

И. ЛАШ, Л. КАЛДЕ, И. КЛЕСМЕНТ, В. ВАСИЛЬЕВ

К ВОПРОСУ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ СЛАНЦЕВЫХ 5-АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ

При деалкилировании сланцевых длинноцепочечных 5-алкилрезорцинов (5-АР) с катализаторами различных типов выяснилось, что самые лучшие результаты получаются на активных углях, в частности, на углях марки АГ-5 [1]. В [2-4] было установлено, что оптимальные условия проведения деалкилирования, с выходом 46,5% водорастворимых 5-АР, — остаточное давление 13,3 кПа, температура 572°C, время контакта около 1,5 с и мольное соотношение водорода и сырья 2:1. Было показано и то, что основной фактор, влияющий на выход целевых продуктов, — температура. Другие факторы влияют значительно слабее, особенно мольное соотношение водорода и сырья.

Деалкилирование 5-АР проходит труднее, чем деалкилирование одноатомных алкилфенолов, поскольку 5-АР, имеющие две гидроксильные группы в *мета*-положении, обладают повышенной реакционной способностью к реакции конденсации, что уменьшает выход целевых соединений. Известно также, что в случае 2-алкил- и 4-алкилрезорцинов реакция протекает с большим выходом целевых продуктов и побочные реакции значительной роли не играют [5]. Такие катализаторы, как алюмосиликаты, уголь, активированный карбонатом натрия или H_3BO_3 , или Ni-Cr, способствуют деструктированию материала в большей мере, чем необработанный уголь. Так, на угле, металлизированном никелем и хромом, алкилрезорцины практически полностью разрушаются при 500° [1]. С другой стороны, известно, что одноатомные фенолы в этих условиях могут быть деалкилированы с хорошим выходом [6]. Катализаторы полярного типа, по-видимому, способствуют разложению молекулы в полярной части, и чем полярнее соединения, тем сильнее выражено такое направление реакции.

Имеющиеся данные о термическом разложении алкилрезорцинов [5], одноатомных алкилфенолов [7,8] и алкилбензолов [9,10] свидетельствуют о том, что образованию низших гомологов способствуют первичные радикалы, возникающие при разрыве алкильной цепи и соединяющиеся далее с атомом водорода. В этих работах также установлено, что при деалкилировании длинноцепочечных алкилфенолов наименее прочны в боковой цепи β - и γ -связи. Селективность разрыва этих связей зависит от положения алкильной группы у ароматического ядра. В *мета*-положении расщепление менее селективно, чем в *орто*- и *пара*-положениях. Поскольку не имеется данных о механизме образования низших гомологов 5-АР при гетерогенном деалкилировании их длинноцепочечных представителей, то цель данной работы — дать некоторое представление об этом вопросе.

Эксперименты проводили в заранее заданных оптимальных условиях, приведенных выше, — в токе газа-разбавителя (водород, азот или водяной пар), уносящего пары фенолов из испарителя в реактор, наполненный стационарным слоем катализатора в объеме 14 мл. Количество испарившихся фенолов, проходящих через реактор, составило

Таблица 1

**Характеристика 5-АР в исходном сырье
и тяжелой части катализата, мас. %**

Число углерод- ных атомов в боковой цепи	Сырье	Катализат		
		водород	азот	водяной пар
0	0	1,85	2,35	2,17
1	0,64	13,28	13,08	13,34
2	0,78	9,89	10,08	9,96
3	0,57	1,35	1,30	1,27
4	2,80	2,92	3,20	3,02
5	5,80	1,19	1,34	1,25
6	6,43	0	0,31	0,23
7	7,30	0,22	0,39	0,28
8	6,74			
9	3,38			
10	2,04			
11	0,67			
12	0,61			
13	0,10			
14	0,03			
15	0,01			
Молекулярная масса	202	162	163	164
Содержание ОН-груп	14,23	14,8	14,5	14,7

Примечание: Содержание 5-АР определено при помощи внутреннего стандарта, которым служил 3,4-ксиленол. Остальные данные, приведенные в табл. 3 и 4, получены с применением метода внутренней нормализации.

Таблица 2

**Выход отдельных частей катализата при деалкилировании
концентрата 5-АР в различных средах, мас. %**

Фракция катализата	Водород	Азот	Водяной пар
Тяжелая часть, конденсированная при 18—20 °С	47,9	47,5	48,0
Легкая часть, конденсированная при температуре жидкого азота, в том числе:	29,1	29,1	29,0
а) при 18—20° (жидкость)	13,5	15,1	13,8
б) при 18—20° (газ)	10,3	8,5	9,8
в) вода	5,3	5,6	5,4
Часть, оставшаяся на катализаторе	18,4	17,4	17,6
Потери (неконденсирующаяся часть)	4,6	5,5	5,4

90% исходного сырья. В каждом опыте на 1,0 г катализатора расходовали 1,1 г сырья. Высококипящая часть катализата улавливалась в приемнике при 18—20°, а легкая — и газообразная — при температуре жидкого азота. Фенольным сырьем служил концентрат 5-АР (табл. 1), выделенный из фракции 230—360° сланцевой смолы по описанному ранее методу [11]. И использованные нами фенолы, кроме 5-АР, других соединений с длинными цепями алифатического строения не содержали.

Количественный анализ проводили газохроматографически. Сырье и высококипящую часть катализата анализировали на колонках (\varnothing 3 мм и $l=3,0$ м), заполненных сорбентом 15% апбизона L на хроматоне N AW DMCS [3], легкую часть — на капиллярной колонке (\varnothing 0,25 мм и $l=150$ м) с применением полифенилового эфира; газовые продук-

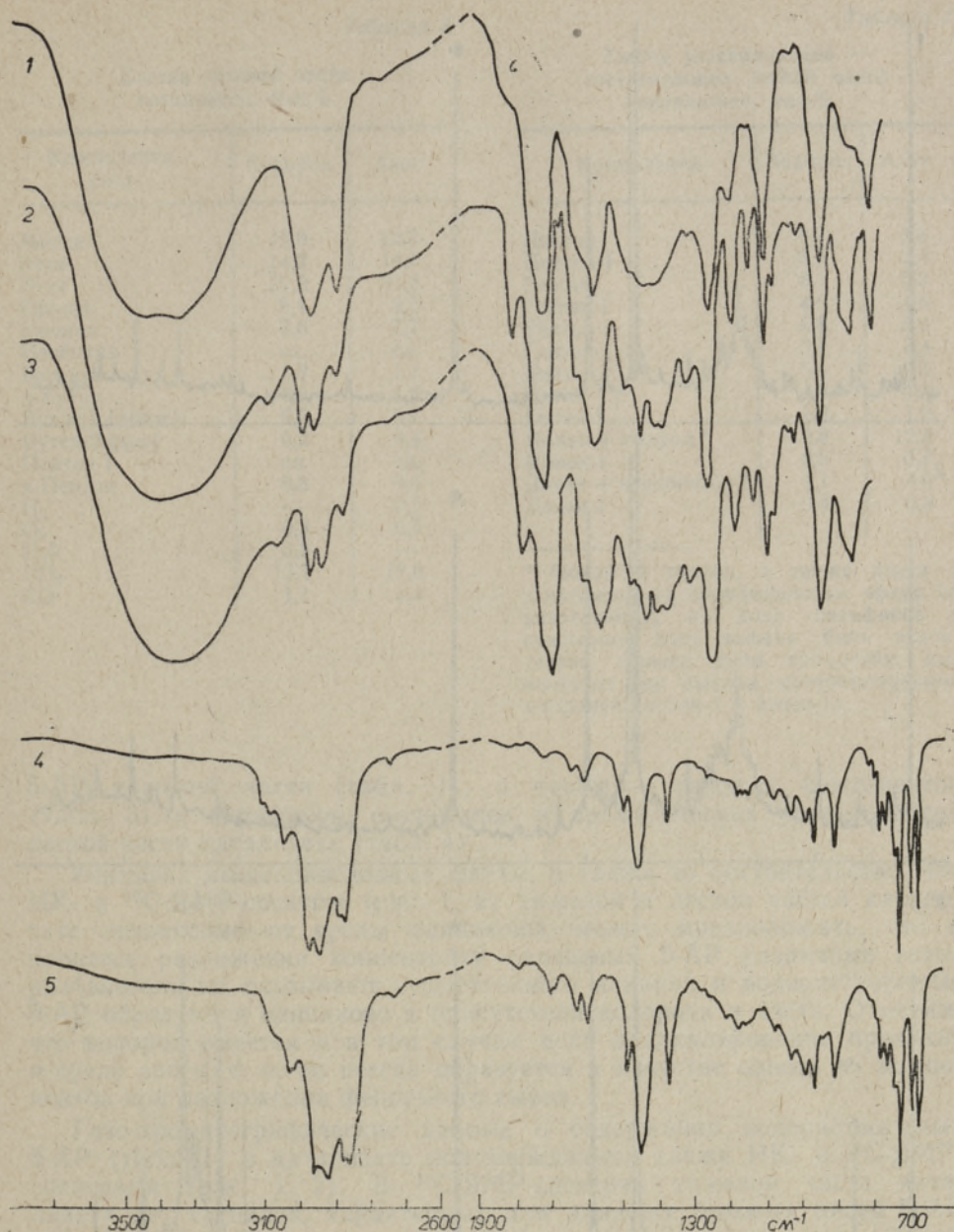


Рис. 1. ИК-спектры концентрата 5-АР и продуктов, полученных из него при термокаталитическом деалкилировании. 1 — концентрат 5-АР; 2, 3 — тяжелая часть катализата в среде азота и водорода; 4, 5 — легкая часть катализата, полученная в среде азота и водорода.

ты — на молекулярном сите NaX и гексадекане по ГОСТу 14 920-79. ^{13}C -ЯМР-спектры снимали на приборе FT-80A «Varian» при частоте 20 МГц. Растворителем служил хлороформ, принятый в качестве стандарта при расчете химических сдвигов линий спектров относительно тетраметилсилана. ИК-спектры проб снимали на приборе UR-20 в тонком слое, материал кюветы — хлористый натрий.

Как видно из табл. 2, при разложении в разных средах выходы

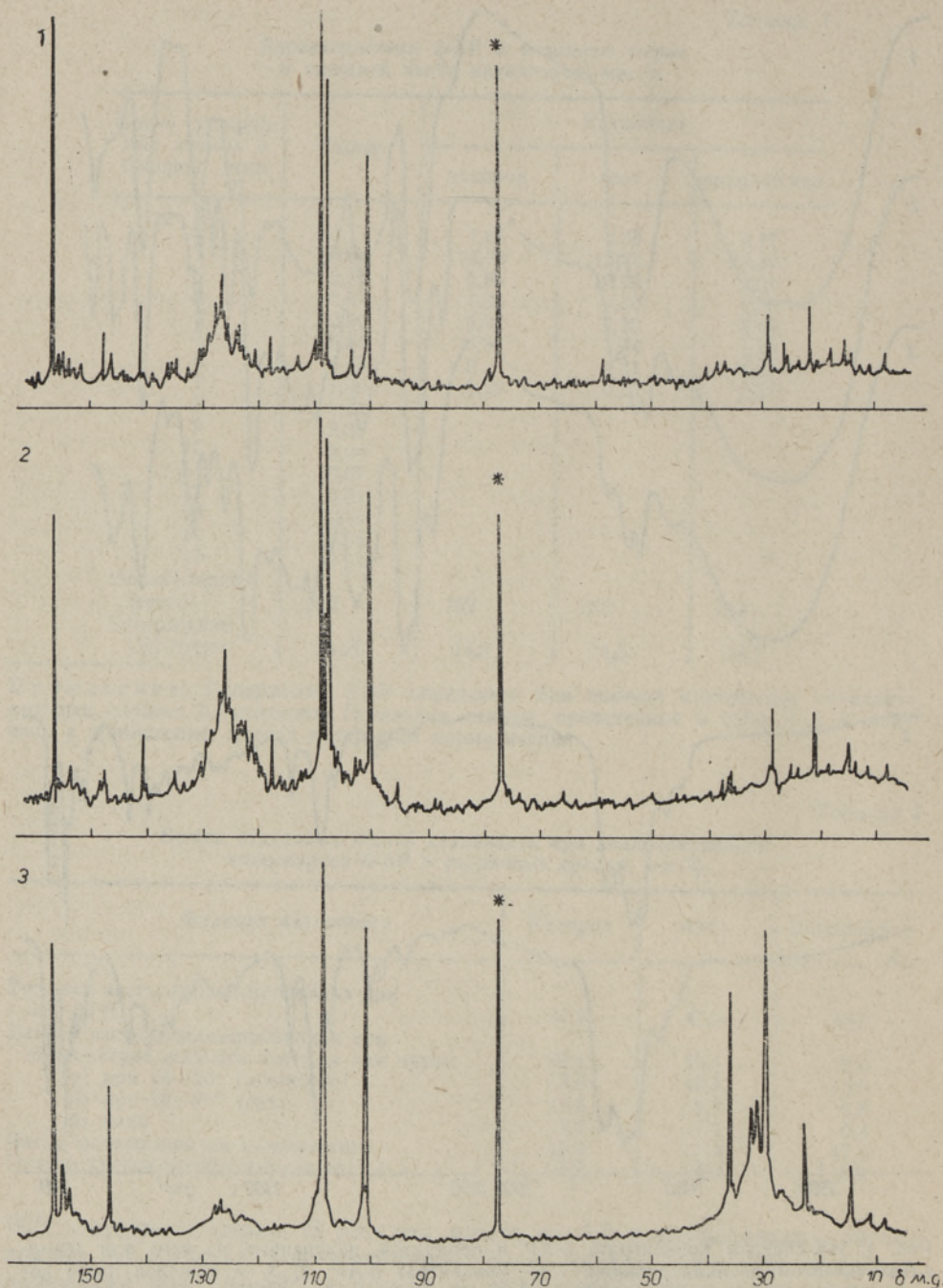


Рис. 2. ^{13}C -ЯМР-спектры концентрата 5-АР и продуктов, полученных из него при термокаталитическом деалкилировании. 1, 2 — тяжелая часть катализата в среде азота и водорода; 3 — концентрат 5-АР.

отдельных частей катализата существенной разницы не имеют. Не зависят от среды также выход воды и количество частей, связанных катализатором*. Такая же закономерность наблюдается и в составе

* Части, связанные катализатором, не растворились ни в смеси метанола и бензола, ни в водно-бутанольном растворе 10%-ного NaOH при температуре 70—80°.

Таблица 3

Состав газовой части
катализата, мас. %

Компоненты газа	Водород	Азот
Метан	19,0	12,3
Этен	14,2	14,7
Этан	29,2	31,3
Пропен	9,4	9,3
Пропан	7,6	7,7
Изобутан	сл.	сл.
Бутен-1	1,8	1,7
<i>n</i> -Бутан	1,9	1,8
Бутен-2 (<i>транс</i>)	0,6	0,7
Бутен-2 (<i>цис</i>)	0,2	0,4
Пентен-1	сл.	сл.
<i>n</i> -Пентан	0,8	0,5
H ₂	—	0,1
O ₂	0,3	0,5
H ₂ S	0,8	—
CO ₂	13,1	17,6
CO	1,1	1,4

Таблица 4

Выход углеводородов —
составляющих легкой части
катализата, мас. %

Компоненты	Водород	Азот
Пентан	6,7	3,6
Пентен-1	3,5	2,1
Гексан	8,1	6,9
Гексен-1	4,5	4,6
Гептан	5,8	5,9
Гептен-1	3,0	3,4
Бензол	5,4	5,5
Октан	4,3	4,4
Октен-1	1,3	1,6
Нонан + толуол *	12,8	12,4
Нонен-1	0,5	0,7
Декан + этилбензол *	4,1	4,0
Децен-1	0,4	0,6

* Нонан и толуол, а также декан и этилбензол на полифениловом эфире не разделяются, но доля парафинов в суммарном пике должна быть значительно меньше доли ароматики, как вытекает из выхода соответствующих олефинов (нонен-1 и децен-1).

5-АР тяжелой части (табл. 1), а также — газовых компонентов (табл. 3) и парафинов, α -олефинов и ароматических углеводородов легкой части катализата (табл. 4).

Учитывая вышеприведенные факты, а также то обстоятельство, что ИК- и ¹³C-ЯМР-спектры (рис. 1, 2) тяжелой и легкой частей катализата независимо от среды одинаковы, можно предположить, что в процессе разложения концентрата сланцевых 5-АР различные газы-разбавители не оказывают существенного влияния и водорастворимые 5-АР образуются одинаково в присутствии водорода и азота. Отметим, что водород имеется и в том случае, если деалкилирование проходит в среде азота, т. к. он всегда образуется в качестве одного из компонентов при разложении фенольного сырья.

Газо-хроматографические данные о содержании водорастворимых 5-АР (табл. 1) в катализате подтверждаются также ИК- и ¹³C-ЯМР-спектрами (рис. 1, 2). В ¹³C-ЯМР-спектрах тяжелой части катализата нет сигналов, характерных для длинных боковых цепей 5-АР (15—30 м. д.). Имеются только сигналы коротких алкильных цепей. В ИК-спектрах тяжелой части катализата увеличивается содержание метильных групп (2965 см⁻¹) и, наоборот, уменьшается число метиленовых групп (2865, 2930 см⁻¹). Это явление свидетельствует об укорочении боковой цепи.

Образование первых членов 5-АР при деалкилировании их высших гомологов подтверждается также появлением в продуктах разложения парафинов и α -олефинов (табл. 3, 4). В ИК-спектрах легких частей катализата возникают характерные им линии (1455, 1630, 2865, 2875, 2930 и 2965 см⁻¹). При деалкилировании на активном угле разрыв связи в алкильной цепи происходит прежде всего в β -положении и только потом в γ - и α -положениях, доказательством чего служит выход 5-метилрезорцина (5-МР), 5-этилрезорцина (5-ЭР) и резорцина (табл. 1), а также парафинов и α -олефинов, образующихся в резуль-

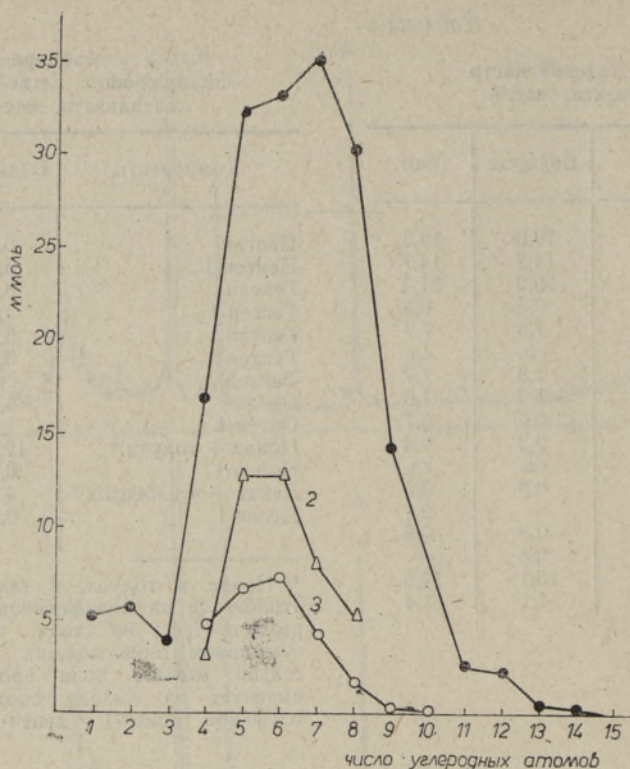
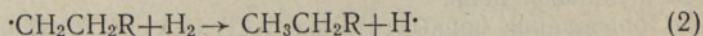
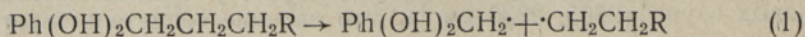


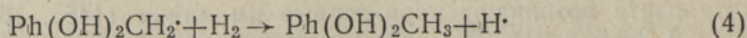
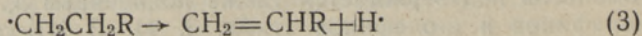
Рис. 3. Сравнение содержания 5-АР в исходном сырье и выхода парафинов и α -олефинов в легкой части катализата. 1 — содержание 5-АР в исходном сырье, по числу углеродных атомов в боковой цепи; 2, 3 — выход парафинов и α -олефинов при деалкилировании 5-АР, по числу углеродных атомов.

тате отрыва алкильного радикала от длинноцепочечного 5-АР (табл. 4). Выход отдельных парафинов и α -олефинов в легкой части катализата коррелируется с содержанием представителей 5-АР, имеющих в боковой цепи на 1—2 углеродные атома больше (рис. 3), что, в свою очередь, говорит о разрыве алкильной цепи в β - и γ -положениях. Исключение составляют газообразные углеводороды C_1 — C_3 (табл. 3) — их количество в несколько десятков раз превышает количество 5-АР, которые также способствуют их появлению. Это объясняется дальнейшим разложением вторичных продуктов, а также разложением других фенольных структур в исходном сырье.

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить образование водорастворимых 5-АР в результате следующих реакций:



или

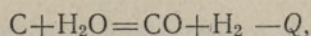


По нашему представлению, действие активного угля проявляется в том, что боковая цепь 5-АР адсорбируется на нем, а потом следует разрыв цепи, в основном в β - или γ -положениях (1). Один из возникших радикалов на активном угле образует парафин или α -олефин (2),

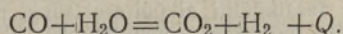
(3), а второй радикал присоединяется к атому водорода, в результате чего образуется водорастворимый 5-АР (4).

Из [12, 13] известно, что параллельно с другими процессами разложения, алкилфенолы дегидроксилируются на активном угле, и поэтому имеется основание предполагать, что изученный нами фенольный материал также дегидроксيليруется в вышеуказанных условиях. Доказательством этому служит наличие воды в составе катализата (табл. 2). Присутствие бензола, толуола и этилбензола в легкой части катализата говорит также о том, что часть 5-АР действительно должна подчиняться гидрогенолитическому дегидроксилированию.

В числе продуктов разложения концентрата 5-АР присутствуют моноокись и двуокись углерода. В отсутствие кислорода СО может образовываться двумя путями: при разрыве ядра фенола или под действием водяного пара на уголь [14]. Первый путь мало вероятен из-за низкой температуры процесса, а второй,



термодинамически вполне обоснован в наших условиях деалкилирования. Процесс образования CO_2 может быть объяснен в основном экзотермической реакцией [14]:



При деалкилировании концентрата 5-АР на активном угле наблюдается весьма быстрое падение каталитической активности угля. Как показывает наш опыт, это сопровождается значительным увеличением массы катализатора. Так как такой катализатор не освобождается от привеса при обработке его органическими сольвентами и подщелоченным органико-водным растворителем даже при повышенных температурах (70—80°), то можно сделать вывод об образовании коксоподобных продуктов на катализаторе, что и вызывает понижение его активности. Отметим также, что не удалось установить различия в строении свежего и обработанного угля по ИК-спектрам. Поэтому не можем сказать ничего определенного об изменении структуры угля в процессе деалкилирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ласн И., Калде Л., Клесмент И. О термокаталитическом превращении высших сланцевых 5-алкилрезорцинов на активных углях. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 1, с. 12—17.
2. Лаури М. Ю., Ласн И. М. О применении симплексного метода планирования экспериментов для определения оптимальных условий и протекания технологического процесса. — Горючие сланцы, 1980, № 6, с. 13—17.
3. Ласн И. М., Калде Л. Я. Деалкилирование длинноцепных сланцевых 5-алкилрезорцинов на активном угле при пониженных давлениях. — Горючие сланцы, 1980, № 6, с. 18—21.
4. Ласн И. М., Калде Л. Я. Уточнение условий деалкилирования 5-алкилрезорцинов на активном угле. — Горючие сланцы, 1980, № 11, с. 5—10.
5. Лилле Ю. Э., Кундель Х. А., Пурре Т. А., Биттер Л. А. О пиролизе алкилрезорцинов. — Хим. тверд. топлив., 1972, № 3, с. 128—134.
6. Milnes, M. H., Dean, R. E. The catalytic dealkylation of alkylphenols at atmospheric pressure. — J. Appl. Chem. Biotechnol., 1971, v. 21, p. 287—296.
7. Гоникберг М. Г., Ли Гуан-Нянь. Исследование гомогенного деструктивного гидрирования пропилфенолов под давлением водорода. — Изв. АН СССР, ОХН, 1961, № 3, с. 491—495.
8. Раудсепп Хели, Раудсепп Х. Исследование термической деструкции пропил- и бутилфенолов в присутствии водяного пара. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1971, т. 20, № 1, с. 3—7.
9. Sweeting, J. W., Wilshire, J. F. K. The pyrolysis of $\omega\omega'$ -diphenylalkanes. — Austral. J. Chem., 1962, v. 15, p. 89—103.
10. Badger, G. M., Spotswood, T. M. The formation of aromatic hydrocar-

bons at high temperatures. Part IX. The pyrolysis of toluene, ethylbenzene, propylbenzene and butylbenzene. — J. Chem. Soc., 1960, v. 11, p. 4420—4427.

11. Вийрес А. Х., Клесмент И. Р. Результаты опытов выделения алкилрезорцинов с длинной боковой цепью. — Горючие сланцы, 1976, № 5, с. 13—17.
12. Шуйкин Н. И., Викторова З. А. Контактно-каталитические превращения крезолов. — В кн.: Новые методы рационального использования местных топлив (тр. АН Латв. ССР). Рига, 1959, с. 265—276.
13. Milnes, M. H., Dean, R. E. The catalytic dealkylation of alkylphenols at elevated pressures. — J. Appl. Chem. Biotechnol., 1972, v. 22, p. 1095—1115.
14. Вольфович С. И., Егоров А. П., Эпштейн Д. М. Общая химическая технология. М.-Л., 1953, т. 1, с. 250—251.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/VI 1981

НИИС
Институт сланцев

J. LASN, L. KALDE, I. KLESMENT, V. VASSILJEV

POLEVKIVI 5-ALKUULRESORTSIINIDE DESALKUULIMISEST

Artiklis kirjeldatud katsetes desalküülitati alküülresortsiiine, mille kõrvalahelas oli 4—10 süsinikuaatomit. Katsed tehti aktiivsöel temperatuuril 572 °C ja rõhul 13,3 kPa vesiniku, lämmastiku või veeauru voolus. Alküülresortsiiine, mille kõrvalahelas oli kuni 4 süsinikuaatomit, moodustus 30% (sõltumata kandegaasist). Artiklis on esitatud desalküülimise mehhanism ning väidetud, et hüdrogeenimine ja hüdrogenolüüs kulgevad ka molekulaarse vesinikuta, koksi dehüdrogeenimisel ja vee konversioonil eralduva vesiniku arvel.

I. LASN, L. KALDE, I. KLESMENT, V. VASILYEV

ON THE THERMOCATALYTIC DEALKYLATION OF SHALE OIL 5-ALKYL RESORCINOLS

A mixture of 5-alkyl resorcinols having 4—10 carbon atoms in the side chain was subjected to dealkylation. The experiments were performed at 572 °C at 13.3 kPa in a stream of hydrogen, nitrogen or steam, on charcoal. The yield of 5-alkyl resorcinols with 0—4 carbon atoms in the side chain was 30%, independently of the carrier gas composition. The mechanism of the side chain splitting in the form of paraffin or olefin is presented as well as the role of hydrogenation and dehydroxylation processes indicated.

The processes of hydrogenation and hydrogenolysis proceed also in the absence of molecular hydrogen as a result of the coke dehydrogenation and water conversion.