

Линда ПОБУЛЬ, И. КЛЕСМЕНТ, Я. АРРО

СОСТАВ ФЕНОЛОВ ТЯЖЕЛОЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОКИСЛЕНИЯ СУММАРНЫХ ФЕНОЛОВ

Как известно, при окислении ароматических углеводородов перманганатом калия циклические структуры сохраняют стабильность. Другое дело, если ароматическое кольцо связано с гидроксильными или эфирными группами, — тогда расщепляется и ароматическая структура [1]. Боковые алифатические цепи, связанные с ядром непосредственно или через кислородный мостик, окисляются в алифатические монокарбоновые кислоты. Предполагается, что алифатические дикарбоновые кислоты образуются из цепей, оба конца которых связаны с вышеуказанными структурными элементами. Алкилароматические углеводороды, а также полициклические фенолы и эфиры, наоборот, окисляются в ароматические кислоты. Таким образом, исследование продуктов окисления ароматических соединений, в частности фенолов сланцевой смолы, может дать много ценной информации о составе анализируемой смеси. Большинство работ в этой области посвящено окислению фенолов кислородом воздуха [2]. Только в [3] продукты окисления фенолов тяжелой сланцевой смолы исследовались перманганатом калия. При этом были идентифицированы алифатические монокарбоновые (C_3 — C_7) и дикарбоновые (C_4 — C_6) кислоты, а из ароматических — лишь фталевая и тримеллитовая. Так как в [3] состав образующихся кислот количественно не анализировался, то трудно делать какие-либо серьезные выводы о структуре возможных ароматических окиссоединений. Поэтому такого рода исследования целесообразно повторить, тем более что в последнее время достигнут значительный успех в анализе карбоновых кислот, в частности бензолкарбоновых, методом ГЖХ. В свете вышесказанного, нами при исследовании фенолов тяжелой сланцевой смолы методом окисления особое внимание уделялось анализу продуктов окисления.

Экспериментальная часть

В качестве исследуемых веществ брали суммарные фенолы, выделенные из генераторной смолы полукоксования сланца-кукерсита, а также четыре дистиллированные из них фракции. При остаточном давлении 10^{-2} — 10^{-3} мм рт. ст. фракции фенолов имели следующие температуры кипения: 1) до 100°C (300° при 760 мм рт. ст.), 2) 100 — 150° ; 3) 150 — 200° ; 4) 200 — 250° . Общий выход дистиллята составил 71%. Подробная характеристика фенолов будет представлена в дальнейших работах. Методика окисления взята из [4]. Суммарные фенолы окисляли при температурах 95 и 20° , а фракции фенолов — только при 20° . Продукты окисления экстрагировали из водного раствора гексаном (экстрагирует в основном монокарбоновые кислоты) и этиловым эфиром. Оставшийся после этого раствор упаривали досуха, и остаток еще раз

экстрагировали эфиром и ацетоном. Оба эфирных экстракта анализировали вместе. Количество щавелевой кислоты определяли химическими методами, поскольку она экстрагируется из водного раствора не полностью. Для этого щавелевую кислоту выделяли из раствора в виде кальциевой соли, разлагали эту соль серной кислотой и определяли количество свободной щавелевой кислоты титрованием раствора перманганатом калия. Содержание двуокиси углерода в продуктах окисления измеряли волюметрически.

Органические кислоты в виде их метиловых эфиров анализировали газохроматографически на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором на двух колонках из нержавеющей стали.

При количественном анализе алифатических дикарбоновых и ароматических кислот в качестве внутреннего стандарта применяли себациновую кислоту. Калибровочные коэффициенты для перевода высот хроматографических пиков в весовые проценты идентифицированных карбоновых кислот определяли из хроматограмм эталонных смесей.

Результаты и обсуждение

Из проведенных экспериментов (табл. 1—3, рис. 1—3) следует, что выход и состав продуктов окисления сланцевых фенолов зависят как от температуры окисления, так и от состава фенольных фракций. Различны также выходы двуокиси углерода (от 13,6 до 51%) и щавелевой кислоты (от 6 до 30%). Между количествами этих соединений существует обратная зависимость — высокому выходу щавелевой кислоты соответствует низкий выход двуокиси углерода (см. табл. 2). При этом характерно, что доля углерода исходного вещества, переходящая в эти соединения, во всех опытах относительно постоянна: при окислении суммарных фенолов 51—57%, а при окислении фракций фенолов 37—50%. Это значит, что около половины исходного углерода сохраняет устойчивость при окислении перманганатом калия и превращается в карбоновые кислоты. Интересно отметить, что при окислении суммарных фенолов выходы кислот (экстрактов) почти такие же, как и при окислении суммарной сланцевой смолы [4], хотя следовало бы ожидать большего образования двуокиси углерода и щавелевой кислоты. Заниженные выходы последних обусловлены, по-видимому, различной

Таблица 1

Выход и элементный состав (%) продуктов окисления фенолов тяжелой сланцевой смолы при 20 °С

Исходное вещество	С	Н	Гексановый экстракт			Эфирный экстракт			Ацетоновый экстракт			Выход, % на исходное вещество
			выход, г	С	Н	выход, г	С	Н	выход, г	С	Н	
Суммарные фенолы *	74,6	7,9	—	—	—	—	—	—	2,50**	27,0	2,0	68
„	74,6	7,9	0,36	67,3	10,9	1,80	51,7	5,8	1,13	24,8	3,5	81
Фракции												
1	71,9	7,5	0,12	69,8	9,4	1,25	51,2	4,9	0,82	26,1	3,7	63
2	71,4	8,0	0,21	63,7	10,4	1,20	46,4	5,4	1,94	25,5	3,3	100
3	77,5	9,0	0,46	69,2	11,3	1,78	45,1	5,5	1,80	25,0	3,2	111
4	77,4	8,8	0,62	65,9	10,6	2,07	57,3	7,3	0,72	25,5	3,3	95

* При 95°.

** Эфирный и ацетоновый экстракты анализировались вместе.

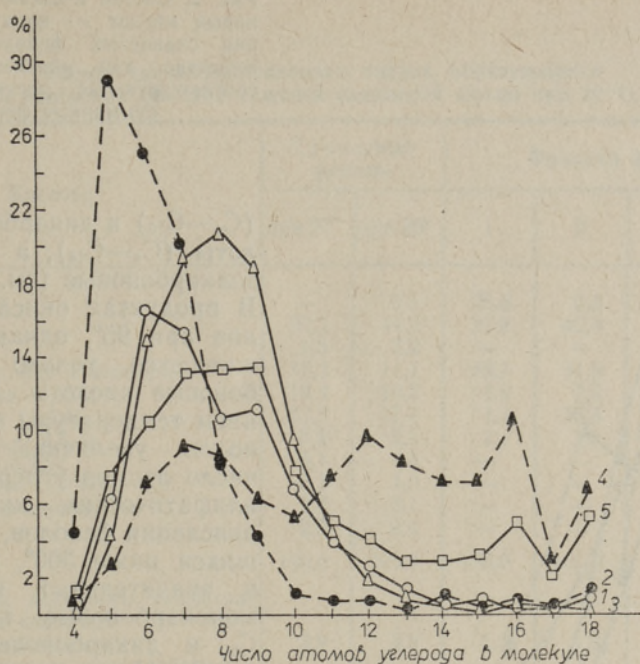


Рис. 1. Состав *n*-алкановых монокарбоновых кислот — продуктов окисления сланцевых фенолов. Исходное вещество для окисления: 1—4 — соответствующие дистилляты, 5 — суммарные фенолы.

температурой окисления, которая для суммарной смолы составляла 30°, а для суммарных фенолов — 20°.

В ходе подготовки проб органических кислот для хроматографии (отгонка растворителя, получение метиловых эфиров и др.) наиболее летучие кислоты испарялись. Поэтому на хроматограммах обнаруживаются кислоты только выше пропионовой. Это также объясняет большие расхождения в балансе углерода (табл. 2).

Продукты окисления как суммарных фенолов, так и их дистиллятных фракций при 20° содержат алифатические монокарбоновые

Таблица 2

Распределение углерода по продуктам окисления фенолов тяжелой сланцевой смолы при 20 °С, %

Исходное вещество	Гексановый экстракт	Эфирный экстракт	Ацетоновый экстракт	Щавелевая кислота	Двуокись углерода	Всего	Идентифицированные кислоты
Суммарные фенолы *	—	—	22,3 (3,9) **	6	51	60,9	9,9
Фракции "	8,0	30,7	9,3 (1,8)	24,5	26,4	91,4	45,3
1	3,4	25,6	8,6 (0)	27,6	13,6	70,2	35,1
2	5,6	23,2	20,6 (0)	30,0	20,0	78,8	41,2
3	11,3	28,6	16,0 (0)	20,3	16,4	76,6	40,0
4	14,7	42,8	6,6 (0,6)	13,7	27,3	99,1	37,3

* При 95°.

** В скобках указана доля углерода исходного вещества, содержащаяся в идентифицированных кислотах (исключая щавелевую).

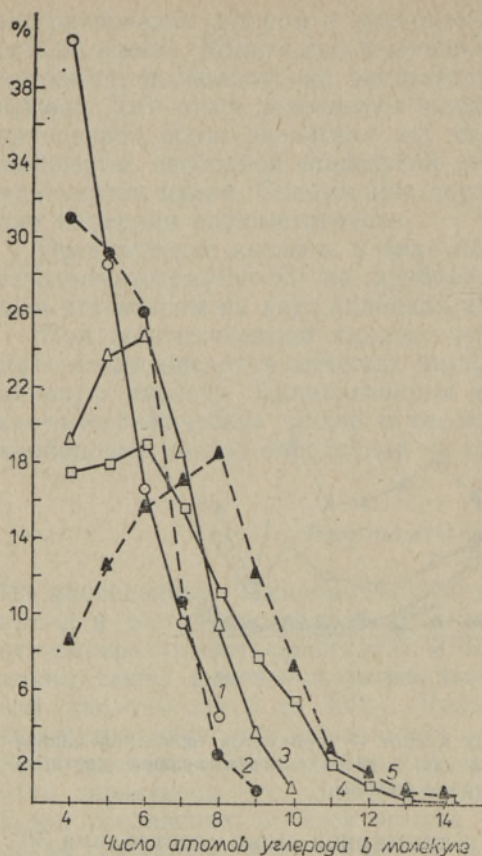


Рис. 2. Состав *n*-алкановых дикарбоновых кислот — продуктов окисления сланцевых фенолов. Исходное вещество для окисления: 1—4 — соответствующие дистилляты, 5 — суммарные фенолы.

(C_4-C_{18}) и дикарбоновые кислоты (C_4-C_{14}), а также бензолкарбоновые (см. рис. 1—3). В продуктах окисления фенолов при 95° , однако, обнаруживаются только бензолкарбоновые кислоты. С повышением температуры кипения фенолов увеличивается также число атомов углерода в цепи алифатических кислот. При окислении фенолов, перегоняющихся ниже 300° , получают в значительных количествах монокарбоновые кислоты до C_{10} и дикарбоновые кислоты до C_8 . Но при окислении фенолов 4-й фракции (самой высококипящей) образуются монокарбоновые кислоты до C_{18} с преобладанием C_7 , C_{12} , C_{16} и C_{18} (см. рис. 1). Дикарбоновые кислоты имеют в молекуле до 14 атомов углерода с максимальным содержанием C_8 .

Если при окислении суммарных фенолов количества идентифицированных моно- и дикарбоновых кислот почти одинаковы, то в продуктах окисления фракций фенолов первые заметно преобладают над вторыми. И все же общее количество установленных алифатических структур остается низким (особенно при окислении низкокипящих фенолов) — не более 20% (см. табл. 3). Здесь, очевидно, определенную роль играет летучесть некоторых продуктов окисления.

С повышением температуры перегонки фенолов количество устойчивых к окислению ароматических структур падает (см. табл. 3). Учитывая достоверное наличие полициклических соединений в высококипящих фракциях, следовало бы ожидать обратную картину. В то же время при окислении дистиллятных фракций с повышением температуры их перегонки наблюдается также повышение выхода гексанового экстракта, т. е. монокарбоновых кислот (см. табл. 2). Это указывает на увеличение доли алифатических цепей (возможно, и полициклических фенолов) в высококипящих фракциях. Из результатов [5] следует, что эти фенолы должны быть в основном одноатомными.

Хроматограммы кислот, полученные при окислении суммарных фенолов, весьма похожи на хроматограммы продуктов окисления суммарной смолы [4]. Только в случае окисления фенолов из монокарбоновых кислот преобладают C_7-C_9 , а содержание кислот выше C_{12} уже незначительно. При окислении же суммарной смолы образуется относительно много кислот C_9-C_{18} . Распределение монокарбоновых кислот, полученных при окислении 4-й фракции, аналогично их распределению в продуктах окисления суммарной смолы: и здесь, и там преобладают

Состав идентифицированных кислот, образующихся при окислении фенолов тяжелой сланцевой смолы при 20 °С, %

Кислота	Суммарные фенолы		Фракции фенолов			
	при 95°	при 20°	1	2	3	4
Бензойная	—	0,9	26,8	0,5	7,8	—
Ортофталевая	29,1	44,3	28,9	42,4	34,4	36,8
Терефталевая	1,3	2,2	—	—	—	—
Нафтойные (1- или 2-изомеры)	12,2	11,1	33,1	31,9	30,5	43,4
Гемимеллитовая (1,2,3)	18,4	10,2	4,9	7,9	10,2	8,6
Тримеллитовая (1,2,4)	21,7	17,3	4,2	16,3	12,5	9,9
Меллофановая (1,2,3,4)	5,9	2,2	2,1	1,0	4,6	1,3
Пренитовая (1,2,3,5)	3,1	4,3	—	—	—	—
Пиромеллитовая (1,2,4,5)	3,1	4,0	—	—	—	—
Бензолпентакарбоновая	2,7	3,1	—	—	—	—
Меллитовая	2,5	0,4	—	—	—	—
Всего:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Доля углерода исходного вещества, переходящая в кислоты:						
в бензолкарбоновые	3,9	3,2	4,3	1,9	1,3	1,5
в алифатические монокарбоновые C ₄ —C ₁₈	—	8,1	2,3	5,4	11,3	14,7
в алифатические дикарбоновые C ₄ —C ₁₄	—	7,6	0,9	3,9	7,1	7,3
Всего:	3,9	18,9	7,5	11,2	19,7	23,5

«четные» кислоты C₁₆ и C₁₈. Однако такого соответствия в распределении монокарбоновых кислот в продуктах окисления суммарной смолы и низкокипящих фракций фенолов уже не наблюдается: в последних обнаруживается значительно меньше кислот выше C₁₀ и больше кислот до C₁₀. Состав дикарбоновых кислот, полученных при окислении суммарных фенолов и их фракций, относительно хорошо совпадает с составом дикарбоновых кислот в продуктах окисления суммарной смолы. Это позволяет сделать вывод, что источники образования дикарбоновых кислот из суммарной смолы и из фенолов, а также из керогена одни и те же.

Если сравнивать составы ароматических кислот, которые образуются при окислении суммарной смолы и фенолов, то и здесь можно найти много общего. В обоих случаях больше всего образуется ортофталевой и тримеллитовой кислот (см. табл. 3). Однако в продуктах окисления фракций фенолов наряду с ортофталевой кислотой в значительных количествах обнаруживаются нафтойные кислоты (1- или 2-изомеры). Поэтому на хроматограммах метиловых эфиров карбоновых кислот с применением колонки 2 воспроизводится один пик, а с использованием колонки 1 — два пика (см. рис. 3). Эти хроматограммы хорошо согласуются с хроматограммой в [6], полученной при разделении метиловых эфиров карбоновых кислот на фазе OV-17. На хроматограммах бензолкарбоновых кислот, полученных из суммарной смолы, на этом месте относительно пусто, нет заметных пиков каких-либо соединений. Более того, на хроматограммах продуктов окисления фенолов видны даже пики, соответствующие нафтилдикарбоновым кислотам, но их доля уже незначительна.

В сланцевых фенолах обнаружены оксипроизводные нафталина [7, 8]. Их присутствие в фенолах можно объяснить образованием ортофталевых

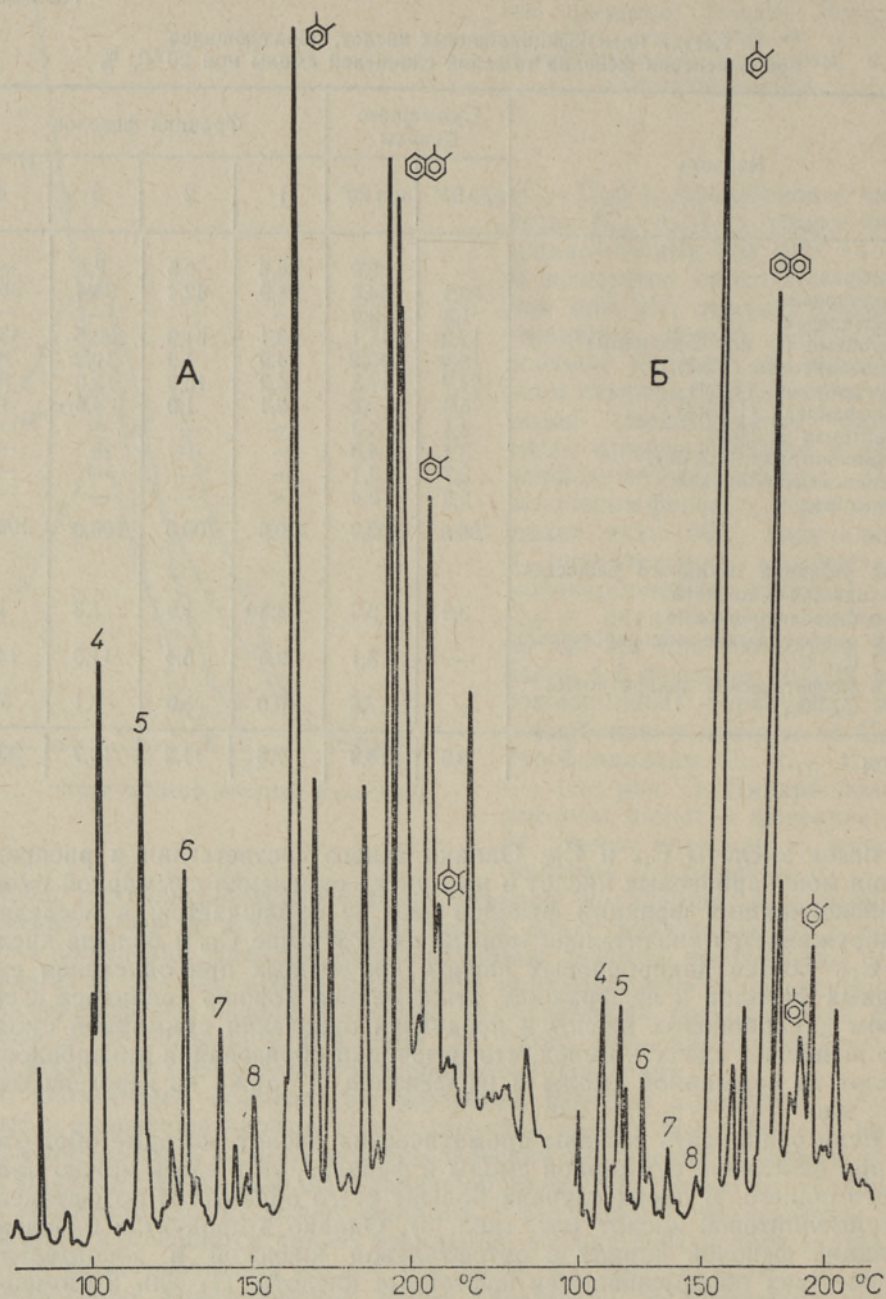


Рис. 3. Хроматограммы метиловых эфиров кислот эфирного экстракта продуктов окисления 1-й фракции фенолов.

Условия хроматографирования. Колонка 1: 1,6% LAC 2-R-446 на геза-сорбе AW, 0,100—0,125 мм, 0,3×100 см, 4°/мин (А); колонка 2: 1,2% апиезона L + 0,3% дистеарата полиэтиленгликоля на инертоне AW-HMDS, 0,125—0,160 мм, 0,3×100 см, 4°/мин (Б). Цифры у пиков означают число атомов углерода в *n*-алкановых дикарбоновых кислотах.

вой и других бензолкарбоновых кислот, но причина образования нафтойных кислот остается пока не понятной. Если в качестве источников этих кислот в более высококипящих фракциях можно предполагать

наличие всевозможных нафтилсодержащих оксисоединений, то для фракций фенолов, которые перегоняются до 300°, это предположение явно неверно. Присутствие алкилпроизводных нафталина в фенолах, которые выделены из бензольного раствора сланцевой смолы щелочной экстракцией, тоже маловероятно.

Результаты настоящей работы показали, что при окислении сланцевых фенолов в основном образуются те же продукты, что и при окислении суммарной сланцевой смолы. Но вместе с тем продукты окисления фенолов содержат и индивидуальные соединения, которые отсутствуют в продуктах окисления суммарной смолы. Чтобы дать ответы на вопросы об источниках этих индивидуальных соединений, нужны дальнейшие исследования как фенолов, так и других составляющих сланцевой смолы.

Выводы

1. Доля углерода исходного вещества, переходящая в двуокись углерода и щавелевую кислоту при окислении суммарных фенолов, составляет 51—57%, а при окислении фракций фенолов — 37—50%. Газохроматографически идентифицированные кислоты содержат максимально 24% углерода исходных фенолов, среди них установлены алифатические монокарбоновые C_4 — C_{18} , дикарбоновые C_4 — C_{14} и ароматические кислоты.

2. При окислении суммарных фенолов, как и суммарной тяжелой смолы, среди образовавшихся ароматических кислот преобладают ортофталевая и тримеллитовая. В продуктах окисления фракций фенолов тримеллитовой кислоты образуется относительно мало, зато в значительных количествах, равных количеству ортофталевой кислоты, получают 1- или 2-нафтойные кислоты. Последние в продуктах окисления суммарной смолы практически отсутствуют.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Randall, R. B., Menger, M. D., Groocock, C. M.* The alkaline permanganate oxidation of organic substances selected for their bearing upon the chemical constitution of coal. — Proc. Royal Soc., 1938, **A165**, N 992, 432—452.
2. *Поконова Ю. В., Проскуряков В. А., Леванский В. Л.* Химия и технология сланцевых фенолов. Л., 1979, 83—85.
3. *Кокурин А. Д., Галуткина К. А.* Изучение фенолов тяжелой сланцевой смолы. — Ж. прикл. хим., 1966, № 2, 410—414.
4. *Побуль Л., Клесмент И., Арро Я.* Исследование тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита. 2. Окисление перманганатом калия. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, **32**, № 3, 202—207.
5. *Арро Я., Грюнер Э., Кивиряхк С., Клесмент И., Куузик М., Линдари Э.* Исследование тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита. 1. Вопросы разделения суммарной смолы. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, **32**, № 3, 195—201.
6. *Nayatsu, R., Wanans, R. E., Scott, R. G., McBeth, R. L.* Investigation of aqueous sodium dichromate oxidation for coal structural studies. — Fuel, 1981, **60**, N 1, 77—86.
7. *Лилле Ю. Э.* Исследования в области алкилрезорцинов. Автореф. докт. дис. Таллин, 1973, 47.
8. *Лилле Ю. Э., Кундель Х. А., Мурд А. Г.* О содержании диоксинафталинов в фенолах сланцевой смолы полукоксования. — В кн.: Добыча и переработка горючих сланцев. Тр. Ин-та сланцев, вып. 17. Л., 1968, 147—155.

Linda POBUL, I. KLESMENT, J. ARRO

PÖLEVKIVI RASKÖLI FENOOLIDE KOOSTIS

3. Summaarsete fenoolide oksüdeerimise tulemused

Summaarsete fenoolide ja neist destilleeritud fraktsioonide oksüdeerimisel leelise kaaliumpermanganaadiga muutub pool fenoolide süsinikust süsihappegaasiks ja oblikhapteks ning veerand alifaatseteks monokarboksüülhapeteks C_4-C_{18} ja dikarboksüülhapeteks C_4-C_{14} . Vähesel määral moodustub ka 1,2- ja 1,2,4-benseenkarboonhappeid ja naftaleenhappeid. Oli fenoolse ja neutraalse osa oksüdeerimisel saadakse niisamasuguseid produkte.

Linda POBUL, I. KLESMENT, J. ARRO

COMPOSITION OF HEAVY SHALE OIL PHENOLS

3. Oxidation of total oil phenols

By alkaline potassium permanganate oxidation of total phenols and their distilled fractions, a half of their carbon is transformed into carbon dioxide and oxalic acid, a quarter into aliphatic monocarboxylic acids C_4-C_{18} and dicarboxylic acids C_4-C_{14} . Low quantities of 1,2- and 1,2,4-benzenecarbonic and naphthalene acids are also formed. Oxidation of the phenolic and neutral part of shale oil results in similar products.