

*И. КЛЕСМЕНТ, ВИЙВЕ ВАХЕССААР, О. ЭЙЗЕН*

### РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРНЫХ РЕЗОРЦИНОВ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Подсмольная вода, образующаяся при полукоксовании горючего сланца, содержит некоторое количество низкомолекулярных двухатомных фенолов, которые выделяются экстракционным методом. В настоящее время они широко применяются для синтеза разных клеевых смол и дубителей. Двухатомные фенолы в основном состоят из производных резорцина.

По данным газохроматографического анализа состав фенолов следующий: фенола — 5,6, крезолов — 4,6, резорцина — 2,6, 2-метилрезорцина — 1,5, 5-метилрезорцина — 35,0, 4-метилрезорцина — 13,0, 5-этилрезорцина — 13,7% и остальных неидентифицированных компонентов — 24,0%.

Количество отдельных компонентов в сыром продукте невелико. При применении подходящего метода разделения возможно производство из сырого продукта индивидуальных фенолов, в частности 5-метилрезорцина, который является основным компонентом смеси фенолов. Индивидуальные изомерные резорцины применяются в органическом синтезе для получения поликарбонатных смол и как реактивы в аналитической химии.

Разработано несколько методов для разделения сланцевых двухатомных фенолов на индивидуальные соединения. Один из методов — фракционная кристаллизация [1]. Некоторыми авторами [2] использован для разделения метод зонной плавки. Зонная плавка, как и фракционная кристаллизация, основана на разных концентрациях компонентов систем в твердой и жидкой фазах.

Нами была сделана попытка разделить фенолы ректификацией. Для этого использовалась колонка с разделительной способностью в 40 теоретических тарелок при остаточном давлении 6—10 мм рт. ст. Состав полученных фракций определен газохроматографически, результаты представлены на рис. 1.

Выясняется, что из-за близких температур кипения отдельных компонентов достигнуто только небольшое обогащение 5-метилрезорцином. По данным литературы [3], резорцины разделяются при ректификации лучше после перевода их в триметилсилиловые эфиры, но это связано с дополнительными довольно сложными операциями.

При разделении фенолов в тонком слое (частый случай распределительной хроматографии) [4] нами установлено, что алкилпроизводные резорцина разделяются в зависимости от степени экранирования гидроксильных групп алкильными радикалами. 5-Метилрезорцин и другие

5-алкилпроизводные резорцина не имеют экранирующих групп, поэтому они адсорбируются сильнее, чем остальные производные резорцина. Вследствие этого возникает возможность отделения 5-алкилрезорцинов от других производных резорцина. Наши опыты показали, что таким способом можно разделить небольшое количество фенолов. При работе в препаративном масштабе целесообразнее делать это в колонке.

Целью настоящей работы было препаративное разделение изомерных резорцинов способом, в основе которого лежат принципы распределительной хроматографии: вещество промывалось через колонку, заполненную адсорбентом и адсорбированным на нем неподвижным полярным растворителем, а для промывки использовался другой, менее полярный растворитель. Компоненты смеси распределялись между этими двумя растворителями. Таким способом можно разделить фенолы в зависимости от количества их гидроксильных групп и положения боковых цепей относительно этих групп.

В качестве исходного сырья была использована фракция фенолов с пределами кипения  $270 \dots 310^\circ \text{C}$ , полученная при дистилляции суммарных фенолов подсмольной воды, выпускаемой сланцеперерабатывающим комбинатом им. В. И. Ленина.

Для выяснения оптимальных условий разделения использовались колонки разных размеров и с различным количеством адсорбента. В качестве адсорбента применялись окись алюминия и силикагель. Полярным растворителем служил бутилацетат, другой растворитель — дихлорэтан с разным количеством бутилацетата.

В начале цикла разделения хроматографическая колонка заполнялась бутилацетатом. Фенолы, растворенные в бутилацетате, подавались в верхнюю часть колонки и промывались последовательно вторым растворителем и бутилацетатом. Поэтому после вымывания последней части фенолов колонка оставалась заполненной бутилацетатом и была готова к следующему циклу разделения.

Данные, характеризующие цикл разделения, представлены в таблице.

Основным компонентом разделения является 5-метилрезорцин. Из таблицы видно, что максимальная концентрация 5-метилрезорцина в некоторых фракциях составляет  $87 \dots 95\%$ . На основе данных каждого опыта составлены графики, показывающие содержание отдельных компонентов в получаемых фракциях. На этих графиках отделена так называемая оптимальная зона по содержанию 5-метилрезорцина (фракции с содержанием 5-метилрезорцина выше  $70\%$ ).

Концентрат 5-метилрезорцина содержит  $82 \dots 91\%$  основного компонента, что составляет более  $70\%$  от его потенциального содержания в сырье.

Хорошие результаты получены при использовании в качестве сольвента чистого дихлорэтана или дихлорэтана с бутилацетатом в отношении  $9:1$ . Недостаток этого — увеличение расхода растворителя и соответственно времени проведения опыта, так как в связи с малой полярностью дихлорэтана первые компоненты вымываются относительно долго.

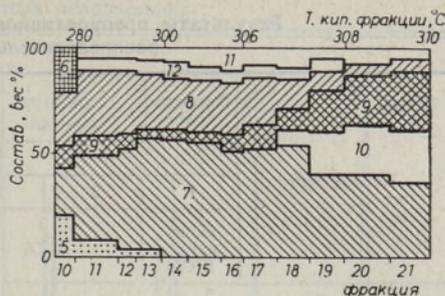


Рис. 1. Разделение фенолов, выделенных из подсмольной воды при ректификации.

Фенолы: 5 — резорцин, 6 — 2-метилрезорцин, 7 — 5-метилрезорцин, 8 — 4-метилрезорцин, 9 — 5-этилрезорцин, 10-12 — неидентифицированные компоненты.

**Результаты препаративного разделения 5-метилрезорцина  
распределительной хроматографией**

Показатели	В тонком слое	В колонке							
	силикагель ШСМ	Номер опыта							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		силикагель					
				КСК	ШСК	ШСМ	ШСМ	ШСМ	
Количество разделяемого фенола, г	0,500	1,000	1,000	1,000	1,975	0,997	2,370	30,00	
Весовое отношение фенола и адсорбента	1 : 120	1 : 20	1 : 20	1 : 20	1 : 20	1 : 20	1 : 20	1 : 20	
Отношение диаметра к высоте колонки	—	1 : 20	1 : 20	1 : 20	1 : 25	1 : 20	1 : 25	1 : 25	
Размеры зерен адсорбента, мм	0,16—0,1	0,2—0,1	0,2—0,1	0,16—0,1	0,2—0,1	0,16—0,1	0,2—0,1	0,2—0,1	
Расход растворителя, мл/г фенола:									
дихлорэтан и бутилацетат 9 : 1	—	—	—	—	—	85	—	30	
дихлорэтан и бутилацетат 3 : 1	120	50	—	45	45	—	80	50	
дихлорэтан	—	—	45	—	—	—	—	—	
бутилацетат	—	35	45	25	25	20	20	20	
Концентрация и выход 5-метилрезорцина, %									
максимальная концентрация	89	90	87	90	88	90	90	90	
средняя концентрация в оптимальной зоне *	89	86	86	80	78	82	81	86	
содержание в оптимальной зоне от общего количества 5-метилрезорцина	85	80	85	53	59	77	72	70	

\* Оптимальная зона — фракции с содержанием 5-метилрезорцина выше 70%.

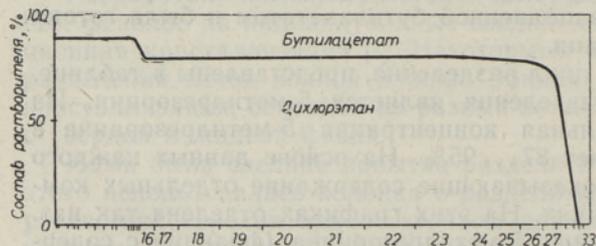
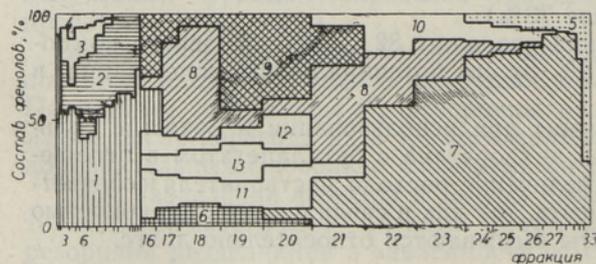


Рис. 2. Распределение фенолов в цикле распределительной хроматографии и состав вымывающего растворителя.

Фенолы: 1 — фенол, 2 — крезолы, 5 — резорцин, 6 — 2-метилрезорцин, 7 — 5-метилрезорцин, 8 — 4-метилрезорцин, 9 — 5-этилрезорцин, 3, 4, 10—13 — неидентифицированные компоненты.



Полученные результаты показывают, что самое лучшее препаративное разделение происходит на окиси алюминия и на силикагеле ШСМ. Опти-

мальный порядок растворителей: дихлорэтан и бутилацетат в соотношениях 9:1, 3:1 и чистый бутилацетат. В таких условиях проведен опыт с суммарными фенолами сланцевой подсмольной воды, результаты которого приведены в таблице (опыт 8), распределение компонентов в цикле разделения изображено на рис. 2 и газовые хроматограммы отдельных фракций приведены на рис. 3.

Основным компонентом сырого продукта является 5-метилрезорцин, концентрат которого (фракции 23...31; рис. 2) содержит 5-метилрезорцина 86, резорцина — 6 и остальных компонентов — 8%. После ректификации на колонке с разделительной способностью в 20 теоретических тарелок можно получить 5-метилрезорцин, чистотой не менее 95%.

В промышленности широко используется адсорбционная и ионообменная хроматография для разделения веществ. Распределительная хроматография (распределение компонентов между подвижным и неподвижным растворителем, адсорбированным на носителе), по известным данным, ни в промышленном, ни в препаративном масштабе не была использована. В аналитической химии этим методом разделяют миллиграммовые количества вещества, причем отношение между разделяемым веществом и адсорбентом составляет 1:1000. Причина такого соотношения в том, что носителем неподвижного растворителя обычно используется диатомит, который вследствие слабых адсорбционных свойств задерживает только незначительные количества растворителя. Для повышения адсорбционной емкости носителя в данной работе были использованы активные адсорбенты. Возможно, что и при разделении фенолов действуют адсорбционные явления, но это не имеет значения, так как опыты показали, что фенолы вымываются к концу цикла полностью.

При распределительной хроматографии и при экстракции используются взаимно нерастворимые растворители. Представленная пара растворителей (бутилацетат и дихлорэтан) образует одну фазу. Концентрации их в адсорбционном и в подвижном состоянии различны. Опытные данные показали, что другие растворители, находящиеся в элюотропическом ряду далеко друг от друга, не обеспечивают хорошего разделения.

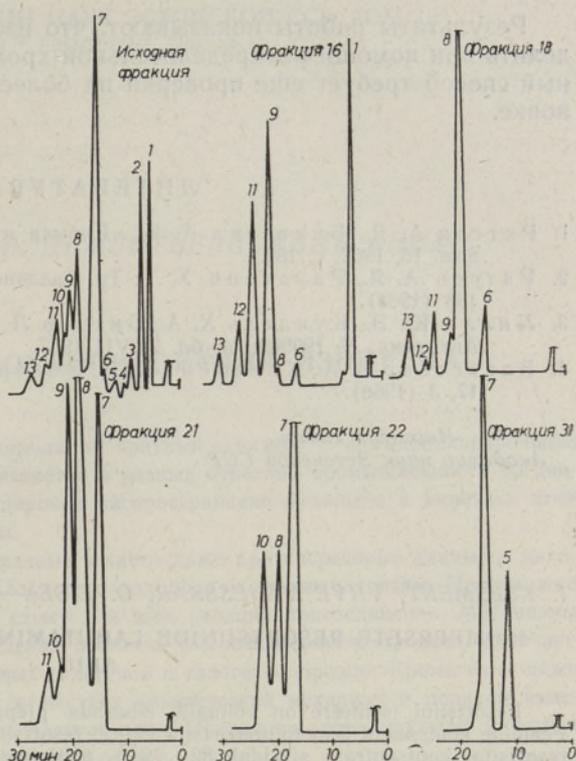


Рис. 3. Газо-жидкостные хроматограммы фракций фенолов, полученных при помощи распределительной хроматографии. Названия фенолов см. на рис. 2.

Условия хроматографирования: длина колонки 6 м, наполнитель апиезон L 15% от носителя хромосорба W, температура 200°, давление 2,0 атм, расход гелия 50 мл/мин.

Результаты работы показывают, что изомеры резорцина можно разделить при помощи распределительной хроматографии. Безусловно, данный способ требует еще проверки на более крупной лабораторной установке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рятсеп А. Я., Бухтеева А. К., Добыча и переработка горючих сланцев, Л., вып. 16, 1967, с. 180.
2. Рятсеп А. Я., Раудсепп Х. Т., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 215, 183 (1964).
3. Лилле Ю. Э., Кундель Х. А., Биттер Л. А., Мурд А. Г., Пейнар У. Л., Авт. свид. № 199905; опубл. 29/VII 1967.
4. Вахессаар В. А., Клесмент И. Р., Эйзен О. Г., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, 3 (1968).

*Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию  
3/VII 1969

#### *I. KLESMENT, VIIVE VAHESSAAR, O. EISEN*

#### ISOMEERSETE RESORTSIINIDE LAHUTAMINE JAOTUSKROMATOGRAAFIA ABIL

Resortsiini isomeere on võimalik lahutada preparatiivse jaotuskromatograafia abil. Peamine komponent 5-metüülresortsiin väljub resortsiini derivaatidest viimasena. 5-metüülresortsiini kontsentratsioon sisaldab 82...91% põhianet, mis moodustab 70% tema potentsiaalsest sisaldusest lähteaines.

#### *I. KLESMENT, VIIVE VAHESSAAR, O. EISEN*

#### SEPARATION OF THE ISOMERS OF RESORCIN BY PARTITION CHROMATOGRAPHY

The isomers of resorcin were separated by preparative partition chromatography. The main compound, 5-methylresorcin, was eluated from the column last. Its concentrate contains 82...91 per cent of 5-methylresorcin, which makes up 70 per cent of its potential content in the mixture.