного бака 6 через бачок постоянного уровня 4 и измерительный фонарь 5. Очищенные феноляты стекают из низа экстрактора в напорный бак 7, откуда через теплообменник 8 поступают в колонну 9 для отдувки бензола острым паром. Освобожденные от бензола феноляты стекают через холодильник 10 в сборник 11 и далее направляются на разложение.

Раствор извлеченных бензолом масел вытекает сверху экстрактора через теплообменник (решофер) 12 в регенерационную колонну 13 с насадкой, соответствующей пяти теоретическим тарелкам (одна в укрепляющей части и четыре в исчерпывающей). Пары бензола с водяными парами поступают в конденсатор 14. Конденсат бензола и воды стекает во флорентину 15, откуда вода направляется в канализацию, а бензол в напорный бак 6 и далее опять на экстракцию. Масла стекают через холодильник 16 в сборник 17 и приемник 18.

По данным Инсторфа, содержание масел в фенолятах после очистки составляет 0,5—1% или в сырых фенолах от 1 до 3,5%. Растворитель подается в количестве 80% по отношению к объему фенолятов. Расход пара на экстракцию, по тем же данным, в 2,5—3 раза меньше, чем при отдувке паром.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕДИЦИНСКОГО КРЕОЗОТА

Медицинский креозот можно получать из смоляных масел в первой стадии процесса по той же методике, что и технический креозот для пластмасс. Но так как в этом случае нейтральные масла должны быть отделены более полно, их экстрагируют растворителем или наряду с продувкой паром щелочного раствора применяют повторный перевод фенолов в феноляты (в некоторых методиках такую операцию рекомендуется проводить трижды). При ректификации сырых фенолов требуется выделять более узкую фракцию: 200—220° вместо 180—220° для пластмасс. Полученную фракцию медицинского креозота подвергают химической обработке концентрированной H_2SO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Последнюю перегонку производят с серебряным холодильником.

Ниже приведено описание хода получения медицинского креозота по методике Тениуса и на установке, спроектированной инж. Кривоухатским.

Получение медицинского креозота по методике Тениуса и других авторов. По Тениусу [207], для получения креозота сырое тяжелое масло буковой смолы удельного веса в среднем 1,015 сначала обрабатывают для нейтрализации кислот крепким раствором Na_2CO_3 . После перемешивания и отстаивания масляный слой отделяют и обрабатывают на холоду раствором NaOH удельного веса 1,20 (концентрацией 18%) в сосуде с мешалкой. Перед концом операции жидкость продувают острым паром и масло спускают в другой сосуд, где обрабатывают при помешивании на хо-

лоду раствором КОН удельного веса 1,25 (концентрацией около 27%). Из полученных щелочных растворов при помощи H_2SO_4 выделяют фенолы, которые фракционируют, выбирая при этом средний погон (сырой креозот).

Для очистки выделенного сырого креозота его переливают в деревянный чан, выложенный свинцовыми листами, и обрабатывают в течение 1 часа при перемешивании крепкой H_2SO_4 . Затем дают массе отстояться в течение 24 час. и отделяют отстоянное масло от кислоты, промывая теплой водой и 2%-ным раствором соды. Нейтрализованный креозот помещают в медный куб и осторожно перегоняют, собирая средний погон, который обрабатывают 3% крепкой H_2SO_4 и $1/4\%$ $K_2Cr_2O_7$. Реакционной массе дают отстояться 24 часа, после чего отделяют масляный слой, промывают его теплой водой и перегоняют. Для получения чистого, прозрачного продукта последнюю перегонку рекомендуется производить в стеклянной посуде.

В других методиках имеются некоторые отличия от методики Тениуса. Так, смоляное масло — легкое и тяжелое — после обработки содой иногда подвергали перегонке с выделением фракции 150—250°.

По Бершу, щелочь применяют удельного веса 1,332 при 15°, т. е. концентрацией NaOH 30%. По Кляру, для обработки применяют раствор NaOH концентрацией 10—15%.

Для удаления из щелочного раствора фенолятов через щелочной раствор рекомендуется пропускать струю пара до получения совершенно прозрачного дистиллата. Для разложения фенолятов вместо серной кислоты некоторые авторы рекомендуют применять углекислоту, используя отработанные дымовые газы. В этом случае процесс разложения можно производить непрерывно в противотоке в колонне. При небольшом производстве такой способ слишком дорог.

По Бэнбери [21], для обработки щелочью применяют масла, перегоняющиеся в пределах 190—240°. Щелочные растворы фенолятов для очистки от остатков нейтральных масел продувают паром, а оставшиеся примеси окисляют, продувая воздух через кипящий щелочной раствор. Фенолы выделяют из очищенных фенолятов разбавленной H_2SO_4 . Свободные фенолы промывают водой и перегоняют. Затем дистиллат снова обрабатывают каустической содой, продувают паром и воздухом, феноляты разлагают кислотой и перегоняют выделенные фенолы.

Операция по переводению фенолов в феноляты и очистка повторяются три раза.

Получение медицинского креозота по проекту инж. Кривоухатского [199]. В качестве сырья были выбраны отстойная березовая сухоперегонная смола и так называемая экстракционная смола. Средний выход креозотных масел из отстойной смолы принят в 12%, а из экстракционной — 60%. Установка рассчитана на переработку 36 т креозотных масел в год и получение

из них 2880 кг медицинского креозота. Креозотные масла, по данным лаборатории Михайловского завода, характеризовались следующими показателями:

Удельный вес при 15°	1,040—1,050
Содержание фенолов в %	65—73
" фракций до 220° в %	61—68
Кислотность, считая на уксусную, в %	4,0—4,8
Содержание воды в %	8—9,2

Креозотные масла сначала подвергают двукратной обработке 5%-ным раствором соды в отношении 1 : 1, а после удаления кислот обрабатывают 8%-ным раствором NaOH. Полученный щелочной раствор фенолятов экстрагируют серным эфиром в экстракторе непрерывного действия в соотношении 1 : 2. В результате получают очищенный щелочной раствор фенолятов и эфирный раствор нейтральных масел. Последний направляют на колонну непрерывного действия для отгонки эфира; в остатке получают нейтральные масла.

Очищенный от нейтральных масел щелочной раствор фенолятов разлагается 30%-ной H₂SO₄. Для удаления серной кислоты и остатков органических кислот выделившиеся фенолы промывают 5%-ным раствором соды в соотношении 1 : 1, разгоняют в вакуум-аппарате; при этом выделяется фракция с пределами кипения 200—220° (при атмосферном давлении). Для освобождения от остатков углеводов эту фракцию обрабатывают 8%-ным раствором NaOH и полученный раствор фенолятов экстрагируют серным эфиром в соотношении 1 : 2. Очищенный раствор фенолятов разлагают 30%-ной H₂SO₄. Выделившиеся свободные фенолы разлагают 5%-ным раствором соды в соотношении 1 : 1 и затем водой в том же соотношении. Для уменьшения потерь фенолов с промывными водами последние экстрагируют серным эфиром в соотношении 1 : 2. Из промывных вод регенерируют серный эфир. Промытые фенолы разгоняют в вакуум-аппарате с выделением фракции 200—220°, которая перегоняется с дефлегматором при атмосферном давлении.

Выход медицинского креозота по проекту составляет 8% от креозотных масел, что в пересчете на смолу составляет: из отстойной березовой смолы 1%, из экстракционной смолы 4,8%.

При переработке 36 т креозотных масел по проекту предполагалось наряду с 2880 кг медицинского креозота получить высших фенолов с температурой кипения выше 220° — 5760 кг, или 16% от исходных масел, и нейтральных масел 10 800 кг, или 30% от исходных масел.

Полученный по такой методике в лаборатории Михайловского завода медицинский креозот имел при 15° удельный вес 1,082 и полностью удовлетворял требованиям «Государственной фармакопее СССР».

РАБОТЫ ПО УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛОВ ИЗ ДРЕВЕСНЫХ СМОЛ

При очистке растворов фенолятов по описанным выше методикам расходуется большое количество пара. В связи с этим Бобрывым [195] была исследована возможность применения березового угля. Опыты очистки методом адсорбции углем проводились в стеклянной трубке диаметром 2,4 см и высотой 95 см. Уголь применялся в виде зерен диаметром от 2 до 3 мм. В результате опыта было установлено полное отсутствие углеводов в средней фракции выделенного креозота. Для надлежащей очистки содержание креозота в растворе фенолятов не должно быть более 15%, в связи с чем концентрация раствора NaOH для выделения фенолов из масел должна быть не выше 10%.

Сумароковым и Угрюмовым [204] была предложена очистка сырого креозота методом дробной обработки щелочью. Применяя щелочь в размере 5—10% от количества, требующегося для полного перевода креозота в раствор, авторы добились значительного повышения качества основной массы креозота: цвет креозота улучшался, повышался его удельный вес и содержание OCH_3 .

Экспериментальные работы по выработке рациональных способов выделения фенолов из торфяных и отчасти древесных смол проведены в Инсторфе и на Редкинской торфяной опытной станции Раковским, Иоффе, Вознесенской, Филипповым, Сергеевым и др. [205]. Одна из работ Торфяной опытной станции относится к так называемому бескислотному разложению фенолятов. Способ основан на использовании гидролиза фенолятов и адсорбции свободных фенолов активированным углем. Несмотря на большие преимущества предложенного способа, у него есть и большие минусы, к которым относится большой расход пара, большой объем сточных вод и потери растворенных в них фенолов.

В 1939 г. Сумароковым было предложено использовать для разложения фенолятов слабые фракции уксусной кислоты. В этом случае вместо малоценного серноокислого натрия при реакции разложения получается ценный продукт — уксуснокислый натрий ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), который может быть выделен в кристаллическом виде как товарный продукт. Подобное сочетание производства фенолов с производством уксуснокислого натрия должно представлять интерес для заводов сухой перегонки древесины.

СВОЙСТВА МЕДИЦИНСКОГО КРЕОЗОТА И ЕГО ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Креозот представляет желтоватую жидкость, сильно преломляющую лучи света, жгучую на вкус, трудно растворимую в воде, легко растворимую в спирте, эфире и сероуглероде.

Удельный вес и фракционный состав креозота, полученного на заводах различных иностранных фирм, значительно колеблется, как это видно из приведенных в табл. 44 данных Таля [206].

Характеристика креозота различных заводов

Фирма	d_{15}	Начало кипения в °С	Дистиллат в весовых процентах		
			до 205°	205—220°	выше 220°
Братья Ламбиотт (Франция)	1,106	198	31,07	66,58	2,34
Мерк (Германия)	1,077	193	10,14	81,50	8,36
Де Хен	1,081	198	23,84	51,36	24,80
Келер	1,077	196	48,70	46,29	5,01

Медицинский креозот, по данным Таля, должен перегоняться почти целиком в пределах 200—220°, остатки выше 220° должны составлять не более 3%.

В химическом отношении медицинский креозот представляет смесь неполных эфиров двухатомных фенолов (гваякол, креозол) с одноатомными фенолами (крезолы, ксиленолы, ортоэтилфенол с небольшим количеством простого фенола). Количественный и качественный состав креозота был выяснен весьма подробно французскими химиками Бехаль и Шоаи [66, 68]. Состав букового креозота, по их данным, приведен в табл. 45.

Таблица 45

Состав букового креозота

Наименование групп и компонентов	Формула	Содержание в %	Всего в %
Двухатомные фенолы:			
Гваякол	$C_6H_4(OH)(OCH_3)$	25,0	} 60,0
Креозол ¹	$C_6H_3(CH_3)(OH)(OCH_3)$	35,0	
Одноатомные фенолы:			
Фенол простой	C_6H_5OH	5,2	} 33,8
Ортокрезол	$C_6H_4(CH_3)(OH)$	10,4	
Метакрезол	$C_6H_4(CH_3)(OH)$	} 11,6	
Паракрезол	$C_6H_4(CH_3)(OH)$		
Метаксиленол 1, 3, 4	$C_6H_3(CH_3)_2(OH)$	2,0	
Метаксиленол 1, 3, 5	$C_6H_3(CH_3)_2(OH)$	1,0	
Ортоэтилфенол	$C_6H_4(C_2H_5)(OH)$	3,6	} 6,2
Различные фенолы	—	6,2	

¹ Вместе с высшими гомологами.

Из табл. 45 видно, что в буковом креозоте преобладающее место занимают производные двухатомных фенолов — гваякол (25%) и креозол. Среди одноатомных фенолов основное место принадлежит крезолам и лишь небольшое место — простому фенолу и ксиленолам.

Бекаль и Шоаи исследовали также состав креозота из смолы дуба с пределами кипения 200—210°. В этом креозоте было найдено гваякола лишь 14%. Одноатомные фенолы, в отличие от букового креозота, преобладали над двухатомными (55% : 45%). Удельный вес (при 15°) был соответственно ниже — 1,068 против 1,085 у букового.

Автором был выделен чистый креозот из березовой сухоперегонной смолы [50]. В нем, как и в креозоте из дуба, отмечены преобладание одноатомных фенолов и сравнительная бедность гваяколом.

Деревягин [147] отметил преобладание в креозоте из березовой смолы креозольной фракции над гваякольной.

(О выделении гваякола из креозота см. главу 15).

ТРЕБОВАНИЯ «ГОСУДАРСТВЕННОЙ ФАРМАКОПЕИ СССР» К МЕДИЦИНСКОМУ КРЕОЗОТУ И ЕГО ИСПЫТАНИЯ

Согласно «Государственной фармакопее [198]» креозот должен представлять маслообразную, прозрачную, желтоватую, сильно преломляющую жидкость нейтральной реакции, пронизывающего запаха и жгучего вкуса.

Удельный вес не ниже 1,08. Растворяется приблизительно в 120 частях кипящей воды; в холодной воде растворяется с трудом. Перегоняется в пределах 200—220°. При —20° еще не застывает. Прибавление бромной воды к водному раствору креозота на холоду дает красно-бурый осадок. Одна капля раствора $FeCl_3$, добавленная к 10 мл насыщенного водного раствора креозота, вызывает его помутнение и окрашивает в серо-зеленый или быстро исчезающий синий цвет, переходящий затем в грязнобурый с выделением хлопьев того же цвета. Раствор $FeCl_3$, добавляемый по каплям, окрашивает спиртовый раствор креозота в темносиний цвет, переходящий при дальнейшем прибавлении реактива в темнозеленый. При испытании нейтральности продукта влажная синяя лакмусовая бумажка должна окрашиваться от капли креозота лишь в весьма слабый красный цвет.

Креозот не должен содержать нейтральных масел. Для проверки взбалтывают 1 мл креозота с 2,5 мл раствора $NaOH$ и прибавляют 50 мл воды. При этом должен получаться прозрачный светложелтый раствор. Чтобы проверить, содержится ли в креозоте достаточное количество гваякола и креозола, взбалтывают 1 мл креозота с 10 мл раствора KOH в абс. спирте (1 : 5). Смесь должна через некоторое время застывать в кристаллическую массу.

Отсутствие фенолов каменноугольного дегтя устанавливается взбалтыванием в сухой склянке равных объемов креозота и коллодия. Студенистой массы при этом не должно образовываться. Кроме того, при взбалтывании 1 объема креозота с 3 объемами смеси, составленной из 13 частей глицерина и 1 части воды, объем слоя креозота после отстаивания должен сохраняться почти без изменения.

Отсутствие высококипящих составных частей смолы и в частности церулиньона¹ проверяется взбалтыванием 1 мл креозота с 2 мл нефтяного эфира и 2 мл баритовой воды. При этом должно получаться три слоя, из которых верхний, эфирный, не должен иметь синего или грязного цвета, а нижний, водный, — красного.

Креозот рекомендуется хранить в темном месте в склянке с притертой пробкой.

ТРЕБОВАНИЯ К ФЕНОЛАМ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЛАСТМАСС

Первые опыты по использованию фенолов древесной смолы для получения пластмасс были проведены в 1934 г. при кафедре пластических масс Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева (см. работу Лосева, Петрова, Андрианова и Панасюк [200]). Для исследования была взята газогенераторная смола, которую к этому времени можно было расценивать как серьезный потенциальный источник фенольного сырья.

Перегонка смолы с перегретым до 300° паром по сравнению с перегонкой на голом огне дала выход сырых фенолов на 41% больше (соответственно 17,38 и 12,32% от смолы). Для получения пластмасс путем конденсации с альдегидами применялась вся фенольная фракция с пределами кипения 160—250°. При конденсации с формальдегидом получались смолы с достаточной скоростью полимеризации. Однако изготовленные из них порошки обладали малой текучестью. Поэтому указанные авторы нашли необходимым добавлять к древесным фенолам 25% каменноугольного фенола. Пластмассы из таких смол имели прочность на ударный изгиб 4,5 кг/см² и прочность на излом 350 кг/см², что отвечает средним показателям пластических масс, приготовленных на основе одного каменноугольного фенола. Аналогичные результаты были получены и при конденсации фенолов с ацетальдегидом.

В указанной работе применялись фенолы с очень широкими пределами кипения и в частности с значительным содержанием высококипящих фракций, вызывающих ухудшение качества пластмасс. Вопрос об очистке фенолов от нейтральных масел остался невыясненным.

Обоснованию норм фракционного состава фенолов и содержания в них нейтральных масел посвящена работа, проведенная в ЦНИЛХИ в 1939—1940 гг. Гордоном, Козловской и Коршун [196,

¹ Повидимому, фармакопеей имеется в виду церулингол или пропилгваякол C₁₀H₁₄O₂, открытый Пастровичем в 1883 г. [92].

197]. Авторы на основании опытов конденсации с формальдегидом фенолов различной степени очистки и фракционного состава пришли к выводу, что содержание нейтральных масел в фенолах не должно превышать 2,5%, а пределы кипения должны быть ограничены 180—220°. Расширение пределов кипения до 250° или даже до 230° и повышение содержания нейтральных масел выше указанной нормы заметно ухудшает качество фенолов как сырья для пластмасс.

Содержание нейтральных определялось при этом путем экстракции их бензолом из раствора фенолятов по методике Торфяной опытной станции. Для этой цели навеску фенолов (около 10 г) обрабатывали 13—14%-ным раствором NaOH, взятым с 25%-ным избытком. Образовавшиеся феноляты обрабатывались 5 раз бензолом в делительной воронке. Для обработки брали каждый раз по 50 мл бензола. Бензольную вытяжку промывали раствором NaOH и затем 20%-ной H₂SO₄, сушили прокаленным Na₂SO₄ в течение суток и отгоняли бензол на водяной бане. Остаток подсушивали повторно в сушильном шкафу в течение 15 мин. при 80—90° и взвешивали¹.

В дальнейшей своей работе [197] авторы детализировали изложенные выше требования. Исследование свойств узких фракций фенолов показало, что фракции 180—202° (в основном крезолы) и 202—210° (в основном гваякол) дают практически одинаковые результаты, а фракция 210—225° (ксиленолы и креозол) — значительно худшие. Результаты оценивались по качеству лигнофоля, склеенного фенолоформальдегидными смолами, полученными на основе указанных выше фенольных фракций.

В работе отмечена также необходимость хорошей дефлегмации при выделении соответствующих фракций как исходных масел, так и готовых фенолов.

Газогенераторная смола, как показали данные этой работы, может быть переработана на фенолы для пластмасс по этой же методике. При этом качество лигнофоля было не хуже, чем при фенолах из сухоперегонных смол.

ГЛАВА 15

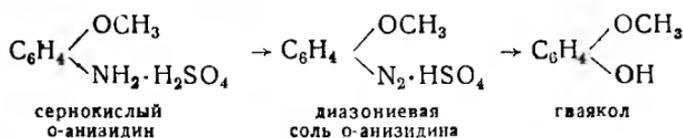
ПОЛУЧЕНИЕ ГВАЯКОЛА ИЗ ДРЕВЕСНОГО КРЕОЗОТА

КРЕОЗОТ КАК ИСТОЧНИК ГВАЯКОЛА

Значительное содержание гваякола в древесном крезоте, достигающее, как мы видели, до 25%, позволяет рассматривать крезот не только как сырье для пластмасс или как медицинский препарат, но и как источник получения гваякола.

¹ Обычно применяемая в лесохимии методика определения фенолов и нейтральных масел с серным эфиром, по нашим испытаниям, дает более высокие цифры содержания нейтральных: в крезоте из кислой смолы 6,4% против 4,9% по методике Торфяной опытной станции, с бензолом и в фенолах из кустарной смолы 5,1% против 2,8%.

Производство гваякола из древесного креозота существовало в Германии в XIX и начале XX века, пока не был разработан синтетический метод получения гваякола из сернокислого ортоанилидина через его диазониевую соль:



Несмотря на переход к синтетическому методу, выделение гваякола из древесного креозота может иметь некоторое значение и в настоящее время, поэтому приводим описание методов, при помощи которых можно выделить из древесных смол это весьма ценное вещество.

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ГВАЯКОЛА ИЗ ДРЕВЕСНОГО КРЕОЗОТА

Гваякол, как мы видели (см. главу 14), находится в креозоте в смеси с одноатомными фенолами, имеющими очень близкие с ним точки кипения. Поэтому гваякол не может быть отделен от находящихся во фракции 200—220° одноатомных фенолов путем фракционирования, как бы тщательно и многократно оно не производилось. Кроме того, фракционирование веществ с такими близкими температурами кипения вызвало бы большой отход гваякола и потребовало бы значительной затраты тепла.

Для выделения гваякола из смеси с одноатомными фенолами использовали свойство гваякола образовывать трудно растворимые соли (гваяколяты) со щелочно-земельными металлами [115]. Так, по способу, запатентованному химической фабрикой Гейден [213], гваякол отделяется от одноатомных фенолов в виде трудно растворимой Ва-соли, а по патенту Кумпфа [214] — в виде Mg-соли. Французские химики Бехаль и Шоаи [64—68] при исследовании химического состава креозота выделяли гваякол в виде соли стронция, а автор этой книги при сравнении различных методов выделения гваякола выделил его в виде соли кальция [50].

Наряду с щелочно-земельными основаниями для образования трудно растворимых соединений гваякола химики использовали также свойство гваякола и других неполных фенольных эфиров образовывать с некоторыми неорганическими солями кристаллические комплексные соединения в отсутствии воды или в присутствии ее небольшого количества. Так, в виде соединения с K_2CO_3 гваякол выделяется по патенту Ледерера [215]. Фенольные эфиры со свободными гидроксильными группами дают соединение типа $\text{R}_2 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$, где R — молекула гваякола или другого соединения с одной замещенной гидроксильной группой и другой сво-

бодной. Это свойство совершенно отсутствует у простого фенола и его гомологов. Реакция идет в присутствии небольшого количества воды.

По патенту химической фабрики Бик [212], гваякол выделяется в виде соединения с такими солями, как CaCl_2 , CH_3COONa и др. Это свойство совершенно отсутствует у других фенолов и индифферентных (нейтральных) веществ. Реакция идет только с совершенно сухими солями.

В способе Шапото [121] использована различная растворимость Na-соединений фенолов в концентрированном растворе NaOH . Эти соединения тем менее растворимы, чем сложнее их молекула. Так, Na-соединения гваякола и креозола почти совершенно нерастворимы в концентрированном растворе NaOH , в то время как $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ хорошо растворим.

Тиман и Коппе [104] в своей работе по изучению состава креозота для выделения гваякола пользовались свойством K-соединения гваякола не растворяться в спиртоэфирном растворе. Нерастворимость K-соединения гваякола в спирте использована в способе Хагера. Упомянем еще более новый метод концентрирования гваякола и отделения его от одноатомных фенолов, разработанный Мозером [131]. Этот способ основывается на более сильных кислотных свойствах гваякола и креозола по сравнению с одноатомными фенолами. Вследствие этого по патенту при обработке креозота щелочью 5—14%-ной концентрации в количестве, недостаточном для полного перевода фенолов в Na-соединения (например, в количестве 20—25%), будут переходить в щелочной раствор с образованием Na-соединений лишь гваякол и креозол, а одноатомные фенолы останутся в масляном слое.

В заключение следует указать, что все способы выделения гваякола предполагают в качестве сырья достаточно чистый креозот, если не медицинский, то близкий к нему по степени очистки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ В СССР ПО ВЫДЕЛЕНИЮ ГВАЯКОЛА ИЗ КРЕОЗОТА

Работы по выделению гваякола из креозота проводились автором в лаборатории Московского высшего технического училища в 1929 г. [50], а в 1932—1933 гг. Деревягиным, Угрюмовым и Буровой в ЦНИЛХИ [147]. Последние для выделения гваякола обрабатывали креозот 20%-ным спиртовым раствором KOH при охлаждении. Выделившиеся кристаллы K-соединения гваякола и креозола промывали эфиром, выдерживали в эксикаторе под вакуумом и взвешивали. Креозот из кавказского бука давал выход кристаллических соединений от 30 до 50%, в зависимости от фракционирования исходного креозота. После разложения 10%-ным раствором HCl полученное из кристаллов масло промывалось водой, сушилось и перегонялось. Выход гваякольной фракции с пределами кипения 203—208° составлял при обработке букового

креозота около 50% от полученного масла. Идентификация гваякола производилась при помощи цветных реакций, обработкой раствором КОН и определением ОСН_3 (в среднем содержание ОСН_3 в гваяколе из букового креозота было 20,3%, а в химически чистом продукте, как известно, содержится 25%). Выход такого гваякола из фракции букового креозота с пределами кипения 200—210° составлял 19%, а из всего креозота с пределами кипения 200—220° — 13%. Возможный выход концентрата гваякола из тонны буковой смолы был определен в 4,21 кг (0,42%).

Из креозота кустарной березовой смолы выход кристаллических калиевых соединений составил лишь 6%, или в 6 раз меньше, чем из креозота буковой смолы. Березовые смолы промышленного производства (Ривицкого завода) дали значительно лучшие результаты по выходу кристаллических соединений. Вместе с тем в креозоте из березовой смолы в отличие от буковой отмечено значительное преобладание креозола над гваяколом. Выход гваякола из 1 т березовой смолы Ривицкого завода определен в 2,55 кг (0,25%).

Автором была проверена возможность получения кристаллического гваякола из жидкого гваякола путем обработки K_2CO_3 с добавлением небольшого количества воды или сухим CH_3COONa с последующей промывкой анизолом. Результаты опытов подтвердили применимость этих методов для очистки гваякола. Очищенный этими методами гваякол быстро закристаллизовывался.

Для выделения гваякола из медицинского букового креозота была применена обработка раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. При этом в виде выпавших в осадок солей (гваякола и креозола) было выделено 33%, а в виде растворимых солей (одноатомных фенолов) — 50% взятого креозота.

На основании изучения свойств фенольных соединений Ва и Са [115] автором была установлена возможность выделения гваякола и креозола путем осаждения окисью кальция [50]. При этом из медицинского креозота было получено в виде выпавших в осадок Са-соединений смеси гваякола и креозола 47%, а в виде растворимых Са-соединений одноатомных фенолов 41%. Указанные выходы смеси гваякола и креозола и одноатомных фенолов, полученные при обработке медицинского креозота окисью кальция, более соответствовали составу медицинского креозота, чем выходы при применении $\text{Ba}(\text{OH})_2$ по патенту Гейдена.

При проверке своего способа в ЦНИЛХИ в 1934 г. на креозоте из экстракционной смолы ($d_{20}^{20} = 1,0764$, ОСН_3 — 11,9%) автор выделил из выпавших в осадок Са-солей смесь гваякола и креозола в количестве 30,1%. Эта смесь имела $d_{20}^{20} = 1,0966$ и 16,8% ОСН_3 . Смесь же одноатомных фенолов, выделенная из растворимых Са-солей, имела $d_{20}^{20} = 1,047$ и 5,6% ОСН_3 . При соотношении гваякола и креозола 25 : 35 смесь их содержит 23,4% ОСН_3 . На основании данных о содержании ОСН_3 приходим к выводу, что со-

держание гваякола и креозола в нашем опыте увеличилось приблизительно с 51 до 72%.

Наш метод выделения гваякола был проверен Левченко [210] на торфяных фенолах, которые гораздо беднее гваяколом, чем древесные. При содержании в исходных фенолах 4,65% OCH_3 (что соответствует содержанию гваякола в 18,6%) Левченко получил по нашему методу концентраты гваякола с содержанием до 16,2—18,7% OCH_3 , что отвечает содержанию гваякола 64,8—74,8%.

Таким образом, метод автора дает значительное концентрирование гваякола, хотя и не обеспечивает чистого отделения его от одноатомных фенолов при однократной обработке.

В 1934 г. автором и Угрюмовым [54] была исследована возможность концентрирования гваякола путем дробной обработки креозота 7%-ной щелочью. Требуемое количество раствора NaOH было разделено на 10 порций, которые последовательно и применялись для обработки растворенного в эфире креозота. Креозот предварительно обрабатывался нормальным раствором NaHCO_3 для удаления следов кислот.

Исходный креозот с пределами кипения 200—220°, выделенный из экстракционной смолы, полученной при сухой перегонке березовых дров, имел $d_{20}^{20} = 1,0784$, 11,9% OCH_3 и содержал 42% фракции с пределами кипения 200—210°.

Полученные щелочные вытяжки разлагались 10%-ным раствором H_2SO_4 , выделенные фенолы извлекались эфиром, сушились и после отгонки эфира в них определялись удельный вес, содержание OCH_3 и содержание фракции с пределами кипения 200—210°.

Характеристики экстрактов креозота с пределами кипения 200—220°, выделенных дробной обработкой 7%-ной щелочью, приведены на рис. 33. Из рисунка видно, что удельный вес щелочных экстрактов сначала повышается, достигает максимума в третьем экстракте, несколько снижается в четвертом и пятом, но остается все же довольно высоким, а затем постепенно падает. Содержание OCH_3 изменяется почти с такой же закономерностью, при этом максимум также приходится на третий экстракт. Содержание фракции 200—210° достигает максимума в четвертом экстракте, а в последующих экстрактах резко снижается.

Судя по изменению характеристик, содержание гваякола будет наибольшим в третьем и четвертом экстрактах. Величина OCH_3 указывает на возможность получения этим методом продукта с содержанием 17,1% метоксилов, что будет соответствовать содержанию смеси гваякола и креозола приблизительно в 73%. Таким образом, и при этом методе не достигается непосредственного выделения гваякола в чистом виде. Поэтому получение кристаллического продукта при непосредственной обработке смоляных масел, как отмечается в патенте Мозера, вряд ли возможно. Кроме того, в патенте указывается на выделение гваякола при

обработке щелочью в количестве 20—25% от теоретически необходимого. Нами же найдено, что гваякол концентрируется в ще-

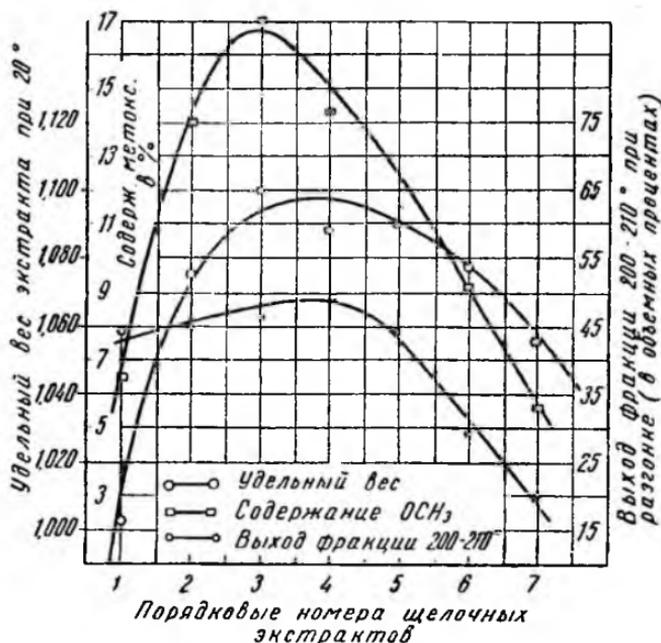


Рис. 33. Физико-химические характеристики щелочных экстрактов креозота по работе Сумарокова и Угрюмова

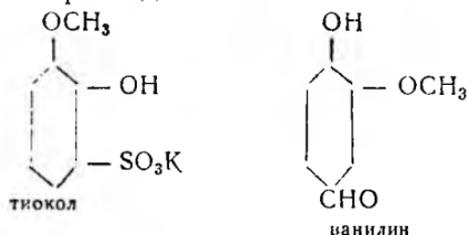
лочных экстрактах, выделяемых при более глубокой обработке щелочью (третий и четвертый экстракты).

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ГВЯЯКОЛА

Впервые гваякол был получен Унфердорбеном в 1826 г. из продуктов перегонки гваяковой смолы.

В чистом виде гваякол представляет бесцветные или слабо желтоватые кристаллы (форма — тригональные призмы) с температурой плавления 32° и температурой кипения 205° (при 760 мм). В воде растворяется слабо — 1,86 части в 100 частях. Хорошо растворяется в спирте, эфире, сероуглероде. Водный раствор дает с концентрированной азотной кислотой интенсивно красное окрашивание. С селенистой кислотой в серной кислоте дает оливково-зеленое окрашивание, устойчивое в течение многих часов; с хлорным железом в водном растворе — зеленое; в спиртовом растворе с небольшим количеством реактива — синее, а с большим количеством — изумруднозеленое. При прибавлении аммиака или соды окраска изменяется на красно-фиолетовую.

Для количественного определения применяют метод Цейзеля или метод Фибока и Шваппаха, основанные на образовании иодистого метила. При обоих методах определяется содержание в продукте OCH_3 . Чистый гваякол содержит 25% OCH_3 . Гваякол благодаря присутствию в нем свободной OH -группы, подобно простому фенолу, образует со щелочами и щелочно-земельными металлами соединения — гваяколяты, простые сложные эфиры и т. п., а вследствие наличия бензольного ядра способен к реакциям замещения и присоединения.



Гваякол и его производные — дуотал, тиюкол — применяются для лечения легочных заболеваний.

Дуотал — средний углекислый эфир гваякола $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2\text{CO}_3$ по внешнему виду представляет белый кристаллический порошок, не растворимый в воде, трудно растворимый в холодном и легко в горячем этиловом спирте. Температура плавления $86\text{—}88^\circ$, молекулярный вес 274.

Тиюкол — калиевая соль гваяколсульфофосфорной кислоты. По внешнему виду это белый порошок, растворимый в 7,5 части воды, не растворимый в спирте и эфире. Молекулярный вес 242.

В технике гваякол применяется для получения **ванилина**. Ванилин кристаллизуется в виде бесцветных игл. Температура плавления $80\text{—}81^\circ$, температура кипения 170° (при 15 мм). Дает с FeCl_3 синее окрашивание. Растворяется в 100 частях холодной и 20 частях горячей воды при $75\text{—}80^\circ$. Легко растворим в спирте, эфире и хлороформе. Молекулярный вес 152.

НОРМЫ «ГОСУДАРСТВЕННОЙ ФАРМАКОПЕИ СССР»

«Государственная фармакопея СССР» [209] устанавливает для гваякола следующие требования. Гваякол должен представлять бесцветные или слабозеленоватые кристаллы, плавящиеся при $28,5^\circ$, или такого же цвета прозрачную маслообразную жидкость ароматического запаха, острого вкуса, удельного веса от 1,117 до 1,143. Температура кипения $200\text{—}205^\circ$, трудно растворим в воде (60 частей на 1 часть гваякола), легко в спирте, эфире и сероуглероде. При прибавлении к спиртовому раствору гваякола (1 : 100) одной капли раствора FeCl_3 окрашивается в синий цвет, переходящий при дальнейшем прибавлении реактива в зеленый и зелено-бурый. При взбалтывании гваякола с 2 объемами раствора KOH смесь через некоторое время застывает в белую кристаллическую массу, которая должна раствориться в 20 объемах воды.

Прибавление 1 капли гваякола к 10 каплям серной кислоты должно вызвать чисто желтое, но не красноватое окрашивание (креозот).

При сжигании и прокаливании 0,5 г гваякола не должны давать весомого остатка. Гваякол сохраняется в склянках из темного стекла.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В КРЕОЗОТЕ И СМОЛЯНЫХ МАСЛАХ

Для оценки качества сырья при получении гваякола и пирокатехина из смоляных масел и при исследовательских работах очень важно знать содержание в креозоте и смоляных маслах метоксильных групп.

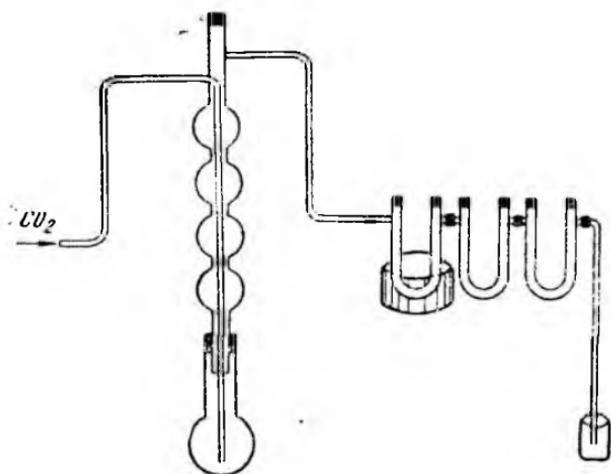


Рис. 34. Прибор для определения содержания OSn_3 (по Цейзелю)

Для определения OSn_3 пользуются методом Цейзеля или методом Фибока и Шваппаха [216]. Последний метод дает более точные результаты при меньшем расходе иодисто-водородной кислоты. Но так как методом Цейзеля еще часто пользуются, рассмотрим обе методики.

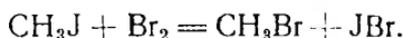
При определении OSn_3 по методу Цейзеля (рис. 34) 0,5—0,6 г масел и 5 мл HJ удельного веса 1,7 (температура кипения 127°) помещают в круглодонную колбочку емкостью на 50 мл, соединенную с четырехшариковым дефлегматором. Внутри дефлегматора проходит трубка, доходящая до дна колбочки, через которую из аппарата Киппа в течение всего определения в колбочку поступает CO_2 . Дефлегматор соединен с тремя U-образными трубками, служащими для очистки и улавливания образующегося в колбочке Sn_3J . Пары последнего при нагреве до 140° выходят из колбочки и через дефлегматор поступают в первую U-образную трубку, находящуюся в ванне, нагретую до $150—160^\circ$. Эта трубка,

наполненная водой с суспендированными в ней 0,5 г красного фосфора, служит для освобождения паров CH_3J от паров I_2 и свободного J .

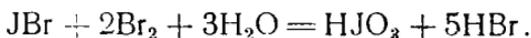
Далее пары CH_3J поступают в следующие две U-образные трубки, наполненные спиртовым раствором AgNO_3 , для приготовления которого 12 г AgNO_3 растворяют в 10 мл воды и добавляют 90 мл чистого $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Иодистый метил реагирует с AgNO_3 , образуя двойную соль $\text{AgJ} \cdot 2\text{AgNO}_3$, осаждающуюся в форме рыхлого осадка. Реакция считается законченной после того, как жидкость над осадком перестает мутнеть. Для полного отщепления OSCH_3 требуется 1—2 часа. Поглощающие растворы сливают в большой стакан, разбавляют 500 мл воды, подкисляют небольшим количеством HNO_3 , добавляют в качестве индикатора 3 мл раствора железоаммиачных квасцов и титруют 0,1 н. раствором роданистого аммония до розового окрашивания. Количество осадка AgJ может быть определено также весовым способом. Определенное тем или другим способом количество AgJ перечисляют на содержание OSCH_3 — 100 частей AgJ соответствует 13,2 части OSCH_3 .

Метод Фибока и Шваппаха [216] отличается от метода Цейзеля способом поглощения CH_3J и учета иода.

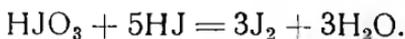
В качестве поглотителя служит раствор брома в ледяной уксусной кислоте. Бром реагирует с CH_3J по уравнению:



Образующийся иодистый бром окисляется бромом до иодноватой кислоты:



Для удаления свободного брома прибавляют муравьиную кислоту. Количество иодноватой кислоты определяют, прибавляя иодистый калий и оттитровывая образовавшийся свободный иод тиосульфатом:



Таким образом, 1 атому иода в выделившемся CH_3J соответствует 6 атомов иода в титруемой жидкости. Это дает возможность применять для определения небольшие навески вещества.

Прибор для определения OSCH_3 по методу Фибока и Шваппаха изображен на рис. 35.

Для определения OSCH_3 в колбочку прибора 1, снабженного дефлегматором 2, помещают навеску масел с содержанием около 0,001 г OSCH_3 и добавляют 5 мл I_2 . Затем в промывной сосуд 3 помещают 2—3 г размешанного в небольшом количестве воды порошка красного фосфора, а в поглотительный сосуд 4 наливают 3—4 мл раствора CH_3COOK в CH_3COOH , к которому прибавля-

ют 6–7 капель брома. Колбочку 1 с навеской нагревают в глицериновой бане, поддерживая в ней температуру около 140°. Через боковую трубку 5 пропускают медленный ток CO_2 . По окончании

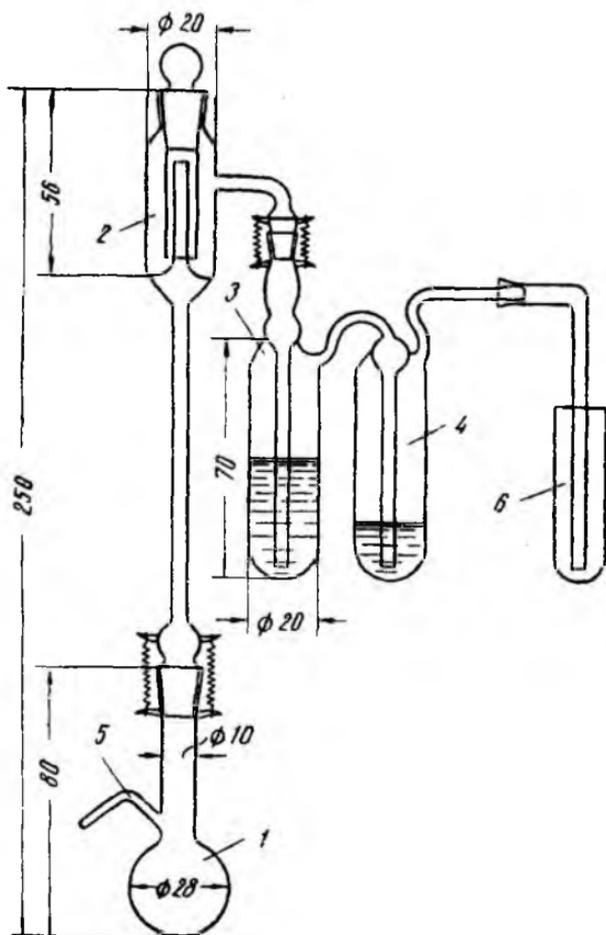


Рис. 35. Прибор для определения OCN_3 (по Фибоку и Шваппаху):

1—колбочка прибора для определения OCN_3 ; 2—дефлегматор; 3—промывной сосуд; 4—поглотительный сосуд; 5—боковая трубка; 6—контрольный сосуд

реакции, продолжающейся не более 1 часа, нагревание прекращают, отсоединяют поглотительный сосуд от прибора, приливают через вводную трубку 3—5 мл воды, выливают все содержимое поглотительных сосудов в коническую колбу на 250 мл и прибавляют в нее 1 г CH_3COOH .

Поглотительный сосуд 4 споласкивают несколько раз водой. В полученный раствор, общий объем которого должен состав-

лить 100 мл, вливают по стенке несколько капель (около 0,5 мл) муравьиной кислоты. Если окраска брома не исчезает в течение нескольких секунд, нужно добавить еще немного кислоты. Для поглощения находящихся над раствором паров брома раствор взбалтывают и через минуту производят пробу на отсутствие брома, прибавляя несколько капель раствора метилрот. При отсутствии свободного брома красное окрашивание раствора не исчезает. Затем прибавляют в растворе 0,2 г КJ, подкисляют раствор 1,0 н. H_2SO_4 и титруют 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$; 1 мл 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$ соответствует 0,5171 мг OSn_3 . Пользуясь одной загрузкой НJ, можно сделать до пяти определений, вследствие чего расход НJ значительно сокращается. На проведение опыта требуется не более 1 часа. Вследствие большой точности определения и возможности работать с минимальными количествами вещества метод очень ценен при анализе органических веществ.

ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОСМОЛЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ

До сих пор мы рассматривали такие технологические процессы, при которых природа древесносмоляных компонентов или вовсе не изменялась, или изменялась незначительно. Задача таких производств сводилась к выделению составных частей из смоляного комплекса. Химикаты применялись лишь для отделения тех или других продуктов от других продуктов (например, от кислот, от нейтральных масел в производстве фенолов и т. п.), природы же кислот или нейтральных масел они не затрагивали.

В рассматриваемых ниже процессах, еще не получивших широкого применения в практике, смола или ее отдельные части подвергаются действию высокой температуры или химических реагентов с целью изменения их химической природы в желаемом направлении. Развитие их в промышленности задерживалось вследствие относительно небольшого масштаба выработки древесных смол и территориальной распыленности их производства, а также сложности и недостаточной изученности химического состава.

ГЛАВА 16

КОКСОВАНИЕ СМОЛЯНОГО ПЕКА

ПРОЦЕСС КОКСОВАНИЯ ПЕКА

Как отмечалось, остаток от разгонки смолы — пек — находит в необработанном виде ограниченное применение. Простейшим видом переработки пека является его коксование. Получающийся при этом смоляной кокс применяется для цементации железных изделий.

Процесс коксования пека заключается в термическом его разложении обычно в присутствии некоторого количества древесного угля (мелочи) или опилок. При этом отгоняются летучие продукты разложения — вода, масла и газы, а остаток, обогащенный углеродом, превращается в пористую массу с металлическим блеском — смоляной кокс, получивший торговое название «березоль».

Для процесса коксования пека характерно прежде всего увеличение содержания углерода в твердом остатке по мере увеличе-

ния температуры и уменьшение в нем содержания кислорода. В этом отношении процесс коксования пека аналогичен процессу получения древесного угля путем обугливания древесины. Так, в работе Деревягина смоляной кокс из кустарной смолы, полученный при 460°, содержал С — 86,78% и Н — 5,01%, а уголь, выжженный при этой температуре, по Коробкину, содержит С около 86% и Н — 3%. По сравнению с древесным углем смоляной кокс, полученный при одинаковых температурах, характеризуется более высоким содержанием водорода, чем, повидимому, и обуславливаются его преимущества перед углем при цементации.

При нагревании без доступа воздуха пек по достижении определенных температурных границ начинает бурно разлагаться с выделением воды, газов и пенообразованием расплавленной массы. По исследованиям Деревягина в ЦНИЛХИ, бурное разложение пека наблюдается при температуре 280—350° с максимумом около 310°. Бурное разложение древесины отмечается при температурах 270—300°.

Подобно термическому разложению древесины разложение смоляного пека имеет экзотермический характер. Деревягиним был исследован состав газов, выделяющихся при различных температурах разложения пека. Газы в основном состояли из H_2 и CH_4 (табл. 46).

Таблица 46

Характеристика газов от разложения смоляного пека

№ опытов	Выход газа с 1 кг пека в м ³	Состав газа в объемных процентах						Теплотворная способность газа в кал
		CO ₂	CO	непредельные	H ₂	CH ₄	остаток O ₂ + N ₂	
32	0,111	9,7	9,4	6,7	36,7	31,3	6,2	4800
34	0,135	9,5	8,5	4,4	39,8	33,7	4,1	5000
36	0,108	6,8	12,1	5,7	37,7	31,1	6,6	4800

Конечная температура процесса достигала в опытах 600°. С повышением температуры содержание водорода значительно возрастало (в 2—4 раза), а содержание CH_4 и непредельных уменьшалось.

Масла, полученные при разложении твердого пека (температура плавления 105°), имели удельный вес ниже единицы, низкое кислотное число, очень мало $OSiH_3$ (от 1,0 до 0,5% в отдельных фракциях) и состояли в основном из нейтральных веществ. Вследствие низкого содержания фенолов (около 9%) фракция 260—295°, соответствующая по границам кипения древесносмоляному антиокислителю, не пригодна для его получения. Масла, полученные от разложения мягкого пека (температура плавления 70°), характеризовались значительно более высоким содержанием фе-

полов (от 14 до 28% в отдельных фракциях), удельным весом выше единицы и повышенным содержанием OSn_3 (6,3—9,1% в отдельных фракциях).

Было установлено также, что при разложении одного пека (без добавок) кокс получается крайне слабый, рыхлый, рассыпающийся в порошок при легком надавливании. Повышение механических свойств кокса может быть достигнуто прибавлением к пеку древесного угля даже в сравнительно небольших количествах (5—10%). Кроме того, при добавке угля процесс разложения протекает более спокойно.

Исследования Центрального научно-исследовательского института машиностроения (ЦНИИМАШ) показали также, что качество смоляного кокса как карбюризатора выше, чем обычного древесного угля; температура выжига кокса особенного значения в данном случае не имеет.

Химизм процесса разложения пека исследован еще очень мало. В процессе разложения пека видное место, несомненно, принадлежит реакциям разложения оксикислот и других нелетучих составных частей древесной смолы. Маркуссон и Пикар [87] нашли, что оксикислоты и их ангидриды составляют 65,3—77,0% пека, полученного из буковой смолы.

Оксикислоты при нагревании разлагаются с выделением CO_2 и H_2O .

Лактоны, образующиеся из оксикислот при нагревании, при дальнейшем нагревании разлагаются с выделением CO_2 и образованием ненасыщенных углеводородов.

Разложение оксикислот и образование лактонов, несомненно, частично происходит еще в процессе перегонки смолы при получении пека. При коксовании пека этот процесс продолжается. Подтверждением могут служить опыты в ЦНИЛХИ по разложению оксикислот, выделенных из смолы лиственных пород обработкой петролейным эфиром. При разложении этих оксикислот в пределах 270—470° выход масел составил 25%, реакционной воды — 12%, газа из 1 кг загрузки — 0,140 м³. В отличие от разложения пека значительное место в газах занимал CO_2 (20,8% в средней пробе), особенно (до 36,2% объемных) в газах, отобранных ниже 348°. Разложение оксикислот дает ключ к познанию процесса разложения смоляного пека, особенно в его начальной стадии.

ПРОМЫШЛЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СМОЛЯНОГО КОКСА

Впервые производство березоля в лесохимической промышленности СССР было организовано в 1937 г. на заводе, оборудованном небольшими выемными ретортами. Отдельные же попытки делались в разных местах и раньше. Производство велось кустарным способом в небольших казанах. В 1940—1941 гг., по предложению Вилесова, была начата выработка березоля в промышленном масштабе в горизонтальных выемных ретортах си-

стемы Попова, применявшихся для сухой перегонки древесины. Переход к промышленному производству благоприятно отразился на расходе топлива и стоимости продукта. В августе 1942 г., также по предложению Вилесова, было начато производство смоляного кокса в вагонных ретортах. Кроме того, для производства смоляного кокса применялись французские выемные реторты и стационарные горизонтальные.

Как видно из изложенного, смоляной кокс можно получать почти в любом типе реторт, применяемом для переугливания древесины.

В качестве типичных примеров ниже описано производство смоляного кокса в двух аппаратах — выемных ретортах системы Попова и в вагонных ретортах.

Производство березоля в горизонтальных выемных ретортах

Начатое в промышленном масштабе на Шеманихинском заводе коксование пека производилось в цилиндрической реторте, помещаемой в кирпичную печь. Реторты были сделаны из листового железа толщиной 5—6 мм, имели диаметр 1600—1840 мм и длину 4810—5000 мм. Патрубок реторты соединялся со смолоуловителем для отделения тяжелых погонов и холодильником для конденсации легких масел и воды. Холодильник с поверхностью охлаждения 12 м² был соединен с газоотделителем, где конденсат отделялся от неконденсирующихся газов, которые по трубопроводу поступали в топку. Легкие масла и вода направлялись в приемник.

Пек перед загрузкой дробили на куски размером не больше 5 см и прибавляли к нему угольную мелочь (13% от пека) или опилки. Перед загрузкой на дно реторты ровным слоем насыпали половину загружаемого пека, а сверху, также ровным слоем, половину угля (опилок), затем вторую половину пека и угля (опилок). После загрузки пека в реторту заслонку промазывали глиной, ставили на место, укрепляли и промазывали снаружи глиной. Под реторту подводили по рельсовому пути тележку, поднимали на нее реторту и при помощи лебедки вводили в печь. Соединив патрубок реторты с патрубком смолоуловителя, опускали реторту на под печи, удаляли тележку и рельсы, закрывали дверцы печи, запирали их и обмазывали глиной. Одновременно закладывали кирпичом и обмазывали глиной окно, через которое проходил патрубок реторты, и места соединения патрубков реторты и смолоуловителя. После этих подготовительных операций растапливали печь. Через 1—2 часа начинала выделяться вода. Когда температура поднималась до 190—200°, выделение воды прекращалось. Через 7—8 час. после розжига температура начинала падать и через 3—4 часа опускалась до 120—140°. В течение всего этого времени велась умеренная шуровка. Затем тем-

пература в течение 3—4 час. опять начинала подниматься, в связи с чем шуровку, начиная с температуры 160—180°, ослабляли, а при температуре 190—200° совсем прекращали. Если же температура быстро поднималась до 300°, топку заливали водой.

Экзотермический процесс с сильным выделением масел продолжался 2—3 часа. При заметном уменьшении количества выделяющихся масел топку вновь усиливали, постепенно увеличивая шуровку до максимума. Нагрев продолжали 15—16 час. Как только масла переставали выделяться, шуровку прекращали. Реторта находилась в печи 30—35 час. Через 2—3 часа после окончания шуровки приступали к выгрузке (высадке) реторты. Для этого выламывали окно (сурно) реторты, отъединяли ее от смолоуловителя и через открытую дверь печи вывозили реторту на тележке.

После высадки реторты из печи сурно реторты тотчас закрывали намоченной деревянной пробкой, затем железной заглушкой и обмазывали глиной. Охлаждение реторты длилось 12—16 час.

После полного охлаждения реторту разгружали вручную. Полученный смоляной кокс (березоль) дробился на куски размером не более 15 см и выдерживался на воздухе 10 час. во избежание самовозгорания.

По отчетным данным за 1942 г., средняя загрузка пека в реторты описанного типа составляла 1930 кг, средняя продолжительность оборота — 47 час. (т. е. почти 2 суток) с выходом березоля 819 кг от одной загрузки (по отношению к пеку 42,4%). Опилоч добавлялось 10,3% по весу. Расход топливных дров — 4,8 м³ на 1 т березоля.

Производство березоля в вагонных ретортах

Вагонные стальные реторты для переугливания древесины имеют длину 16,46 м, ширину 1,9 м, высоту 2,54 м.

Реторты склепаны из листовой стали толщиной 10—12 мм и обмурованы попарно в кирпичную кладку. Нагрев реторты производится топочными газами из топок, расположенных в подвальной помещении цеха с каждой поперечной стороны обмуровки. Для конденсации паров каждая реторта снабжена двумя конденсаторами с поверхностью охлаждения в 36 м² каждый. При производстве березоля загрузочная емкость описанной реторты составляла 10 т смоляного пека. Кроме пека, в реторту по всей длине ее загружают ровным слоем 15—20% опилоч. Общая продолжительность загрузки 4—6 часов.

После загрузки двери с обоих концов реторты плотно заклиниваются. Крышки конденсатора в отличие от процесса сухой перегонки древесины при коксовании пека не завинчивают, ограничиваясь обмазкой глиной. Заклинив двери, приступают к шуровке дров в топках. Воду в конденсаторы пускают после про-

грева и спуска масел. Чтобы трубки не запековывались, воду в конденсаторах поддерживают нагретой. Кроме дров, для обогрева реторты применяют и неконденсирующиеся газы. Во избежание быстрого вспенивания и переброса пека шуровку ведут сначала медленно. После появления дистиллата шуровку уменьшают и усиливают лишь после появления в дистиллате тяжелых масел. В случае переброса пека при сильном разогреве реторты шуровку немедленно прекращают и закрывают подачу воды в конденсаторы, чтобы трубки не заполнились пеком.

Процесс разложения смоляного пека в вагонных ретортах продолжается 80—90 час.: отгон воды 12—16 час., отгон тяжелых масел 20—24 часа, отгон легких масел 36—40 час. Температура паров в патрубке реторты при отгоне воды 100—160°, тяжелых масел 150—270°, легких масел 270—350°.

Во избежание деформации реторты нагрев паров выше 400° при производстве березоля не допускается. Давление в реторте поддерживается в 20—30 мм вод. ст. В период отгонки легких масел шуровка ведется интенсивно. Когда температура паров достигнет 350—370°, реторту выдерживают при этой температуре 3—4 часа, после чего шуровку прекращают, закрывают доступ под реторту неконденсирующихся газов и оставляют реторту для охлаждения в течение трех суток. Когда реторта охладится, двери расклинивают с обоих концов и выгружают березоль на носилках на специальную площадку, где выдерживают в течение трех суток, после чего березоль можно отправлять потребителю.

Общая продолжительность оборота вагонной реторты при производстве березоля составляет в среднем 7,5 суток.

Из 1 т пека в вагонных ретортах получают березоля около 500 кг и легких и тяжелых масел около 140 кг. На 1 т березоля расходовалось при этом условного топлива в 1944 г. 1280 кг, в 1945 г. — 1215 кг. Расход воды на 1 т березоля составлял 70 м³.

ПРОДУКТЫ КОКСОВАНИЯ ПЕКА

Продуктами коксования пека являются смоляной кокс (березоль) и пековые масла.

Смоляной кокс (березоль)

По внешнему виду смоляной кокс представляет пористую массу стального цвета, которая нормально не должна крошиться при растирании. Отдельные куски имеют иногда синеватый или фиолетовый цвет. По анализам ЦНИЛХИ, два образца смоляного кокса, полученные при переработке пека березовой смолы, содержали: образец № 1 — 91,34% С, 3,07% Н, 1,11% золы и 0,24% Fe; образец № 2 — 80,90% С, 2,89% Н, 1,80% золы, 0,27% Fe.

Обычно смоляной кокс содержит летучих до 9%, золы — до 2,5%. В золе содержится серы не более 0,8%. Кусков размером менее 25 мм, как правило, должно быть не более 10%. Смоляной кокс можно перевозить или в рогожных кулях, или в деревянных бочках, или насыпью в железнодорожных вагонах. Применяется смоляной кокс для цементации железных изделий на машиностроительных заводах.

Для технической характеристики смоляного кокса служат обычно следующие показатели: содержание летучих и золы, растворимость в ацетоне, пористость.

Процент пористости P определяют по формуле:

$$P = 100 - \frac{100 \cdot K}{d} = \frac{100(d - K)}{d},$$

где:

d — истинный удельный вес кокса;

K — кажущийся удельный вес кокса.

Истинный удельный вес кокса определяют при помощи пикнометра. При этом кокс предварительно измельчают в порошок и высушивают.

Кажущимся удельным весом кокса называют отношение веса кокса в воздухе к весу объема воды, равного суммарному объему вещества кокса и воздуха, содержащегося в его парах. Для определения объема погружают взвешенный кусочек кокса в измерительный цилиндр, наполненный жидкостью, легко проникающей в поры кокса.

Растворимость в ацетоне смоляного кокса определяют тем же методом, что и растворимость смоляного пека (см. главу 10). Для определения летучих и золы пользуются методами, аналогичными соответствующим методам, применяемым при анализе древесного угля.

Пековые масла

Побочным продуктом производства кокса из смоляного пека являются масла, получающиеся при термическом разложении (пиролизе) высокомолекулярных веществ, образующих пек. Характеристика масел, вырабатывающихся при получении кокса из пека березовой смолы, приведена в табл. 47.

Одна из партий пековых масел, полученных в горизонтальных выемных ретортах в начале 1943 г., имела удельный вес при 20° 1,005, кислотное число 6,7, вязкость по Энглеру при 50° — 1,6 и перегонялась на 94% в пределах 100—378° (5% до 200°, 37% при 200—300° и 52% при 300—378°).

В отличие от креозотных и антиокислительных масел смолы пековые масла характеризуются низким удельным весом (часто

**Характеристика масел при коксовании пека березовой смолы
в вагонных ретортах**

№ партии	Удельный вес при 20°	Кислотное число в мг КОН	Водорастворимых кислот в %, считая из уксусную	Нерастворимых в петролейном эфире в %	Начало кипения при разгонке по Энглеру	Содержание фракций при разгонке по Энглеру в %							
						Воды	до 200°	до 220°	до 240°	до 260°	до 280°	до 300°	до 320°
1	1,026	30,2	3,4	10,4	89	4	18	20	26	34	48	55	69
2	0,9901	15,2	1,3	8,1	84	2	16	20	29	36	45	56	64
3	0,9985	23,7	2,7	11,0	90	3	18	28	33	43	51	60	67
4	1,0103	19,9	1,5	12,6	91	4	15	20	28	36	46	58	64
5	1,0369	28,4	2,9	17,3	90	8	24	30	40	48	58	66	76
6	0,983	17,5	1,5	7,6	90	2	12	18	27	36	48	57	67
7	0,9853	15,3	1,6	5,3	86	2	13	17	22	32	44	55	62
8	0,9857	14,6	1,4	3,1	80	2	16	23	29	40	47	58	69
9	1,0263	30,0	2,4	12,7	85	4	14	18	27	36	47	62	70

ниже единицы), малой кислотностью, большой устойчивостью при перегонке. Химический состав их почти не исследован. Они гораздо беднее фенолами, чем масла прямой разгонки смолы, поэтому не могут быть использованы для выделения антиоксиданта. Пековые масла частично применяются в производстве древесносмоляного креолина (см. главу 12), для производства колесной мази и в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания с калоризатором (подобно тяжелым маслам прямой разгонки).

ГЛАВА 17

ПИРОЛИЗ И КРЕКИНГ ДРЕВЕСНЫХ СМОЛ

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Крекингом при переработке нефти называют процессы частичного разложения продуктов прямой перегонки нефти при температуре 450—550° и давлении 7—35 кг/см² с целью получения из высокомолекулярных углеводородов низкомолекулярных. Если крекинг проводится в присутствии тех или иных катализаторов, процесс называется каталитическим крекингом (в отличие от термического). Появление крекинга вызвано возросшей потребностью в бензинах, которая не могла быть покрыта продуктами прямой перегонки нефти.

Под пиролизом при переработке нефти понимают процессы температурной обработки при атмосферном давлении

жидких углеводородов (оптимальная температура 670—720°) с целью получения ароматических углеводородов (бензола, толуола).

Термин «пиролиз» имеет и более широкую трактовку. Так, Хсрд [116] называет пиролизом превращение вещества в одно или несколько других под действием одной только температуры. С этой точки зрения процессами пиролиза являются и процесс сухой перегонки древесины, и процесс коксования смоляного пека, и процесс обработки самой смолы при высоких температурах.

Пиролиз древесной смолы производится с целью увеличения выхода жидких продуктов, которые в дальнейшем можно превратить в смазочные и горючие масла. Это привлекло к нему особое внимание шведских исследователей, так как Швеция, как известно, не имеет собственных источников нефти и нуждается в жидком топливе из местных ресурсов.

ОПЫТНЫЕ РАБОТЫ ПО ПИРОЛИЗУ И КРЕКИНГУ СМОЛ

Пиролизу смол были посвящены опыты Бергстрема и Цедерквиста, описанные в сборнике работ Шведской инженерной академии «Produkter ur trä» [220].

Для опытов были взяты два вида смолы: пневая, полученная переугливанием в реторте емкостью 10 м³, и отстойная, полученная переугливанием в вагонной печи хвойной древесины, состоявшей из 15% ели, 10% сырой сосны и 75% сухой сосны.

Опыты проводились в автоклаве емкостью 25 л, обогреваемом газом. Температура нагрева доводилась к концу опыта до 500°. В результате пиролиза были получены следующие продукты (табл. 48).

Таблица 48

Выходы продуктов при пиролизе хвойных смол в автоклаве

Смола	Выход в %			
	масел	воды	остатка	газа + потери
Пневая	83,0	3,1	7,0	6,9
Отстойная хвойных	71,0	4,1	19,6	5,3

Ход пиролиза характеризуется кривыми, изображенными на рис. 36 и 37.

Из диаграмм на рис. 36 и 37 видно, что выход масел резко возрастал при температуре около 280° и увеличивался примерно до 400°, после чего дальнейший рост прекращался. Одновременно с маслами образовывались вода и газ, но выделение его продолжалось довольно интенсивно и после 400°, когда выход масел уже почти прекращался.

В газах, выделявшихся при низких температурах, преобладали кислородсодержащие соединения — CO_2 и CO . По мере возрастания температуры количество CO_2 повышалось и достигало максимума при 330° (72,8%), после чего резко падало и к 500° снижалось до нескольких процентов. При температурах $400\text{--}500^\circ$

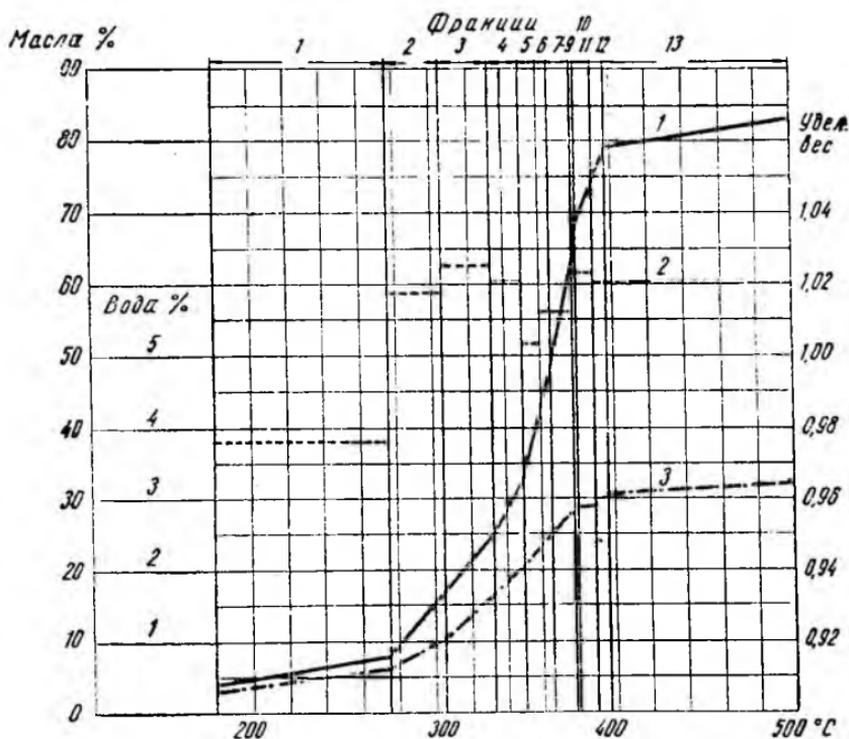


Рис. 36. Пиролиз пневой сосновой смолы (по Бергстрему и Цедерквисту):
1—выход масел; 2—удельный вес; 3—выход воды

главным компонентом газов являлся CH_4 (63% при 472°) наряду с довольно высоким содержанием H_2 (31,5%). Содержание CO довольно длительное время оставалось примерно на уровне 14% и лишь после 367° быстро падало. В общем изменения в составе газов при пиролизе смолы довольно близки к тем, которые наблюдаются при сухой перегонке самой древесины.

Остаток пиролиза отличался от исходной смолы более высоким содержанием углерода (90—92%) и пониженным содержанием водорода (3%). Содержание C в дистиллате постепенно возрастало, начиная с 300° и кончая 400° , после чего уже не менялось. Мало изменялось и содержание H , несколько понижаясь в пределах $400\text{--}500^\circ$. Полученные масла имели удельный вес выше единицы и теплотворную способность 9600 кал.

При обработке 10%-ным NaOH масла заметно растворялись, особенно фракции, полученные при низких температурах (до 300°), а при обработке 100%-ной серной кислотой растворялись

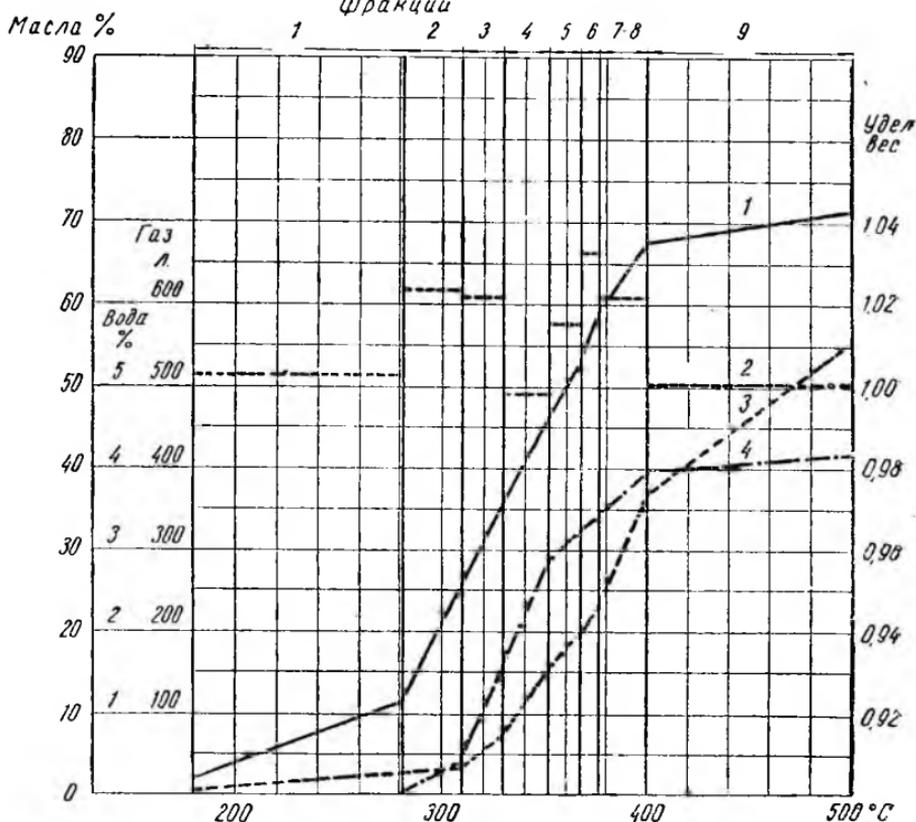


Рис. 37. Пиролиз отстойной смолы хвойных (по Бергстрему и Цедерквисту):

1—выход масел; 2—удельный вес; 3—выход газа; 4—выход воды

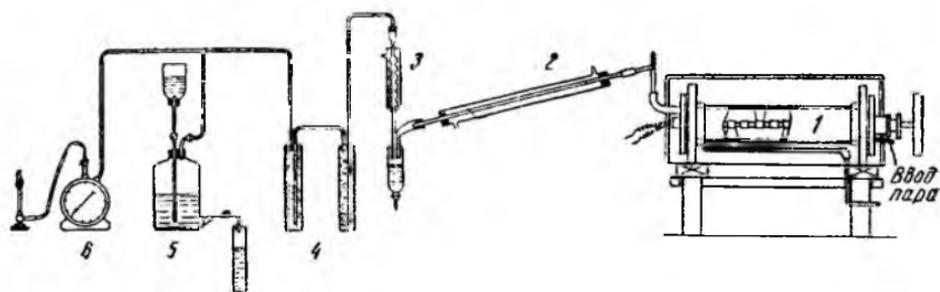


Рис. 38. Лабораторная установка для пиролиза смол:

1—реторта емкостью 25 л; 2—холодильник Либиха; 3—шариковый холодильник; 4—колонна с активированным углем; 5—газометр; 6—газовые часы

почти нацело. Данные о содержании тех или других химических групп в работе не приводятся.

В другом сообщении [96] Бергстрем и Цедерквист описывают опыты пиролиза пневой смолы в реторте емкостью 25 л. Применявшаяся ими установка для пиролиза смолы показана на рис. 38.

Температура при опыте доходила до 500°. Загрузка смолы составляла около 10 кг. При опыте получено (считая на безводную смолу) масел 77,4%, водного раствора 5,8%, кокса 7,2%, неконденсирующихся газов и потерь 9,6%.

В других опытах этих же исследователей выход масел составлял 81—83%.

По данным Бергстрема и Цедерквиста, неконденсирующиеся газы при пиролизе смолы имеют следующий средний состав: CO_2 — 30%, CO — 15%, H_2 — 15%, CH_4 — 35%, $\text{C}_{n+1}2n$ — 4,5%.

Полученные масла были обработаны щелочью и 80%-ной H_2SO_4 , а затем перегнаны под вакуумом (при 6—10 мм рт. ст. остаточного давления). Дистиллат был разделен на 24 фракции. Удельный вес, температура воспламенения и вязкость полученных фракций характеризуются кривыми, приведенными на рис. 39. Фракции масел были объединены в 5 групп: 1) терпен-

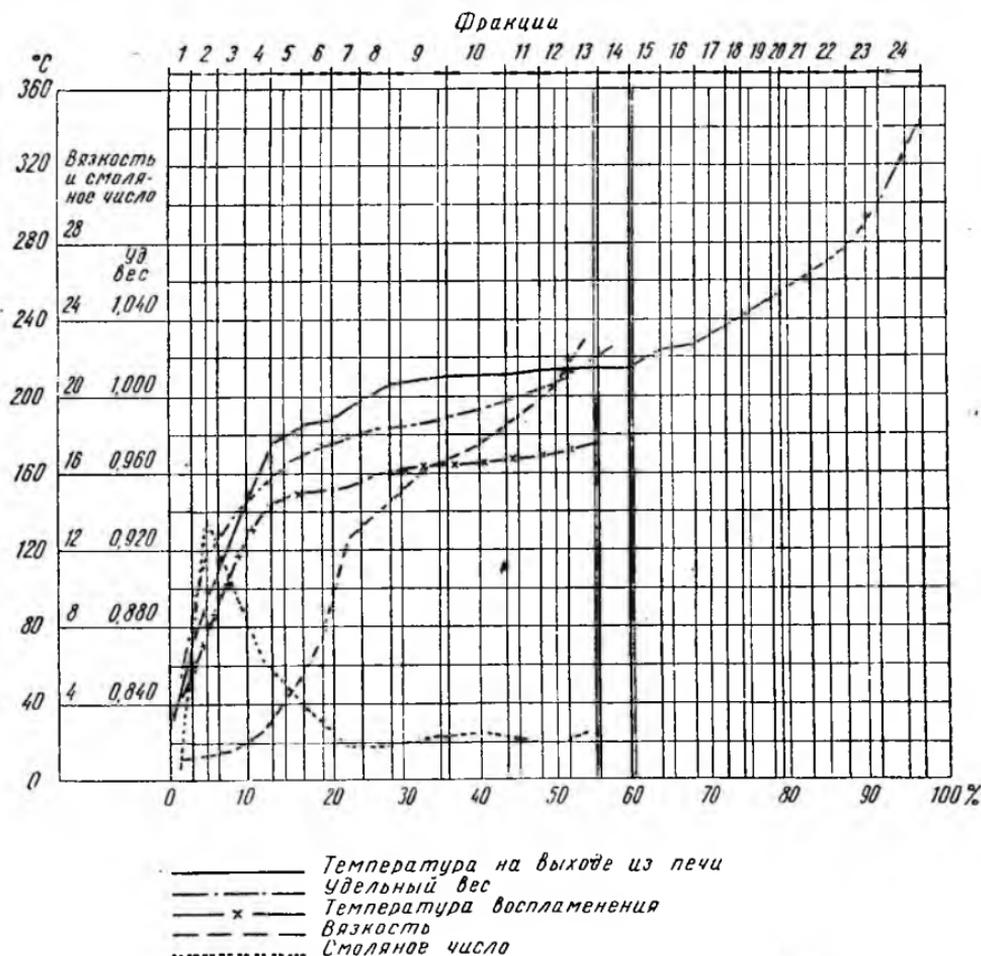


Рис. 39. Характеристики фракций масел, полученных при пиролизе пневой сосновой смолы

тннное масло + летучие масла — 3%, 2) горючие масла (фракции 2—6) — 17%, 3) смазочные масла вязкостью выше 10° Е при 20° (фракции 7—14) — 40%, 4) ретенная фракция (фракции 15—21) — 23%, 5) смесь густых масел (фракции 22—24) — 13%.

Элементарный состав масел характеризуется следующими данными: горючие масла (фракции 2—6) 87,6% С, 11,2% Н; смазочные масла (фракции 7—13) — 89,3% С, 10,5% Н, ретенные масла (фракции 14—20) — 89,2% С, 8,8% Н. Горючие масла имели теплотворную способность 10 180 кал.

Бергстромом и Цедерквистом [96] проведены также опыты пиролиза смолы под давлением при нагревании до 400° во вращающемся кислотостойком автоклаве емкостью 2 л. Эти опыты, как и предыдущие, проводились с пневой сосновой смолой, полученной при переуглиивании в реторте, и с отстойной смолой, полученной при переуглиивании 15% ели, 10% сырой сосны и 75% сухой сосны. Исходные смолы имели при 15° удельный вес соответственно 1,0766 и 1,053 и вязкость в градусах Энглера 10,7 и 13,01. Давление при опыте в автоклаве поднималось до 260 ат (при пневой смоле) и до 300 ат (при отстойной смоле хвойных). Выход продуктов приведен в табл. 49.

Таблица 49

Выход продуктов при пиролизе смол под давлением

Смола	Выход в %				
	масел	водного раствора	неконденсирующихся газов	нерастворимых в эфире	потери в %
Пневая . .	84,27	2,94	11,10	0,05	1,64
Отстойная .	67,80	4,58	12,12	10,40	5,00

Газы состояли в основном из CH_4 (51—55%) и CO_2 (36—34%) с незначительной примесью CO (4—4,5%) и H_2 (3—3,8%). Полученные таким методом масла имели характеристику, приведенную в табл. 50.

Высокий выход масел из пневой смолы в опытах Бергстрема и Цедерквиста не вызывает особого удивления, так как и по данным проф. Козлова (см. главу 13) общий выход масел из пневой смолы при обычной разгонке может достигнуть 80%. Качество же масел приведенными данными охарактеризовано недостаточно. Значительная растворимость в 10%-ном NaOH указывает на наличие фенолов и других кислородных соединений. Обращает на себя внимание очень высокий удельный вес масел.

Из работ по крекингу древесных смол в СССР можно указать на работу Дубровая (1936 г.) в Институте горючих ископаемых

Характеристика масел, полученных путем пиролиза смол под давлением

Показатели	Смола	
	пневая	отстойная хвойная
Удельный вес d_{15}^{15}	1,0351	1,0766
Вязкость в градусах Энглера	2,2	6,37
Элементарный состав в %:		
С	87,7	90,2
Н	9,3	8,5
Разгонка масел:		
выход при разгонке под атмосферным давлением до 400°	83,2	73,0
остаток	15,9	26,9
Растворимых в 10%-ном NaOH	11,9	30,5
Нерастворимых в 10%-ном NaOH	73,4	60,0
Остаток после обработки 80%-ной H ₂ SO ₄	59,0	38,0

Академии наук СССР. Крекинг по его системе проводится при высокой температуре в паровой фазе в присутствии некоторого количества воздуха и имеет целью получение из нефтяного сырья специальных высокооктановых бензинов и газов, богатых непредельными соединениями¹. Окисление части сырья вызывает выделение тепла и способствует реакциям расщепления, дегидрогенизации и ароматизации.

ГЛАВА 18

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ДРЕВЕСНЫХ СМОЛ

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

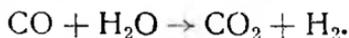
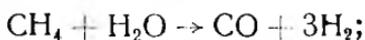
В связи с ростом потребности в жидком топливе в XX веке появились промышленные установки по гидрогенизации твердых топлив и смол, получающихся при полукоксовании и коксовании угля, а также различных продуктов переработки нефти (мазатов, остатков от крекинга и т. п.). При гидрогенизации жиров и растительных масел введение водорода в молекулу по месту двойных связей не сопровождается ее расщеплением. Гидрогенизация же топлива сопровождается расщеплением высокомолекулярных соединений в присутствии водорода и образованием углеводоро-

¹ Более подробные сведения об окислительном крекинге по системе Дубровая можно почерпнуть из книги «Общая химическая технология топлива» [218], стр. 636—637.

дов с меньшим молекулярным весом. Отсюда процесс переработки топлива носит название деструктивной гидрогенизации.

Таким образом, процесс деструктивной гидрогенизации есть результат идущих одновременно реакций крекинга и гидрирования. В зависимости от условий его может преобладать та или другая реакция и получаться продукт тех или иных свойств. Процесс деструктивной гидрогенизации проводится в присутствии катализаторов, из которых наибольшее распространение получили соединения молибдена (окись молибдена и сернистый молибден), усиленные активаторами.

Для удешевления процесса гидрогенизации большое значение имеет обеспечение производства дешевым водородом, который большей частью получается путем конверсии углеводородных газов с водяным паром. Так, из метана получают водород по реакциям:



Образующаяся углекислота отмывается водой. Первая реакция проводится при температуре около 800°, вторая при 400—500°. Водород может получаться также путем термического разложения углеводородов, при электролизе воды и из водяного газа.

Теоретический расход водорода на 1 т бензина составляет при переработке нефти от 120 до 400 м³, генераторной смолы из бурого угля — 620 м³, первичной смолы бурого угля — 450 м³, первичной смолы каменного угля — 760 м³, высокотемпературной смолы каменного угля — 820 м³¹.

Практический расход водорода на каждый процент образующегося при гидрогенизации газа на 20—25% больше теоретического. Особенно много водорода расходуется при гидрогенизации кислородсодержащего материала, в частности древесных смол, что отрицательно сказывается на экономической стороне процесса. Кроме того, процессы гидрогенизации требуют дорогого оборудования, которое можно эффективно использовать только при относительно большой мощности предприятия. Выработка же древесных смол редко концентрируется в одном месте.

Вопросу гидрогенизации древесных смол был посвящен целый ряд работ, с некоторыми из них мы и ознакомим читателей.

ОПЫТНЫЕ РАБОТЫ ПО ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ДРЕВЕСНЫХ СМОЛ

Опыты гидрогенизации древесных смол с целью получения газolina и смазочных масел проводились в Швеции Бергстремом, Цедерквистом и Тробеком [96]. Работа проводилась при рабочем

¹ Данные заимствованы из книги «Общая химическая технология топлива» [218], стр. 719.

давлении 200 ат и температуре 450° на опытной установке высокого давления, предназначенной для получения жидкого топлива.

Общее расположение оборудования для гидрирования показано на рис. 40.

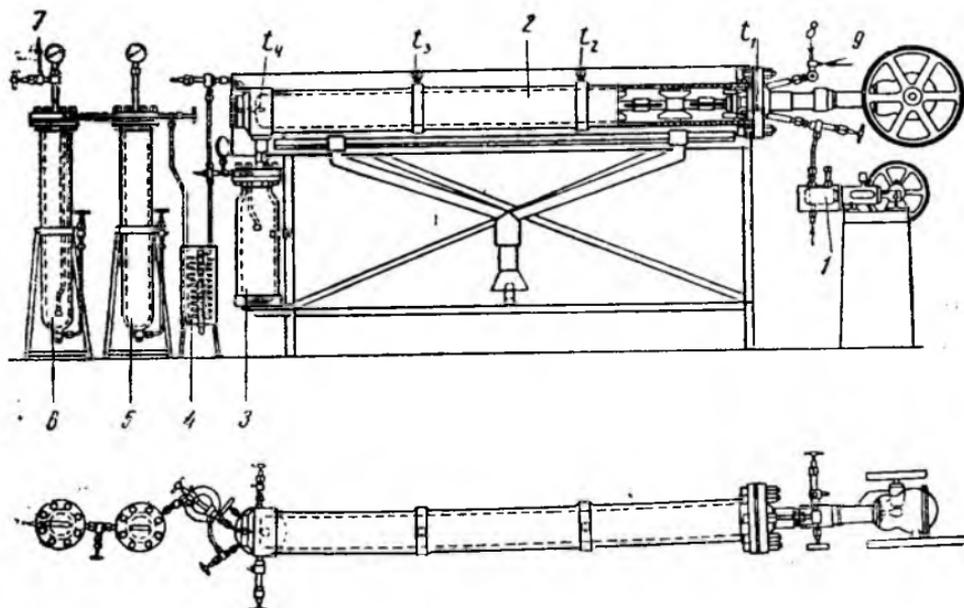


Рис. 40. Аппаратура для гидрирования древесной смолы в Мариберге (Швеция):

1—насос для подачи пасты; 2—автоклав; 3, 5 и 6—баллоны; 4—холодильник; 7—линия к циркуляционному насосу; 8—линия от циркуляционного насоса; 9—линия от компрессора; t_1 , t_2 , t_3 , t_4 —термометры

Опыты гидрогенизации проводились с пневой смолой, имевшей следующую характеристику: С — 80,15%; Н — 8,82%; фенолов, жирных кислот и смоляных кислот — 31,1%; водорастворимой кислоты, включая и потери при анализе, — 14,8% и индифферентных веществ — 54,1%. Смола растворялась в 80%-ной H_2SO_4 на 65,1% и в концентрированной H_2SO_4 на 82,3%.

Опыты проводились для получения смазочных масел и бензина. В первом случае опыты велись при 350°. При этом углероды с гидроксильными группами и карбоксильные группы восстанавливались до метильных. В качестве катализатора применялся сульфомолибдат аммония $(NH_4)_2MoS_4$.

Материальный баланс процесса характеризуется данными, приведенными в табл. 51.

Материальный баланс процесса гидрирования пневой смолы

Расход	Вес в г	Приход	Вес в г
Пневой смолы	20 000	Газов	780
Мо-катализатора	1 000	Водного раствора	2 705
Водорода	850	Бензина (до 220°)	2 455
		Масел	14 465
		Твердого остатка	890
		Потери	575
Всего	21 850	Всего	21 850

Сырой бензин очищался 10%-ным NaOH, 80%-ной H₂SO₄ и водой. Обработанный бензин перегонялся, причем до 220° было собрано 96,1%. Очищенный бензин имел следующую характеристику:

Удельный вес d_{20}^{20}	0,7735
Элементарный состав в %:	
С	86,65
Н	13,65
S	0,01
Ароматических углеводородов в %	12,5
Нафтеновых углеводородов в %	55,5
Парафиновых углеводородов в %	32,0

Сырые масла имели удельный вес $d_{20}^{20} = 0,9308$ и содержали 3% веществ, растворимых в NaOH, 2,4% веществ, растворимых в 80%-ной H₂SO₄, и 17,6%, растворимых в концентрированной H₂SO₄. Элементарный состав масел: С = 88,7%; Н = 11,3%; S = 0,06%. Масла были обработаны 8%-ным NaOH, 80%-ной H₂SO₄ и водой. Из раствора в щелочи было выделено 3,14% фенолов. Обработанные масла были разогнаны под вакуумом (давление 15—5 мм рт. ст.) на 16 фракций. Полученные фракции (удельный вес, температура воспламенения, вязкость при 20 и 50°) и температура в дефлегматоре характеризуются кривыми на рис. 41. В пересчете на 100 кг пневой смолы было получено 12,3 кг бензина с температурой кипения до 220°; 57,1 кг смазочных масел; 10,6 кг углеводородов с температурой кипения выше 220°, которые могут быть использованы как осветительные и смазочные масла. Расход водорода с учетом его содержания в оставшихся газах составил 742 г, или 3,7% от смолы. При этом, по мнению авторов, анализы оставшихся газов давали слишком низкое содержание водорода, поэтому фактический его расход на гидрирование следует считать не 3,7, а 3,5% от смолы.

Для получения бензина гидрирование пневой смолы произошло ступенчато: сначала при 350, затем при 375, 425 и 450°. Давление при гидрировании поддерживалось 180 ат. Расход водорода в этих условиях составил 6,65% от смолы. Было получено, считая на смолу, масел 72,5%, воды 12,9% и газов 11,6%.

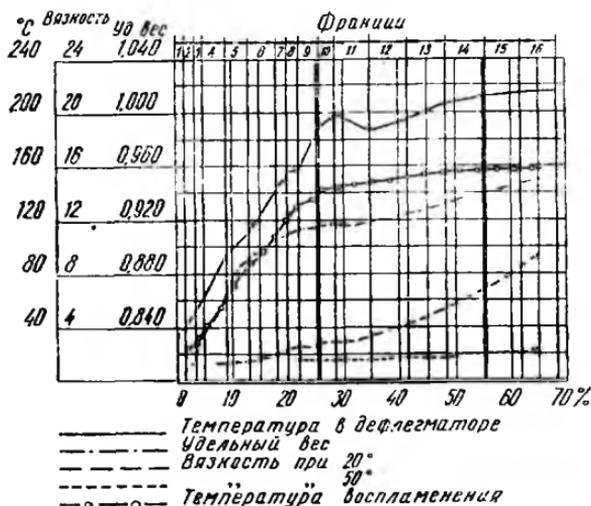


Рис. 41. Характеристика смазочных масел, полученных гидрированием пневой смолы в Марнеберге

Из масел путем перегонки был отогнан дистиллат с температурой кипения до 220°. Выход дистиллата, считая на смолу, составил 54,4%. Бензин характеризовался следующими данными:

Удельный вес d_{20}^{20}	0,7978
Элементарный состав в %:	
С	86,75
Н	13,35
S	0,01
Углеводородов в %:	
ненасыщенных	0,0
ароматических	29,7
нафтеновых	38,4
парафиновых	31,9
	100,0

Масел, кипящих выше 220°, было получено 25,5% от смолы¹. Они содержали С 89,1%, Н — 10,8%; растворялись в 80%-ной H₂SO₄ на 4,8% и в концентрированной H₂SO₄ на 27,6%.

¹ Указанный авторами выход масел, кипящих выше 220°, в 25,5% не согласуется с выходом бензина в 54,4% и выходом масел в 72,5%.

Авторы считают, что в непрерывно действующей установке можно уменьшить потери, использовать газообразные углеводороды и довести выход бензина до 80—85% от смолы. Даже достигнутый выход бензина в 54% от смолы или выход смазочных масел в 57% от смолы представляет значительный интерес для Швеции, не имеющей собственных источников нефти¹.

По методу проф. Козлова, как мы видели, выход смазочных масел достигал лишь 28% от смолы. Кроме того, надо полагать, что качество смазочных масел при гидрировании будет значительно выше.

Пирогенетическому разложению древесной смолы в присутствии водорода под давлением в СССР была посвящена работа Петрова [222], который задался целью проследить действие водорода под давлением в присутствии катализаторов на образование из смолы низкокипящих продуктов и сравнить этот метод с известным из литературы [228] методом перегонки смолы с фосфорной кислотой.

Исходным материалом в работе Петрова служил берестовый деготь, содержащий мало фенолов: в NaOH растворялось лишь 10% дегтя. Деготь имел $d_{25}^{25} = 0,9411$, C = 84,42% и H = 11,04%. Обработка водородом производилась при 70 ат в присутствии Al_2O_3 и Fe_2O_3 в продолжение 16—18 час. и максимальной температуре 440—460°. Эти условия являлись оптимальными для образования жидких продуктов. Выход продукта составил 60—70%. Было найдено также, что при нагреве пека с водородом образуются нафталин, алкилнафталины и продукты, представлявшие, вероятно, гидрированные нафталины.

По сравнению с методом перегонки с H_3PO_4 общий выход жидких продуктов, а также процент углеводородов и низкокипящих фракций в продуктах перегонки при гидрировании был выше. Авторы нашли также, что в сравнении с крекингом без водорода процент непредельных при гидрировании значительно ниже. При непродолжительном нагревании дегтя с водородом наблюдается разрушение эфиров фенолов, непредельных циклических кетонов и кислот и образование преимущественно бензиновых углеводородов и фенолов. Длительное же нагревание с водородом дополнительно восстанавливает фенолы и циклические кетоны, превращая их в углеводороды ароматического и полиметиленового ряда. Получавшиеся при этом методе высококипящие масла в отличие от исходного дегтя не имели его неприятного запаха и не темнели при стоянии, поэтому они могут быть использованы в качестве растворителей для экстракции, как смазочные масла и т. п.

Выбор сырья для испытания метода гидрирования в работе Петрова следует признать неудачным, так как для исследования был взят такой вид древесной смолы, который вырабатывается в весьма ограниченном количестве. Метод же гидрирования, тре-

¹ В Швеции в 1944 г. было выработано 75 тыс. т. древесных смол, в том числе 38 тыс. т. пневой смолы и 20 тыс. т. отстойной.

бующий дорогого оборудования и квалифицированного обслуживания, может рентабельно применяться лишь на сырье, имеющемся в больших количествах. Кроме того, исходный деготь и без обработки имеет ценные свойства для кожевенной промышленности и других потребителей.

Гораздо большие перспективы как сырье имеет газогенераторная смола. Опыты гидрирования этой смолы, проводившиеся в 1938—1939 гг. Осиповым и Рапопортом, показали возможность получения из нее высоких выходов бензина.

Значительный интерес в связи с гидрированием древесных смол представляют работы советских исследователей по гидрированию каменноугольной и торфяной смол [221, 223, 224].

На гидрирование древесных смол взят ряд патентов. В норвежском патенте Ингеберга [227] предложено гидрирование древесных смол водородом в присутствии катализатора (тонко раздробленного Ni) при температуре 100—250°. Гидрирование может производиться одновременно с перегонкой. Продуктом подобной переработки является растворитель для лаков и красок.

Бергстрем, Цедерквист и Тробек [226] запатентовали получение из сосновых смол октадекана $C_{18}H_{36}$ путем гидрирования при 300—350° в присутствии катализатора.

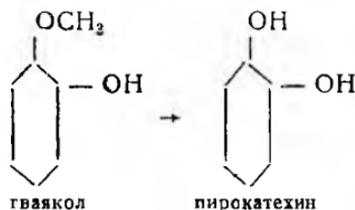
ГЛАВА 19

ДЕМЕТИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ ЭФИРОВ СМОЛЫ

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ КРЕЗОТА ПИРОКАТЕХИНА

Выделение из креозота гваякола в чистом виде представляет довольно трудоемкую операцию, сопровождающуюся большими потерями гваякола и не дающую обычно продукта, близкого по чистоте к индивидуальному веществу. Особенно трудно получить из креозота гваякол в кристаллическом виде.

Для получения продукта в чистом виде гораздо рациональнее не выделять гваякол в чистом виде, а перевести его сначала в соответствующий свободный двухатомный фенол-пирокатехин:



Свободный двухатомный фенол уже без особого труда можно отделить от одноатомных фенолов креозота и получить в чистом виде. Легкость очистки объясняется резким отличием точек кипения пирокатехина и одноатомных фенолов, присутствующих

вместе с гваяколом во фракции 200—220° и выкипающих при хорошем фракционировании креозота целиком до 220°. Пирокатехин же перегоняется, как известно, при 245° (при давлении 760 мм рт. ст.). Кроме того, в отличие от одноатомных фенолов он растворим в воде, что также может быть использовано для его очистки.

Для получения пирокатехина не требуется глубокой очистки креозота, и небольшая примесь нейтральных масел (2—3%) может быть, повидимому, допущена в исходном сырье, как и в фенолах для производства пластмасс. Следует иметь в виду, что при получении из креозота пирокатехина можно выделять также фенолы для пластмасс с улучшенным качеством.

Получение пирокатехина из креозота основывается на реакции расщепления фенольных эфиров. Для этой цели в органической химии имеется много способов (см. главу 4). Однако большинство из них не может быть рекомендовано для производственных целей из-за высокой стоимости, дефицитности требующихся реагентов и сложности аппаратного оформления. Поэтому в дальнейшем мы остановимся лишь на тех методах, которые могут быть реализованы в промышленных установках.

ПОЛУЧЕНИЕ ПИРОКАТЕХИНА ДЕЙСТВИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Патентные предложения

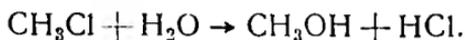
Из предложенных для этой цели способов наибольшую известность получили два: способ Суида и Вачека — германский патент 447659 [236] и способ Акционерного общества сухой перегонки дерева в Констанце — германский патент 493198 [234].

По способу Суида и Вачека [236] смоляные масла с удельным весом больше единицы, получаемые при разгонке смолы непосредственно или после разделения их на грубые фракции различных температурных пределов, обрабатываются концентрированной соляной кислотой в закрытом сосуде при повышенной температуре. При этом согласно патенту получают, с одной стороны, чистый хлористый метил¹, с другой — чистые фенолы, из которых могут быть выделены пирокатехин и пирогаллол, чистые или с гомологами.

Обработка фенольных продуктов (креозота и др.) концентрированной HCl при повышенной температуре под давлением вызывает осмоление их и уменьшение выходов ценных продуктов реакции. В связи с этим Акционерное общество сухой перегонки дерева в Констанце [234] предложило применять разбавленную (концентрацией 5—10%) HCl. При использовании такой кислоты легче получить чистые продукты, в частности облегчается и их

¹ Хлористый метил — CH_3Cl имеет при атмосферном давлении температуру кипения 24°.

кристаллизация. Кроме того, этот способ может дать в качестве побочного продукта чистый метанол, так как образующийся хлористый метил омыляется избытком воды с образованием метанола и HCl:



Реакция идет при температурах выше 100°, предпочтительно при 150—200°, лучше при перемешивании в свободной от кислорода атмосфере.

Работы ЦНИЛХИ с водной соляной кислотой *

Выяснению условной реакции расщепления фенольных эфиров древесной смолы действием концентрированной HCl посвящена работа Деревягина и Угрюмова [147].

Реакция проводилась в стеклянной трубке, закрывавшейся пробкой и помещавшейся в автоклав из медной трубы. Для обработки брались высококипящие фракции буковой и березовой смол. Соотношение концентрированной (до 40%) HCl к маслу составляло от 1 : 1 до 4 : 1. Влияние избытка кислоты проявлялось очень слабо, и одинарное количество кислоты давало почти такой же результат, как четырехкратное. Температура в автоклаве изменялась в пределах от 150 до 200°, время обработки — от 30 до 180 мин. Результаты отдельных опытов при разных условиях сравнивались колориметрическим методом по реакции с хлорным железом в щелочной среде. В качестве стандартного служил 1%-ный раствор чистого пирогаллола, и содержание образовавшихся свободных фенолов пересчитывалось условно на пирогаллол.

По данным авторов, максимальный выход свободных фенолов из фракции 255—275° буковой смолы, составивший приблизительно 16%, достигался при температуре 160—180° и продолжительности нагрева 60—120 мин. При температуре 190—200° выходы снижались.

Для выделения продуктов из реакционной смеси авторы применяли экстракцию горячей водой и упарку. В результате получали густое вязкое масло, которое дальше не исследовалось. Применение концентрированной HCl сопровождалось образованием вязкого пека, особенно при 200° и наличии свободных фенолов в обрабатываемом масле. Поэтому были проведены ориентировочные опыты со слабой HCl (концентрацией 0,1 н.). При использовании такой кислоты выход свободных фенолов повышался на 20%.

Опыты с применением разбавленной HCl проводились в ЦНИЛХИ в 1932 г. Угрюмовым. При этом в отличие от преды-

* Работы по расщеплению простых фенольных эфиров водной соляной кислотой проводились позднее в Инсторфе (работа Левченко) и в Институте чистых химических реактивов (работа Михайлова и Ермаковой).

дущих опытов был взят чистый креозот из скипидарных вытравок, соответствовавший по пределам кипения (200—220°) медицинскому креозоту. Кислота применялась концентрацией от 1,5 до 6%. Степень расщепления эфиров креозота, рассчитанная на основании определения содержания ОСН₃ в продуктах до и после реакции, составляла 92—93%. Дальнейшее исследование продуктов реакции и в его работе ограничивалось получением водных растворов, которые при добавлении сульфита и соды являлись хорошими проявителями в фотографии.

В 1934 г. Сумароков и Угрюмов [53] изучали в ЦНИЛХИ действие на креозот водной HCl среднего разбавления и выделили из продуктов реакции пирокатехин в кристаллическом виде близким к индивидуальному продукту. Опыты проводились в автоклаве в запаянных стеклянных трубках. Изучение условий процесса обработки креозота водной HCl привело авторов к следующим выводам.

1. С повышением концентрации HCl с 8,5 до 18% при прочих равных условиях (температура и продолжительность обработки) выход продукта повышается. Увеличение же концентрации с 18 до 36% уже не дает заметного повышения выхода.

2. С повышением температуры от 180 до 200° при прочих равных условиях (продолжительности и концентрации HCl) выход продукта падает. Температура в 170° явно недостаточна для полного расщепления. Оптимальная температура процесса 180°.

3. Реакция расщепления 12%-ной HCl требует некоторого времени; увеличение продолжительности нагрева с 30 мин. до 2 час. благоприятно сказывается на выходах. Дальнейшее нагревание сопровождается пекообразованием и уменьшением выхода. При 12%-ной HCl оптимальной является продолжительность нагрева в 2 часа. При 36%-ной HCl расщепление идет очень быстро и продолжительность нагрева значительно сокращается (до 10 мин.).

4. При увеличении вдвое массы расщепляющего реагента (с 4-кратного до 6—8-кратного количества) выход практически не увеличивается и для процесса требуется очень умеренный избыток HCl.

5. На выход продукта отрицательно влияет присутствие нейтральных масел, поэтому следует пользоваться хорошо очищенным креозотом.

Для работы применялся креозот двух видов: 1) из экстракционной смолы уксуснокислотного завода, 2) из скипидарных вытравок.

Выход пирокатехина в зависимости от условий автоклавного процесса характеризуется диаграммами, приведенными на рис. 42, 43, 44.

Метод выделения пирокатехина из реакционной массы заключался в следующем:

После охлаждения автоклава из него вынималась стеклянная трубка. При вскрытии трубки из нее выпускался в цилиндр газообразный хлористый метил. Оставшаяся реакционная масса, со-

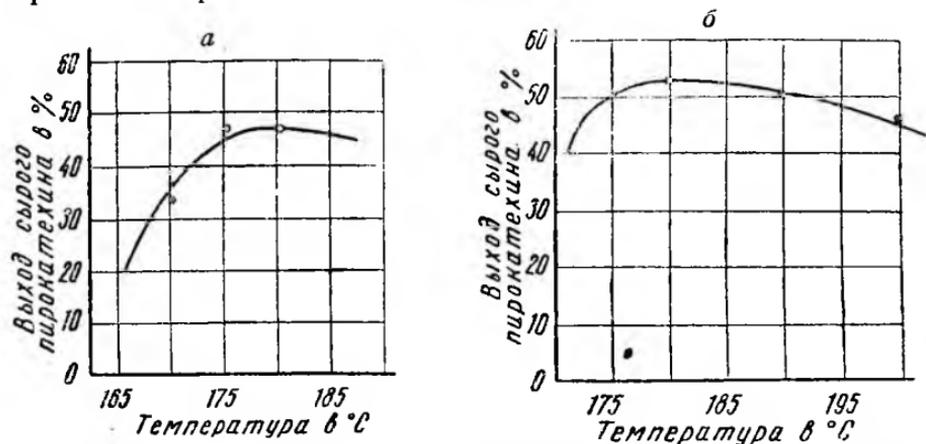


Рис. 42. Влияние температуры при автоклавном процессе на выход пирокатехина:

а—креозот Михайловского завода, продолжительность процесса 1 час; б—креозот из скипидарных очистков, продолжительность процесса 2 часа

стоящая из двух слоев: слоя масла рубиново-красного цвета и слоя кислой воды розовато-желтого цвета, насыщенной NaCl (для увеличения удельного веса водного слоя) обрабатывалась бен-

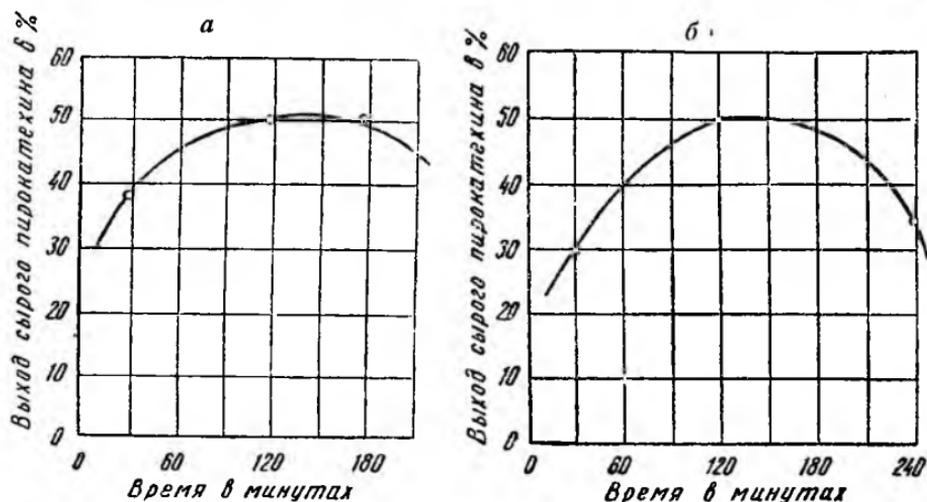


Рис. 43. Влияние продолжительности автоклавного процесса на выход пирокатехина:

а—креозот Михайловского завода, температура 180°; б—креозот из скипидарных очистков, температура 190°

золем, который трудно растворяет на холоду пирокатехин и хорошо растворяет одноатомные фенолы. Бензольная вытяжка для

полноты отделения пирокатехина промывалась 4—5 раз насыщенным раствором NaCl. Кислый водный раствор, полученный при реакции, соединялся с соляным раствором от промывки бензольной вытяжки, и пирокатехин экстрагировался серным эфиром. В эфирную вытяжку вместе с пирокатехином переходило некоторое количество одноатомных фенолов. Эфирная и бензольная вытяжки сушились посредством Na_2SO_4 , и из них отгонялись эфир и бензол. Остаток от отгонки эфира представлял густое коричневое масло — сырой пирокатехин. В ряде опытов этот остаток при стоянии закристаллизовывался. Выход сырого пирокатехина составлял около 50% от загруженного креозота.

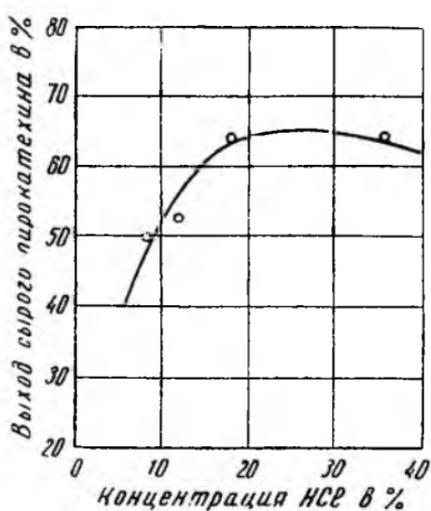


Рис. 44. Влияние концентрации HCl на выход пирокатехина при автоклавном процессе. Креозот из скипидарных очистков, продолжительность процесса 120 мин., температура 180°

Остаток после отгонки бензола — «остаточное масло» — представлял густую черно-коричневую массу. Это масло исследовалось на содержание OCH_3 . Для выделения пирокатехина сырой продукт подвергали вакуум-разгонке (остаточное давление 16—20 мм рт. ст.), причем пирокатехин выделялся в средней фракции (125—135°); в начальной фракции (до 125°) отделялись одноатомные фенолы креозота, а в хвостовой собирались метилпирокатехин и другие высшие гомологи пирокатехина вместе со значительным количеством самого пирокатехина. Средняя и хвостовая фракции закристаллизовывались уже в трубке холодильника в виде светложелтой кристаллической массы.

Дальнейшая очистка продукта заключалась в перекристаллизации из бензола.

Для идентификации полученного продукта определяли температуру плавления, получали ацетильное производное и производили элементарный анализ.

Пирокатехин из креозота экстракционной смолы имел температуру плавления 100—102°, давал с уксусным ангидридом диацетильное производное $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOCH}_3)_2$ с температурой плавления 59—61°¹. Выход перекристаллизованного пирокатехина составлял 15% от исходного креозота.

Присутствие в креозоте нейтральных смоляных масел вызывало образование пека и понижение выхода продукта. При опыте

¹ Химически чистый пирокатехин плавится при 104°, а его диацетильное производное — при 63°.

с чистым гваяколом с добавлением нейтральных смоляных масел (при соотношении гваякола и нейтральных масел 2,6 : 1) выход пирокатехина снижался на 20%. Поэтому для полноценного использования сырья, получения чистого продукта и уменьшения пекообразования необходимо применять лишь чистые фенольные фракции (креозот), освобожденные от нейтральных веществ смоляных масел.

В 1936 г. Сумароковым и Степановой [52] был получен пирокатехин действием на креозот водной HCl концентрации 6—12% непосредственно в бронзовом автоклаве емкостью 6,4 л, покрытом серебром. Нагрев осуществлялся при помощи ванны с маслом «вапор». Сырьем служили различные фракции креозота, выделенные в полузаводских условиях из экстракционной смолы. Креозота загружалось от 81 до 372 г, избыток раствора HCl составлял от 54 до 143% от теоретического. Всего было проведено восемь опытов.

Для получения пирокатехина применялись фракции креозота 200—220°, которые содержали 11,9—12,8% OCH_3 и имели удельный вес 1,078—1,086. Выделение пирокатехина производилось по той же методике, что и в работе 1934 г. Выход кристаллического продукта из трех опытов в среднем составлял 14,7%. Продукт имел температуру плавления 102—103°. При испытании в лаборатории Союзмехпрома в качестве красителя мехов полученный пирокатехин оказался идентичным с продуктом синтетического происхождения. Элементарный анализ также подтвердил соответствие состава продукта формуле пирокатехина $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$. По формуле требуется: C = 65,5%, H = 5,5%; анализ же дал:

I. C = 65,69%; H = 5,57%;

II. C = 65,59%; H = 5,57%.

Специально изучался вопрос о характеристике остаточного масла и его использовании. Остаточное масло, выделенное из бензольной вытяжки, содержало 0,4—2,0% OCH_3 . Выход его достигал 58% от загруженного креозота. Основная масса остаточного масла перегонялась в пределах 188—248° (71,4%).

Во фракции 188—208° (выход 30,3%) найдено содержание фенола, по Коппешаару, 87,7%, считая на $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, и м-крезола 7,4%. Конденсация этой фракции с формальдегидом давала коричневую прозрачную смолу с температурой размягчения, по Кремер-Сарнову, 75—80°. Таким образом, остаточное масло состоит из низших одноатомных фенолов и может быть с успехом использовано в промышленности пластмасс.

Из одноатомных же фенолов состоит начальная фракция, получавшаяся нами при вакуум-разгонке сырого пирокатехина. В одном из наших опытов в этой фракции было найдено 47,2% фенола, по Коппешаару.

Из высококипящих фракций креозота нами были выделены в кристаллическом виде ближайший гомолог пирокатехина — метилпирокатехин и пирогаллол.

Схема получения пирокатехина из древесного креозота действием водной соляной кислоты приведена на рис. 45 (по данным автора).

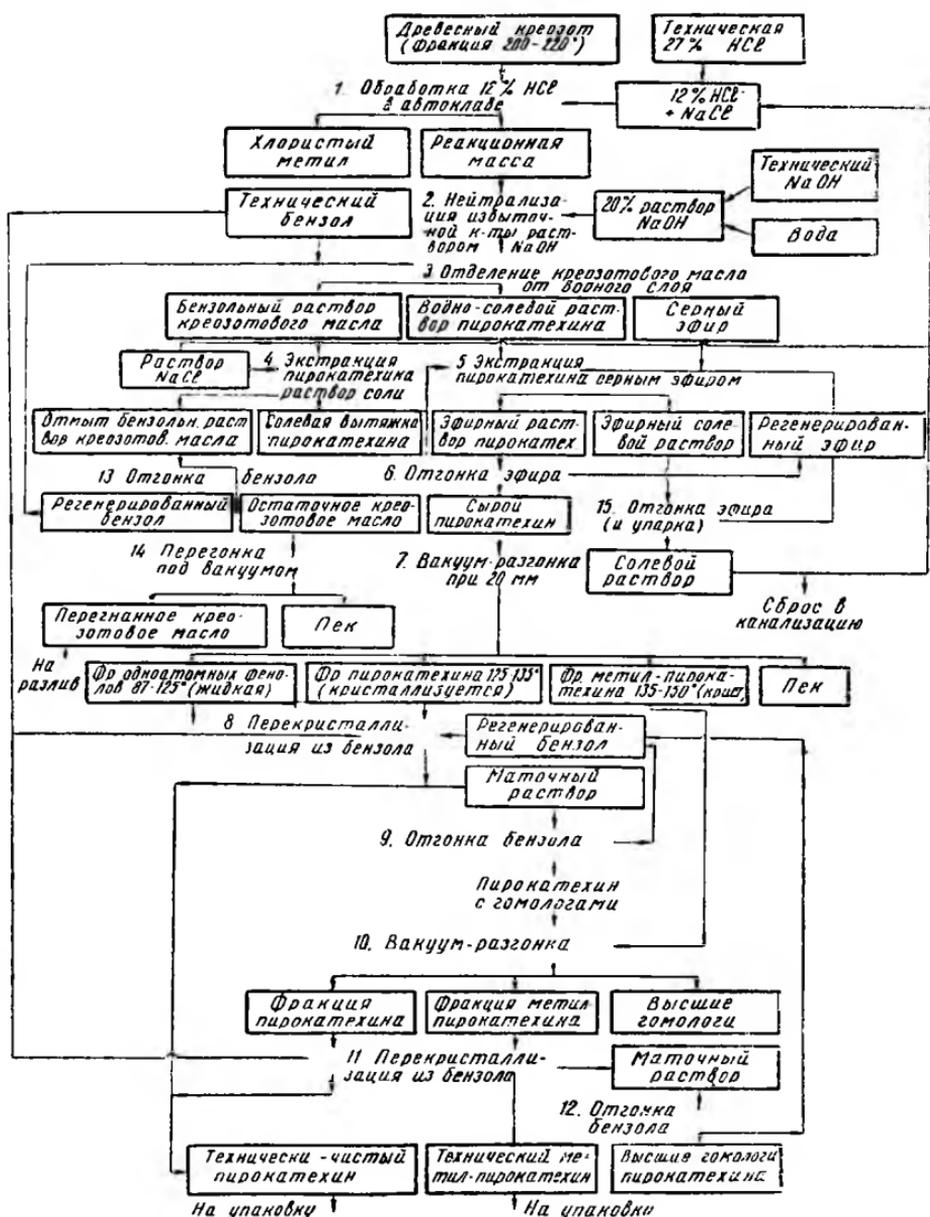


Рис. 45. Схема технологического процесса получения пирокатехина из древесного креозота действием водной HCl

К положительным сторонам способа получения пирокатехина действием разбавленной водной кислоты следует отнести быстроту проведения реакции; мягкость условий расщепления в присутствии большого количества паров воды, препятствующих осмолению продуктов; дешевизну и доступность реагента. Отрицательными сторонами метода являются необходимость проведения реакции под давлением; трудности подбора материалов, стойких к соляной кислоте при повышенной температуре и давлении; увеличение объема аппаратуры в связи с применением разбавленной соляной кислоты; сложная схема переработки.

Отрицательные стороны метода побудили автора возобновить в 1939 г. экспериментальные работы по подысканию лучшего производственного метода.

ПОЛУЧЕНИЕ ПИРОКАТЕХИНА ДЕЙСТВИЕМ СУХОГО ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА И АНИЛИНА

Получение пирокатехина действием водной соляной кислоты трудно осуществимо в производстве, так как процесс ведется в кислотостойкой аппаратуре при температуре 180° под давлением 15—17 ат. Гораздо удобнее пользоваться методами, при которых расщепление идет при атмосферном давлении. К числу их относится в частности метод, основанный на действии на креозот сухого хлористого водорода в присутствии анилина.

Применение солянокислого анилина для деметилирования фенольных эфиров впервые описано Клеменцом [126]. Расщепление фенольных эфиров производилось им путем сплавления с большим избытком солянокислого анилина при температуре 180—230°.

В дальнейшем этот метод был усовершенствован в СССР сотрудниками Научно-исследовательского химико-фармацевтического института Цофиним и Чхиквадзе [117], которые уменьшили расход соли анилина до 10%, пропуская в смесь соли и фенольного эфира газообразный хлористый водород. При этом температуру реакции оказалось возможным снизить до 130—140°. Выход свободного фенола при работе с чистым гваяколом достигал 94%.

В 1935 г. этот метод был впервые использован Сумароковым для получения пирокатехина из креозота; чистый пирокатехин был получен из креозота с температурой плавления 103—104°. Однако тогда же выяснилось, что обработка хлористым водородом в течение 2,5 часа явно недостаточна. Нежелательно также снижение температуры реакции ниже 170°. В 1939—1941 гг. метод получения пирокатехина при помощи солянокислого анилина подробно изучался Сумароковым, Рылкиным и Богоявленской [231]. Было доказано, что практически данным методом можно достигнуть полного (до 96%) расщепления содержащихся в креозоте фенольных эфиров, но реакция требует большего времени, чем при действии водной соляной кислоты. Реакция идет

при весьма небольшом количестве анилина и почти прекращается при действии одного сухого хлористого водорода. Так, 10-часовая обработка креозота одним сухим хлористым водородом при 180° почти не давала снижения содержания ОСН_3 . Выделение пирокатехина из смеси с одноатомными фенолами может производиться путем вакуум-разгонки обработанного креозота (после предварительного отделения его от анилиновой соли). Анилиновая соль может применяться повторно. Однако с течением времени она загрязняется и эффективность ее уменьшается. Регенерация соли может быть произведена путем возгонки или выделения анилина раствором щелочи и отгонки с водяным паром.

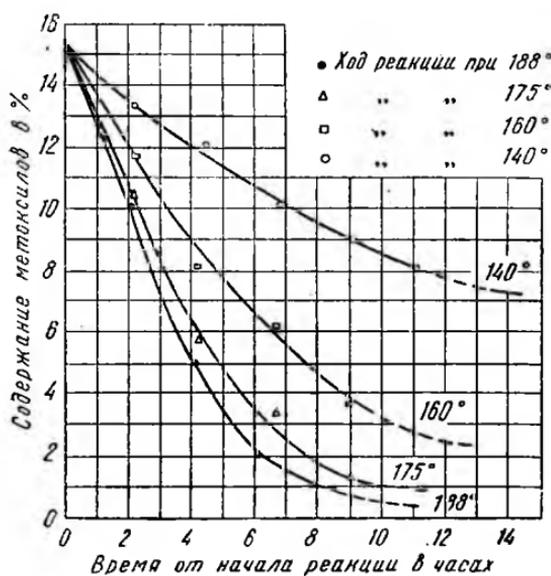


Рис. 46. Влияние температуры на скорость расщепления эфиров креозота действием хлористого водорода и анилина

температуры и количества реагентов. Ход реакции наблюдался во времени по содержанию ОСН_3 . При указанной Цофиным и Чхиквадзе температуре в 140° реакция хотя и идет, но очень замедленно (в 4,2 раза медленнее, чем при 188° .) Повышение температуры на 20° увеличивает скорость реакции приблизительно вдвое. По мере же приближения температуры к 200° температурный коэффициент реакции уменьшается: так, при повышении температуры с 175 до 188° скорость реакции увеличивается уже сравнительно мало (на 15%). Наиболее целесообразно вести реакцию при 175 — 180° .

Ход процесса при разных температурах графически изображен на рис. 46.

Реакцию расщепления можно проводить и при весьма небольшом количестве анилина, который играет роль катализатора. Однако уменьшение количества его до 5% (от креозота) сильно замедляет реакцию. При увеличении количества анилина в пределах от 25 до 150% в первой стадии реакция расщепления ускоряется пропорционально приблизительно корню квадратному из числа, выражающего увеличение количества анилина. Практиче-

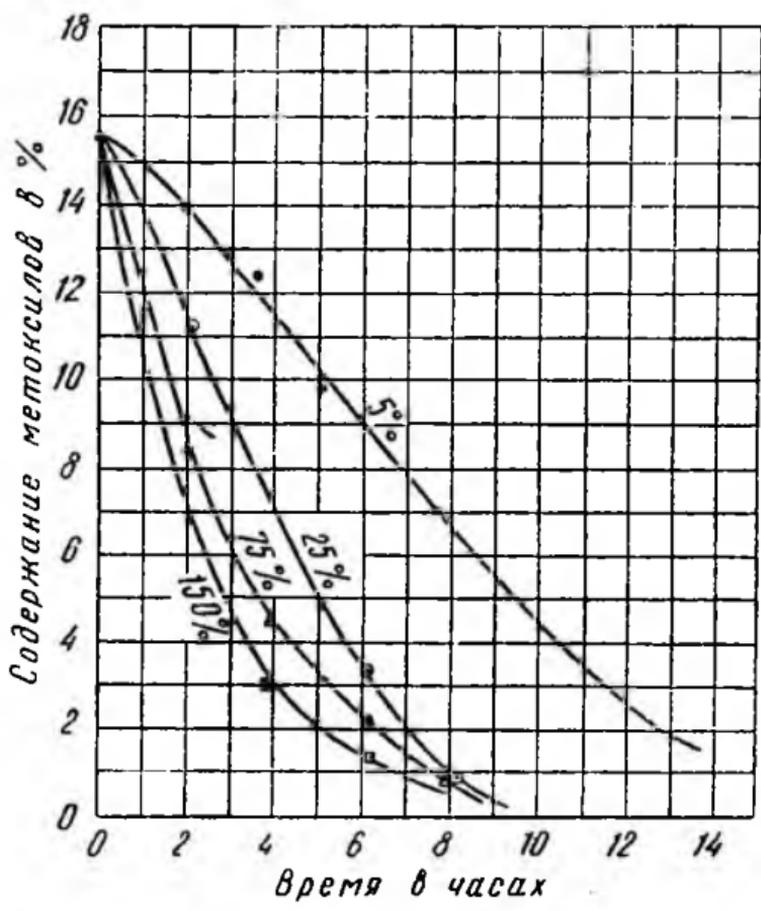


Рис. 47. Влияние количества анилина на скорость расщепления эфиров креозота действием хлористого водорода и анилина

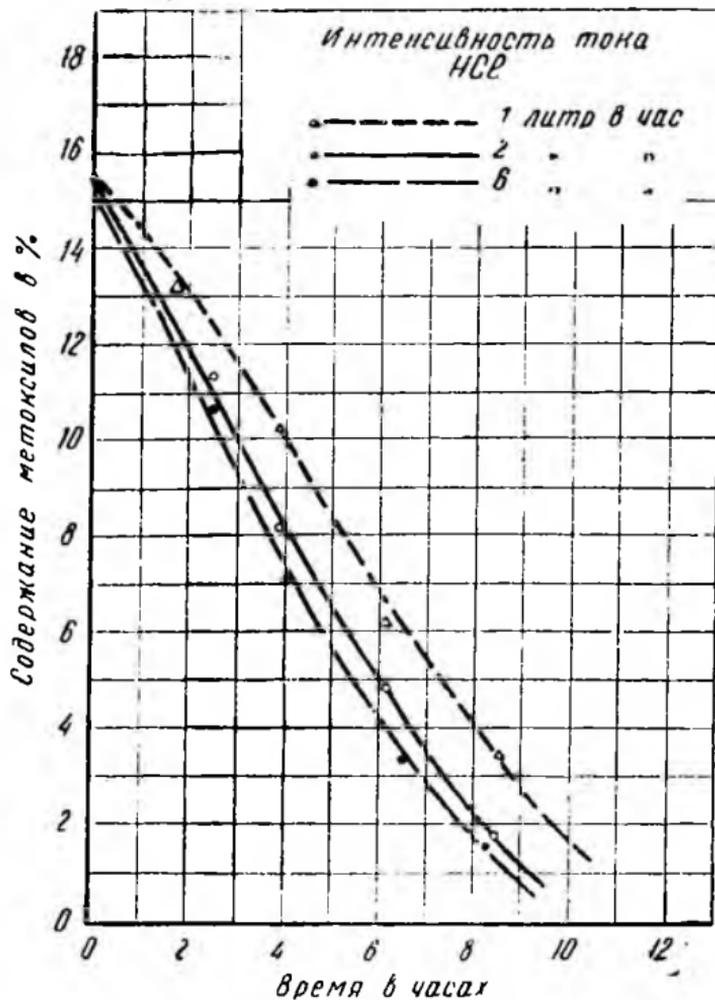


Рис. 48. Влияние интенсивности тока HCl на скорость расщепления эфиров креозота действием хлористого водорода и анилина

ски же полное расщепление достигается, как это видно из рис. 47, почти в одно и то же время. Для практических целей достаточно применять анилин в количестве 10—20% от креозота.

Нами изучалось также влияние на скорость расщепления избытка хлористого водорода. Ход расщепления эфиров креозота при разной интенсивности пропускания тока HCl графически изображен на рис. 48. Первая кривая соответствует умеренному избытку HCl сравнительно с теоретическим (приблизительно 60%), вторая кривая — избытку в 230% и третья — избытку в 900%. Несмотря на громадное увеличение реагента в третьей серии опытов, скорость расщепления мало увеличилась по сравнению с опытами первой серии, и поэтому в практике достаточно применять умеренный избыток HCl.

Разработанная автором (1940 г.) схема технологического процесса получения пирокатехина из креозота действием хлористого водорода и анилина приведена на рис. 49.

К положительным сторонам метода получения пирокатехина действием анилина и хлористого водорода относится:

- 1) возможность проведения реакции без давления и отсюда гораздо большая свобода при выборе материалов для аппарата, где проводится реакция расщепления;
- 2) менее благоприятные условия для коррозии, так как хлористый водород применяется в газообразном виде;
- 3) простота схемы переработки реакционной смеси;
- 4) малые объемы реакционной смеси;
- 5) отсутствие водных растворов, сбрасываемых в канализацию;
- 6) малый расход реагента (анилина);
- 7) возможность повторного использования отработанного реагента.

Отрицательные стороны метода:

- 1) большая по сравнению с другими методами продолжительность реакции;
- 2) высокая стоимость реагентов сравнительно с водной HCl;
- 3) возможность частичного осмоления сырья и образующегося продукта, что исключается при работе с водной разбавленной HCl.

Положительные стороны метода, однако, настолько значительны, что он может быть рекомендован для производственных целей.

ПОЛУЧЕНИЕ ПИРОКАТЕХИНА ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Метод расщепления фенольных эфиров действием хлористого алюминия был впервые применен Гартманом и Гаттерманом [124], которые обрабатывали эфиры хлористым алюминием в $1/2$ — $1\frac{1}{2}$ -кратном количестве и затем нагревали смесь в открытой кол-

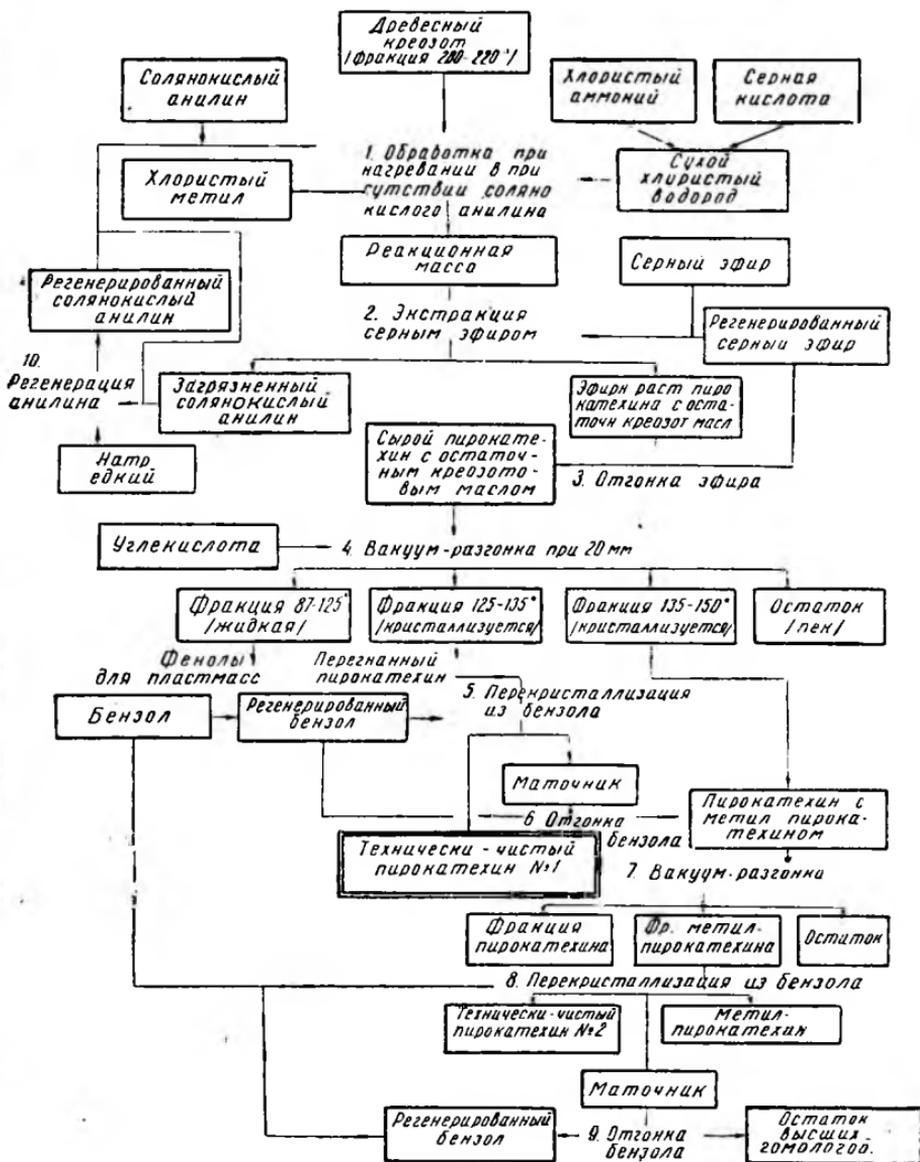


Рис. 49. Схема получения пирокатехина обработкой сухим хлористым водородом в присутствии анилина

бе до 120—200°. Полученное соединение эфира с алюминием разлагали сильно разбавленной соляной кислотой и отделяли свободный фенол путем обработки эфиром и щелочью.

Для получения пирокатехина из креозота этот метод был применен впервые в ЦНИЛХИ в работе Сумарокова и Рылкина в 1939 г. Опыты проводились на импортном креозоте, количество безводного $AlCl_3$ составляло 70—76% от креозота. Опыты показали, что этим методом можно получить пирокатехин почти с таким же выходом, как и при работе с солянокислым анилином. По качеству перекристаллизованный продукт не отличался от продукта, полученного при других методах. Процесс с $AlCl_3$ протекает быстрее, чем при действии солянокислого анилина, но медленнее, чем при действии разбавленной водной HCl . Аппаратурное оформление самого процесса расщепления несколько проще, чем с солянокислым анилином (отпадает установка для хлористого водорода). Зато процесс извлечения пирокатехина из реакционной смеси значительно сложнее.

Для выяснения необходимого количества реагента автором вместе с Курмиловой [232] проведен ряд опытов, которые показали, что количество реагента в отличие от работ с солянокислым анилином резко влияет на выход продукта и для практически приемлемого расщепления следует брать не менее 50% реагента по отношению к креозоту. При применении реагента в размере 62,5% количество прореагировавших OSn_3 достигает 96,5%, а выход пирокатехиновой фракции — 42,9%. Вопрос о регенерации $AlCl_3$ из водных растворов остался невыясненным.

К достоинствам метода получения пирокатехина действием хлористого алюминия следует отнести простоту основного процесса — реакции расщепления — и проведение его без хлористого водорода.

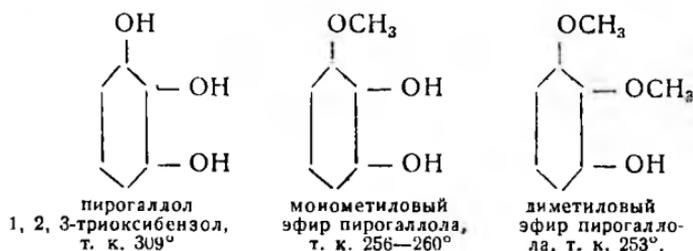
Отрицательными сторонами метода являются:

- 1) дороговизна и большой расход реагента;
- 2) сложность выделения его из реакционной массы;
- 3) сравнительно большие объемы кислых отбросных вод, содержащих HCl и $AlCl_3$;
- 4) затруднительность регенерации реагента и отсутствие разработанного для этого метода;
- 5) необходимость работы на максимально чистом сырье вследствие возможности возникновения побочных реакций при наличии нейтральных масел;
- 6) легкая возможность осмоления при неосторожном прибавлении реагента к креозоту.

Все эти отрицательные стороны заставляют отдавать предпочтение при выборе промышленного способа методу получения пирокатехина действием солянокислого анилина.

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ КРЕОЗОТА ПИРОГАЛЛОЛА

Пирогаллол $[C_6H_3(OH)_3]$ находится в древесных смолах в форме неполных эфиров — монометилового и диметилового:



Присутствие диметилового эфира в древесных смолах было открыто еще Гофманом в 1878 г. [80], а монометилового эфира — лишь в 1936 г. Шультеc [99]. Эти эфиры содержатся в высококипящей фракции (250—280°) древесной смолы (установлены пока только в смолах лиственных пород), где, кроме эфиров пирогаллола, находятся эфиры гомологов пирогаллола: метилпирогаллола, этилпирогаллола и пропилпирогаллола. Для получения свободного пирогаллола из указанных эфиров можно применять те же методы, что и для получения пирокатехина из гваякола.

Первые положительные результаты по использованию высококипящего креозота для получения пирогаллола были получены Сумароковым и Угрюмовым в 1934 г. [53]. В качестве сырья были применены фенолы, выделенные из высококипящей (240—270°) фракции экстракционной смолы в количестве 10,1%. Фенолы имели высокий удельный вес (1,1417—1,1584 при 20°) и высокое содержание OCH_3 (24,9—27,3%). Обработкой фенолов 12%-ной HCl в автоклаве был получен кристаллический продукт, представлявший по аналитическим признакам пирогаллол, несколько загрязненный метилпирогаллолом. Выход продукта после перекристаллизации из бензола составил 26,2% от взятого креозота.

Более чистый продукт из экстракционной смолы получили в 1936 г. Сумароков и Степанова [52]. Сырьем служила фракция креозота с пределами кипения 250—270°, полученная из осадков Na -фенолятов, образование которых наблюдается при обработке смоляных масел щелочью, особенно концентрированной. Выход фенолов из осадков фенолятов составлял 10,8% от перегнанных фенолов, выделенных из фракций 240—270°, или 3,4% от фракций масел 240—270°. Высококипящий креозот, выделенный из осадков фенолятов, отличался высоким содержанием фенольных эфиров. Так, во фракции креозота с пределами кипения 250—270°, с удельным весом $d_{18} = 1,154$ было найдено 30% OCH_3 .

Обработка такого креозота 6%-ной HCl в автоклаве в течение 1 часа дала кристаллический продукт с выходом в 32,8% от креозота.

Кристаллический продукт розовато-белого цвета имел температуру плавления $118-120^{\circ}$ (чистый пирогаллол имеет температуру плавления 132°). Продукт давал цветную реакцию с хлорным железом в щелочном растворе, тождественно реакции пирокатехина.

Идентификация продукта произведена путем:

1) определения молекулярного веса по Раути ($M = 127,6$ при молекулярном весе чистого пирогаллола $126,05$);

2) получения триацетильного производного $C_{12}H_{12}O_6$ с температурой плавления $162,5-163,5^{\circ}$ (из чистого пирогаллола триацетат плавится при $163,5-164^{\circ}$);

3) элементарного анализа.

По анализу найдено содержание в продукте $C = 57,49\%$, $H = 4,90\%$. Формула пирогаллола $C_6H_6O_3$ требует $C = 57,12$; $H = 4,80\%$. Следовательно, полученный продукт представлял довольно чистый пирогаллол.

Описанные опыты доказали возможность получения пирогаллола из тяжелого древесного креозота. Однако вопрос о выходах этого продукта выяснен менее детально, чем о выходах пирокатехина.

В частности в наших работах не была проверена возможность выделения пирогаллола из фенолов, образующих растворимые феноляты. Основная масса фенолов высококипящих фракций смол состоит именно из таких фенолов. Не проверена также возможность получения пирогаллола действием солянокислого анилина. Однако в случае необходимости вопросы эти могут быть быстро разрешены, так как по пирокатехину накоплен большой экспериментальный материал.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ДЕМЕТИЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ЭФФЕКТА АНТИОКИСЛИТЕЛЯ

Как мы видели в главе 4, свободные фенолы обладают несравненно более высоким стабилизирующим эффектом, чем их эфиры; так, у диметилового эфира пирогаллола стабилизирующий эффект 210 мин., а у пирогаллола — 1440 мин. Еще более разительная разница наблюдается у гваякола и пирокатехина: стабилизирующий эффект у гваякола 90 мин., а у пирокатехина — 1890 мин.

Поскольку в древесносмоляном антиокислителе стабилизирующий эффект обусловлен наличием в нем диметиловых и монометиловых эфиров пирогаллола и его гомологов, вполне естественно предполагать, что в результате воздействия реагентов, вызывающих деметилирование фенольных эфиров, стабилизирующий эффект антиокислителя увеличится. Такое воздействие оказалось осуществимым после того, как нашими работами была доказана возможность практически полного деметилирования фенольных эфиров креозота при атмосферном давлении соляной кислотой в присутствии анилина. После опубликования этих работ в 1943—

1944 г. в конце 1945 г. в США был выдан патент Шарлю Лоури [235] на производство антиокислителя с повышенным стабилизирующим эффектом; условия деметилирования у Лоури тождественны указанным нами. В патенте приведена следующая рецептура: 100 частей фракции древесной смолы с температурой кипения 240—280° смешиваются с 20 частями солянокислого анилина и нагреваются в течение 1,5 часа при температуре около 180° с медленным прибавлением HCl; в конце процесса температура доводится до 210°. При этом выделяется значительное количество CH_3Cl . Для получения свободных фенолов реакцию смесь обрабатывают 20%-ным раствором NaOH, отделяют не растворимые в щелочи продукты и освобождают фенолы из фенолятов путем обработки H_2SO_4 . Газолин парофазного крекинга при стабилизации фенольной смесью, выделенной в результате описанной обработки, в размере 0,025% по весу имел индукционный период в 800 мин., соответствующая же добавка исходной смоляной фракции дала индукционный период лишь в 345 мин.

В патенте Лоури описано также применение для деметилирования давно известного реагента HBr. С этой целью 42 части смоляной фракции с пределами кипения 215—240° растворяются в 200 частях ледяной CH_3COOH и обрабатываются 60 частями 48%-ного водного раствора HBr с подогревом в течение 1 часа до 120°. Из реакционной смеси отгоняется уксусная кислота, а остаток обрабатывается раствором NaOH.

Фенольный раствор после отделения от нерастворимых веществ обрабатывают CO_2 и получают смесь свободных фенолов с выходом приблизительно в 75% от исходной фракции смолы. При добавке полученной фенольной смеси к газолину парофазного крекинга в количестве 0,025% по весу индукционный период составил 980 мин., в то время как индукционный период у исходного газоллина выражался в 100 мин.

При практическом применении реакции деметилирования для повышения стабилизирующего эффекта антиокислителя следует считаться с большой осмоляемостью смоляных фракций, особенно если в них находятся в неразделенном виде фенолы и нейтральные компоненты масел.

ГЛАВА 20

ПЕРСПЕКТИВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНЫХ СМОЛ

Древесные смолы, как мы видели, уже в настоящее время служат источником для получения ряда химических продуктов. К ним относятся: кондиционная смола, антиокислитель, крезотное масло, смоляной пек, креолин, смоляной кокс, медицинский крезот, фенолы для пластмасс, заменители автола, флотационные масла.

В СССР разработаны методики получения из древесных смол гваякола, пирокатехина, пирогаллола, бензина ДС, лигроина ДС, канифольного растворителя. Однако производство выпускаемых

продуктов может рассматриваться лишь как начало широкой химической переработки древесных смол. Многие способы получения химических продуктов из смол находятся еще в стадии лабораторных исследований.

Так, не осуществлен практически способ выделения оксикислот из смолы лиственных [39], выделения из смолы высших жирных кислот [152].

Не получило пока должного развития использование многоатомных фенолов. Нет специализированного производства из древесной смолы фенолов для пластмасс. Нет сомнения, что такие производства в недалеком будущем разовьются и послужат толчком к дальнейшим изысканиям по химической переработке древесных смол. Применение химических методов в производстве антиокислителя даст возможность получать продукцию повышенного качества и повысить выходы товарной продукции. При производстве антиокислителя из смол со сточными водами теряется еще много ценных веществ, начиная с уксусной кислоты и ее гомологов.

Внедрение непрерывных методов разгонки смолы также будет способствовать выпуску новых продуктов и в частности высококипящих масел.

Развитие производства фенолов для пластмасс потребует решения задачи рационального использования нейтральных масел, химический состав которых еще слабо исследован.

Уже упоминавшиеся нами исследования Тищенко показали, что в нейтральной части газогенераторной смолы содержится значительное количество циклических спиртов — аналогов циклогексанола. С развитием химической переработки смол роль грубых продуктов переработки смолы (кондиционной смолы и т. п.) будет уменьшаться, а значение тонких химических продуктов повышаться.

Развитие химической переработки требует расширения исследований по химии и технологии древесных смол и в частности работ по изучению химического состава смол и получаемых продуктов. До сих пор у нас не исследован в достаточной степени химический состав выпускаемого антиокислителя. Нуждаются в химическом изучении и многие процессы переработки смолы. В частности, очень интересен вопрос о механизме образования масел из смолы при ее перегонке под совместным воздействием температуры, воды и кислот.

Важной проблемой является и выделение смоляных кислот из сосновых смол, где их содержание доходит до 40%. Большое практическое значение будут иметь работы по деметилированию фенольных эфиров и превращению высших фенолов в низшие.

Развитие химической переработки смолы потребует усовершенствования методов технического анализа смол и работ по выяснению физико-химических особенностей отдельных видов смоляного сырья и их классификации.

ЛИТЕРАТУРА

К главе 1

1. Деревягин А. А., Кустарное дегтекурение, изд. Всеколесса, М., 1922.
2. Деревягин А. А., Очерк смолокурения и сухой перегонки в России до войны, изд. ВСНХ, М., 1918.
3. Козлов В. Н. и Васечкин В. С., Исследование процесса обугливания древесины различной влажности в вертикальной стационарной реторте, Труды ЦНИЛХИ, вып. 1, Гослестехиздат, М., 1933, стр. 5—54.
4. Коробкин В. А., Углежжение (теория и практика), Metallurgizdat, Свердловск—Москва, 1948.
5. Лесохимические производства (химическая технология древесины), под общей редакцией проф. Н. И. Никитина, Гослестехиздат, Л., 1938.
6. Лесхимпроект, Дегтекурная установка, Гослестехиздат, М., 1943.
7. Лесхимпроект, Смолоскипидарная установка «вятский котел», Гослестехиздат, М., 1943.
8. Лесхимпроект, Смолоскипидарная установка (ветлужская печь-сушилка), Гослестехиздат, М., 1942.
9. Лесхимпроект, Смолоскипидарная установка (минская реторта), Гослестехиздат, М., 1943.
10. Лесхимпроект, Смоло-скипидарная установка печь-кожуховка, Гослестехиздат, М., 1943.
11. Лукьянов П. М., История химических промыслов и химической промышленности России до конца XIX века, т. III, изд. Академии наук СССР, М., 1951, стр. 327.
12. Любавин Н. Н., Техническая химия, т. VI, М., 1914, стр. 445—469.
13. Михеевский А. И., Давыдова М. И., Чистов И. Ф., Хованская А. П., Греке Л. Н., Смолокурное производство, под общей редакцией А. И. Михеевского, Всесоюзное кооперативное объединенное издательство, М., 1950.
14. Нимвицкий А. А., Использование продуктов переугливания, Гослестехиздат, Свердловск, 1934.
15. Нордштрём Э. К., Сухая перегонка хвойных, Всесоюзное кооперативное объединенное издательство, М.—Л., 1935.
16. Поляков А. Е., Сухая перегонка древесины, Гослестехиздат, 1937.
17. Тиличев М. Д., Григоров И. А., журн. «Лесная промышленность» № 8, 1942, стр. 19.
18. Чалов Н. В., Утилизация побочных продуктов газификации древесины, Гослестехиздат, М., 1940.

К главе 2

19. Арбузов Б. А., «Журнал общей химии», 3, 1933, стр. 21, 27; 6, 1936, стр. 206, 217 и 297.
20. Бобров П. А., Смоляные кислоты живицы хвойных и их отношение к действию высокой температуры, сб. «Смолокурение и его продукты», Вятка, 1926, стр. 29—39.

21. Бэнбери Г., Сухая перегонка древесины, Гослестехиздат, М., 1933.
22. Козлов В. Н., Теория углежжения. Реконструкция углежжения на Урале, ч. I, изд. Академии наук СССР, М.—Л., 1941, стр. 61.
23. Никитин В. М., «Журнал общей химии», 16, 1946, стр. 1041, 1047, 1475.
24. Никитин Н. И., Химия древесины, изд. Академии наук СССР, М.—Л., 1951.
25. Фукс В., Химия лигнина, ОНТИ, Химико-теорет. изд., Л., 1936.
26. Bergström, Papierfabr. 11, 759 (1913).
27. Berl, Schmidt. Ann. 493, 97 (1932); Chem. Zbl. 1, 2117 (1932).
28. Heuser, Skioldebrand, Zeit. Angew. Chem. 32, 1, 41 (1919).
29. Katzen, Müller, Othmer, Ind. Eng. Chem. 35, 302, (1943).
30. Klason, Journ. für prakt. chemie 90, 413 (1914).
31. Klason, Heidenstam, Norlin, Zeit. Angew. Chemie 22, 1205 (1909); 23, 1252 (1910).
32. Klason, Mellquist, Zeit. Angew. Chem. 40, 1231 (1927).
33. La Lande, Ind. Eng. Chem. 26, 678 (1934).
34. Merritt, White, Ind. Eng. Chem. 35, 297 (1943).
35. Palmer, Journ. Ind. Eng. Chem. 6, 890 (1914); 10, 269 (1918).
36. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 43 (1927).

К главе 3

См. 12, 18, 21, 32

37. Бобров П. А., Смолокурение и его продукты. «Труды Вятского научно-исследовательского института краеведения», т. II, Вятка, 1926.
38. Бобров П. А., «Журнал прикладной химии», II, 1929, стр. 405.
39. Бобров П. А., Саненюва М. Ф., Курдюмов В. А., Андрейчиков Р. П., журн. «Лесохимическая промышленность» № 1, 1939, стр. 32—34.
40. Боброва К. С. и др., Исследование сосновых смол и опыт их стандартизации, Всесоюзное кооперативное объединенное издательство, М.—Л., 1936.
41. Лапшина А. С., «Журнал прикладной химии», XI, 1938, стр. 65.
42. Ливеровский А. А., Рогинская Е. В., журн. «Лесохимическая промышленность» № 9, 1940, стр. 34.
43. Ливеровский А. А., Рогинская Е. В., Черняева А. Т., журн. «Лесная промышленность» № 5, 1941, стр. 23.
44. Ненцкий М. и Зибер Н., журн. «Архив биологических наук». II, вып. 1, 1893, стр. 358.
45. Никитин Н. И., см. Сообщения о научно-технических работах в Республике, Вып. VI, 1921, стр. 14.
46. Постовский И. Я., Перетц Б. Г., Исследование древесных смол и других лесохимических продуктов с целью применения их для флотации, Гослестехиздат, Свердловск, 1933.
47. Руднев В. М., «Журнал Русского физико-химического общества», часть химическая, 1892, стр. 253.
48. Раковский Е. В., Вознесенская Е. В., журн. «Химия твердого топлива», т. VI, вып. 3, 1935, стр. 235.
49. Рогинская Е. В., «Журнал прикладной химии», XX, 1947, стр. 564.
50. Сумароков В. П., журн. «Лесохимическая промышленность» № 3, 1933, стр. 36.
51. Сумароков В. П., Володуцкая З. М., журн. «Лесохимическая промышленность» № 5, 1939, стр. 28.
52. Сумароков В. П., Степанова М. И., «Журнал прикладной химии», X, 1937, стр. 1249.
53. Сумароков В. П., Угрюмов В. Д., «Журнал прикладной химии», IX, 1936, стр. 2222.

54. Сумароков В. П., Угрюмов В. Д., журн. «Лесохимическая промышленность» № 1, 2, 1935.
55. Тищенко В. Е., Лишкевич М. И., Скульская Л. А., «Журнал прикладной химии», III, 1930, стр. 375.
56. Тищенко Д. В., Бардышева К. В., Носова Н. И., «Журнал прикладной химии», XXI, 1948, стр. 976.
57. Траубенберг И. К., см. Сообщения о научно-технических работах в Республике, IV, 1921, стр. 219.
58. Трубенберг И. К., «Журнал Русского физико-химического общества», часть химическая, 49, 1917.
59. Траубенберг И. К., журн. «Химическая промышленность» № 1, 1924, стр. 17.
60. Фармаковский Н., «Журнал Русского физико-химического общества», 24, отд. 1, 1892, стр. 423.
61. Чесноков Ф. А., Телова В., Сб. «За рационализацию спирто-поршкового производства», КОИЗ, М.—Л., 1933, стр. 33—41.
62. Aschan, Zeit. Angew. Chem. 20, 1811 (1907); 26, 709 (1913).
63. Atterberg, Berichte D. Chem. Ges. 13, 1879 (1880).
64. Béhal, Choay, Compt. rend. 116, 197 (1893).
65. Béhal, Choay, Compt. rend. 118, 1339 (1894).
66. Béhal, Choay, Compt. rend. 119, 166 (1894).
67. Béhal, Choay, Bull. soc. chim. de Paris (3), 11, 698 (1894).
68. Béhal, Choay, Bull. soc. chim. de Paris (3), 11, 939 (1894).
69. Börnstein, Chem. Zbl. IV, 869 (1919).
70. Bouveault, Compt. rend. 125, 1184 (1897).
71. Bouveault, Berichte D. Chem. Ges. 34, 1072 (1901).
72. Bugge G., Neue Untersuchungsmethoden für die Erzeugnisse der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt. Frankfurt a. Main (1941).
73. Fraps, Amer. Chem. Journ 25, 26 (1901); Chem. Zbl. I, 439 (1901).
74. Goos, Reiter, Ind. Eng. Chem. 38, 132 (1946).
75. Gorup-Besanez, Ann. Chem. Pharm. 143, 129 (1867).
76. Hell, Hermanns, Berichte D. Chem. Ges. 13, 1713 (1880).
77. Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. 106, 339 (1858).
78. Hofmann, Berichte D. Chem. Ges. 7, 78 (1874).
79. Hofmann, Berichte D. Chem. Ges. 8, 66 (1875).
80. Hofmann, Berichte D. Chem. Ges. 11, 329 (1878).
81. Hofmann, Berichte D. Chem. Ges. 11, 1455 (1878).
82. Hofmann, Berichte D. Chem. Ges. 12, 1371 (1879).
83. Jedlicka, Pokorný, Chim. et Ind. 14, 971 (1925).
84. Looft, Ann. Chemie 275, 366, (1893).
85. Looft, Berichte D. Chem. Ges. 27, 1542 (1894).
86. Marasse, Ann. Chem. Pharm. 152, 59 (1869).
87. Marcusson, Picard, Zeit. Angew. Chem. 34, 201 (1921).
88. Metzner, Vorländer, Berichte D. Chem. Ges. 31, 1885 (1898).
89. Meyerfeld, Chem. Ztg. 36, 549 (1912).
90. Mjöen, Zeit. Angew. Chem. 15, 97 (1902).
91. Müller, Zeit. Chem. Pharm. 103 (1864).
92. Pastrovich, Monatshefte Chemie 4, 182, 188 (1883); Chem. Zbl. 299 (1883).
93. Pfrenger, Arch. Pharmacie 228, 713 (1890).
94. Pieper, Acree, Humphrey, Journ. Ind. Eng. Chem 9, 462 (1917); Chem. Zbl. I. 493 (1918).
95. Pringsheim, Zeit. Angew. Chem. 40, 1387 (1927).
96. Produktur trämm. Products from wood. Kolningslaboratoriets Publikationer. 1933—1937. Stockholm, s. 29.
97. Renard, Compt. rend. 119, 165, 652 (1894).
98. Scheumann, Haslam, Ind. Eng. Chem. 34, 485 (1942).
99. Schultes, Berichte D. Chem. Ges. 69, 1870 (1936).

100. Selb, *Berichte D. Chem. Ges.* 60, 1390 (1927).
 101. Smith, Acree, *Journ. Ind. Eng. Chem.* 9, 275, (1917), *Chem. Zbl.* IV, 306 (1920).
 102. Ström, *Archiv Pharmacie* 237, 525 (1899).
 103. Sullivan, *Journ. Ind. Eng. Chem.* 8, 1027 (1916).
 104. Tiemann, Koppe, *Berichte D. Chem. Ges.* 14, 2005 (1881).
 105. Tiemann, Mendelsohn, *Berichte D. Chem. Ges.* 8, 1138 (1875).
 106. Vladaesco, *Bull. soc. chimn. de Paris* (3), 3, 510 (1890).
 107. Wacek, Wagner, *Osterr. Chem. Ztg.* 40, 387, 401 (1937).

К главе 4

108. Губен И., *Методы органической химии*, т. III, вып. I, ОНТИ, Госхимиздат, М.—Л., 1934, стр. 47 и далее.
 109. Луговой, «*Журнал Русского физико-химического общества*», 46, 1914, стр. 473.
 110. Конов В. П., журн. «*Химия твердого топлива*», VII, 1936, стр. 711.
 111. Молдавский Б. Л., Лившиц С. Е., «*Журнал общей химии*», III, 1933, стр. 603.
 112. Оболенцев Р. Д., «*Журнал общей химии*», XVI, 1946, стр. 1459.
 113. Полозов В. Ф., журн. «*Химия твердого топлива*», VI, 1935, стр. 78.
 114. Рапопорт И. Б., Масина М. П., журн. «*Химия твердого топлива*», VII, 1936, стр. 694.
 115. Сумароков В. П., журн. «*Лесохимическая промышленность*» № 3, 1933, стр. 34.
 116. Херд Ч. Д., *Пиролиз соединений углерода*. ГОНТИ НКТП, Л., 1938, стр. 175—178.
 117. Цофин Е. А., Чхиквадзе К. А., журн. «*Химико-фармацевтическая промышленность*» № 10, 1932, стр. 376.
 118. Эллис К., *Гидрогенизация органических соединений*, вып. I, ОНТИ, Госхимтехиздат, Л., 1934, стр. 255—260.
 119. Auger, Daruis, *Compt. rend.* 114, 1151 (1908).
 120. Boyd, *Journ. Chem. Soc., London* 107—108, 1538 (1915).
 121. Charoteaut, *Chem. Ztg.* 1225 (1902).
 122. Dryer, Lowry, Egloff, Morrell, *Ind. Eng. Chem.* 27, 315 (1935).
 123. Hagemann, *Zeit. Angew. Chem.* 42, 355 (1929); 42, 503 (1929); 44, 221 (1931).
 124. Hartmann, Gattermann, *Berichte D. Chem. Ges.* 25, 3531 (1892).
 125. Kester, *Ind. Eng. Chem.* 24, 1121 (1932), 25, 1148 (1933).
 126. Klemenc, *Berichte D. Chem. Ges.* 49, 1371 (1916).
 127. Kosaka, *Journ. Soc. Chem. Ind. Japan* 34, 243в (1931); «*Журнал химической промышленности*», IX, № 6, 58 (1932).
 128. Lowry, Egloff, Morrell, Dryer, *Ind. Eng. Chem.* 25, 804 (1933).
 129. Mailhe, Murat, *Bull. Soc. Chim.* (4), 11, 122, (1912).
 130. Meyer, Weschse, *Berichte D. Chem. Ges.* 50, 441 (1917).
 131. Moser, Германский патент 484539 (1925); *Friedländer* 16, 2905 (1931); «*Журнал химической промышленности*» V, 1928, стр. 893.
 132. Mottier, *Helvetica Chimica Acta* 18, 840 (1935).
 133. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Japan* 5, 136 (1930); *C. Zbl.* II, 550 (1930).
 134. Ruhemann, *Braunkohle*, 28, 749, *Erdol u. Teer* 5, 455; *Chem. Zbl.* II, 3263 (1929).
 135. Sabatier, Mailhe, *Compt. rend.* 140, 350 (1905).
 136. Sabatier, Mailhe, *Compt. rend.* 146, 1193 (1908).
 137. Sabatier, Senderen, *Bull. soc. chim.* 33, 616 (3) (1905).
 138. Simonis, Remmert, *Berichte D. Chem. Ges.* 47, 269 (1914).
 139. Williams, Lassel, Reed, *Ind. Eng. Chem.* 17, 851 (1925).

См. 72, 90.

140. Гиршзон Э. Д., «Фармацевтический журнал» № 14, 1897, стр. 213.
 141. Деревягин А. А., журн. «Лесная кооперация» № 12, 1928.
 142. Боброва К. С. и др., Исследование сосновых смол и опыт их стандартизации. Всесоюзное кооперативное объединенное издательство, М.—Л., 1936.
 143. Снесарев А. П., «Журнал прикладной химии», VI, 915, 1933.
 144. Тиличев М. Д., Вольф М. Б., Каминер Б. Б., журн. «Лесная промышленность» № 4, 1941, стр. 28.
 145. Тиличев М. Д., Вольф М. Б., Каминер Б. Б., Фоменко Л. А., журн. «Лесная промышленность» № 4—5, 1942, стр. 32.
 146. Abraham, Asphalts and allied substances, 5-th Edit., New York, (1945).

К главе 6

См. 17, 18, 40, 42, 43, 48, 52, 61, 72, 142

147. Деревягин А. А., Угрюмов В. Д., Бурова В. В., Исследование лиственных смол в целях промышленного их применения, «Труды ЦНИЛХИ», вып. V, Гослестехиздат, М., 1934, стр. 135—246.
 148. Деготь берестовый, Общесоюзный стандарт ОСТ 2098, 1930.
 149. Постовский И. Я., Перетц Б. Г., «Журнал химической промышленности», V, № 13, 1928.
 150. Тищенко Д. В., Силищенская Н. М., Борисова Н. П., «Журнал прикладной химии», XXI, 1948, стр. 515.

К главе 7

См. 13, 149

151. Деревягин А. А., О промышленном использовании лиственных смол сухой перегонки дерева, «Труды ЦНИЛХИ», вып. V, Гослестехиздат, М., 1934, стр. 109—134.
 152. Сумароков В. П., журн. «Лесная промышленность» № 10—11, 1944.
 153. Шофильд М., журн. «Лесохимическая промышленность» № 9, 10, 1934.
 154. Николаев С. Ф., журн. «За экономию топлива» № 9—10, 1945, стр. 21.
 155. Солечник Н. Я., журн. «Лесохимическая промышленность» № 2, 1939.
 156. Ушаков А. М., журн. «Лесохимическая промышленность», № 2, 1938, стр. 29.

К главе 8

См.: 150, 154

157. Голоушин Н. С., Техничко-информационный бюллетень Гипролесхима № 4, 1938, стр. 41.
 158. Раковский Е. В., Андреевский Д. Н., Андрейчикова П. И., журн., «Химия твердого топлива», VII, 1936, стр. 262.
 159. Розман Б. Ю., Новое в лесохимической промышленности, Госпланиздат, М.—Л., 1940, стр. 78—79.
 160. Смола сосновая уваренная (галипот смольный), ГОСТ 840—41, Всесоюзный комитет стандартов, 1941.
 161. Сумароков В. П., Переработка жижки спиртопорошковым и экстракционным методами, М., Гослестехиздат, 1936.

162. Тиличев М. Д., журн. «Лесохимическая промышленность» № 12, 1939.

163. Smith W. C., Патент США 2379662 (1945); С. А. 39, 4444 (1945).

К главе 9

См. 144, 145, 150, 159, 162.

164. Деревягин А. А., Расчеты в лесохимии, ч. 1, Всесоюзное кооперативное объединенное издательство, М.—Л., 1935, стр. 192—194.

165. Тиличев М. Д., Производство древесносмоляного антиокислителя, Гостоптехиздат, М.—Л., 1943.

166. Тиличев М. Д., журн. «Лесохимическая промышленность» № 2, 1940.

167. Тиличев М. Д., журн. «Лесохимическая промышленность» № 6, 1940.

168. Тиличев М. Д., Карпухина В. Ф., журн. «Лесохимическая промышленность» № 5, 1940.

169. Rutgers Werkс, Англ. патент № 499924. журн. «Лесохимическая промышленность» № 9, 1939, стр. 78.

К главе 10

См. 98, 143, 165, 166, 167, 168

170. Антиокислитель древесносмоляной, ГОСТ 3181—46, Всесоюзный комитет стандартов, 1946.

171. Вольф М. Б., Васильева О. В., журн. «Нефтяное хозяйство» № 9, стр. 69; № 10, стр. 54, 1936.

172. Нефтепродукты, Методы испытаний, Сборник стандартов, Стандартгиз, М., 1950.

173. Технические нормы на нефтепродукты, изд. 13-е перераб и допол. Главнефтебьют, ВНИИТнефть, Гостоптехиздат, М.—Л., 1951.

174. Тиличев М. Д., журн. «Лесохимическая промышленность» № 3, 1940.

175. Тиличев М. Д., журн. «Лесохимическая промышленность» № 3, 1939.

176. Тиличев М. Д., журн. «Лесная промышленность» № 2, 1941.

К главе 11

См. 46, 51

177. Бьюхенен Г. Х., Химические явления как орудия флотации, Государственное научно-техническое издательство, М.—Л., 1931.

178. Ерчиковский Г. О., Проблема флотореагентов, «Труды ЦГИИцветмета» за 1930—1934 гг., т. II, ОНТИ НКТП СССР, Главная редакция литературы по цветной металлургии, М.—Л., 1936.

179. Ерчиковский Г. О., Флотационные реагенты, их значение для обогащения руд и перспективы производства их в СССР, Цветметиздат, М.—Л., 1932.

180. Ортин М. Ф., Пылаев Б. В., Отчет о предварительных опытах по испытанию продуктов перегонки древесной смолы Ивакинского завода для флотации руд, «Труды ЦНИИдревесины». Лесохимический сборник, вып. 1, М., 1932, стр. 83.

181. Трушлевич В. И., Флотация, гл. I и II, ОНТИ НКТП СССР, Главная редакция горнотопливной литературы М.—Л., 1935.

К главе 12

182. «Государственная фармакопея СССР», 7-е издание, изд. НКЗдрава, М., 1925, стр. 131.

183. Нордштрем Э. К., Терентьева В. В., акад. Цицин К. В., Черкасский Е. С., Типовой технический проект упрощенной установки для получения древесных креолиновых масел, Гослестехиздат, М., 1944.

184. Разумеев А., Креолин, журн. «Химико-фармацевтическая промышленность» № 5, 1934, стр. 21.

185. Техническая энциклопедия, 2-е издание, т. XI, 1939, стр. 541.

186. Фармацевтические препараты, справочное руководство, Государственное химико-техническое издательство, М.—Л., 1934, стр. 219—220.

187. Чеботарев Н. И., журн. «Химико-фармацевтическая промышленность» № 2, стр. 78; № 4, стр. 221, 1933.

188. Черкасский Е. С., Приготовление и применение древесно-смоляного креолина, изд. НКЗ СССР, М., 1944.

К главе 13

189. Вильямс Вл. Р., проф., Топливо, смазочные материалы и вода. Сельхозгиз, М., 1938, стр. 408—466.

190. Козлов В. Н., проф., Производство и переработка древесной смолы на смазочные масла и горючие продукты, изд. Академии наук СССР, М.—Л., 1944.

191. Кривоноглов Н. И., Смоляные масла как заменитель бензина, IX, «Сборник научно-исследовательских работ Архангельского лесотехнического института им. В. В. Куйбышева», Архангельск, 1947, стр. 37—46.

192. Нордштрем Э. К., журн. «Лесная промышленность» № 7—8, 1945, стр. 8.

193. Роос Л. В., Жидкое топливо и смазка из древесины, Гослестехиздат, М., 1942.

194. Хованская А. П., Заменители автотоплива из сосновой смолы, Сборник материалов по использованию местного сырья и заменителей в химическом производстве, декабрь 1943 г., Гизместпром, М., 1944.

К главе 14

См. 33, 52, 54, 64, 65, 66, 67, 68, 75, 77, 86, 94, 101, 105, 147

195. Бобров П. А., Медицинский креозот и способы его получения, сборник «Смолокурение и его продукты», изд. Вятского научно-исследовательского института краеведения, Вятка, 1926.

196. Гордон Л. В., Козловская Л. Н., Коршун Л. Л., журн. «Лесохимическая промышленность» № 9, 1939, стр. 15.

197. Гордон Л. В., Козловская Л. Н., Коршун Л. Л., О применении фенольных продуктов лесохимического происхождения в производстве древеснопластических масс, сборник трудов ЦНИЛХИ, вып. 9, Гослесбуиздат, 1950, стр. 147—158.

198. «Государственная фармакопея СССР», 7-е издание, 1925, стр. 291—292.

199. Кривоухатский Г. П., Получение медицинского креозота, «Труды Лесотехнической академии им. С. М. Кирова» № 54, Л., 1939, стр. 16—23.

200. Лосев И. П., Петров Г. С., Андрианов К. А., Панасюк П. И., «Журнал химической промышленности», XII, № 11, 1935, стр. 1171, 1935.

201. Петров Г. С., Маханьков С. Т., журн. «Промышленность органической химии», I, № 4, 1936.

202. Пирятинский А. Л., Саненкова М. Ф., журн. «Лесохимическая промышленность» № 3—4, 1932, стр. 21.

203. Сумароков В. П., Креозот, статья в Технической энциклопедии (2-е издание), т. II, 1939, стр. 539.

204. Сумароков В. П., Угрюмов В. Д., Авторское свидетельство № 51841 (1936), «Химический рефератный журнал» № 6, 1938, стр. 89.

205. «Труды научно-исследовательского Торфяного института (Инсторф)», вып. 19, Кислые составные части торфяного дегтя, из работ 1936—1937 гг., ГОНТИ, 1939.

206. Thal R., Chem. Ztg. XXII. № 90, 961 (1898).

207. Thениус G., Das Holz und seine Destillationsprodukte. 3 Ausgabe. Wien (1921).

208. Tiemann, Mendelsohn, Berichte D. Chem. Ges. 10, 57 (1877).

К главе 15

См. 50, 54, 64, 65, 66, 67, 68, 104, 115, 121, 131, 147.

209. «Государственная фармакопея СССР», 7-е издание, 1925, стр. 230.

210. Левченко Д. М., «Труды научно-исследовательского Торфяного института», вып. 19, 1939, стр. 166.

211. Швицер Ю., Производство химико-фармацевтических препаратов. ОНТИ НКТП, Московская редакция химической литературы, М.—Л., 1934.

212. Chem. Werke Бук, Германский патент 100118; Winter Zusammenstellung d. Patente auf d. organ. Chemie 1877—1905“, Bd. 1. S. 183.

213. Chem. Fabrik von Heyden, Германский патент 56003; Winter, Bd. 1, S. 215.

214. Кумпф, Германский патент 87971; Winter, Bd. 1. S. 215.

215. Ledeger, Германский патент 94947; Winter, Bd. 1, S. 215.

216. Viebock, Schwappach, Berichte D. Chem. Ges. 63, 2818 (1930).

К главе 16

См. 87, 116, 147

К главе 17

См. 96, 116

217. Бутков Н. А., Введение в технологию пиролиза, ОНТИ НКТП СССР, М.—Л., 1937.

218. Кафтанов С. В. (ред.), Общая химическая технология топлива. Государственное научно-техническое издательство химической литературы. М.—Л., 1941.

219. Седых Н. Ф., Химия главнейших современных процессов переработки нефти в США, Гостоптехиздат, М.—Л., 1946.

220. Produkter ut grä. I.V.A. 1930 — 1933. Ingeniorsvetenskapsakademien. Stockholm (1932).

К главе 18

См. 96, 118, 218, 219

221. Андреевский И. Л. и др., журн. «Химия твердого топлива», VI, 1935, стр. 926.

222. Петров А. Д., «Журнал прикладной химии», I, 1928, стр. 172.

223. Рапопорт И. Б., Сильченко Е. И., журн. «Химия твердого топлива», VI, 1935, стр. 331.

224. Рапопорт И., Грицевич Г., Иломанов В., журн. «Химия твердого топлива», VII, 1936, стр. 545.

225. Эллис Карлтон, Гидрогенизация органических соединений, вып. III, ОНТИ, Химтеорет, Л., 1935.

226. Bergström H., Cederquist K., Trobeck K., Шведский патент 98364, 19. III. 1940; Chem. Zbl II, 2219 (1940).

227. Ingeberg, Норвежский патент 70337, 29. IV. 1946; С. А. 40, 5229 (1946).

228. Melamid, Rosenthal, Zeit. Angew. Chem. 36, 333 (1923).

К главе 19

См. 52, 53, 80, 99, 117, 124, 126, 147

229. Левченко Д. Н., «Труды Института торфа», вып. 19, 1939, стр. 141.
230. Михайлов Г. И., Ермакова А. М., «Труды Института чистых химических реактивов», 1941, стр. 80.
231. Сумароков В. П., Рылкин С. С. и Богоявленская В. Н., «Журнал прикладной химии», XVI, 1943, стр. 219.
232. Сумароков В. П., Рылкин С. С. и Курмилова Е. Е., «Журнал прикладной химии», XVII, 1944, стр. 552.
233. Сумароков В. П., Богоявленская В. Н., «Журнал прикладной химии», XVII, 1944, стр. 650.
234. Holzverkohlungs-Industrie Akt. Ges. in Konstanz, Германский патент 493198 (1927/1930); Friedländer „Fortschritte der Teerfabrikation u. Verwandter Industrizweige“ 16 Teil, S. 384. Berlin (1931).
235. Suida H., Wassek A., Германский патент 447659 (1927). «Журнал химической промышленности», V, № 1—4, 1928, стр. 145.

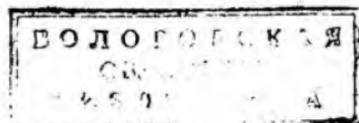
К главе 20

См. 39, 152

237. Никитин Н. И., «Журнал прикладной химии», XX, 1947, стр. 1083.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Часть первая	
Образование смол при пиролизе древесины, получение, анализ и химический состав	
Глава 1. Древесные смолы, их разновидности и получение	5
Глава 2. Образование смол при пиролизе древесины	16
Глава 3. Химический состав древесных смол	29
Глава 4. Химические свойства древесно смоляных фенолов и их ближайших производных	46
Глава 5. Технический анализ древесных смол	63
Глава 6. Технические показатели отдельных видов древесных смол	81
Глава 7. Применение древесных смол в народном хозяйстве	92
Часть вторая	
Технология выделения и очистки составных частей древесных смол	
Глава 8. Обезвоживание смол и получение кондиционной смолы	97
Глава 9. Производство продуктов прямой разгонки смолы: креозотных масел, антиокислителя и пека	109
Глава 10. Продукты, получаемые при разгонке смолы и методы их испытания	122
Глава 11. Древесносмоляные флотомасла	140
Глава 12. Древесносмоляной креолин и его производство	154
Глава 13. Получение смазочных масел	158
Глава 14. Получение древесносмоляных фенолов для пластических масс и медицинского креозота	165
Глава 15. Получение гваякола из древесного креозота	179
Часть третья	
Технология химической переработки древесносмоляных компонентов	
Глава 16. Коксование смоляного пека	190
Глава 17. Пиролиз и крекинг древесных смол	197
Глава 18. Гидрогенизация древесных смол	203
Глава 19. Деметилирование фенольных эфиров смолы	209
Глава 20. Перспективы химической переработки древесных смол	225
Литература	227



ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
47	3 сверху	одно	одну	Корректора
132	13 сверху	от синей и	от синей к	Корректора
148	20 сверху	в сосновом	и сосновом	Корректора
148	6 снизу	выделенные	выделенных	Корректора
148	7 снизу	проведены	проверены	Корректора
158	2 сверху	щелочей	щелочи	Корректора
180	16 снизу	патену	патенту	Типографии
182	6 снизу	выпавших	выпавших	Корректора
229	9 сверху	58. Трубенберг	Траубенберг	Корректора
230	25 снизу	119. Auger, Dupuis	119. Auger, Dupuis	Автора
233	1 сверху	183. Цицин К. В.	183. Цицин Н. В.	Корректора

В. П. Сумароков „Химия и технология переработки древесных смол“.