

ЮТА РИККЕН, САЙМА САЛУСТЕ, И. КЛЕСМЕНТ, Т. ПУРРЕ,
О. ЭЙЗЕН

СОСТАВ ДИСТИЛЛЯТОВ КОКСОВАНИЯ ТЯЖЕЛОЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Сообщение 2. Состав фенолов

Дистилляты коксования содержат довольно много фенолов. Анализ водорастворимой части фенолов показал [1], что среди них присутствуют те же компоненты и в таком же количественном соотношении, что и в первичных смолах полукоксования. Необходимо отметить, что высококипящие нерастворимые в воде фенолы не анализировались и состав фенолов первичных смол, кипящих выше 300°, также мало изучен. Установлено, что двухатомные фенолы имеют в основном структуру 5-алкилрезорцина [2] и содержат незначительное количество диоксинафталинов [3]. Наши исследования [4-6] показали, что 5-алкилрезорцины составляют гомологический ряд и что присутствуют еще другие гомологические ряды, структура соединений которых пока не установлена. Открытие новых закономерностей в структуре сланцевых фенолов даст возможность связать их образование при термической деструкции со строением исходного керогена.

Исследовались фенолы, выделенные из двух дистиллятов коксования, один из которых был получен при обычном режиме коксования, а второй — с дефлегмацией полученного дистиллята. Эти дистилляты являются промышленными продуктами, подробная характеристика которых представлена в работе [7].

Для сравнения первичных и вторичных термических воздействий на состав фенолов анализировались также фенолы, выделенные из суммарной генераторной смолы ГГС-5 Сланцеперерабатывающего комбината им. В. И. Ленина.

Методика анализа

Фенолы разделялись на структурные группы при помощи препаративной тонкослойной хроматографии [5]. Недостаток этого метода заключается в необратимой адсорбции части двухатомных фенолов на окиси алюминия, вследствие чего потери часто достигают десятков процентов. Потери можно уменьшить, если фенолы вымывать щелочью. Состав фенолов при этом не изменяется. Индивидуальный состав групп определялся газохроматографически. Использовалась 6-метровая колонка диаметром 4 мм с 5% апиезона *L* на хромосорбе *G*. Ширококипящие фракции анализировались с программированием температуры газохроматографической колонки. Для проведения количественных расчетов в пробы вводили внутренние стандарты — 2-этилфенол, 5-метилрезорцин и 4-гексилрезорцин.

Таблица 1

R_f фенолов в тонком слое окиси алюминия и силикагеля
(Незакрепленный слой толщиной 0,5 мм на пластинках 20×20 см)

Фенолы	Адсорбент и растворитель									Окраска иодом на окиси алюминия
	Окись алюминия				Силикагель					
	бензол+ этанол		хлоро- форм+ этилацетат		ШСМ	ШСК	Силуфол			
					хлороформ+этилацетат					
	4:1	3:2	1:1*	1:9	4:1	4:1	1:2	4:1	9:1*	
2-Этилфенол	0,52	1,00	0,55	0,63	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	Белая
5-Оксииндан	0,46	0,88	0,28	0,48	1,00	1,00	1,00	1,95	1,00	Белая
1-Нафтол	0,47	0,87	0,21	0,42	0,85	0,84	1,00	0,93	0,92	Лиловая
2-Метилрезорцин	0,37	0,85	0,14	0,45	0,27	0,25	0,69	0,59	0,65	Коричневая
4-Этилрезорцин	0,27	0,74	0,03	0,07	0,17	0,20	0,55	0,40	0,35	Желтая
4-Гексилрезорцин	0,32	0,80	0,02	0,12	0,50	0,40	0,83	0,51	0,56	Желтая
5-Метилрезорцин	0,24	0,71	0,02	0,04	0,12	0,10	0,44	0,30	0,30	Розовая
5-Этилрезорцин	0,25	0,71	0,02	0,08	0,16	0,17	0,49	0,32	0,35	Розовая

* Двукратное элюирование.

В ходе работы возникло предположение, что анализируемые пробы содержат, кроме основных компонентов — 5-алкилрезорцинов, соответствующие 4-производные. Для выяснения этого обстоятельства исследовали адсорбционную характеристику некоторых индивидуальных фенолов в тонком слое окиси алюминия и силикагеля. Результаты представлены в табл. 1. На окиси алюминия адсорбционные характеристики 4- и 5-алкилрезорцинов мало отличаются между собой, разность R_f немного больше на силикагеле.

Экспериментальная часть

Фенолы были выделены из суммарной генераторной смолы и дистиллятов коксования 10%-ным раствором NaOH по обычной методике. Выходы фенолов и некоторые их характеристики представлены в табл. 2. При последующем газохроматографировании выяснилось, что только небольшая часть суммарных фенолов выходит из аппарата (см. табл. 3). Основная часть высококипящих фенолов даже при высокотемпературной газовой хроматографии дешифрируемых пиков не образует. Для облегчения анализа часть генераторных фенолов перегоняли при 10 мм рт. ст. и исследовали полученный дистиллят.

На рис. 1 представлены хроматограммы суммарных фенолов. Во всех пробах количество низкокипящих одноатомных фенолов незначительно. Основными компонентами двухатомных фенолов являются алкилрезорцины, в основном 5-производные. Кроме них, присутствует еще и другой гомологический ряд (на рис. 1 и 2 отмечен подштрихованными номерами), первые члены которого, по данным газохроматографического анализа и тонкослойной характеристике, являются 4-алкилрезорцинами. Форма пиков 5-алкилрезорцинов допускает совпадение с ними еще ряда невысоких пиков. Номер пика показывает количество углеродных атомов в боковой цепи 5-*н*-алкилрезорцина. Подштрихованные пики — предполагаемые 4-*н*-алкилрезорцины.

Для исследования состава фенолы были разделены методом тонкослойной хроматографии на группы в тонком слое окиси алюминия. Использовали двукратное элюирование с растворителем этилацетат+

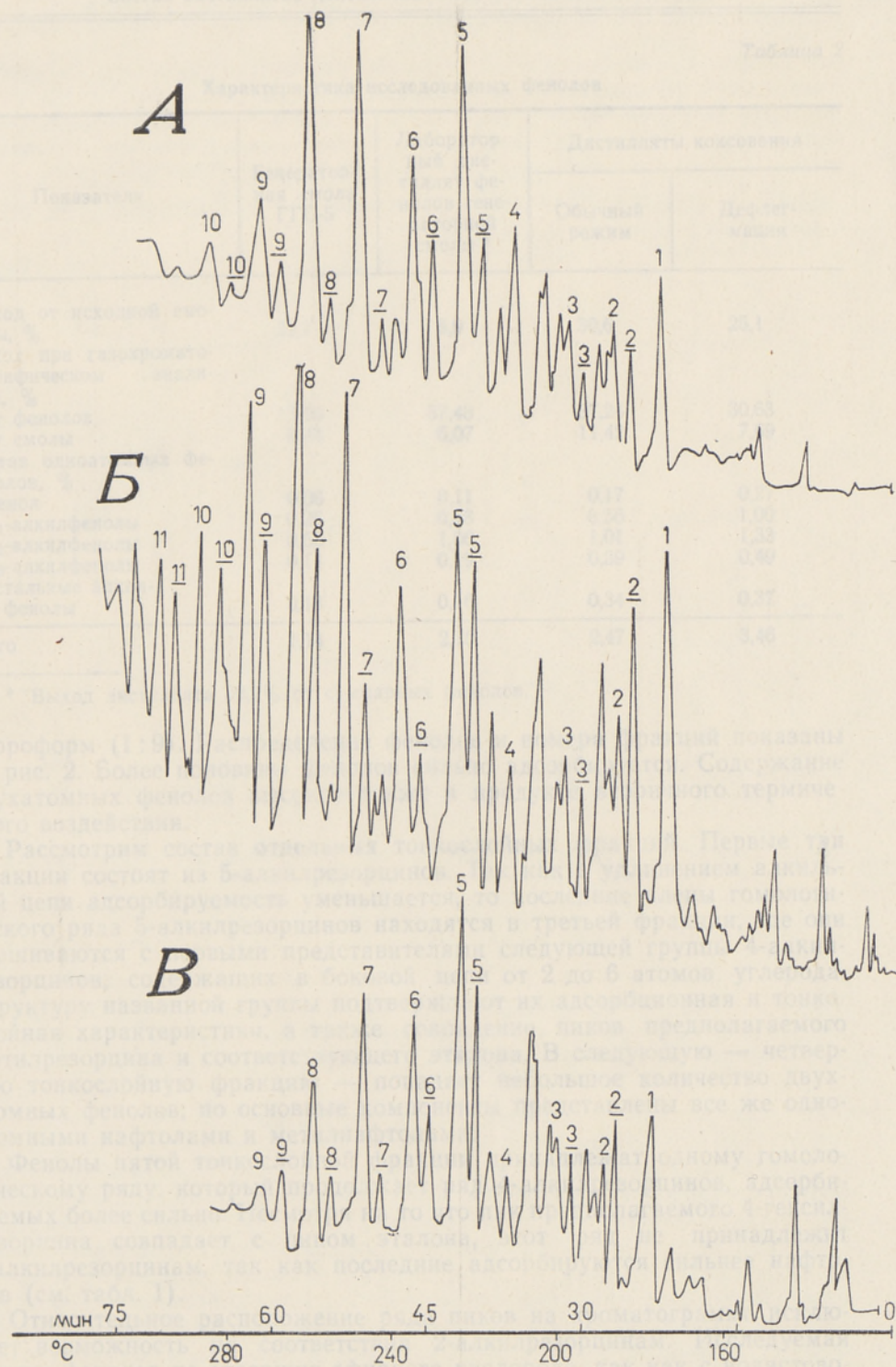


Рис. 1. Хроматограммы суммарных фенолов: А — из генераторной смолы и дистиллятов коксования остатка ее атмосферной перегонки, Б — без дефлегматора и В — с дефлегматором. Пикам 1—10 соответствуют 5-алкилрезорцины. Пикам с подштрихованными номерами соответствуют 4-алкилрезорцины и гомологический ряд одноатомных фенолов неизвестной структуры. Номера показывают количество углеродных атомов в *n*-алкильной цепи резорцинов.

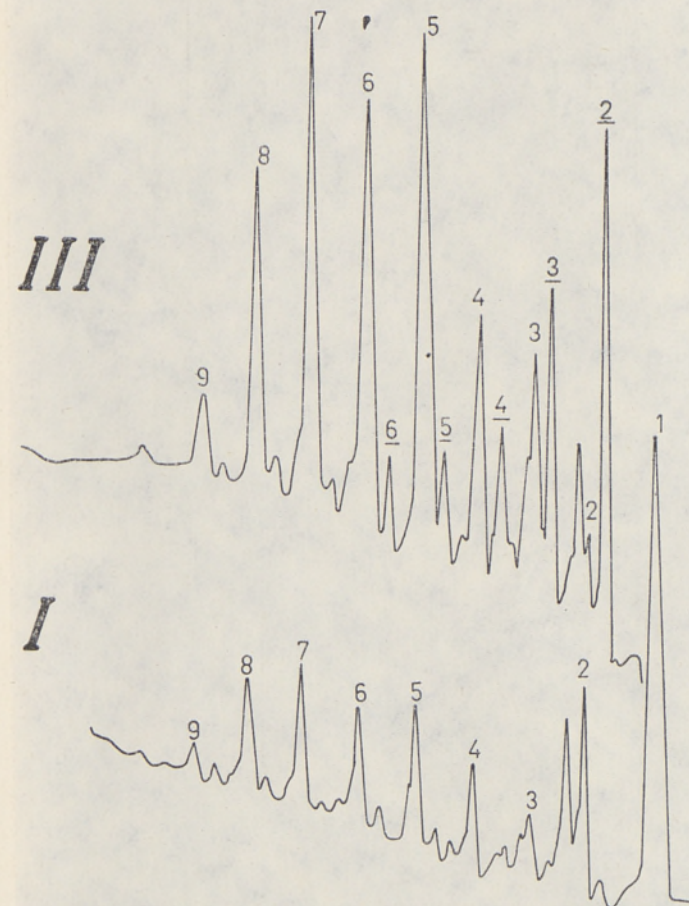
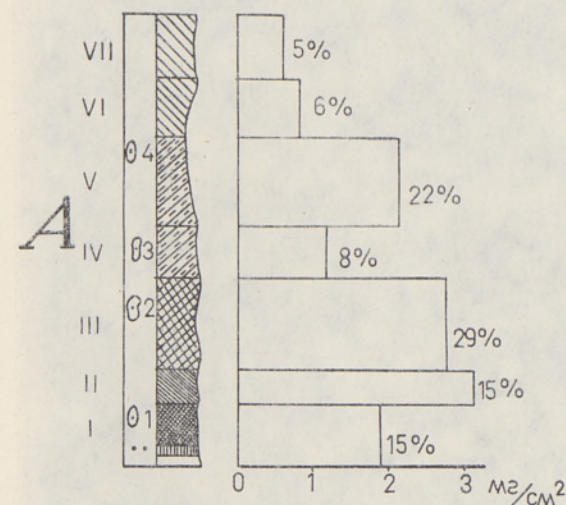


Рис. 2. Распределение фенолов в тонком слое окиси алюминия (А) и хроматограммы полученных фракций. Эталонные вещества в тонком слое: 1 — 5-метилрезорцин, 2 — 2-метилрезорцин, 3 — 1-нафтол, 4 — 2-этилфенол. На хроматограммах пикам 1—9 соответствуют 5-алкилрезорцины. Подштрихованным пикам соответствуют 4-алкилрезорцины и одноатомные фенолы неизвестной структуры. Пикам (8) — (12) соответствует гомологический ряд одноатомных фенолов неизвестной структуры.

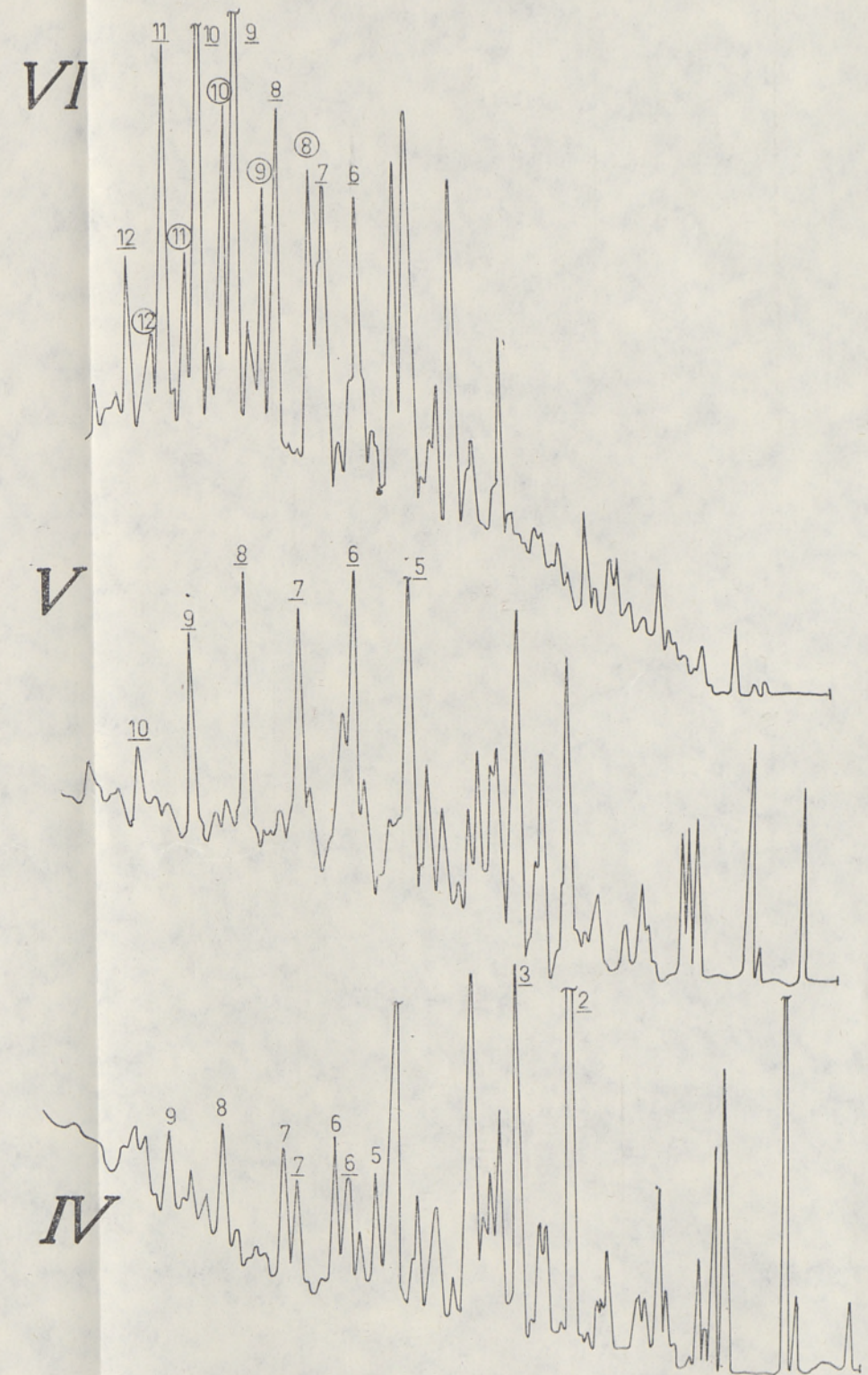


Таблица 2

Характеристика исследованных фенолов

Показатели	Генератор- ная смола ГГС-5	Лаборатор- ный дис- тиллят фе- нолов гене- раторной смолы *	Дистилляты коксования	
			Обычный режим	Дефлег- мация
Выход от исходной смо- лы, %	22,7	8,9	30,6	25,1
Выход при газохромато- графическом анали- зе, %				
от фенолов	15,16	57,43	37,24	30,63
от смолы	3,44	5,07	11,42	7,69
Состав одноатомных фе- нолов, %				
фенол	0,06	0,11	0,17	0,27
C ₁ -алкилфенолы	0,25	0,58	0,56	1,00
C ₂ -алкилфенолы	0,56	1,06	1,01	1,33
C ₃ -алкилфенолы	0,14	0,19	0,39	0,49
остальные алкил- фенолы	0,13	0,16	0,34	0,37
Всего	1,14	2,10	2,47	3,46

* Выход дистиллята 39,2% от суммарных фенолов.

хлороформ (1:9). Распределение фенолов и номера фракций показаны на рис. 2. Более половины фенолов сильно адсорбируется. Содержание двухатомных фенолов высокое также в продукте вторичного термического воздействия.

Рассмотрим состав отдельных тонкослойных фракций. Первые три фракции состоят из 5-алкилрезорцинов. Так как с удлинением алкильной цепи адсорбируемость уменьшается, то последние члены гомологического ряда 5-алкилрезорцинов находятся в третьей фракции, где они смешиваются с первыми представителями следующей группы 4-алкилрезорцинов, содержащих в боковой цепи от 2 до 6 атомов углерода. Структуру названной группы подтверждают их адсорбционные и тонкослойные характеристики, а также совпадение пиков предполагаемого 4-этилрезорцина и соответствующего эталона. В следующую — четвертую тонкослойную фракцию — попадает небольшое количество двухатомных фенолов, но основные компоненты представлены все же одноатомными нафтолами и метилнафтолами.

Фенолы пятой тонкослойной фракции принадлежат одному гомологическому ряду, который продолжает ряд 4-алкилрезорцинов, адсорбируемых более сильно. Несмотря на то что пик предполагаемого 4-гексилрезорцина совпадает с пиком эталона, этот ряд не принадлежит 4-алкилрезорцинам, так как последние адсорбируются сильнее нафтолов (см. табл. 1).

Относительное расположение ряда пиков на хроматограмме исключает возможность их соответствия 2-алкилрезорцинам. Исследуемая группа фенолов не содержит эфирного кислорода, так как с иодистоводородной кислотой 5-алкилрезорцины реагировали лучше, чем члены неизвестной группы соединений.

В шестой фракции, кроме значительного количества 9 и 10 компонентов неизвестного ряда, присутствует еще один гомологический ряд соеди-

Таблица 3

Индивидуальный и групповой состав фенолов

Количество углеродных атомов в цепи алкилрезорцина	Положение цепи алкилрезорцина и количество гомолога, % от исходных фенолов							
	Генераторная смола ГГС-5		Лабораторный дистиллят фенолов генераторной смолы		Дистилляты коксования			
					Обычный режим		Дефлегмация	
	4-*	5-	4-*	5-	4-*	5-	4-*	5-
1	—	0,79	—	3,41	—	2,24	—	1,00
2	0,46	0,59	1,95	2,18	1,83	1,07	1,05	0,66
3	0,30	0,55	1,51	2,07	0,88	1,09	0,64	0,68
4	0,69	0,80	2,57	2,83	1,00	2,05	1,02	0,88
5	0,48	1,37	1,20	3,21	0,66	1,20	1,98	2,21
6	0,38	0,76	1,29	2,51	0,33	1,31	1,10	1,95
7	0,16	1,09	0,62	4,90	0,54	2,25	0,64	2,86
8	0,12	1,12	0,82	4,20	0,78	3,88	0,72	2,42
9	0,15	0,49	0,48	1,41	0,89	1,31	0,85	0,67
10	0,05	0,23	0,15	0,63	0,51	1,04	0,13	0,08
11			0,74	0,37	0,60	1,63		
12					0,40	0,18		
13					0,29			
Всего	2,79	7,79	11,33	27,72	8,71	18,25	8,13	13,41
	10,58		39,05		26,96		21,54	
Остальные высококипящие фенолы		3,36		18,98		10,37		6,83
Низкокипящие одноатомные фенолы		1,14		2,10		2,47		3,46
Всего от общего количества фенолов, %		15,08		60,13		39,80		31,83

* С гомологическим рядом 4-алкилрезорцинов совпадает другой ряд фенолов, структура которых не установлена.

нений. Возможно, что члены обоих гомологических рядов имеют одинаковый углеродный скелет, при этом в более сильноадсорбируемых соединениях алкильная группа находится в *мета*- и *пара*-положениях, а в слабоадсорбируемых — рядом с гидроксильной группой.

Обсуждение результатов

В табл. 2 и 3 представлены данные об индивидуальном и групповом составе исследованных фенолов. С углублением термического разложения коксового сырья содержание фенолов в дистиллятах снижается. Особенно резко снижается общее содержание двухатомных фенолов. Однако следует иметь в виду, что содержание низкомолекулярных алкилрезорцинов при этом растет. Эти явления обусловлены тем, что высококипящие фенолы как термически малостабильные соединения относительно легко подвергаются как уплотнению, так и разложению.

При рассмотрении рис. 1 и табл. 3 видно, что с углублением термического разложения снижается содержание алкилрезорцинов с длинными алкильными цепями и одновременно повышается относительная концентрация одноатомных фенолов неизвестной структуры. Это обусловлено тем, что последние менее реакционноспособны, чем 5-алкилрезорцины.

Что касается одноатомных фенолов, то с углублением термоллиза коксуемого сырья их состав также изменяется в сторону повышения содержания более низкокипящих алкилфенов и нафтолов. Для примера на рис. 3 представлена хроматограмма фенолов, извлеченных из дистиллята лабораторного коксования при жестком режиме (выход кокса 38,6%, плотность дистиллята $d_4^{20} = 0,872$, содержание фенолов 16,2%).

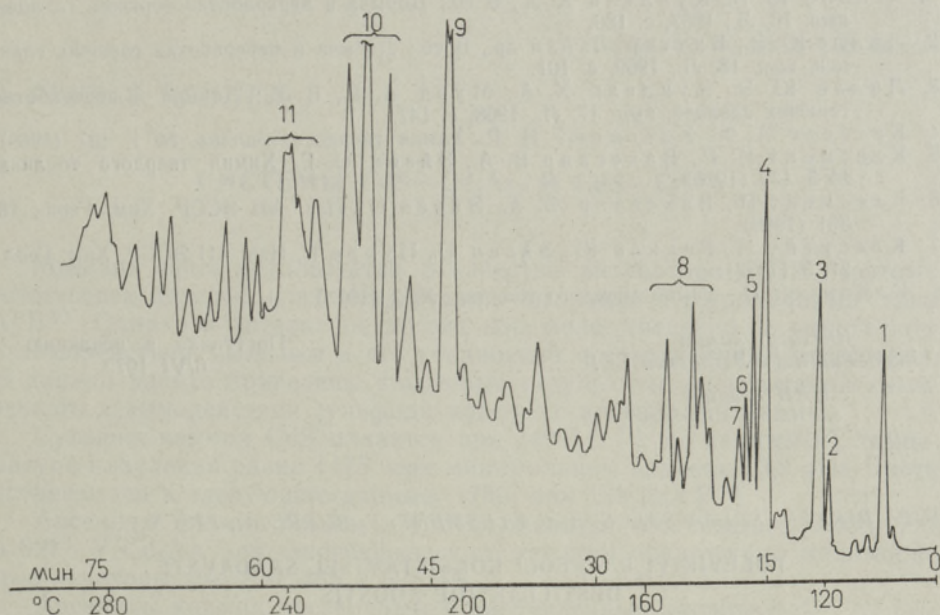


Рис. 3. Хроматограмма суммарных фенолов, выделенных из дистиллята лабораторного коксования при жестком режиме.

1 — фенол, 2 — 2-метилфенол, 3 — 3- и 4-метилфенолы, 4 — 2,4- и 2,5-диметилфенолы, 5 — 3,5-диметилфенол, 6 — 2,3-диметилфенол, 7 — 3,4-диметилфенол, 8 — триметил- и метилэтилфенолы, 9 — 1- и 2-нафтолы, 10 — метилнафтолы, 11 — диметилнафтолы.

Интересно отметить, что глубина коксования не оказывает существенного влияния на изомерный состав легких одноатомных фенолов. Отмечается лишь незначительное уменьшение концентрации *орто*-алкилизомеров.

Характерной особенностью сланцевых фенолов является колебание концентрации изомерных алкилрезорцинов у продуктов как первичного, так и вторичного термического воздействия при определенной длине их алкильной цепи. Концентрация 5-гексилрезорцина обычно ниже концентрации соседних гомологов. Это явление можно объяснить происхождением алкилрезорцинов из природных ненасыщенных кислот. Подробнее это явление рассматривается в [8].

Необходимо еще отметить одну особенность хроматограмм фенолов. Ширина пиков 5-алкилрезорцинов всегда больше ширины соседних пиков фенолов неизвестной структуры. Это обусловлено высшей полярностью первых или содержанием в них примесей.

Достижением последних лет в области сланцехимии было открытие гомологических рядов алкилрезорцинов, но до настоящего времени все идентифицированные фенолы составляют лишь небольшую часть от их общего количества. Основное количество материала сланцевой смолы,

растворимого в щелочи, представлено высококипящими соединениями, для газохроматографического анализа которых до сих пор отсутствуют подходящие методы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лилле Ю. Э., Кундель Х. А., В сб.: Добыча и переработка горючих сланцев, вып. 16, Л., 1967, с. 186.
2. Лилле Ю. Э., Биттер Л. А. и др., В сб.: Добыча и переработка горючих сланцев, вып. 18, Л., 1969, с. 101.
3. Лилле Ю. Э., Кундель Х. А., Мурд А. Г., В сб.: Добыча и переработка горючих сланцев, вып. 17, Л., 1968, с. 147.
4. Касберг А. Ф., Клесмент И. Р., Химия твердого топлива, № 1, 107 (1969).
5. Клесмент И. Р., Вахесаар В. А., Эйзен О. Г., Химия твердого топлива, № 5, 139 (1970).
6. Клесмент И., Вахесаар В. А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 391 (1969).
7. Клесмент И., Риккен Ю., Эйзен О., Пурре Т., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 3 (1972).
8. Клесмент И., Химия твердого топлива, № 2 (1973).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
НИИ сланцев

Поступила в редакцию
6/VI 1972

JUTA RIKKEN, SAIMA SALUSTE, I. KLESMENT, T. PURRE, O. EISEN

PÕLEVIKIVI RASKEÕLI KOKSISTAMISEL SAADAVATE DESTILLAATIDE KOOSTIS

2. Fenoolid

Põlevikivi raskeõli sisaldab palju struktuure, mis on primaarsetele fenoolidele sarnanevate ühe- ja kahealuseliste fenoolide lähteaineks. Rangematel tingimustel koksistades väheneb moodustuvate alküülresortsiniinide hulk, naftoolide hulk aga suureneb. Uhealuseliste kõrge keemistemperatuuriga fenoolide hulgas on kindlaks tehtud kaks tundmatu struktuuriga ühendite homoloogilist rida.

JUTA RIKKEN, SAIMA SALUSTE, I. KLESMENT, T. PURRE, O. EISEN

THE COMPOSITION OF SHALE TAR COKING DISTILLATES

2. Phenols

High-boiling tar is rich in structures, precursors of mono- and dibasic phenols (5-alkylresorcinols), resembling those of primary tar. In severe conditions of coking the yield of alkylresorcinols is lower, but that of naphthols is higher. Among the high-boiling monobasic phenols two homologous series of compounds of unknown structure were established.