

6  
А 40

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СОВЕТА МИНИСТРОВ  
ЭСТОНСКОЙ ССР  
ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

---

На правах рукописи

А. И. КЭСТНЕР

**ИССЛЕДОВАНИЕ  
СОСТАВА ФЕНОЛОВ  
ГЕНЕРАТОРНОЙ СМОЛЫ  
ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель: чл.-корр. АН ЭССР, доктор химических наук,  
проф. Х. Т. РАУДСЕПП

ТАЛЛИН 1962



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СОВЕТА МИНИСТРОВ  
ЭСТОНСКОЙ ССР  
ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

---

На правах рукописи

А. И. КЭСТНЕР

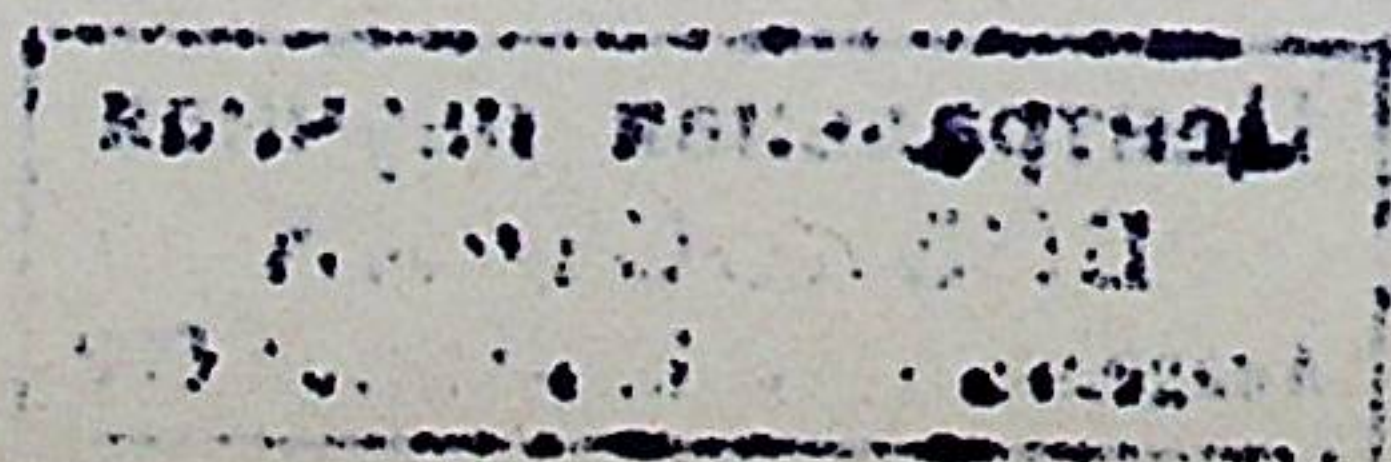
ИССЛЕДОВАНИЕ  
СОСТАВА ФЕНОЛОВ  
ГЕНЕРАТОРНОЙ СМОЛЫ  
ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель: чл.-корр. АН ЭССР, доктор химических наук,  
проф. Х. Т. РАУДСЕПП

ТАЛЛИН 1962





## 1. Введение

Химическая промышленность имеет важнейшее значение в создании материальной базы коммунистического общества и поэтому ее развитию в нашей стране уделяется особое внимание. В Эстонской ССР химическая промышленность связана, главным образом, с использованием продуктов термической переработки горючих сланцев. Самой перспективной частью сланцевой смолы для использования в качестве химического сырья являются фенолы. Фенолы обладают высокой реакционной способностью и их содержание в смолах достигает одной трети. Однако до сих пор состав сланцевых фенолов далеко еще не выяснен и это мешает их эффективному использованию.

Опубликован ряд работ, посвященных исследованию сланцевых фенолов. В составе сланцевых фенолов идентифицировано свыше 30 индивидуальных соединений, большинство которых принадлежит к крезол-ксиленольной фракции. Но эта фракция составляет незначительную долю от общего количества сланцевых фенолов. Можно предположить, что в состав сланцевых фенолов входит много сотен индивидуальных соединений (в составе более исследованных каменно-угольных фенолов открыто около 150 индивидуальных соединений и эта перечень далеко не полна).

Приведенный в работе обзор литературы показывает, что в последнее время при изучении состава фенолов плодотворно используются разные физические методы разделения и идентификации. Хроматографические методы исследования оказались очень полезными для разделения смесей. Для идентификации выделенных индивидуальных соединений часто применяют спектрографические методы. Однако эти методы с успехом применимы, главным образом, лишь при анализе более низкокипящих фракций. При переходе на более высококипящие и сложные фракции их эффективность резко падает. Поэтому и в настоящее время выяснение полного индивидуального состава высококипящих фракций фенолов является



весьма трудоемкой, почти неразрешимой задачей. Сланцевые фенолы состоят из большого числа индивидуальных фенолов, среди которых нет доминирующих. Поэтому использование сланцевых фенолов не может основываться на получении индивидуальных соединений. Целесообразным может оказаться разделение суммарных фенолов на определенные группы соединений, имеющие более-менее однородный состав. В связи с этим целесообразным является выяснение группового, а не индивидуального состава фенольных смесей. Кроме того, методы группового анализа более просты и могут найти применение в качестве методов производственного контроля.

Методы группового анализа подробно разработаны в случае углеводородных смесей и находят применение при исследовании фракций нефтей. Применимые в этих целях уравнения непригодны для анализа фенольных смесей. Карр и Комбернати сделали попытку вычислить на основе плотности и показателя преломления фенолов соответствующие физические показатели углеводородов с тождественной структурой и применить полученные значения для структурно-группового анализа по обычным уравнениям. Но использованные ими формулы пересчета не вполне надежны и применимы, главным образом, для анализа нефтяных фракций со значительным содержанием кислорода.

Метод структурно-группового анализа фенольных смесей на основе простых химических и физических показателей имел бы большое практическое значение. Разработка метода структурно-группового анализа фенолов, получаемых из продуктов термической переработки твердых топлив и определение группового состава сланцевых фенолов являются целью настоящей работы.

## II. Выделение и перегонка фенолов из сланцевой смолы

Объектом исследования были выбраны фенолы, содержащиеся в генераторной смоле Сланцеперерабатывающего комбината им. В. И. Ленина в г. Кохтла-Ярве. Пробы смолы были взяты из конденсационной системы IV газогенераторной станции комбината. По данным анализов взятые пробы соответствовали средней продукции указанной генераторной станции.

Перед проведением основных опытов была исследована зависимость исхода обесфеноливания от концентрации щелочи. С повышением концентрации щелочи от 10% до 20%

выход фенолов повышается с 30% до 42% от смолы, содержание гидроксильных групп в полученном продукте уменьшается с 5,40 до 4,37 мг-экв на грамм. Однако даже применение водной щелочи с концентрацией 20% не обеспечивает полного выделения фенолов из смолы. Так как повышение концентрации щелочи заметно затрудняет проведение дефеноляции из-за явлений эмульгирования и увеличения содержания нейтральных масел в продукте, использованные для дальнейшего исследования фенолы были выделены 10% водным раствором щелочи.

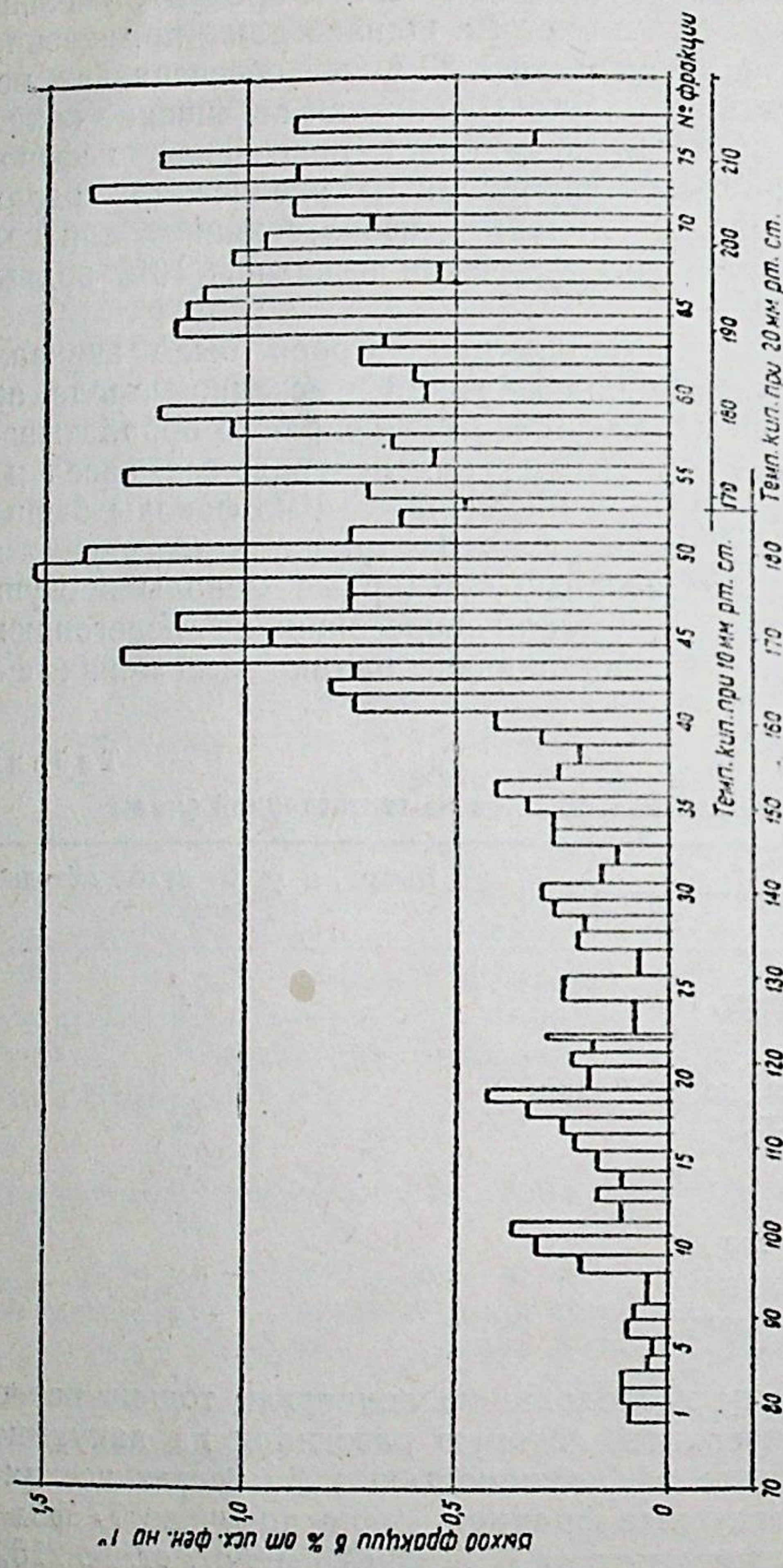
Раствор щелочи, количество которой было эквивалентно содержанию гидроксильных групп в исходной смоле, прибавляли в два приема. Соединенные феноляты обрабатывали газовым бензином для извлечения нейтральных масел и после этого разлагали серной кислотой. Сырые фенолы были обработаны раствором углекислого натрия для извлечения карбоновых кислот. Полученные суммарные фенолы просушили и разделили путем вакуумной перегонки на перегоняющуюся часть и остаток. Материальный баланс выделения фенолов приведен в табл. 1.

Таблица 1  
Выделение фенолов из генераторной смолы

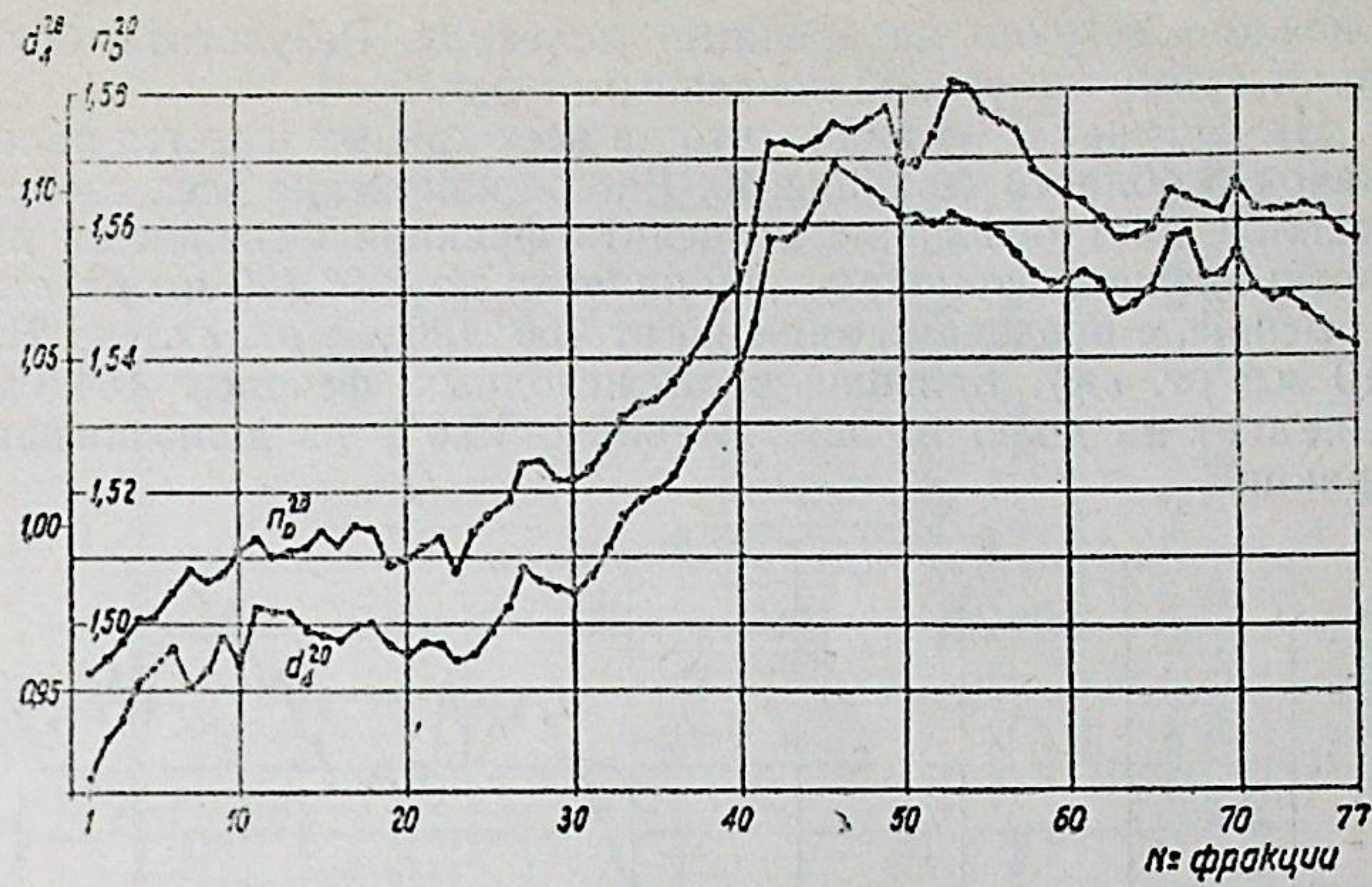
Наименование продукта	Выход, в % от сухой исходной смолы
Суммарные фенолы,	31.6
в том числе:	
перегоняются до 210° при 10 мм рт. ст.,	7.2
остаток,	23.6
потери	0.7
Нейтральное масло	7.3
Карбоновые кислоты	0.8
Обесфеноленная смола	62.4

Дальнейшему исследованию подвергли только перегоняющуюся часть фенолов, которую разогнали на вакуумной насадочной колонке эффективностью в 35 теоретических тарелок на двухградусные фракции. Было получено 77 фракций с температурами кипения от 77,7° при 20 мм рт. ст. до 215,5° при 10 мм рт. ст. Всего перегналось 80,3% от взятых фенолов. Результаты фракционной перегонки показаны на фиг. 1.

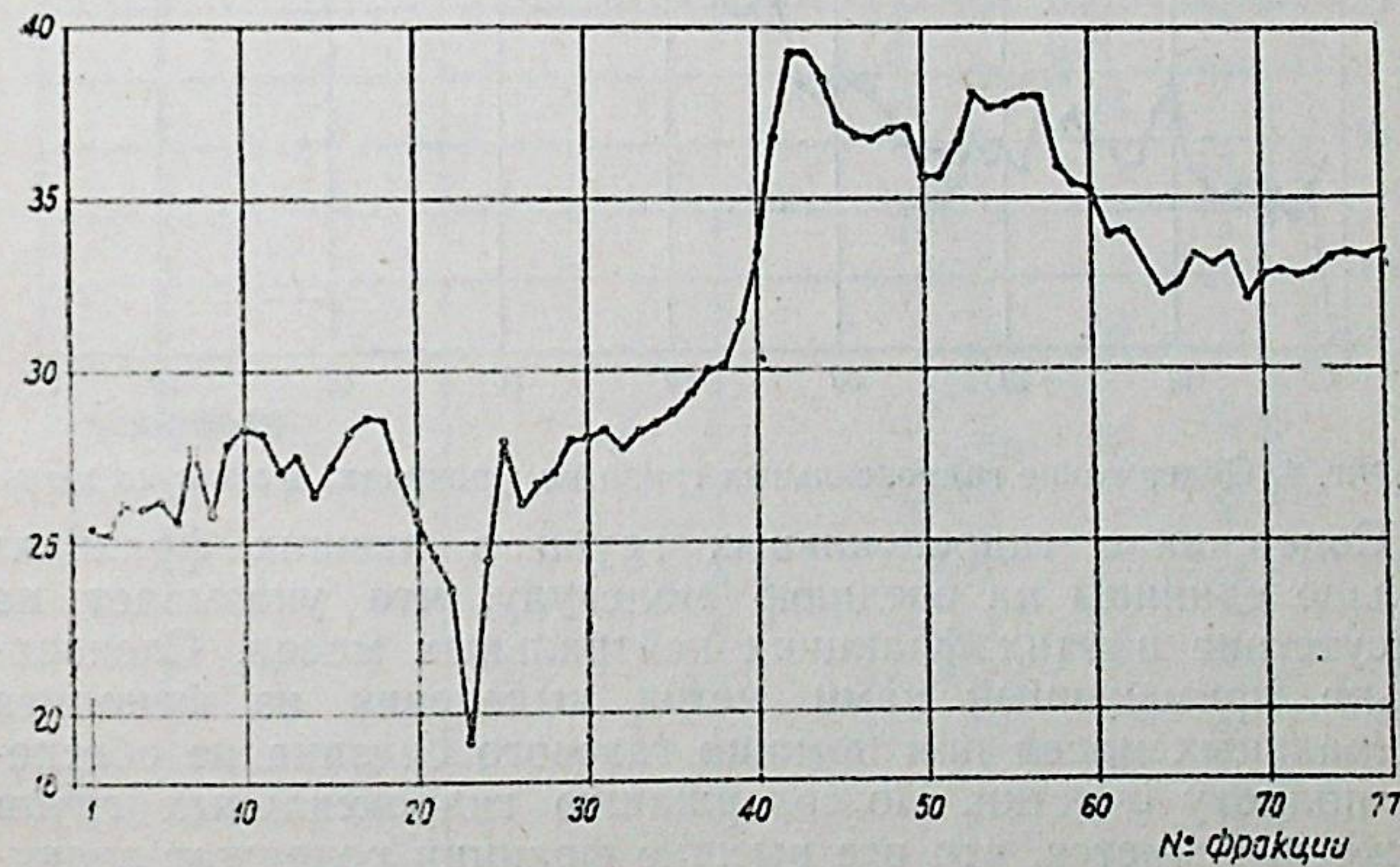




Фиг. 1. Результаты фракционной перегонки. Ширина столбиков равна пределам кипения фракций, высота — выходам дистиллята на один градус, площадь — выходам фракций



Фиг. 2. Плотность и показатель преломления фракций



Фиг. 3. Относительная дисперсия света во фракциях

Все фракции были проанализированы: определили плотность, показатель преломления, удельную дисперсию, молекулярный вес и содержание гидроксильных групп. Из данных были вычислены молекулярные рефракции и содержание гид-



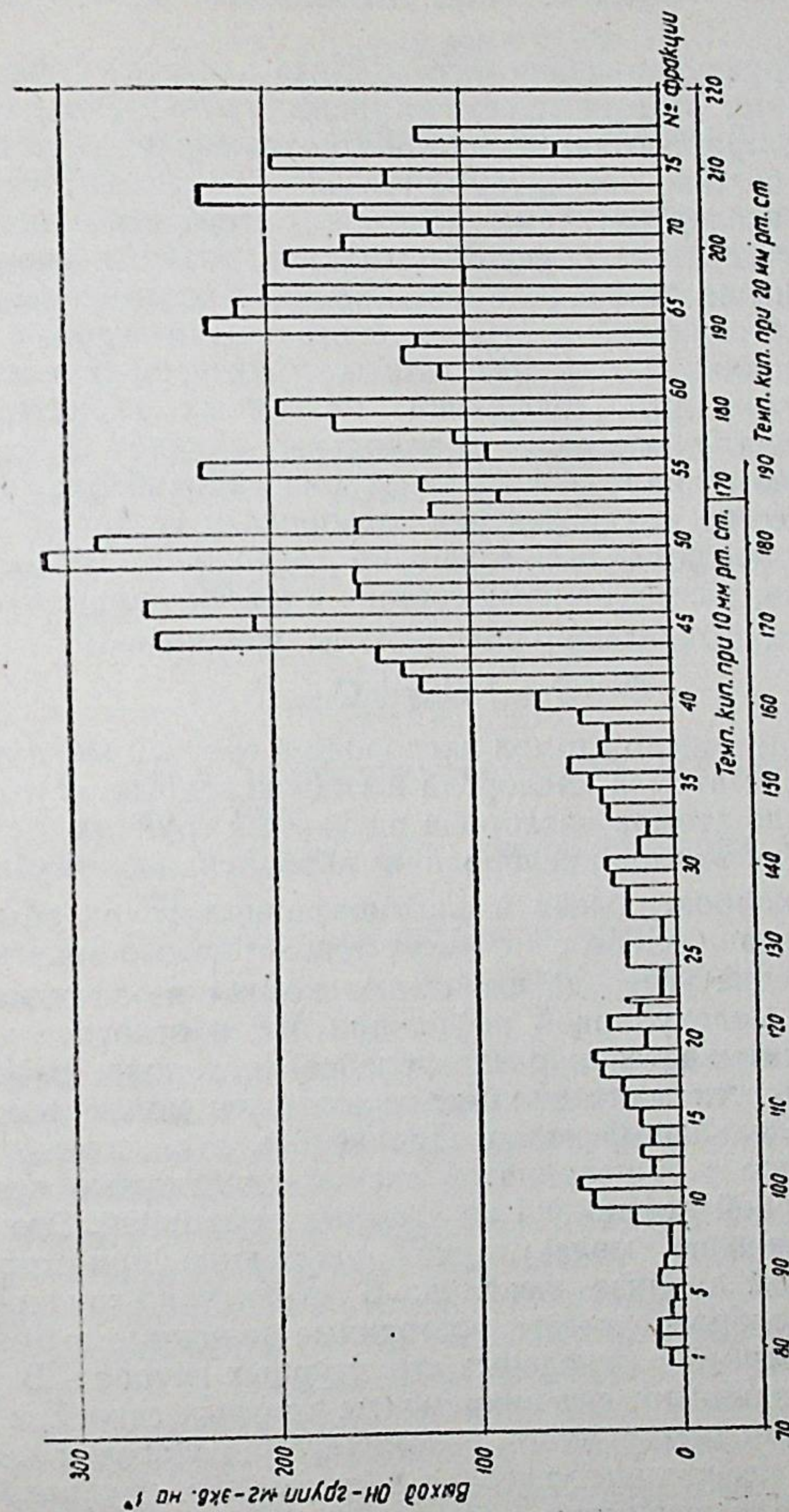
роксильных групп на среднюю молекулу. Результаты более характерных измерений показаны на фиг. 2—4.

На фигурах 2—4 видно, что на всех кривых имеется явный скачок в области фракции 40. Резкое изменение всех свойств фенолов дает основание разделить фракции фенолов на две части: низшие, с температурой кипения до 160° (20 мм рт. ст.), и высшие, с пределами кипения от 160° (20 мм рт. ст.) до 215° (10 мм рт. ст.). Большая часть исходных фенолов (64,8%) выпадает на долю высших и только 15,6% на долю низших фракций.



Фиг. 4. Содержание гидроксильных групп во фракциях, в 2-экв на моль

Содержание гидроксильных групп в низших фракциях меньше единицы на среднюю молекулу, что указывает на присутствие в этих фракциях нейтральных масел. Следовательно, примененный нами метод выделения из фенолята нейтральных масел при помощи газового бензина не обеспечил полноту очистки. По содержанию гидроксильных групп также выясняется, что все высшие фракции содержат значительное количество двухатомных фенолов. По выходу гидроксильных групп (см. фиг. 5) высшие фракции имеют доминирующее значение. На их долю выпадает 86,3% от всего выхода гидроксильных групп. Групповому анализу подвергли наименее исследованную и по весу наиболее существенную часть фенолов — высшие фракции.



Фиг. 5. Распределение кислорода при фракционной перегонке. Ширина столбиков равна пределам кипения фракций, высота — выходам гидроксильных групп на один градус, площадь — выходам гидроксильных групп во фракциях



### III. Разработка методов структурно-группового анализа фенольных смесей

Целью структурно-группового анализа является определение содержания отдельных структурных групп. Результаты вычислений выражаются на «среднюю» молекулу, состав которой равен составу исследуемой смеси.

Ранними исследователями показано, что сланцевые фенолы состоят главным образом из алкилированных оксипроизводных бензола, нафталина и кумарона. Вполне возможно содержание соединений с двумя бензольными ядрами, со структурой индана и т. д. Результаты структурно-группового анализа должны дать содержание названных характерных ядер и количество углерода в алкильных группах. В структурно-групповом анализе фенольных смесей необходимо отдельно определить распределение кислорода и углерода. Распределение кислорода вычисляют по содержанию функциональных групп, элементарному составу и молекулярному весу.

Результаты вычислений подчиняются уравнению:

$$O = O_{OH} + O_{OR} + O_{CO} \quad (1)$$

где  $O$  — общее число атомов кислорода в средней молекуле,

$O_{OH}$  — число атомов кислорода в гидроксильных группах,

$O_{OR}$  — число атомов кислорода в эфирных группах,

$O_{CO}$  — число атомов кислорода в карбонильных группах.

Содержание карбоксильных и сложноэфирных групп обычно в фенолах незначительно и не имеет существенного значения.

Распределение углерода вычисляют исходя из элементарного состава, молекулярной рефракции  $MR$  и относительной дисперсии. Учитывается и распределение кислорода. В литературе встречается мало данных, касающихся молекулярных рефракций отдельных фенолов. Однако все эти данные хорошо совпадают с общепринятой схемой аддитивного слагания молекулярной рефракции из атомных рефракций. Это допускает применение молекулярной рефракции при структурно-групповом анализе фенолов. В структурно-групповом анализе целесообразно ввести постоянные величины атомных рефракций углерода в отдельных структурных группах. В эти атомные рефракции входят инкременты кратных связей и экзальтации. Нами применялась рекомендуемая Фогелем величина атомной рефракции углерода в алкильных группах  $R_{CA}$ , равная 2,591. Для вычисления атомных рефракций углерода в бензольных ядрах  $R_{CB}$  и нафталиновых ядрах  $R_{CN}$  были исполь-

зованы литературные данные о рефракции индивидуальных углеводородов. Вычисления дали следующие результаты:

$$R_{CB} = 3,398 \pm 0,010, \\ R_{CN} = 3,617 \pm 0,010.$$

Приведенными значениями пользовались при вычислении структурно-группового состава.

Относительная дисперсия света, которая вычисляется по формуле (2), рекомендуется Иоффе для определения содержания ароматики в углеводородных смесях.

$$\omega = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \cdot 10^3 \quad (2)$$

Вследствие большого различия в значениях относительной дисперсии оксипроизводных алкилбензолов и алкилнафтолов, мы использовали этот показатель для вычисления содержания алкилнафтолов в фенольных смесях по выведенному нами уравнению (3)

$$\frac{C_N}{C_B + C_N} = \frac{\omega - \Omega_s}{15}, \quad (3)$$

где  $C_N$  — число нафталиновых атомов углерода в средней молекуле,

$C_B$  — число бензольных атомов углерода в средней молекуле,

$\omega$  — относительная дисперсия смеси,

$\Omega_s$  — относительная дисперсия производных бензола в смеси.

При выведении формулы (3) пользовались полученными нами данными об относительных дисперсиях чистых фенолов, которые были сравнены с литературными данными для чистых углеводородов.

Первым этапом в определении распределения углерода в средней молекуле фенольных смесей является вычисление числа алифатических атомов углерода. Это можно сделать по двум независимым путям: по относительному содержанию водорода или по средней атомной рефракции углерода. В первом приближении считают, что исследуемые молекулы состоят только из алифатических и бензольных частей.

В таком случае действительно уравнение:

$$H = 2 \cdot C_A + C_B, \quad (4)$$



где  $H$  — число атомов водорода в средней молекуле  
 $C_A$  — число алифатических атомов углерода в средней молекуле,  
 $C_B$  — число бензольных атомов углерода в средней молекуле.

После простых преобразований получается:

$$\frac{C_A}{C} = \frac{H}{C} - 1, \quad (5)$$

где  $C$  — общее число атомов углерода в средней молекуле.

Если исследуемые смеси содержат значительные количества карбонильных групп, то необходимо использовать исправленное число атомов водорода  $H'$ .

$$H' = H + 2 \cdot O_{CO}. \quad (6)$$

При вычислении отношения  $\frac{C_A}{C}$  можно использовать молекулярную рефракцию. Вначале вычисляют среднюю атомную рефракцию углерода  $R_C$

$$R_C = \frac{MR - R_H H - R_O O}{C} \quad (7)$$

где  $R_H$  и  $R_O$  — атомные рефракции водорода и кислорода.  $R_H = 1,028$ , значение  $R_O$  вычисляют на основании функционального распределения кислорода. Учитывая атомные рефракции алифатического и бензольного углерода, можно просто вывести уравнение

$$\frac{C_A}{C} = \frac{3,398 - R_C}{0,807} \quad (8)$$

Обычно исследуемые фенольные смеси содержат некоторое количество нафтолов. В таком случае уравнения (5) и (8) дадут пониженные результаты, которые можно исправить, учитывая относительное количество нафталиновых атомов углерода в ядрах  $\frac{C_N}{C_B + C_N}$ . Содержание нафталиновых атомов углерода вычисляют при помощи уравнения (3), подбирая значение  $Q_s$  по приближенному значению  $\frac{C_A}{C}$ .

Исправленными значениями  $\frac{C_A}{C}$  используют при вычислении числа атомов  $C_A$ ,  $C_B$  и  $C_N$  в среднем молекуле. Находят число бензольных и нафталиновых ядер в средней молекуле

$$N_B = \frac{1}{6} C_B, \quad (9)$$

$$N_N = \frac{1}{10} \cdot C_N. \quad (10)$$

Если сумма  $N_B + N_N$  значительно выше единицы, необходимо предполагать существование в средней молекуле междужерных связей. Во фракциях с температурой кипения ниже  $384^\circ$  (т. к. 2-( $\beta$ -нафтил)фенола) такие связи могут существовать только между бензольными ядрами. Исследуемые нами фенолы относятся в эту область. Поэтому в них можно вычислить количество монобензольных и дибензольных структур. Дибензольными называют такие структуры, которые содержат два несконденсированных бензольных ядра (например дифенил, дифениловый эфир, дифенилметан и т. д.).

$$N_{MB} = 2 - 2N_N - N_B. \quad (11)$$

$$N_{DB} = N_B + N_N - 1. \quad (12)$$

Зная число алифатических атомов  $C_A$ , числа нафталиновых ядер, монобензольных  $N_{MB}$  и дибензольных  $N_{DB}$  структур, можно удовлетвориться полученной информацией. Дополнительные данные можно вычислить, учитывая температуру кипения, распределение кислорода и расхождение в значениях  $\frac{C_A}{C}$ , вычисленных по обоим путям. На подобные вычисления нельзя дать единых уравнений и их проведение зависит от конкретных данных исследуемой фракции.

Надежность выведенных уравнений проверялось двумя методами. Исходя из точности экспериментальных данных и применяя методы теории ошибок, была вычислена максимальная погрешность  $C_A$ , найденной по  $R_C$ . Расчеты показывали, что максимальная относительная погрешность результатов не превышает 16%. При практическом вычислении часто имеет место взаимная компенсация ошибок и конечная погрешность не достигает максимальной величины.

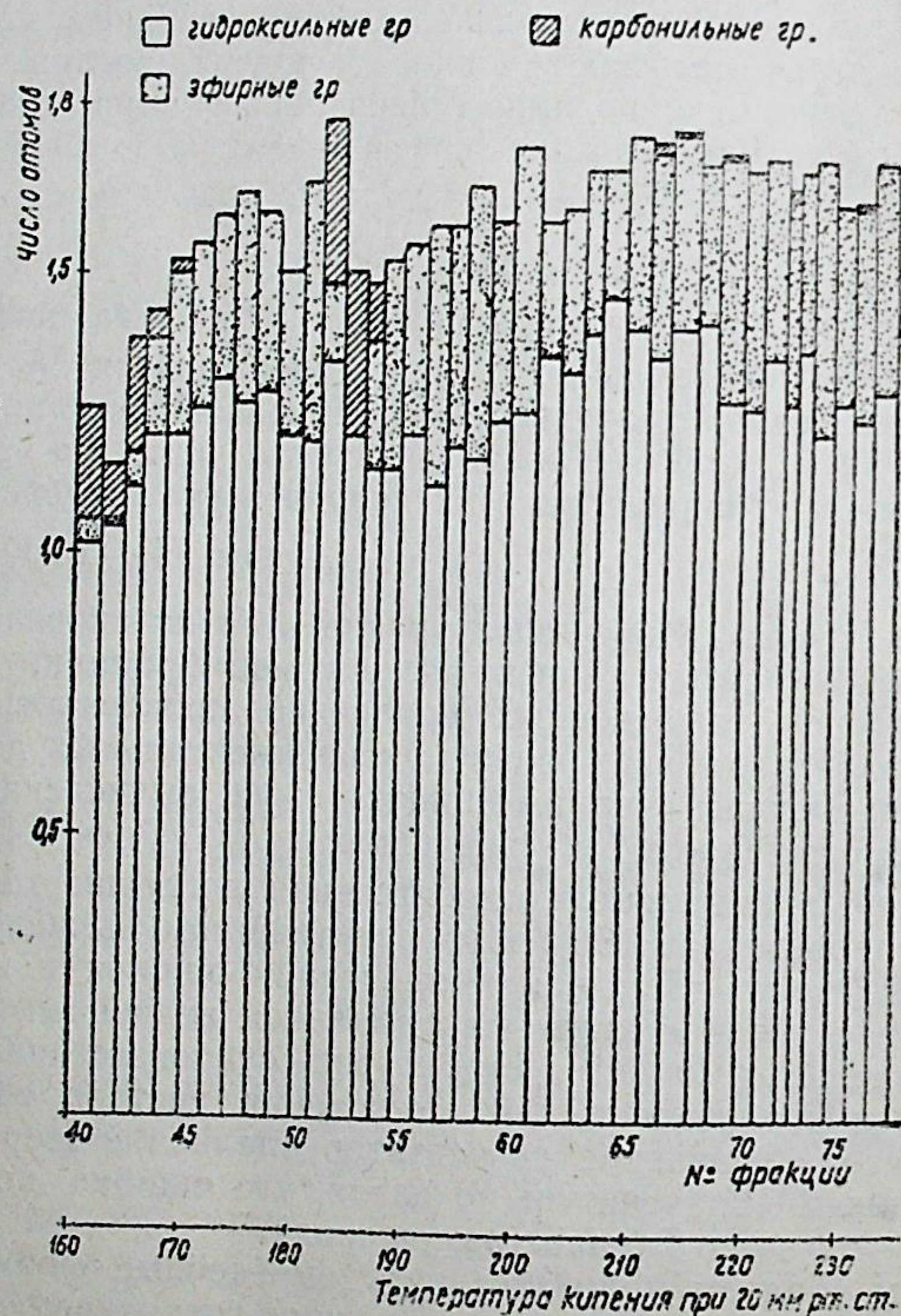
Вышеописанный метод структурно-группового анализа фенолов был использован для вычисления состава синтетических смесей. Сравнение результатов анализа с теоретически вычисленными значениями показало, что ошибка не превышает 5% от всего количества углерода.

Таким образом можно считать выведенные формулы надежными при проведении структурно-группового анализа фенолов.



#### IV. Структурно-групповой анализ фенолов генераторной смолы горючих сланцев

Вышеописанный метод структурно-группового анализа был применен для исследования высших фракций, получение которых описано во второй главе. Кроме названных раньше анализов в случае высших фракций фенолов определили элементарный состав и содержание карбонильных групп. Содержание углерода и водорода было определено сжиганием навески вещества в токе кислорода над платиновым катализа-



Фиг. 6. Распределение кислорода в высших фракциях

тором и последующей абсорбцией продуктов сгорания. Содержание кислорода вычислялось по разности. Карбонильные группы были определены осаждением 2,4-динитрофенилгидразином. В избранных фракциях определяли содержание серы и карбоксильных групп. Так как содержание серы и карбоксильных групп оказалось на таком низком уровне, который не приносит существенной погрешности в наши вычисления, в остальных фракциях эти величины не определялись.

Распределение кислорода вычислили по данным определения функциональных групп. Результаты вычислений изображены на фиг. 6.

Из фигуры 6 видно, что во всех фракциях содержится более одной гидроксильной группы на среднюю молекулу, что свидетельствует о наличии многоатомных фенолов. Если считать все многоатомные фенолы двухатомными, что согласуется с результатами других исследователей, можно вычислить содержание двухатомных фенолов, в молярных процентах. Наибольшее содержание двухатомных фенолов во фракциях 63—68 (т. к. 188—200°/10 мм рт. ст.), где оно достигает 45 мол. %. В среднем во фракциях содержится 20—30 мол. % двухатомных фенолов.

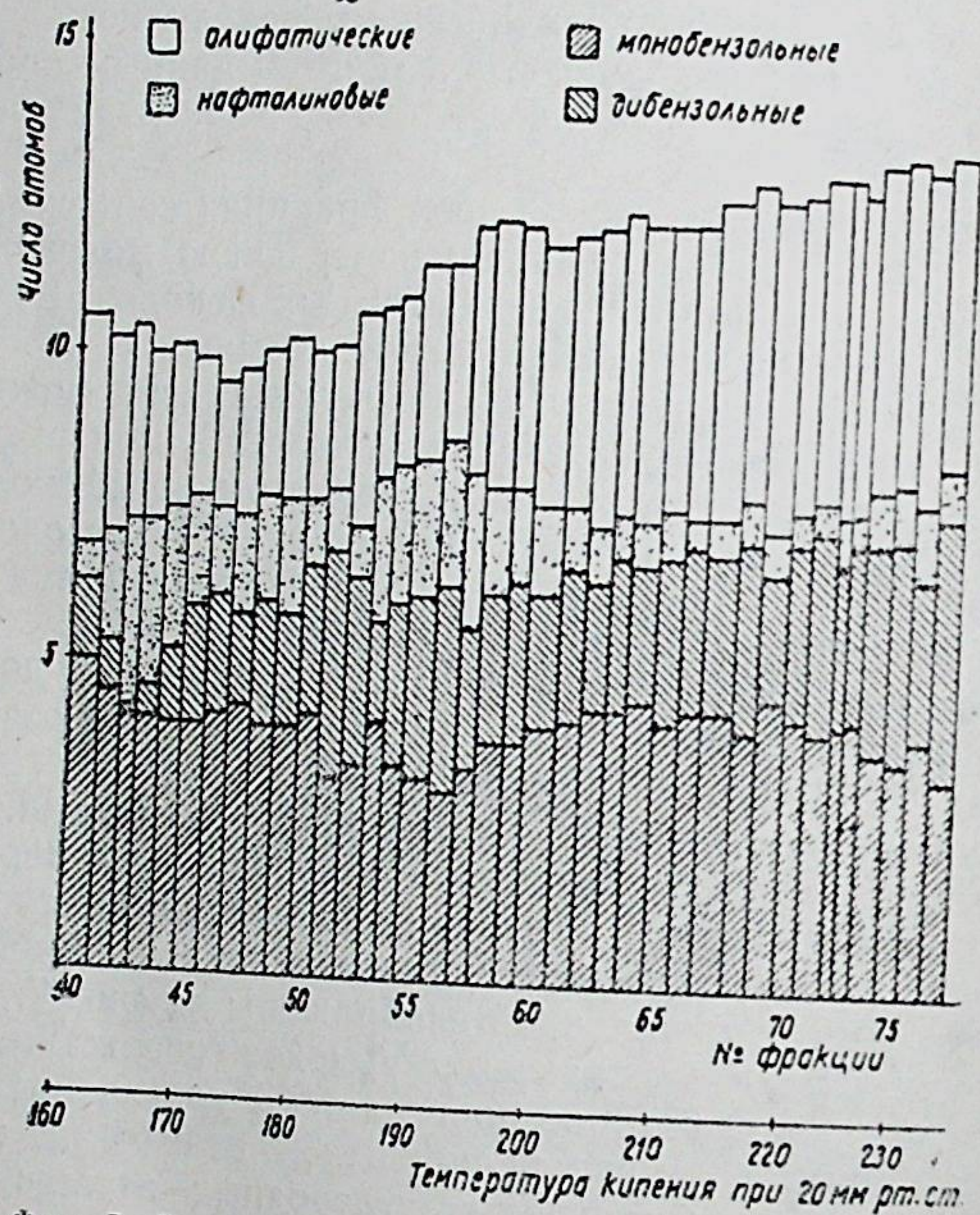
Содержание эфирного кислорода во фракции 74 достигает 49 мол. %. В остальных фракциях та же величина колеблется в пределах 25—45 мол. %. Содержание карбонильной группы во фракциях незначительно. Только во фр. 51—53 (т. кип. 181,5—187°/20 мм рт. ст.) содержится заметное количество карбонильных групп и в то же время очень мало эфирного кислорода.

Распределение углерода вычислялось по вышеприведенной схеме. Результаты вычислений изображены на фиг. 7. Для исследованных фракций характерно высокое содержание алифатического углерода, которое повышается с повышением температуры кипения, достигая величины 5,4 атомов на среднюю молекулу при общем количестве углеродных атомов, равном 13,1. Такое количество алкильных боковых цепей вполне согласуется общепринятыми представлениями о структуре фенолов, выделенных из продуктов термической переработки твердого топлива. Кроме того, очень вероятно предположение, что часть алифатических атомов принадлежит сконденсированным к бензольному кольцу насыщенным циклам.

Содержание нафталиновых ядер заметно понижается с повышением температуры кипения. В более низкокипящих фракциях (до 178°/10 мм рт. ст.) отношение  $\frac{C_N}{C_B+C_N}$  в среднем равно



0,3, достигая во фр. 42 до 0,41, что соответствует данным других исследователей о содержании нафтолов в сланцевых фенолах. В более высококипящей части исследуемых фенолов, начиная с т. к. 186°/10 мм рт. ст., та же величина в среднем равна 0,1. Следовательно, в более высококипящих фенолах содержится примерно 10 мол. % нафтолов.



Фиг. 7. Распределение углерода в высших фракциях

Более высококипящая часть исследуемых фенолов характеризуется высоким содержанием двухядерных структур. Во фр. 61—77 в среднем 30—40% бензольного углерода принадлежит двухядерным структурам. Это можно объяснить наличием или дифенилового эфира.

На основе полученного состава двухградусных фракций был вычислен состав десятиградусных фракций, пределы ки-

пения и выходы которых приведены в таб. 2. Все температуры кипения приведены к остаточному давлению 20 мм рт. ст.

Выход десятиградусных фракций генераторной смолы

Таблица 2

Пределы кипения при 20 мм рт. ст.	160—170	170—180	180—191	191—201	201—211	211—221	221—233	Всего 160—233
Выход:								
в вес. % от перегоняющихся фенолов . . . . .	9.6	13.8	12.1	9.9	10.8	10.6	13.8	80.5
в вес. % от высших фенолов . . . . .	11.9	17.2	15.0	12.2	13.4	13.2	17.1	100
в мол. % от перегоняющихся фенолов . . . . .	10.2	14.4	12.3	9.0	9.6	9.2	11.4	76.6
в мол. % от высших фенолов . . . . .	13.3	19.4	16.1	11.7	12.6	12.0	14.9	100

Структурно-групповой состав десятиградусных фракций

Таблица 3

Пределы кипения (20 мм рт. ст.)	160—170	170—180	180—191	191—201	201—211	211—221	221—233	160—233
Название компонента	Содержание, в мол. % на среднюю молекулу							
Двухатомные фенолы . . . . .	14.1	25.4	21.7	19.7	39.4	33.7	28.4	25.9
Эфирные группы . . . . .	17.3	30.4	29.3	43.1	27.9	35.6	57.4	34.6
Карбонильные группы . . . . .	9.3	—	10.1	—	—	0.9	0.4	3.0
Нафталиновые ядра . . . . .	22.0	16.7	16.5	18.4	8.1	6.1	7.9	13.8
Бензольные ядра . . . . .	85.0	98.6	100.5	100.3	111.1	115.4	120.5	105.1
в том числе								
Одноядерные структуры . . . . .	71.0	67.8	59.7	61.0	72.9	72.6	65.0	67.0
Двухядерные структуры . . . . .	7.0	15.4	21.6	20.9	19.2	21.5	27.1	18.9
Алифатический углерод, атомов на среднюю молекулу . . . . .	2.90	2.32	2.74	3.87	4.60	4.96	5.17	3.68



Структурно-групповой состав десятиградусных фракций был вычислен на основе состава и молярных выходов отдельных двухградусных фракций. Результаты приведены в табл. 3.

На основе полученных данных вычислили распределение структурных групп по десятиградусным фракциям. Выход тех же групп во всей высшей части фенолов был взят равным 100%. Результаты вычислений приведены в табл. 4.

Выход структурных групп в десятиградусных фракциях

(Таблица 4)

Пределы кипения (20 мм рт. ст.)	160—170	170—180	180—191	191—201	201—211	211—221	221—233	160—230
	Выход, в мол. % от высших фенолов							
Двухатомные фенолы . . . . .	12.1	19.4	15.5	11.0	13.9	12.8	15.3	100
Эфирные группы . . . . .	6.7	17.1	13.7	14.7	10.2	12.7	24.9	100
Карбонильные группы . . . . .	40.8	—	53.6	—	—	3.5	2.1	100
Атомы алифатического углерода . . . . .	10.5	12.2	12.6	12.4	15.7	16.2	21.0	100
Нафталиновые ядра . . . . .	21.0	23.2	19.1	15.5	7.4	5.3	8.5	100
Бензольные ядра . . . . .	10.7	18.2	16.1	11.5	13.2	13.2	17.1	100
в том числе								
Одноядерные структуры . . . . .	14.1	19.7	14.4	10.7	13.6	13.0	14.5	100
Двухядерные структуры . . . . .	4.9	15.8	18.4	13.0	12.8	13.7	21.4	100

В заключение можно связать распределение кислорода со структурой углеродного скелета. Диоксипроизводные нафталинов, дифенилов и бензофуранов из-за их высокой температуры кипения могут встречаться только в самой высококипящей части исследуемых фенолов. Поэтому почти все двухатомные фенолы должны быть производными алкилбензолов. По той же причине наличие в исследуемых фракциях нафтолов с эфирной группировкой маловероятно. На основе вышеприведенных соображений был вычислен групповой состав высшей части фенолов генераторной смолы (табл. 5). Данные, приведенные в табл. 5, выражены в молярных %. Полученные результаты основаны на анализе двухградусных фракций. Так

как при перегонке вещества разделяются главным образом по молекулярным весам и следовательно составные части отдельных фракций имеют близкие молекулярные веса, то данные табл. 5 можно рассматривать близкими к весовым соотношениям.

Таблица 5

Групповой состав высшей части фенолов генераторной смолы

Тип соединения	Содержание, в мол. %
Производные бензола	23
Двухатомные фенолы . . . . .	35
Фенолы с эфирной группой и гетероциклические . . . . .	3
Соединения с карбонильной группой . . . . .	6
Остальные одноядерные . . . . .	19
Соединения с двумя бензольными ядрами . . . . .	
Производные нафталина	11
Одноатомные фенолы . . . . .	3
Двухатомные фенолы . . . . .	

### V. Дополнительные исследования фенольных фракций

В этой части работы пытались получить данные об индивидуальном составе низших фракций фенолов, не подвергавшихся структурно-групповому анализу. Здесь же исследовалась применимость газо-хроматографического метода для анализа высококипящих фенольных смесей. Метод газожидкостной хроматографии еще не применен для исследования сланцевых фенолов. На пути применения этого метода при анализе фенольных смесей стоит ряд трудностей. Например, часто наблюдается образование мешающих «хвостов» у пиков на хроматограммах.

Исследовалась возможность проверки спектрографическими методами результатов, полученных расчетным путем при структурно-групповом анализе.

Об удерживаемых объемах индивидуальных фенолов опубликовано мало данных, поэтому в настоящей работе были получены дополнительные данные.

Образование «хвостов» у газо-хроматографических пиков обусловлено адсорбцией разделяемых веществ на твердом носителе неподвижной фазы. В качестве инертного носителя неподвижной фазы нами испытывались многие традиционные



носители. Однако наилучшие результаты были получены на пористом стекле, изготовленном спеканием стеклянного порошка. Обработка его метилтрихлорсиланом позволила еще уменьшить адсорбционные свойства этого носителя. Такой носитель позволяет разделять фенолы без образования «хвостов», даже когда применяется неполярная неподвижная жидкость в небольшом количестве.

Наши опыты были проведены при помощи универсального хроматографа УХ-1, выпускаемого Таллинским заводом измерительных приборов. Размеры колонки были 4 мм × 7,1 м. Температура колонки равнялась 170° или 200°. Газом-носителем служил водород, скорость протекания которой равнялась 35—120 мл/мин.

Относительные удерживаемые объемы индивидуальных соединений зависят от химической природы неподвижной фазы и температуры колонки. Поэтому трудно использовать опубликованные в литературе данные об удерживаемых объемах фенолов. Нами были определены удерживаемые объемы 20 индивидуальных фенолов. Полученные данные хорошо совпадали с опубликованными результатами разделения фенолов на смазке «апиезон». Это позволило при идентификации фенолов использовать и литературные данные.

Газо-хроматографический анализ фракций фенолов показал, что в составе отдельных фракций содержится даже выше 20 отдельных соединений. В то же время хроматограммы соседних фракций заметно различались друг от друга, что подтверждает эффективность фракционной перегонки. При температуре 170° проанализировали фракции 1—25, при 200° — остальные. На хроматограммах фракций 1—25 обнаружено 46 отдельных пиков. На основе сравнения удерживаемых объемов обнаруженных пиков и индивидуальных фенолов можно 17 из них считать соответствующим различным фенолам. Остальные пики по всей вероятности соответствуют нейтральным соединениям. Некоторые из них могут также принадлежать фенолам с неизвестными удерживаемыми объемами.

Учитывая молекулярные веса, температуры кипения и гидроксильные числа анализируемых фракций, можно на основе газо-хроматографических данных во фракциях идентифицировать: фенол, 2-метилфенол, 3- и 4-метилфенол, 2-этилфенол, 3- и 4-этилфенолы, 2,3-диметилфенол, 2,4- и 2,5-диметилфенолы, 3,4-диметилфенол, 3-метил-4-этилфенол, 2,3,4-триметилфенол, 2-метил-6-и-пропилфенол.

На хроматограммах более высококипящих фракций имеется еще большое количество отдельных пиков, но их идентификация невозможна из-за отсутствия данных об удерживаемых объемах высококипящих фенолов.

Некоторые высшие фракции были газо-хроматографически разделены для последующего спектрального исследования. Из одной фракции получили 4—5 подфракций, которые абсорбировали из газа-носителя в *n*-гептан. Полученные растворы исследовались при помощи спектрофотометра СФ-4 в области длины волн 225—390 мкм.

Сравнение полученных спектров со спектрами индивидуальных фенолов показало, что полученные подфракции представляют собой смеси различных фенолов. В большинстве спектров обнаруживается максимум в области 328 мкм, что свидетельствует о наличии нафтолов. Но сравнение коэффициентов абсорбции при разных длинах волн доказывает, что нафтолы не могут быть доминирующим компонентом в исследуемых фракциях. Характерно для всех спектров отсутствие минимума в области 240 мкм. В этой области коэффициенты абсорбции всех оксипроизводных бензола, индана и нафталина минимальны. Зато в спектрах производных дифенила и бензофурана при длине волн 240 мкм обнаруживается максимум. Но эти соединения не имеют максимума при длине волн 230 мкм, что обнаруживается в спектрах исследуемых фракций. Следовательно, в исследуемых подфракциях присутствуют соединения со структурами обоих названных выше групп.

Сложный состав исследованных подфракций не позволил сделать количественных выводов. Но общая картина спектров вполне соответствует структурно-групповому составу, вычисленному математическими методами.

## VI. Выводы

1. На основе литературных данных показано, что фенолы, выделенные из продуктов термической переработки твердых топлив, состоят из большого числа индивидуальных соединений. Показано, что самым целесообразным методом характеристики таких смесей является структурно-групповой анализ. Методы структурно-группового анализа кислородных соединений до сих пор не были разработаны.

2. Разработана методика структурно-группового анализа смесей фенолов, которая позволяет определить отдельно



распределение кислорода и строение углеродного скелета. Исходными данными при определении группового состава служат: элементарный состав, содержание гидроксильных групп, плотность, показатель преломления, относительная дисперсия света и молекулярный вес. В частных случаях может оказаться необходимым определение содержания карбонильных и карбоксильных групп и серы. Результатами вычислений являются содержание алифатического углерода, бензольных, дифенильных и нафталиновых ядер.

Проверена точность методики.

3. Показана применимость относительной дисперсии света при определении производных нафталина в фенолах. Вычислены атомные рефракции бензольного и нафталинового углерода и полученные данные применены в формулах структурно-группового анализа.

4. Показано, что из генераторной смолы СПК им. В. И. Ленина г. Кохтла-Ярве выделяется 10% раствором едкого натрия 31% фенолов. Большая часть получаемых фенолов не перегоняется при остаточном давлении 10 мм рт. ст. Вакуумной ректификацией перегоняющейся части фенолов на двухградусные фракции доказано разделение фенолов на низшую и высшую части (по пределам кипения), свойства которых заметно отличаются друг от друга. Показано, что высшие фенолы с пределами кипения 160—233°/20 мм рт. ст. имеют доминирующее значение в перегоняющихся фенолах.

5. Определен групповой состав фракций по выведенной методике. Суммированием состава двухградусных фракций найден групповой состав высшей части фенолов.

6. Впервые при анализе сланцевых фенолов применен метод газо-жидкостной хроматографии. Разработана методика изготовления пористого стекла, пригодного для применения его в качестве твердого носителя при анализе полярных соединений (фенолов).

7. В низших фракциях доказано газохроматографическими методами наличие следующих фенолов: фенол, 2-метилфенол, 3- и 4-метилфенолы, 2-этилфенол, 3- и 4-этилфенолы, 2,3-диметилфенол, 2,4- и 2,5-диметилфенолы, 3,4-диметилфенол, 3-метил-4-этилфенол, 2,3,4-триметилфенол и 2-метил-6-и-пропилфенол.

8. Впервые при исследовании сланцевых фенолов применена комбинированная методика газовой хроматографии и спектрального анализа в ультрафиолетовой области. Иссле-

дованием некоторых фракций этой методикой в принципе показана достоверность результатов структурно-группового анализа.

\*

Диссертация написана на эстонском языке и представлена на 256 страницах машинописи. В конце диссертации дается резюме на русском языке объемом 23 страниц. В перечне литературы содержится 367 наименований. В тексте имеется 41 таблица и 23 фигуры. В отдельном переплете приложены 71 фигура.

Основной материал диссертации опубликован.

1. А. И. Кэстнер. Исследование состава фенолов генераторной смолы горючих сланцев I. Выделение и перегонка фенолов. Труды ТПИ, серия А, 198, стр. 15 (1962).
2. Х. Т. Раудсепп, А. И. Кэстнер. Исследование состава фенолов генераторной смолы горючих сланцев II. Обзор литературных данных по исследованию фенолов переработки твердого топлива. Труды ТПИ, серия А, 198, стр. 29, (1962).
3. Х. Т. Раудсепп, А. И. Кэстнер. Исследование состава фенолов генераторной смолы горючих сланцев III. Разработка математических методов структурно-группового анализа. Труды ТПИ, серия А, 198, стр. 43, (1962).
4. А. И. Кэстнер. Исследование состава фенолов генераторной смолы горючих сланцев IV. Структурно-групповой анализ высших фракций фенолов. Труды ТПИ, серия А, 198, стр. 57 (1962).
5. А. И. Кэстнер. О применении пористого стекла в качестве твердого носителя в газовой хроматографии. Журнал физической химии (публикуется).