

Лиа НАППА, И. КЛЕСМЕНТ, Наталья ВИНК

СОСТАВ ФЕНОЛОВ ТЯЖЕЛОЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

1. Результаты гидрогенизации и конверсии

Целями настоящего исследования были изучение состава фенолов тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита (генераторной смолы) методами каталитической гидрогенизации и конверсии, а также хроматографическое исследование образующихся при этом низкомолекулярных соединений, в основном углеводов.

Экспериментальная часть

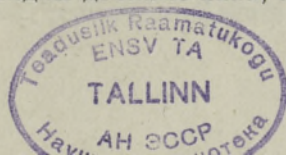
Исходным сырьем служили: 1) смесь сланцевых алкилрезорцинов, выделенных парциальным дефенолированием из дистиллята мазута; 2) суммарные фенолы тяжелой смолы полукоксования горючего сланца-кукерсита.

Общая характеристика исследованных фенолов будет представлена в дальнейших статьях настоящей серии. Опыты проводили в автоклаве [1], полученные смолы разделяли 10%-ным раствором щелочи на фенольную и нейтральную части, которые затем хроматографировали [2].

Каталитическую гидрогенизацию проводили в среде толуола с применением алюмокобальтмолибденового катализатора ($Al_2O_3 + CoO + MoO_3$) в количестве 5% от веса фенолов. Соотношение продуктов — алкилрезорцины: толуол — 1:8; фенолы (остаток дистилляции фенолов): толуол — 1:10. Время конверсии 2, 3 и 4 ч. Температура гидрогенизации и конверсии во всех опытах 370°C.

Для хроматографического анализа применяли колонку с 4% силиконового эластомера Е-301 на хроматоне N-Super, 3,6 м × 3 мм.

При рассмотрении деструкции алкилрезорцинов (табл. 1) выясняется, что они очень нестабильны, степень превращения высока, смолоподобных продуктов сохраняется мало, несмотря на то что вода является мягким реагентом. При водной конверсии алкилрезорцины превращаются в основном в газ (78%). При каталитической гидрогенизации образуется самое большое количество смол (44%) за счет уменьшения выхода газа. Полученная смола является самой легкой, в ней до 59% нейтральной части, которая состоит в основном из ароматических и алифатических углеводов. Удельные веса смол конверсии выше, поскольку в них больше половины кислородсодержащих соединений. В отличие от гидрогенизатов и пиролизатов суммарной тяжелой смолы, главными компонентами которых являются *n*-парафины, в продуктах деструкции алкилрезорцинов преобладают разнообразные ароматические соединения. Алифатические углеводороды представлены нормальными и разветвленными алканами, в молекуле которых насчитывается от 11 до 32 атомов углерода. На хроматограмме фракций *n*-алканов каталитической гидрогенизации алкилрезорцинов (рис. 1) между пиками *n*-алканов видны двойные пики, при-



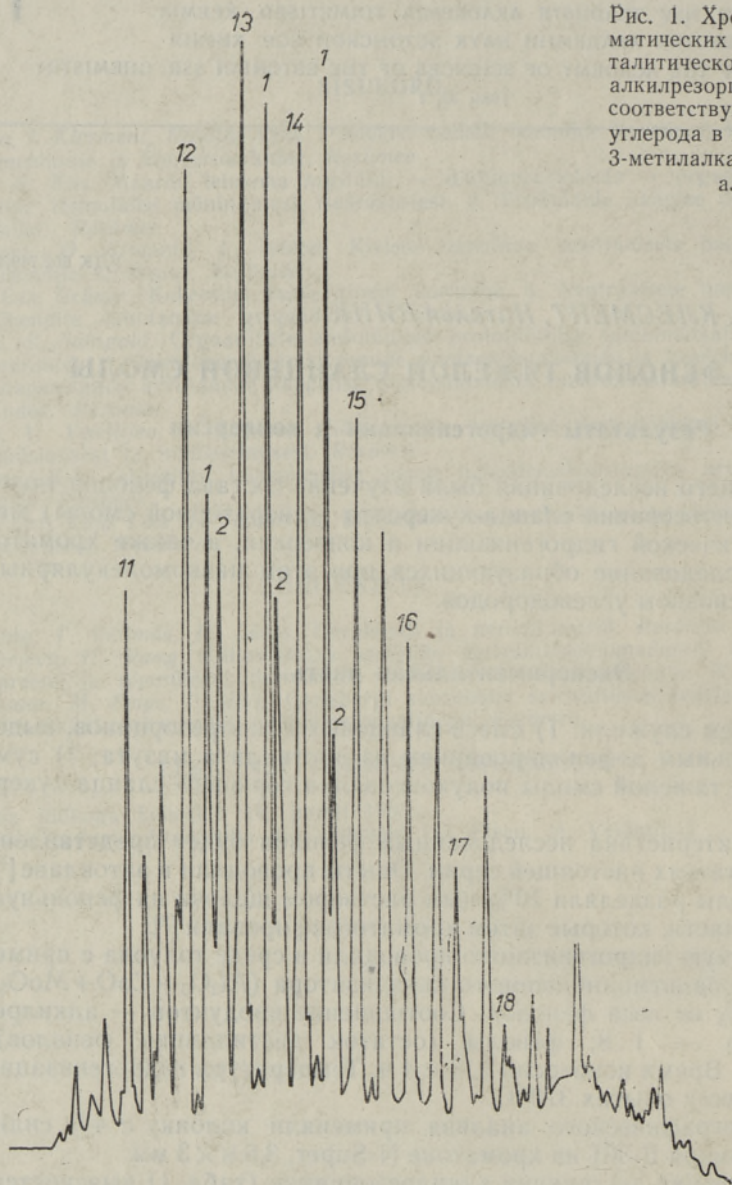


Рис. 1. Хроматограмма неароматических углеводородов каталитической гидрогенизации алкилрезорцинов. Пики 11—18 соответствуют числу атомов углерода в молекуле *n*-алканов; 3-метилалканы (1), 2-метилалканы (2)

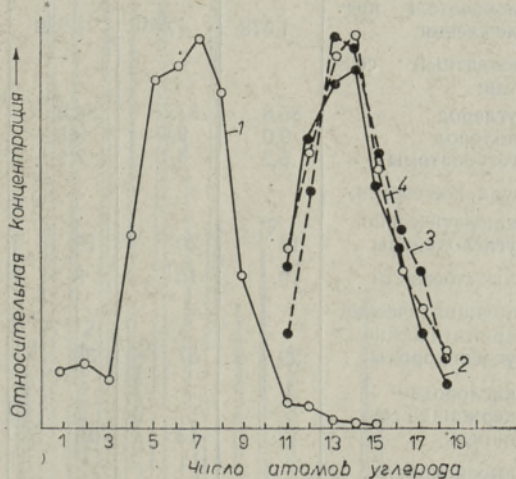
надлежащие разветвленным алканам, а именно 2- и 3-метилалканам, которые присутствуют приблизительно в одинаковых количествах, превышая количество *n*-алканов. Из распределения алкановых структур в исходных 5-алкилрезорцинах и продуктах деструкции (рис. 2) видно, что углеводородные цепи в катализате длиннее боковых цепей резорцина. *n*-Алканы могут образоваться из 5-алкилрезорцинов в результате разрыва углерод-углеродной связи в месте разветвления. Изоструктуры образуются при разрыве цикла у гидроксильной группы. Судя по равному количеству обеих изоструктур, расщепление проходит с одинаковой скоростью с обеих сторон гидроксильной группы. При водной конверсии не образуется изоалканов, а *n*-алканы имеют более длинные цепи, чем в катализате. Это указывает на то, что деструкция алкилрезорцинов при конверсии и катализе проходит по разным механизмам. Алкилароматические соединения состоят в основном из алкилбензолов до C_8 . Фракции полициклических ароматических углеводородов пред-

Таблица 1

Выходы и характеристика продуктов гидрогенизации и конверсии
алкилрезорцинов (при 370°)

Показатель	Каталитическая гидрогенизация	Конверсия водой	
Время, ч	3	2	3
Рабочее давление, МПа	20	22	31
Остаточное давление, МПа	1,4	2	2,3
Выходы, вес. %:			
смола	44	21	15
кокс	15	14	7
газ и потери	41	65	78
Фенолы из реакционной воды	—	1,6	3,0
Нейтральная часть смолы	59	53	48
Фенольная часть смолы	41	47	52
Характеристика смолы:			
плотность	0,981	1,043	1,074
показатель преломления	1,544	1,593	1,600
Элементный состав:			
углерод	84,6	82,3	80,5
водород	8,6	7,6	7,6
гетероатомы	6,8	10,1	11,9
Характеристика нейтральной части:			
плотность	0,955	1,045	1,063
показатель преломления	1,543	1,595	1,583
Элементный состав:			
углерод	85,9	83,3	85,9
водород	9,3	7,7	7,8
гетероатомы	4,8	9,0	6,3
Групповой состав:			
алифатические углеводороды	24	13	14
алкилбензолы	18	10	9
полициклические ароматические углеводороды	29	22	20
кислородсодержащие соединения	11	24	23
высокополярные гетероатомные соединения	18	31	34

Рис. 2. Сохранение 5-алкилрезорцинов в исходном сырье, по числу атомов углерода в боковой цепи [3] (1), и выход *n*-алканов (2) и их изомеров — 3-метилалканов (3) и 2-метилалканов (4) в смолу каталитической гидрогенизации алкилрезорцинов.



ставлены главным образом углеводородами нафталинового ряда. Из кислородсодержащих соединений при конверсии образуются *n*-алканы от C_9 до C_{23} , по составу резко отличающиеся от алканов смолы полукоксования кукерсита: они содержат только 2-изомеры с преобладанием C_8 — C_{11} . Их образование из алкилрезорцинов обсуждено в [4].

Изучение ИК-спектров нейтральной части смол термической деструк-

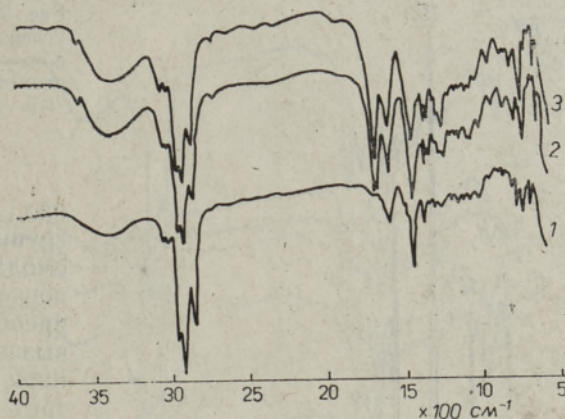
Таблица 2

Выходы и характеристика продуктов автоклавной деструкции фенолов тяжелой смолы
полукоксования сланца-кукурсита (при 370°)

Показатель	Каталитическая гидрогенизация			Конверсия водой			
	смесь фенолов		остаток дистилляции фенолов	смесь фенолов			
Время, ч	3*	3	3	3	2	3	4
Рабочее давление, МПа	24	23	26	23	21	27	22
Остаточное давление, МПа	2	1,5	4	2	2	4	3
Выход, вес. %:							
смола	60	69	63	19	33	32	24
кокс	2	1	1	18	8	6	8
газ и потери	38	30	36	63	59	62	68
Фенолы из реакционной воды	—	—	—	3,6	2,8	4,4	3,0
Характеристика смолы:							
плотность	1,055	0,989	1,021	1,082	1,034	1,059	1,062
показатель преломления	1,567	1,546	1,577	1,604	1,574	1,564	1,597
Элементный состав:							
углерод	78,9	83,7	85,8	81,0	86,4	78,5	86,2
водород	8,4	8,9	8,8	8,3	8,3	7,0	7,9
гетероатомы	12,7	7,4	5,4	10,7	5,3	14,5	5,9
Нейтральная часть смолы	37	40	69	58	47	29	48
Фенольная часть смолы	63	60	31	42	53	71	52
Характеристика нейтральной части:							
плотность	1,022	0,961	1,009	1,066	1,045	1,077	1,071
показатель преломления	1,578	1,546	1,589	1,599	1,589	1,595	1,611
Элементный состав:							
углерод	85,8	87,3	88,8	86,1	85,7	83,6	83,5
водород	9,0	9,6	9,1	8,3	8,4	7,7	7,4
гетероатомы	5,2	3,1	2,1	5,6	5,9	8,7	9,1
Групповой состав:							
алифатические углеводороды	18	20	16	21	19	20	18
алкилбензолы	10	12	8	6	4	5	6
полициклические ароматические углеводороды	29	37	39	24	20	19	20
кислородсодержащие соединения	19	13	19	22	26	23	29
высокополярные гетероатомные соединения	24	18	18	27	31	33	27

* Без катализатора.

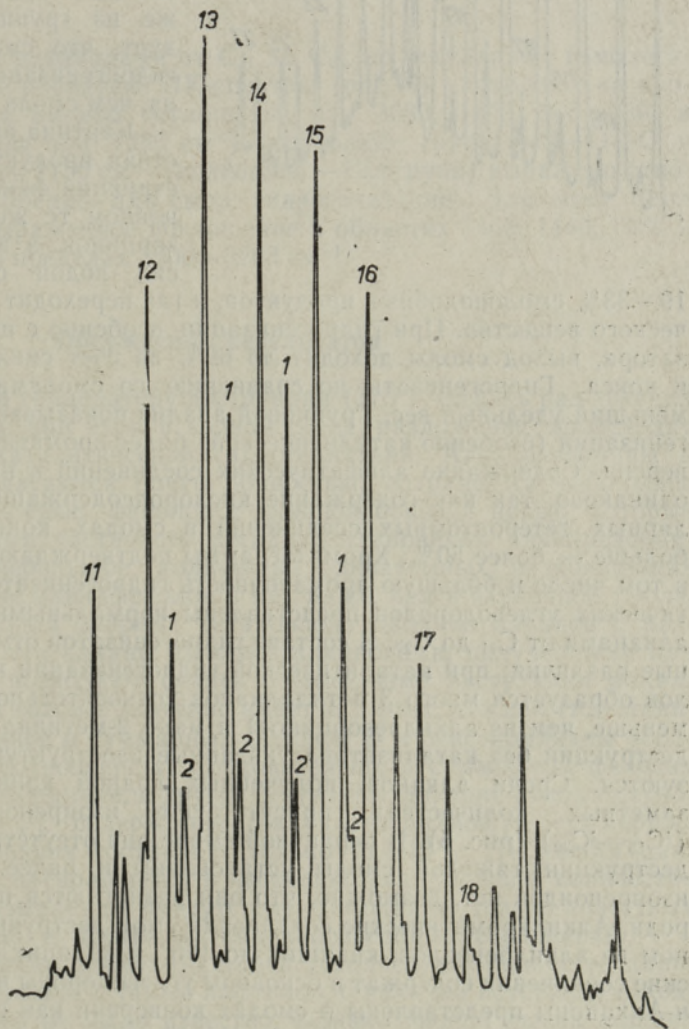
Рис. 3. ИК-спектры нейтральной части смол гидрогенизации и конверсии алкилрезорцинов: каталитическая гидрогенизация (1), конверсия водой 2 (2) и 3 ч (3).



ции алкилрезорцинов (рис. 3) показало следующее. Поглощение в пределах $3600-3200\text{ см}^{-1}$, соответствующее $-\text{OH}$ -группам, в катализате выражено очень слабо, в смолах конверсии оно значительно сильнее.

Поглощение при 3030 см^{-1} (ароматические $-\text{CH}$ -группы), а также при 2960 см^{-1} (валентное колебание $-\text{CH}_3$ -групп) и 2920 см^{-1} (алифатические $-\text{CH}$ -группы) одинаково для всех смол. В катализате поглощение при 1600 см^{-1} (валентное колебание бензольного кольца) преобладает

Рис. 4. Хроматограмма неароматических углеводородов каталитической гидрогенизации фенолов сланцевой смолы. Пики 11—18 соответствуют числу атомов углерода в молекуле n -алканов; 3-метилалканы (1), 2-метилалканы (2).



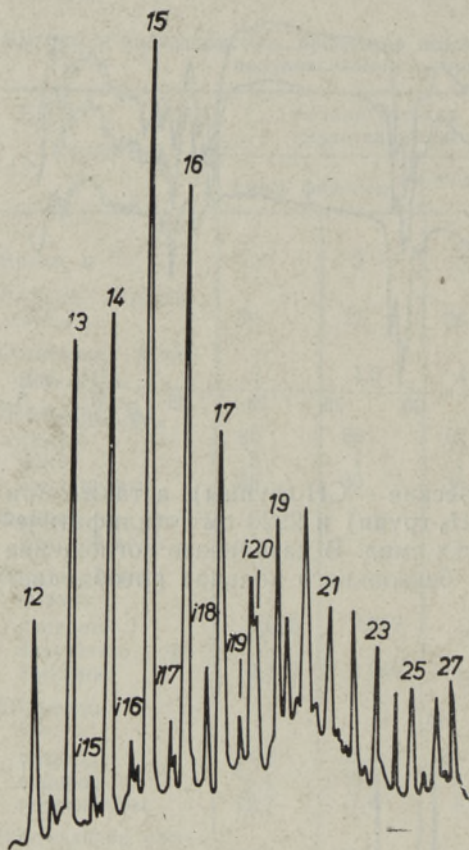


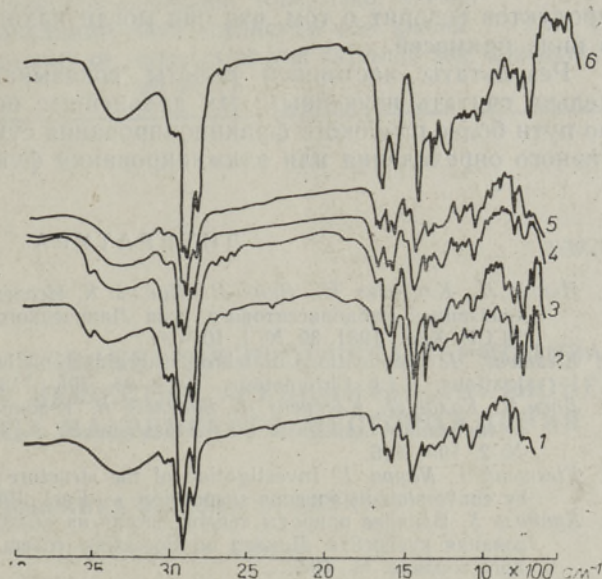
Рис. 5. Хроматограмма неароматических углеводородов водной конверсии фенолов. Пики 12—27 соответствуют числу атомов углерода в молекуле *n*-алканов. *i*15—*i*20 — изопреноидные структуры.

над поглощением карбонильных групп (1700 см^{-1}), тогда как в смолах конверсии наоборот — поглощение карбонильных групп преобладает над поглощением, вызванным валентным колебанием бензольного кольца. Во всех трех пробах ярко выражены полосы поглощения при 1460 , 1440 , 1380 и 1320 см^{-1} , свойственные $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ -группам. Валентному колебанию $-\text{CH}$ -групп в ароматическом ядре соответствует поглощение при 900 , 780 и 680 см^{-1} . Из ИК-спектров, а также из группового анализа следует, что смола каталитической гидрогенизации более ароматична, чем смола конверсии.

Картина выходов и характеристика продуктов термической деструкции фенолов (табл. 2) в основном те же, что и у алкилрезорцинов, а именно: при конверсии водой сохраняется только

19—33% смолоподобных продуктов, а газ переходит 59—68% от органического вещества. При гидрогенизации, особенно с применением катализатора, выход смолы доходит до 69% за счет снижения выходов газа и кокса. Гидрогенизаты по сравнению со смолами конверсии имеют меньший удельный вес. Групповой анализ показывает, что смолы гидрогенизации (особенно каталитической) более ароматичны, чем смолы конверсии. Содержание алифатических соединений в них более или менее одинаково, так как содержание кислородсодержащих и высокомолекулярных гетероатомных соединений в смолах конверсии значительно больше — более 50%. Хроматограммы подтверждают групповой анализ, в том числе и большую ароматичность гидрогенизатов. Фракции алифатических углеводородов представлены нормальными и разветвленными алканами от C_{11} до C_{27} . В составе гидрогенизатов отмечаются существенные различия: при каталитической гидрогенизации из суммарных фенолов образуется много 3-метилалканов (относительно *n*-алканов немного меньше, чем из алкилрезорцинов) и мало 2-метилалканов (рис. 4). При деструкции без катализатора указанные изоструктуры вообще не образуются. Среди алканов, полученных водной конверсией фенолов, в заметных количествах присутствуют изопреновые углеводороды ($i\text{C}_{15}$ — $i\text{C}_{20}$) (рис. 5). В первичной смоле они отсутствуют, а в продуктах деструкции тяжелой смолы установлены и ранее. В гидрогенизатах изопреноидов нет, возможно, что они разлагаются под давлением водорода. Алкилароматические соединения смол деструкции состоят в основном из алкилбензолов, кипящих до 190° , а полициклические ароматические соединения содержат в основном углеводороды нафталинового ряда. *n*-Алканоны представлены в смолах конверсии как симметричными, так

Рис. 6. ИК-спектры нейтральной части смол гидрогенизации и конверсии фенолов: гидрогенизация без катализатора (1), каталитическая гидрогенизация (2), каталитическая гидрогенизация остатка дистилляции фенолов (3), конверсия остатка дистилляции фенолов (4), конверсия 2 (5) и 4 ч (6).



и несимметричными алканонами от C_{11} до C_{23} , но регулярных гомологических рядов они не образуют. ИК-спектры (рис. 6) указывают на ароматичность смол: а именно поглощение при 3030, 1600, 900, 780 и 680 cm^{-1} . Поглощение при 1280 cm^{-1} (колебание групп $-C-O-C$ и $-CO-$), а также при 1150 cm^{-1} (колебание $-CO-$ групп) выражено относительно слабее, особенно для смол гидрогенизации. Для всех смол характерно четко выраженное поглощение в областях 1460, 1440, 1380 и 1320 cm^{-1} , а также в пределах 3600—3200 cm^{-1} .

Обсуждение результатов

Несмотря на низкую температуру деструкции (370°), степень разложения смол очень высока, при этом в водной среде разложение происходит глубже, чем при каталитической гидрогенизации. Алкилрезорцины в обоих случаях разлагаются почти полностью; сохраняется небольшое количество одноосновных фенолов с длинной боковой цепью, которые являются продуктами частичного дегидроксилирования алкилрезорцинов. Образуется небольшое количество одноатомных низкокипящих фенолов, содержание алкилфенолов в них ниже, чем в первичной смоле.

При гидрогенизации впервые установлено наличие алканов с разветвленной цепью. Эти алканы вместе с алканонами, полученными при водной конверсии, позволяют судить о механизме деструкции алкилрезорцинов. Весьма важное значение имеет тот факт, что при гидрогенизации алкилрезорцинов и суммарных фенолов 2- и 3-метилалканы образуются в разных соотношениях. Следовательно, в суммарных фенолах есть, кроме алкилрезорцинов, и другие структуры, дающие начало метилалканам. Согласно [5], содержание 5-алкилрезорцинов в суммарных фенолах полукоксования составляет только 11—13%. По нашим данным, в газ и кокс превращается в несколько раз большее количество вещества, а это указывает на присутствие в смолах не только известных алкилрезорцинов, но и других реакционноспособных соединений.

При гидрогенизации алкилрезорцинов установлено множество длинноцепочечных парафинов, а также нафтолов, о наличии которых в исходном веществе ничего не было известно. Однако низкий выход жидких

продуктов говорит о том, что они могли находиться в алкилрезорцинах в виде примесей.

Результаты настоящей работы показывают, что состав фенолов нельзя считать изученным. Их дальнейшее исследование должно идти по пути более глубокого фракционирования суммарных фенолов и селективного определения или элиминирования функциональных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nappa Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Исследование деструктивной гидрогенизации рабдописитового угля Липовещкого месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 1, 10—16.
2. Klesment, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, 705—713.
3. Ласн И., Калде Л., Клесмент И., Васильев В. К вопросу термokatалитического деалкилирования сланцевых 5-алкилрезорцинов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 2, 109—116.
4. Klesment, I., Nappa, L. Investigation of the structure of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension. — Fuel, 1980, 59, N 2, 117—122.
5. Кундель Х. Влияние природы теплоносителя на выход и состав продуктов полукоксования кукурита. Доклад на Всесоюзн. совещ. по химии и технологии твердого топлива. М., 1982.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
18/II 1983

Lia NAPPA, I. KLESMET, Natalja VINK

PÕLEVKIVI RASKOLI FENOOLIDE KOOSTIS

1. Hüdrogeenimine ja konverteerimine

Kukersiidi utteõlist eraldatud fenoolide ja destillaatmasuudist eraldatud põlevkiviõli alküülresortsiiinide katalüütilise hüdروgeenimise ja konverteerimise tulemuste põhjal on esitatud järeldus, et nii alküülresortsiiinid kui ka fenoolid on väga ebastabiilsed, nende muundumisaste kõrge, õlitaolisi produkte säilib vähe, eriti konverteerimisel. Olides domineerivad mitmesugused aromaatsed ja alifaatsed süsivesinikud. Destrüksiooniproduktide alusel võib järeldada, et hüdروgeenimine ja konverteerimine toimuvad erinevate mehhanismide järgi.

Lia NAPPA, I. KLESMET, Natalya VINK

COMPOSITION OF HEAVY SHALE OIL PHENOLS

1. Hydrogenation and conversion

The results of catalytic hydrogenation and conversion of phenols separated from heavy shale oil received by semi-coking of oil shale kukersite and alkyl resorcinols separated from the distillate of fuel oil are discussed. Alkyl resorcinols as phenols are very unstable, the content of oil-like products is low, in particular by conversion. In the liquid products, different aromatic and aliphatic hydrocarbons prevail. On the basis of destruction products it can be concluded that hydrogenation and conversion proceed by different reaction mechanisms.