

пературе термообработки 500 °С закономерности мезофазных превращений такие же, как и при 480 °С. Однако образование и развитие жидкокристаллических структур происходит в течение более короткого промежутка времени (до 120—180 мин).

Интересно отметить, что при 480 °С на последних выдержках (300—360 мин) образцы имеют более чем в два раза меньшую концентрацию ПМЦ, чем пеки, обработанные при 500 °С, в то же время формы их линий подобны. Этот факт можно объяснить тем, что возможность рекомбинации радикалов при 500 °С затруднена из-за ограниченной их подвижности в период отверждения материала.

При температуре термообработки 520 °С происходит значительное увеличение N по сравнению с результатами измерений при более низких температурах, а также резкий скачок концентрации ПМЦ уже через 60—90 мин выдержки. Принимая во внимание неизменность ΔH_{pp} , можно предположить, что в этом интервале времени образуется большое количество жидкокристаллических структур. При дальнейшем нагреве они не успевают увеличиться в размере. Изменение формы линии показывает, что при выдержках >90 мин преобладает тип ПМЦ, в ЭПР-сигнале которых доминирует составляющая лоренцевой формы.

Можно сделать вывод, что при 520 °С мезофазные превращения происходят в узком интервале времени (выдержка до 60—90 мин). Дальнейшее же увеличение продолжительности нагрева

ведет к закоксуыванию пека. Так, концентрации ПМЦ образцов, термообработанных при 520 °С с $t \geq 120$ мин, меньше, чем у образцов, полученных при 500 °С. Вероятно, этот эффект обусловлен большей интенсивностью реакций термодеструкции и более интенсивным обрывом цепи сопряженных связей в результате образования трехмерных структур.

Выводы

1. ЭПР-спектроскопия может быть использована для экспресс-контроля исходного сырья и текущего контроля самого процесса его карбонизации.

2. По изменению таких параметров, как N и H_i , в зависимости от условий термообработки исследуемого пека можно найти температурный интервал, в котором происходят мезофазные превращения, и оптимальное значение изотермической выдержки.

3. По изменению формы спектра ЭПР можно судить о структурных изменениях, происходящих в каменноугольном пеке при его карбонизации.

Библиографический список

1. *Leur's I. C.* // Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique. 1984. V. 81. P. 751—758.
2. *Marsh H., Foster I., Hermon I., Hey M., Melir'n I.* // Fuel. 1973. V. 52. P. 205—212.
3. *Chwastak S., Leur's I. C.* // Carbon. 1978. V. 16. P. 156, 157.
4. *Пул Ч.* Техника ЭПР-спектроскопии.— М.: Мир, 1970.— 558 с.
5. *Singer L. S., Leur's I. C.* // Carbon. 1978. V. 16. P. 417—423.
6. *Берлин А. А.* Химия полисопряженных систем.— М.: Химия, 1972.— 271 с.

УДК 66.092:665.644:665.452.1.2

Термокatalитическая обработка парогazовой смеси продуктов полукoксования сланца-кукерсита. 1. Влияние деструктирующих катализаторов на процесс

© Н. В. КОРОЛЕВА (МХТИ),
И. В. СОЛОДОВНИКОВА (ЭНИИ)

Смола термической переработки сланца-кукерсита на 60 % состоит из кислородных соединений — кислот, фенолов и нейтральных кислородных соединений. Наибольший практический интерес представляет группа фенолов, которых в смоле 20—40 %. Состав их весьма разнообразен. Это 10—15 гомологических рядов, состоящих из 400—500 соединений с числом углеродных атомов от 7 до 23 [1].

Широкое применение нашли водорастворимые фенолы, представленные легкокипящими одноатомными фенолами (~10 %) и начальными членами ряда алкилрезорцинов с длиной боковых цепей до трех атомов углерода. Их используют для производства синтетических дубителей, клеев, мастик, пластификаторов, эпоксидных и фенольных смол, модификаторов резины и т. д. [2]. Проводится поиск новых областей их применения.

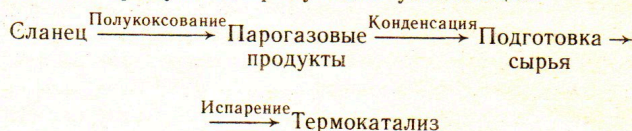
Поскольку спрос на водорастворимые фенолы весьма высок, исследуют возможности увеличения их выхода по двум основным направлениям:

1) совершенствование методов выделения водорастворимых алкилрезорцинов из жидких продуктов переработки сланца (сейчас извлекают ~50 % от их потенциала). Цель может быть достигнута либо при подборе

новых селективных экстрагентов, либо при совершенствовании технологической схемы выделения с помощью уже известных экстрагентов;

2) разработка методов увеличения содержания водорастворимых алкилрезорцинов в продуктах термической переработки сланца. Сюда входят процессы переработки суммарной смолы и ее фракций [3], суммарных фенолов и их фракций [4], концентрата длинноцепочечных алкилрезорцинов¹. На выход целевых продуктов влияет ряд факторов — таких, как температура, катализатор, газовая среда, водяной пар и др.

Предлагаемые способы включают много стадий (в том числе и стадию подготовки сырья), что приводит к значительным потерям исходного сырья и образованию побочных продуктов, требующих утилизации:



¹ *Ласн И. М.* Исследование кatalитического деалкилирования 5-алкилрезорцинов смолы сланца-кукерсита: Автореф. канд. хим. наук. Таллинн, 1983. 20 с.