

6
А 40
Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

СИБИРСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

Н. А. ЧУПРОВА

Исследование фенолов
отстойных смол, полученных
при скоростном пиролизе
коры лиственницы сибирской

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель —
кандидат технических наук,
доцент Левин Э. Д.

г. Красноярск, 1967 г.

6
АУО

Решениями XXIII съезда КПСС предусматривается ускоренное развитие химической промышленности. Ей отводится одно из первых мест в создании материально-технической базы коммунизма.

Поставщик сырья для промышленности органического синтеза и одна из отраслей химической промышленности — лесохимическая в 1966—1970 годах будет развиваться в основном на базе использования лесных отходов живицы, дровяной древесины лиственных пород и отходов сульфатно-целлюлозного производства. В текущей пятилетке предусмотрено организовать энергохимическую переработку лесосечных отходов.

Одним из самых обременительных отходов является кора, которая до настоящего времени квалифицированно не используется.

Кора хвойных пород, в частности лиственницы сибирской, может явиться ценным сырьем для получения ряда продуктов таких, как одно- и двухатомные фенолы, нейтральные вещества, бензолные углеводороды, кислоты, высококалорийный газ. Однако, до настоящего времени процесс образования этих веществ при пиролизе коры почти не изучался. Неясным оставался также и вопрос влияния температуры конденсирующихся продуктов при скоростном пиролизе.

Целью данной работы является исследование изменений состава, свойств и выходов фенолов в зависимости от температуры деструкции при пиролизе коры лиственницы сибирской во взвешенном состоянии. Это позволяет установить оптимальную температуру термической деструкции.

1. Теоретические представления об образовании фенолов и изменении их состава под действием повышающейся температуры

Основным источником фенольных соединений, образующихся при термическом разложении древесины, в настоящее время считают лигнин, так как он имеет фенольные структуры. В основе полимолекулы лигнина лежат фенилпропановые звенья, которые полностью при пиролизе не разрушаются. Эти звенья, по-видимому, и служат основой образующихся фенолов при деструкции макромолекулы лигнина. При

пиролизе целлюлозы также могут образовываться фенолы, но выход их значительно уступает таковому из лигнина.

Рассматривая лигнин в качестве основного источника фенолов, можно полагать, что уже при первичном разложении лигнина образующиеся радикалы содержат в себе группировки, где гидроксил связан с фенилом. Эти соединения являются фенольными веществами, так как они имеют соответствующие функциональные группы. Фенольные свойства этих веществ, ввиду наличия других функциональных групп и больших углеводородных радикалов, могут быть подавлены, однако, фенольные структуры будут в них содержаться, начиная с первичного момента разложения исходной макромолекулы. Эти первичные фенольные вещества при действии повышающейся температуры подвергаются дальнейшему разложению. При этом крупные молекулы распадаются на более мелкие, которые представляют собой уже соединения различных классов. Одним из таких классов соединений, присутствующих на всех стадиях термической деструкции, являются фенолы, строение которых упрощается по мере повышения температуры.

Такая схема образования фенолов, конечно, содержит в себе некоторые упрощения, так как в реальных процессах имеют место реакции перегруппировок, диспропорционирования, замещения и т. п. Но она помогает прийти к выводу о том, что фенольные вещества являются первичными продуктами пиролиза и, следовательно, процесс образования фенолов идет с первых стадий разложения исходных полимолекул лигнина и коры, наряду с образованием таких первичных продуктов, как полукоксы, смола и надсмольная вода.

Подтверждением этого положения может служить общность закономерностей выходов тех и иных продуктов. Выходы полукокса, смолы и надсмольной воды, как нами было установлено ранее, связаны с температурой пиролиза зависимостью, которая описывается многочленом третьей степени

$$y = ax^3 + bx^2 + cx + d. \quad (1)$$

На основании этой зависимости были выведены следующие уравнения соответственно для выходов кокса, надсмольной воды и смолы:

$$y = -0,1 \cdot 10^{-5} t^3 + 0,6 \cdot 10^{-2} t^2 - 3,67 t + 727,7, \quad (2)$$

$$y = -0,2 \cdot 10^{-5} t^3 + 0,3 \cdot 10^{-2} t^2 - 1,77 t + 344,1, \quad (3)$$

$$y = -0,12 \cdot 10^{-5} t^3 + 0,82 \cdot 10^{-3} t^2 - 0,29 t + 67,1. \quad (4)$$

Исходя из вышеизложенного, следует ожидать, что зависимость выходов фенолов от температур пиролиза должна подчиняться этому же закону и описываться уравнением подобного вида.

Большое влияние на количество и качество фенолов, получаемых при термическом разложении растительного материала, оказывает температура пиролиза и наличие кислорода в реакционной зоне.

Кислород в реторту может поступать либо за счет различного рода неплотностей, либо с сырьем. Наличие же свободного кислорода в реакционной зоне приводит к принципиальным изменениям характера протекающей деструкции, которая в данном случае становится окислительной. Окислительный характер деструкции оказывает решающее влияние на выход конденсирующихся продуктов. Так при содержании кислорода в реакционной зоне более 5% отстойной смолы вообще не получается, так как все концентрирующиеся в ней соединения окисляются и приобретают способность растворяться в воде. При этом количество воды с растворимыми в ней веществами монотонно возрастает с повышением температуры пиролиза.

Уравнение этой зависимости можно записать в виде:

$$y = 0,076 t - 19,5, \quad (5)$$

где y — количество надсмольной воды, %,

t — температура пиролиза, °C.

Подавляющее количество фенолов концентрируется в смоле, а при окислительной деструкции ее выход падает до нуля. Естественно, что это будет оказывать решающее воздействие на выход фенолов. По-видимому, фенолы будут получаться и при окислительной деструкции. Однако, в этом случае они будут скапливаться в пирогенных водах. Выход их должен быть резко пониженным, а состав заметно отличным от того, который имеет место при скоростном пиролизе в отсутствие кислорода.

Многочисленными работами, проведенными как в области теории, так и практики органической химии, доказано, что энергоемкость молекул оказывается тем больше, чем меньше их размеры. Вследствие этого с повышением температуры пиролиза состав фенолов и их строение должно упрощаться. Так, в первой стадии деструкции образующиеся фенолы должны иметь большую среднюю величину молекулярной массы. В области температур пиролиза, при которых начинается и развивается деструкция непосредственно самой полимолекулы коры, с повышением температуры количество образующихся фенольных веществ должно возрастать. Это будет происходить за счет разложения макромолекулы исходного сырья с отрывом от нее более простых веществ. Эти соединения могут рассматриваться как фенольные вещества. Последнее вытекает из того, что при большой величине молекулярной массы процентное содержание фенольных гидро-

кисильных групп будет невысоким. Вследствие этого и химические свойства, характерные для фенолов, будут в заметной степени подавлены. Кроме того продукты первичной деструкции сырья могут быть и полифункциональны.

Повышение температуры пиролиза будет приводить к деструкции как остатков макромолекулы коры, так и образующихся фенольных веществ с получением более простых по строению фенолов. При этом выход фенолов начнет снижаться. Максимальные выходы фенолов должны лежать в области 400°C, так как при этом имеет место полная деструкция макромолекулы коры.

При этих температурах гамма образующихся фенолов будет довольно широкой. Последнее понятно из того, что при тепловой нагрузке, соответствующей этой температуре, возможно существование различных фенолов, отличающихся числом и размерами заместителей у бензольного кольца. Дальнейшее повышение температуры будет приводить к снижению величины молекулярной массы и, вследствие этого, к увеличению процентного содержания гидроксильных групп. При этом, конечно, из одной молекулы сложного фенола будут образовываться как молекулы фенолов, так и соединений других классов, в частности нейтральных соединений и бензольных углеводородов. Повышение температуры деструкции должно приводить к снижению выходов фенолов и увеличению выходов нейтральных соединений и бензольных углеводородов. При этом за счет деструкции молекул более сложных фенолов получающиеся вторичные фенолы будут не только иметь меньшую величину молекулярной массы, но также и большее процентное содержание гидроксильных групп. Последнее понятно из того, что при деструкции молекулы сложных фенолов будут отрываться наименее прочно соединенные звенья, тогда как гидроксильные группы соединены с бензольным кольцом достаточно прочно. К числу звеньев, отрывающихся при деструкции, должны относиться метоксильные группы. Это приведет к снижению содержания метоксифенолов с повышением температур пиролиза.

Все это должно привести к тому, что повышение температуры пиролиза будет приводить к упрощению строения получающихся фенолов.

Содержание двухатомных фенолов и сложных одноатомных с повышением температур пиролиза должно снижаться, а стабильность фенолов — возрастать. В этом случае будет сокращаться и количество компонентов фенольной смеси. Суммарный выход фенолов должен падать.

II. Результаты опытов по изучению механизма изменения свойств фенолов при действии повышающейся температуры

Пиролиз коры лиственницы сибирской проводился на крупнолабораторной установке во взвешенном состоянии при температурах: 400, 500, 600°C. Фенолы выделяли из смолы кислотно-щелочным методом. На рис. 1 представлена зависимость содержания фенолов в смоле от температур пиролиза. Выше было высказано предположение о том, что фенольные соединения образуются с начальных стадий пиролиза наряду со смолой, полукоксом и надсмольной водой. Последнее может быть косвенно подтверждено общностью закономерностей образования этих продуктов. Действительно, при математической обработке результатов опытов по изучению содержания фенолов как в смоле, так и в надсмольной воде, была получена следующая зависимость общего выхода фенолов от температур пиролиза в расчете на абсолютно сухую кору:

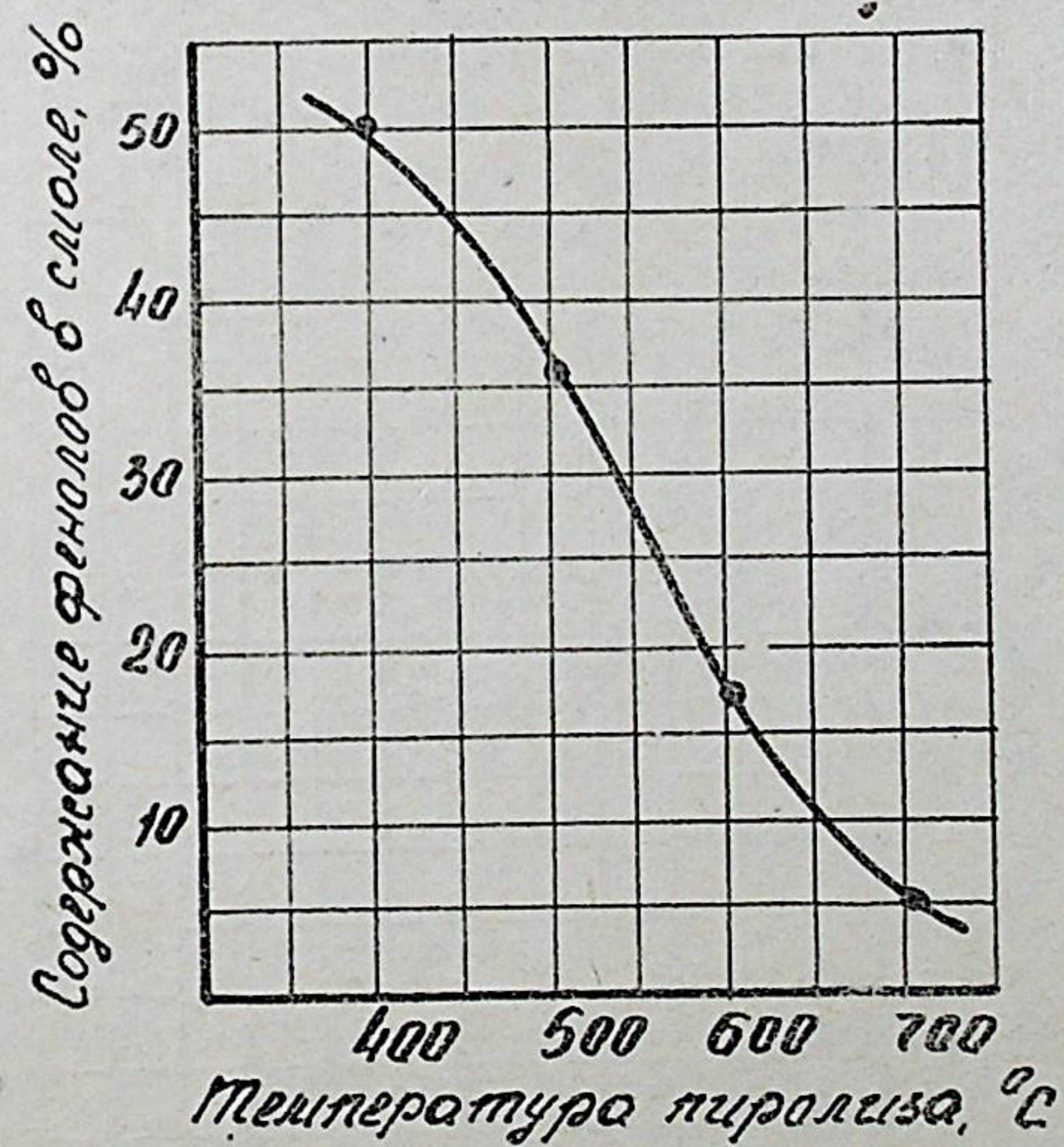


Рис. 1. Зависимость содержания фенолов в смоле от температуры пиролиза.

$$y = -0,14 \cdot 10^{-6} t^3 + 1,87 \cdot 10^{-4} t^2 - 0,1 t + 22,3. \quad (6)$$

Сравнивая это уравнение (6) с приведенными ранее (2),

(3), (4) легко установить, что все они выражают одну и ту же принципиальную зависимость. Различия значений коэффициентов при неизвестных соответствует разнице в выходах тех или иных продуктов. Это совпадение подтверждает общность процесса образования всех названных продуктов, а значит и указывает на то, что фенолы начинают образовываться с начальных стадий пиролиза.

Для выяснения влияния содержания кислорода в реакционной зоне на выход фенолов исследования проводили при температурах 600 и 700°C. Содержание фенолов в смолах при этих температурах невелико, что позволяет более точно учесть изменение их выходов. Количество свободного кислорода рассчитывали по выходу газа и содержанию в нем азота. Появление азота в составе газа объясняли подсосом воздуха, так как в древесине и коре содержание азота невелико (0,2—0,4%). В опытах учитывалось как содержание фенолов в смоле, так и общий выход их на суммарное сырье с учетом фенолов, растворяющихся в надсмольной воде. Проведенные исследования показали, что с увеличением содержания кислорода в реактивной зоне до 10% выход фенолов падает до 0,01%. На рис. 2 показана зависимость выходов суммарных фенолов (для древесины и коры) от содержания кислорода в реакционной зоне.

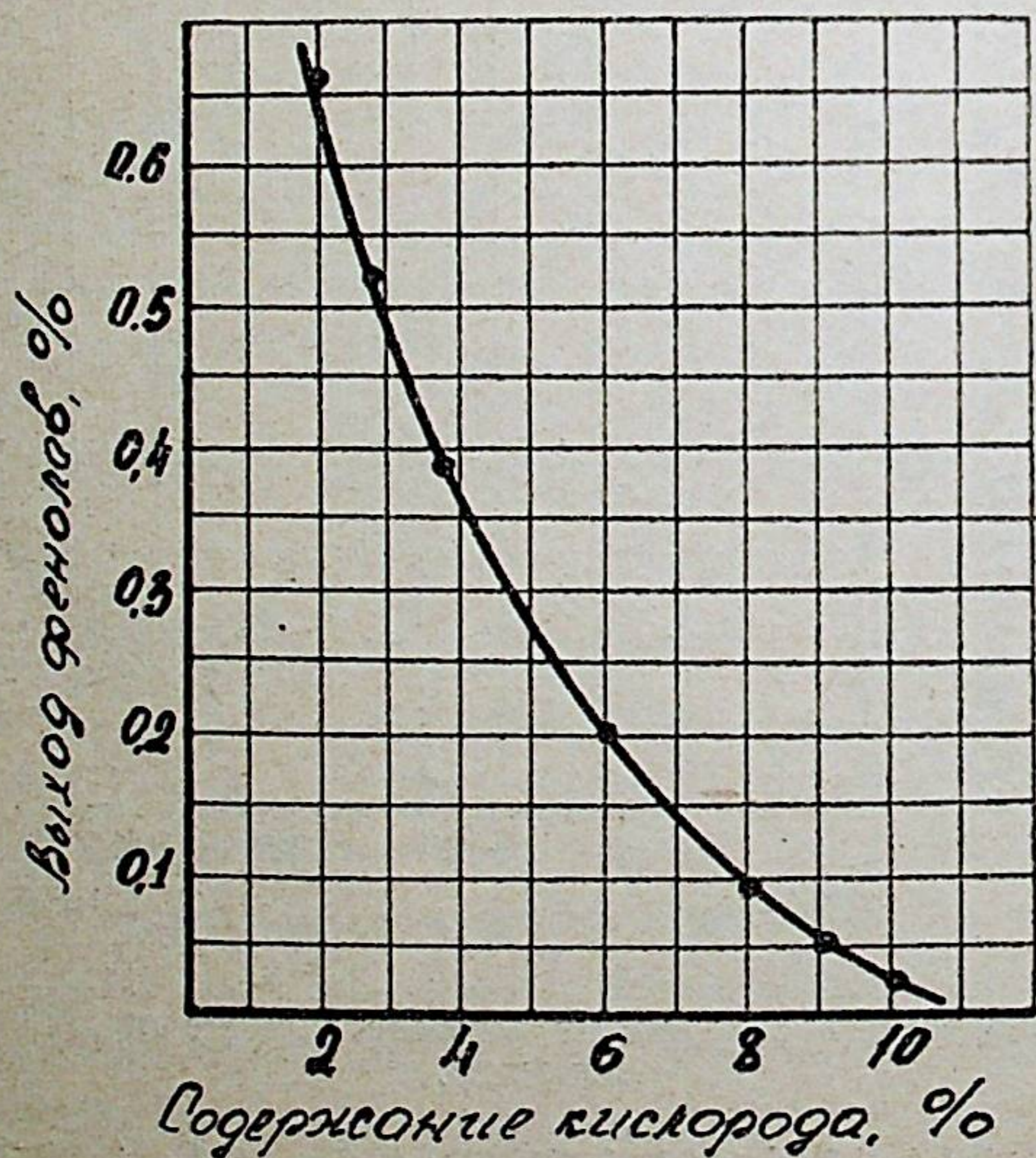


Рис. 2. Зависимость выхода фенолов от содержания кислорода при пиролизе коры и древесины при температуре 600°C.

То обстоятельство, что экспериментальные точки независимо от вида исходного сырья лежат на одной кривой, свидетельствует о следующем. Свободный кислород, находящийся в реакционной зоне, реагирует с наиболее реакционноспособными, подвижными компонентами системы. К ним относятся газообразные и парообразные продукты, в том числе и фенолы. Протекающая при этом окислительная деструкция либо нацело разрушает эти соединения с образованием CO, CO₂ и H₂O, либо изменяет их настолько, что они приобретают способность растворяться в надсмольной воде. Твердая фаза (кора, полукокс), как наименее реакционноспособный компонент при ограниченном количестве кислорода может с ним не реагировать. Все это и определяет независимость выходов фенолов при действии свободного кислорода от вида исходного сырья.

Исходя из представлений о том, что фенольные соединения образуются с начальных стадий пиролиза, следует полагать, что с повышением температуры пиролиза от 400°C будет не только падать выход фенолов, но и снижаться содержание в них тяжелых фракций. Для подтверждения этого положения фенолы, полученные при 400, 500 и 600°C, разделялись на легкую, среднюю и тяжелую фракцию с определением их выходов. Температурные интервалы отбора этих фракций были следующими: легкая фракция до 230°C, средняя фракция—230—280°C и тяжелая фракция—280—360°C. При этом были получены следующие данные по выходам фракций.

Таблица 1
Выхода фенольных фракций, полученных при различных температурах пиролиза

№№ п-п	Температура пиролиза °C	Содержание фракций в суммарных фенолах, %			
		легкая	средняя	тяжелая	пек
1	400	18,26	17,97	27,65	22,41
2	500	41,68	16,13	16,32	19,00
3	600	54,35	15,58	13,31	13,63

Из таблицы 1 видно, что с ростом температуры пиролиза, непрерывно снижается выход пек, тяжелой и средней фракции за счет повышения выхода легкой. Это можно объяснить разложением молекул сложных фенолов на более простые вещества. Последние оказываются более стабильными, возможность их взаимодействия снижается и приводит к уменьшению пекобразования.

Повышение температуры пиролиза, вызывающее деструкцию образующихся фенолов, должно изменять и ряд их ос-

новных свойств, в частности, величину молекулярной массы и содержания гидроксильных и метоксильных групп.

Величина молекулярной массы суммарных фенолов и выделенных фракций определялась криоскопическим методом.

Для определения содержания метоксильных групп в суммарных фенолах и во фракциях применялся метод Цейзеля, модифицированный Фибекком.

Определение содержания гидроксильных групп проводилось методом высокочастотного титрования.

Полученные данные в виде средних величин сведены в таблицу 2.

Таблица 2

Зависимость характеристик фенолов от температур пиролиза

Температура пиролиза, °С,	Величина молекулярной массы			
	суммарные фенолы	легкая фракция	средняя фракция	тяжелая фракция
400	138,41	98,55	116,65	178,54
500	134,08	98,32	115,13	161,23
600	128,42	97,88	114,03	148,78
	Содержание — ОН групп, %			
400	12,41	15,85	12,68	8,61
500	12,55	15,85	12,68	10,05
600	15,71	16,24	12,86	13,16
	Содержание — ОСН ₃ групп, %			
400	3,379	3,215	1,820	1,080
500	1,089	0,509	0,731	0,682
600	0,803	0,450	0,721	0,603

Из таблицы 2 видно, что для всех фракций наблюдается одна и та же закономерность снижения средней величины молекулярной массы с ростом температур пиролиза. Этому соответствует увеличение процентного содержания гидроксильных групп особенно для тяжелых фенолов. Оба эти явления объясняются тем, что протекающая термическая деструкция, снижающая величину молекулярной массы, не затрагивает прочносвязанных гидроксильных групп, и процентное содержание их естественно возрастает.

При разложении более сложных фенолов отщепляются и метоксильные группы, что согласуется с общим направлением реакций, протекающих при повышении температуры. Следует отметить, что общее содержание метоксильных групп в фенолах, получаемых при скоростном пиролизе, оказывается невысоким. Это исключает необходимость деметоксилирования фенолов, осуществляемое обычно путем повтор-

ного пиролиза смолы, что выгодно отличает пиролиз во взвешенном состоянии от общепринятых методов термической деструкции. Разложение фенолов при повышении температуры приводит к увеличению выхода нейтральных масел (таблица 3).

Таблица 3

Выход нейтральных масел при пиролизе коры лиственницы сибирской

Температура пиролиза, °С	Содержание нейтральных масел в смоле, %
400	17,40
500	20,80
600	32,60

Эти данные полностью согласуются с требованиями, вытекающими из выдвинутых теоретических представлений, где одним из основных источников нейтральных масел считаются углеводородные радикалы, отрывающиеся от сложных фенолов.

Таким образом все полученные количественные закономерности подтверждают высказанные выше теоретические представления и показывают, что основным направлением реакций, развивающихся при повышении температуры, является деструкция молекул сложных фенолов, образующихся при разложении исходного сырья.

Установленный механизм изменения общего характера образующихся фенолов был углублен путем более детального исследования свойств узких фракций фенолов с учетом различий в их групповом составе. Исследованию подвергались фенолы, полученные при тех же температурах пиролиза. В данном случае они делились по растворимости в петролейном эфире с последующей ректификацией по температурам кипения на колонке эффективностью 32 теоретические тарелки. Групповой состав кубовых остатков определялся с помощью осаждения ацетатом свинца.

С ростом температур кипения фракций, как растворимых, так и нерастворимых в петролейном эфире, усложняется состав фенолов, о чем свидетельствует величина их молекулярной массы.

Зависимость содержания гидроксильных групп от температур кипения фракций оказывается прямолинейной как в случае фенолов растворимых в петролейном эфире, так и нерастворимых в нем. Обработка данных опытов по способу наименьших квадратов позволила вывести уравнения этой зависимости для фенолов растворимых в петролейном эфире:

$$400^{\circ}\text{C } L_{-\text{OH}} = -0,047 t + 26,36; \quad (7)$$

$$500^{\circ}\text{C } L_{-\text{OH}} = -0,11 t + 33,66; \quad (8)$$

$$600^{\circ}\text{C } L_{-\text{OH}} = -0,175 t + 53,07; \quad (9)$$

где $L_{-\text{OH}}$ — содержание гидроксильных групп, %,
 t — температура кипения фракций, $^{\circ}\text{C}$.

По величинам угловых коэффициентов в уравнениях (7), (8) и (9) можно судить о возрастании интенсивности снижения содержания гидроксильных групп для фенолов, растворимых в петролейном эфире, с увеличением температур пиролиза. Аналогичную зависимость получаем и для фенолов, нерастворимых в петролейном эфире.

$$400^{\circ}\text{C } L_{-\text{OH}} = -0,079 t + 43,35; \quad (10)$$

$$500^{\circ}\text{C } L_{-\text{OH}} = -0,25 t + 80,9; \quad (11)$$

$$600^{\circ}\text{C } L_{-\text{OH}} = -0,13 t + 41,61. \quad (12)$$

По-видимому, с ростом температур пиролиза групповой состав аналогичных классов соединений более четко разделяется по температурам кипения. Очевидно, это является следствием снижения количества компонентов во фракциях, идущее с повышением температур деструкции. При более низких температурах деструкции вещества, близкие по строению (имеющие незначительные расхождения в содержании — ОН группы), могли оказаться в разных фракциях, что придавало более плавный вид рассматриваемой зависимости. Повышение температуры пиролиза за счет разрушения некоторых компонентов сужает количественный состав фракций и приводит к более резкому различию между ними по содержанию гидроксильных групп. Общую тенденцию к сокращению с повышением температуры пиролиза имеет и содержание метоксильных групп, что также свидетельствует о развитии реакции разложения. Метоксифенолы при низких температурах пиролиза встречаются во всех фракциях. С повышением температуры они разрушаются и остаются лишь в тех фракциях, где ранее их содержание было максимальным. Это тоже свидетельствует о сокращении числа отдельных веществ с ростом температур пиролиза.

Учитывая имеющуюся конъюнктуру на фенолы, интересно проследить характер изменения содержания двухатомных фенолов в суммарных. Оно может быть представлено данными (таблица 4).

Снижение содержания двухатомных фенолов с увеличением температуры пиролиза согласуется с высказанными ранее представлениями о характере изменения состава фенолов. Уменьшение величины потерь с повышением температуры деструкции указывает на то, что фенолы, полученные при

более высокой температуре пиролиза, являются более стабильными.

Таблица 4

Выход двухатомных фенолов		
Температура пиролиза, $^{\circ}\text{C}$	Содержание двухатомных фенолов в суммарных, %	Потери ректификации и разделения
400	49,40	16,20
500	41,10	10,59
600	29,60	9,25

Таким образом, проделанная работа подтвердила правильность предложенного механизма изменения состава фенолов и позволила охарактеризовать его количественно.

III. Результаты опытов по идентификации фенолов, полученных при различных температурах пиролиза

Идентификацию фенолов во фракциях проводили следующими способами:

1. Методом газожидкостной хроматографии на хроматографе УХ-1. Неподвижная фаза-вакуум-углеродное масло марки ВМ-4 — 30% к весу носителя на диатомитовом кирпиче зернением 0,25—0,50 мм. Температура колонки менялась от 195 до 204 $^{\circ}\text{C}$, скорость газа-носителя (гелий) — от 60 до 100 мл/мин., длина колонки 3,5 м, диаметр 6 мм. Идентификацию проводили методом добавок предполагаемых фенолов к исследуемой пробе. Процентный состав анализируемой смеси определялся по площади пиков. На рисунке 3 представлена в виде примера одна из хроматограмм фракции фенолов.

2. Фракции фенолов, полученные при температурах пиролиза 500 и 600 $^{\circ}\text{C}$, разделялись также на препаративном хроматографе института органической химии СО АН СССР. Стационарной фазой служило в этом случае силиконовое масло СКТНФ (молекулярный вес 30.000) на кирпиче ИНЗ-600, зернением 0,4—0,5 мм. Скорость газа-носителя (гелий) составляла 160 мл/мин. Длина колонки 3,9 метра, диаметр 0,015 м. Температура разделения 120—180 $^{\circ}\text{C}$ в зависимости от интервала температур кипения разделяемой фенольной фракции. Хроматограммы полученных фракций были аналогичны таковым, полученным на хроматографе УХ-1 (рис. 3). Те компоненты фенольной смеси, содержание которых превалировало во фракции, были собраны в ловушку. Их идентификация производилась по ИК-спектрам и масс-спектрам. ИК-спектры записаны на приборе UR-10 для 5% растворов в CCl_4 . Полученные спектры сравнивались

с имеющимися в каталогах DMS и Садтлера. Таким образом, устанавливалось строение выделенного индивидуального вещества.

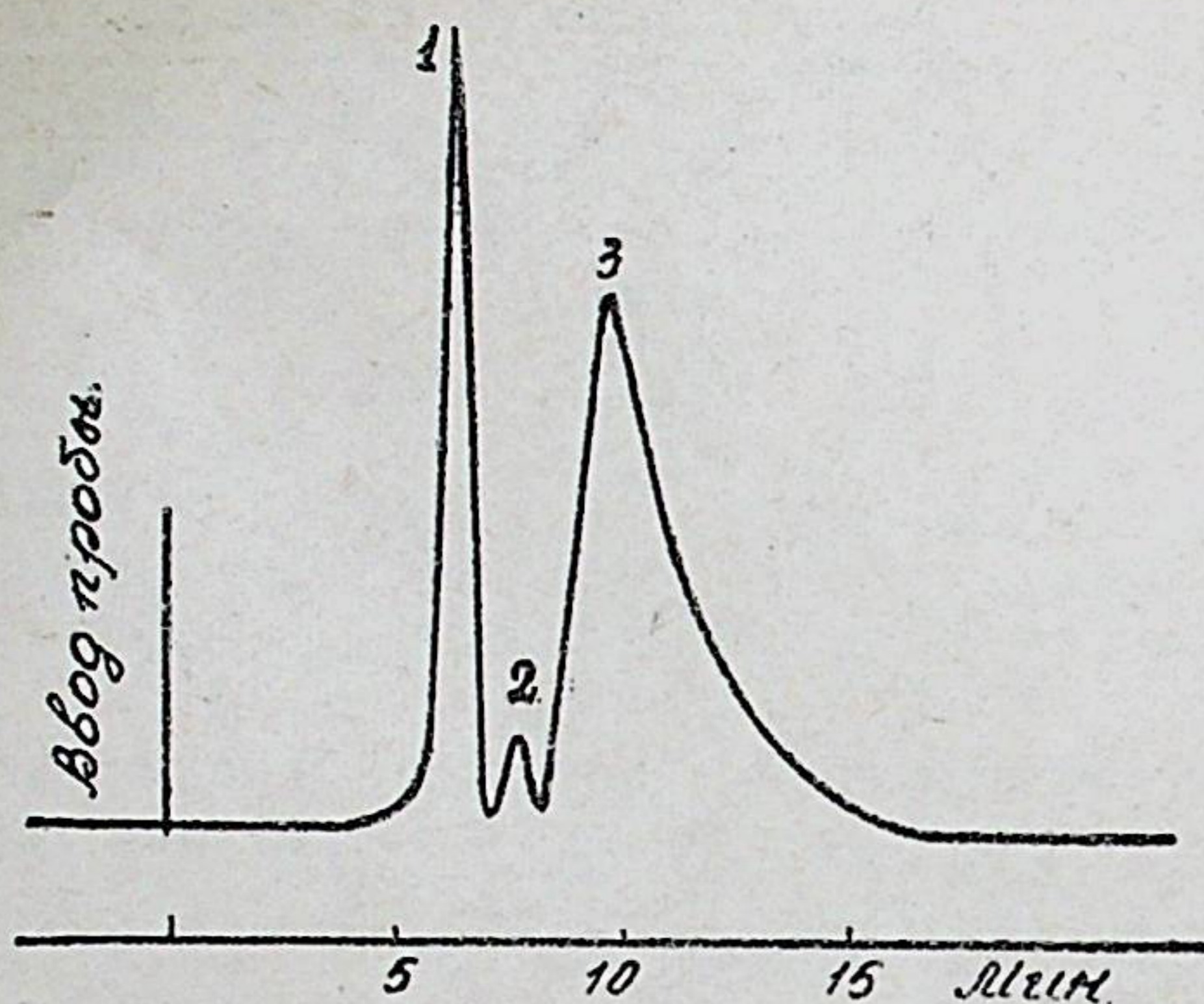


Рис. 3. Хроматограмма 2 фракции фенолов $t=600^{\circ}\text{C}$:
1 — фенол; 2 — о-крезол; 3 — м-, — п-крезол.

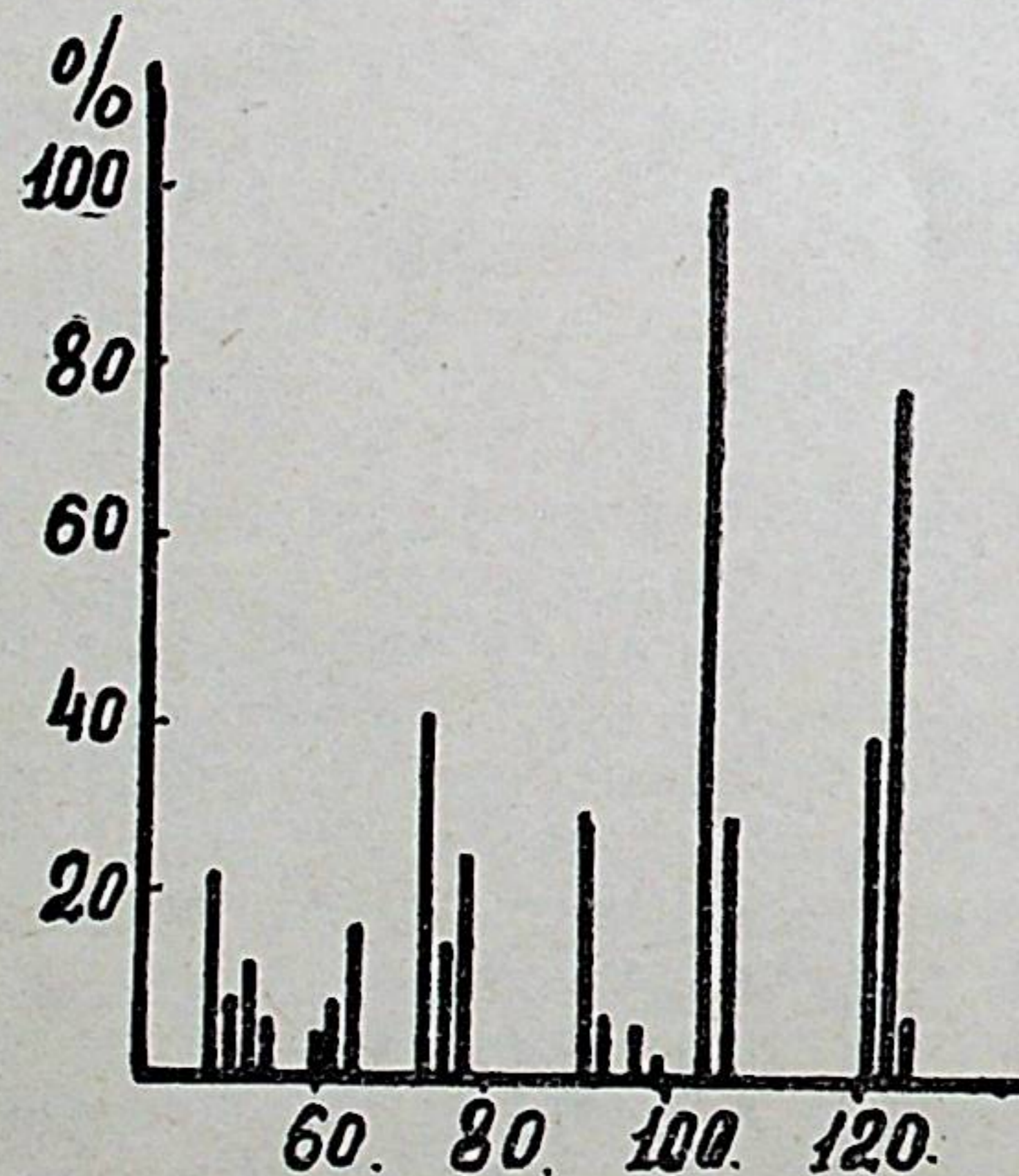


Рис. 4. Масс-спектр 2,4-диметилфенола.

3. Параллельно со снятием ИК-спектров для идентификации фенолов была использована масс-спектрометрия. Масс-спектры записаны на масс-спектрометре МХ-1303 со

Таблица 5

Состав идентифицированных фенолов

№№ п-п.	Наименование идентифицированных фенолов	Содержание, %		
		$t=400^{\circ}\text{C}$	$t=500^{\circ}\text{C}$	$t=600^{\circ}\text{C}$
1	Фенол	4,96	5,75	13,29
2	о-крезол	1,98	0,88	4,45
3	м-крезол	10,86	12,20	17,29
4	п-крезол			
5	Гваякол	1,82	—	—
6	2,4-диметилфенол	1,85	7,60	2,83
7	2,3-диметилфенол			
8	п-этилфенол	1,46	2,80	3,64
9	3,5-диметилфенол	—	2,68	1,52
10	3,4-диметилфенол	—	—	—
11	2, 4, 6-триметилфенол	1,56	—	—
12	2, 3, 5-триметилфенол	3,22	—	0,70
13	Пирокатехин	4,85	4,44	—
14	3, 4, 5-триметилфенол	4,06	1,22	—
15	Гомопирокатехин	2,14	—	—
16	Резорцин	0,66	3,24	—
17	— нафтол	1,19	—	—
18	Пирокатехин и его гомологи	49,40	41,10	29,60
19	Неидентифицированные вещества	0,35	—	7,25

счетчиком ионов СИ-01 и регистрацией на фотобумаге. Энергия ионизирующих электронов 70 эв, ток эмиссии катода 1,0 м а, ускоряющее напряжение 1,0 кв, напряжение на выталкивающем электроде +3,8 в. Температура системы напуска и ионизационной камеры составляла 225°C . Развертка спектра от $m/e = 160$ до $m/e = 30$ осуществлялась за 2 минуты. Полученные масс-спектры сравнивались с описанными в литературе.

Метод масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии дает только качественные характеристики и использован нами для подтверждения результатов по определению строения выделенных индивидуальных фенолов.

Этими методами удалось подтвердить наличие во фракциях следующих веществ: фенола, о-крезола, п-крезола, 2,4-диметилфенола и п-этилфенола. На рис. 4 представлен в виде примера масс-спектр выделенного 2,4-диметилфенола.

4. Следующим методом, использованным для идентификации фенолов, был способ адсорбционной хроматографии на колонке в сочетании с получением арилгликолевых кислот. Адсорбентом служила окись алюминия. В качестве вытеснителей использовали бензол, диэтиловый эфир и метанол. Вытеснение велось до полной десорбции веществ данным раст-

ворителем. Полученные вытяжки сплавлялись с монохлоруксусной кислотой. У полученных при этом фенолоксиуксусных кислот определяли температуры плавления. Последние сравнивались с описанными в литературе данными для чистых веществ. По совпадению значений температур плавления судили о строении фенола.

Данные по идентификации фенолов этими методами сведены в таблицу 5.

Из этих данных видно, что с ростом температуры пиролиза, неуклонно снижается содержание двухатомных фенолов и сложных одноатомных таких, как триметилфенолы и нафтолы. Так при переходе от 400 к 500°C из состава фенольной смеси полностью исчезают 2,4,6-триметилфенол, гваякол и нафтол. Количество 3,4,5-триметилфенола сокращается почти в 3 раза. Исчезновение из состава фенолов α -нафтола дает основание допустить возможность замещения гидроксильных групп на водород с образованием нафталина, тем более, что выход его растет с увеличением температуры пиролиза. Повышение температуры пиролиза приводит к увеличению содержания фенола, крезолов и п-этилфенола.

Сравнение состава фенолов, полученных при всех температурах, указывает на то, что количество компонентов фенольной смеси неуклонно сокращается с ростом температур пиролиза, что соответствует требованию, вытекающему из теоретических представлений.

Оптимальной, в случае практического использования, по-видимому, следует считать температуру 500°C. В этом случае в составе фенольной смеси содержится достаточно много наиболее ценных двухатомных фенолов, полностью отсутствует гваякол, не столь велико содержание фенола, сбыт которого в последнее время становится затруднительным. Сумма одноатомных фенолов представлена по существу всего семью компонентами. Фенолы, полученные при этой температуре, достаточно стабильны. Относительно высок и общий выход суммарных фенолов в расчете на исходное сырье.

Фенолы, полученные при более низких температурах пиролиза, содержат значительно большее количество компонентов и обладают значительно меньшей стабильностью. Фенолы, полученные при более высоких температурах пиролиза, имеют резко пониженное содержание двухатомных и повышенное содержание фенола. То и другое при современной конъюнктуре на фенолы следует признать нежелательным.

Анализируя результаты идентификации фенолов, полученных при различных температурах пиролиза, можно составить представление о химизме превращений фенолов, протекающих в интервале температур 400—600°C. Последнее име-

ет практический интерес, так как соответствует температурам, обычно используемым в промышленных устройствах. При повышении температуры в указанных пределах термическое разложение имеет характер восстановительной деструкции. Под действием повышающейся температуры и водорода, образующегося в процессе деструкции полимолекулы коры (и любого другого природного полимера), происходит замещение метильных и иных радикалов, метоксильных и гидроксильных групп на водород. При этом снижается и в конечном итоге падает до нуля количество углеводородных радикалов, метоксильных групп, количество гидроксильных. Результатом такого процесса является повышение содержания простых фенолов в суммарных (при общем снижении выходов фенолов), а также возрастании выходов метана и бензола. Действительно, как следует из приведенных выше данных, повышение температуры пиролиза снижает выход суммарных фенолов, но увеличивает содержание в них простейших соединений.

Работами Левина Э. Д., Ринкевичус А. А. и Дровникова П. было показано, что в этих условиях монотонно возрастают выходы метана и бензольных углеводородов. Этими же исследователями показано, что в указанном интервале температур имеется достаточное количество водорода, обеспечивающее восстановительный характер протекающей деструкции.

Выводы

1. Установлена возможность получения фенолов при скоростном пиролизе коры лиственницы сибирской.
2. Предложен механизм изменения состава и свойств фенолов при действии повышающейся температуры. Сущность его состоит в следующем. Повышение температуры пиролиза до 400°C приводит к все более глубокому разложению макромолекулы исходного сырья с образованием многокомпонентной смеси фенольных веществ сложного строения, разлагающихся до фенолов, имеющих большое число различных заместителей. Дальнейшее повышение температуры приводит к деструкции образовавшихся фенолов с разложением их на более простые фенолы и нейтральные соединения. При этом сокращается количество компонентов в смеси, снижается содержание двухатомных фенолов и сложных одноатомных и возрастает содержание простейших веществ— фенола и крезолов. Стабильность фенолов возрастает. При температурах 400—600°C преобладающим типом реакций является восстановительная деструкция, приводящая к снижению выходов и упрощению состава фенолов с-одновремен-

ным повышением выхода низших ароматических углеводородов.

3. Установлено, что выход фенолов при практически используемых температурах деструкции в случае скоростного пиролиза монотонно снижается с ростом температуры пиролиза и связан с нею следующей зависимостью:

$$y = -0,14 \cdot 10^{-6} \cdot t^3 + 1,87 \cdot 10^{-4} t^2 + 0,1 t + 22,3.$$

4. Выход фенолов при прочих равных условиях снижается с увеличением содержания свободного кислорода в реакционной зоне.

5. Идентифицировано основное количество фенолов, получаемых путем скоростного пиролиза коры лиственницы сибирской. Строение их установлено как физическими, так и химическими методами.

6. Найдено, что оптимальной температурой в случае практического использования фенолов следует считать 500°C.

7. Установлено, что фенолы, получаемые при пиролизе коры лиственницы сибирской во взвешенном состоянии, содержат незначительное количество метоксильных групп. Это исключает необходимость повторного пиролиза смол, что удешевит и упростит производство.

Основное содержание диссертации изложено в следующих научных сообщениях:

1. Э. Д. Левин, Н. А. Чупрова. Получение фенолов при пиролизе коры лиственницы сибирской во взвешенном состоянии. Удостоверение о регистрации № 44980 с приоритетом от 11. V. 1964 г.
2. Э. Д. Левин, Н. А. Чупрова. Изучение выходов продуктов при пиролизе лиственницы сибирской во взвешенном состоянии. Сборник XXXIX «Лиственница», том II, Труды СТИ, Красноярск, 1964 г.
3. Э. Д. Левин, Н. А. Чупрова. Изучение выходов продуктов при пиролизе коры лиственницы сибирской. Материалы научной конференции по изучению лесов Сибири и Дальнего Востока. СО АН СССР, стр. 93—97, 1965 г.
4. Э. Д. Левин, Н. А. Чупрова. Влияние количества свободного кислорода на выход фенолов при пиролизе древесины во взвешенном состоянии и тонком слое. Химическая переработка древесины, реферативная информация № 28, стр. 8—9, 1965 г.
5. Э. Д. Левин, Н. А. Чупрова. Образование фенолов при пиролизе древесины лиственницы сибирской. Гидролизная и лесохимическая промышленность, № 8, стр. 14—15, 1966 г.
6. Э. Д. Левин, Н. А. Чупрова. Характеристики фенолов, получаемых при пиролизе коры лиственницы сибирской во взвешенном состоянии. Гидролизная и лесохимическая промышленность (в печати).
7. Н. А. Чупрова, Э. Д. Левин. Изучение фенолов отстойной смолы, полученной при пиролизе коры лиственницы сибирской во взвешенном состоянии. Лесной журнал (в печати).
8. Э. Д. Левин, Н. А. Чупрова, Л. Ю. Ивановская, М. И. Горфинкель. О составе фенольных фракций, получаемых при пиролизе коры лиственницы сибирской. 1. Пиролиз при 600°C. Известия СО АН СССР. [REDACTED] (в печати)

Работа докладывалась:

1. На второй научной сессии Восточно-Сибирского Совета по координации и планированию научно-исследовательских работ (Иркутск, 1965 г.).
2. На конференции работников химической науки и промышленности, посвященной 50-летию Великой Октябрьской социалистической революции (г. Красноярск, 1966 г.).



Чупрова Н. А.

Автореферат

АЛ01769. Подписано к печати 15/IX-1967 г. Объем 1 п. л.
Форм. бум. 60×84¹/₁₆. Тир. 175, з. 792.

Красноярск, пр. Мира, 82, тип. СТИ.