

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

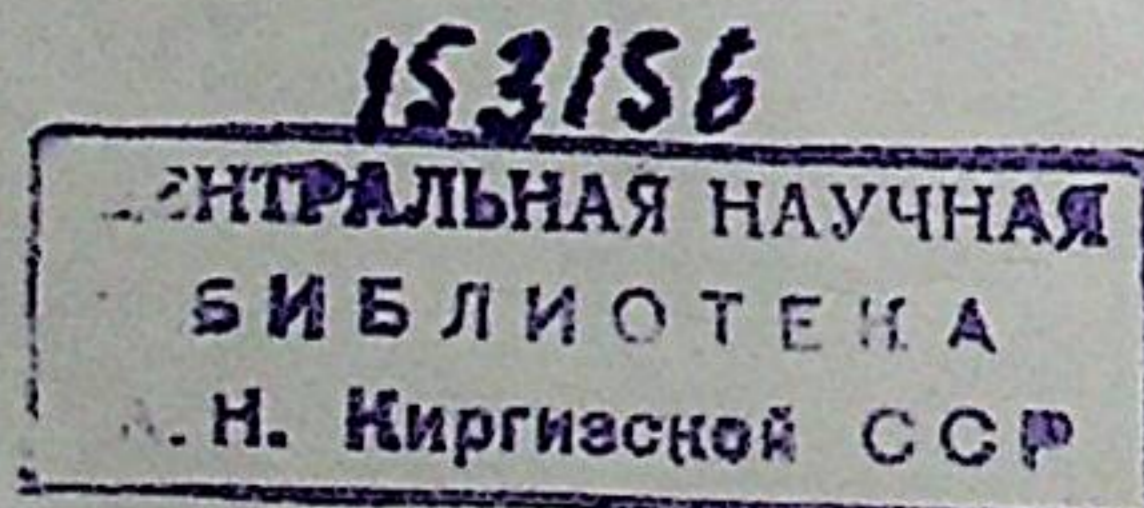
ИНСТИТУТ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ «ИГИ»

МЕЛЕНТЬЕВА Е. Л.

РАЗДЕЛЕНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА
МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ
ФЕНОЛОВ С УГЛЕВОДОРОДАМИ

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Москва — 1959



ВВЕДЕНИЕ

В Постановлении Майского Пленума (1958 г.) ЦК КПСС и в решении XXI съезда партии поставлена задача об ускорении развития химической промышленности и особенно искусственного волокна, пластических масс и других синтетических материалов.

Увеличение производства синтетических материалов, более чем в 7 раз, является фактором технического прогресса во всех отраслях народного хозяйства, намечаемого на ближайшее 7-летие (1959—1965 гг.).

Основным исходным сырьем для получения различных синтетических смол являются фенолы, получаемые, главным образом, методом синтеза.

Однако, намечаемые масштабы химического производства не могут быть полностью обеспечены только синтетическим сырьем.

Для увеличения ресурсов сырья химического производства, необходимо использовать естественные богатства страны—твердые горючие ископаемые, в продуктах термической переработки которых также содержится большое количество фенолов.

В последнее время некоторое количество фенолов извлекают из сточных вод, получаемых при полукоксовании каменных углей и газификации бурых углей и сланцев (комбинат № 16, заводы Щекинский, «Кохтла—Ярве» и «Сланцы»).

Смола, образующаяся в процессе термической переработки твердых топлив, содержит значительное количество фенолов, однако, сегодня лишь небольшая часть их находит рациональное применение.

Полностью использовать фенолы препятствует сложность состава их смесей, содержащих малое количество собственно фенола, значительное количество крезолов и ксиленолов, а также высококипящих фенолов; кроме того, фенолы находятся в смеси с нейтральными предельными, непредельными и ароматическими углеводородами.

Из углеводородной смеси обычно выделяют фенолы щелочью с последующим разложением фенолятов, реже растворителями. При этом необходимая полнота извлечения фенолов не достигается и значительная часть, особенно, высококипящих фенолов не выделяется. Для получения индивидуальных или товарных фенолов ректифицируют сырые низшие фенолы. Выделенные фенолы являются основным сырьем во многих отраслях промышленности, в том числе для получения различных продуктов формальдегидной конденсации в промышленности пластических масс, кожевенной и лакокрасочной.

Высококипящие фенолы используются нерационально, ввиду отсутствия эффективных методов переработки.

В целях использования всех фенолов, в том числе высококипящих, нами была поставлена задача непосредственного получения продуктов формальдегидной конденсации в углеводородной среде.

Такой новый технологический процесс позволит улучшить экономику заводов, исключив операции выделения в ректификации фенолов, упростив схему производства, освободив аппаратуру и снизив расход реагентов.

ОБЩИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Общей реакцией для всех фенолов является конденсация их с альдегидами. Это установлено Байером еще в 1872 году. Реакционная способность фенолов различна. Продукты формальдегидной конденсации обладают различной растворимостью в маслах и растворителях.

Фенол, м-крезол, 1,3,5-ксиленол и резорцин имеют 3 реактивные точки и обладают наибольшей реакционной способностью. Эта группа фенолов образует маслонерастворимые продукты формальдегидной конденсации. О- и р-крезолы, 1, 2, 5—1, 3, 4,—1, 2, 4,—1, 2, 6—ксиленолы, алкил и арилзамещенные фенолы, дифенилы имеют 2 и 1 реактивную точку, небольшую реакционную способность и дают фенолформальдегидные смолы, растворимые в маслах и ароматизированных растворителях. Наилучшие, «100%-ные маслорастворимые смолы» получают из фенолов с длинной боковой цепью (бутилфенол, тексифенол и др.).

Реакционная способность различных фенолов, по сравнению с собственно фенолом, если принять константу скорости реакции последнего за единицу, выражается для 1, 3, 5-ксиленола—7,75, для м-крезола—2,88, р-крезола—0,35, О-крезола—0,26, 1, 2, 6—ксиленола—0,16 и т. д.

Высокая реакционная способность фенолов, образующих маслонерастворимые смолы, и низкая—для фенолов, дающих продукт конденсации, растворимый в маслах, привели нас к заключению о возможности разделения фенолов, содержащихся в углеводородной смеси на 2 группы: фенолы, образующие маслонерастворимые продукты конденсации,—1-я группа, и фенолы, дающие смолы, растворимые в маслах и растворителях—2-я группа.

Для получения пластических масс необходимы чистый фенол, м-крезол или его высококонцентрированные смеси, 1, 3, 5—ксиленол.

В своем исследовании мы остановились на получении синтетического дубителя из продукта конденсации фенолов 1 группы, а из фенолов 2-й группы—маслорастворимой лаковой смолы.

Ряд исследований был направлен на получение продуктов формальдегидной конденсации непосредственно в углеводородной среде. В этих работах ставилась задача получения одного какого-либо продукта формальдегидной конденсации, обладающего свойствами, позволяющими применять его в какой-либо одной отрасли промышленности. Свойства продуктов, получаемых конденсацией различных фенолов, не учитывались. В результате получались либо малоценные продукты, либо констатировалась невозможность получения полноценного продукта.

Так Е. Н. Лоскутова, проведя конденсацию фенолов, содержащихся в керосиновой фракции черемховской смолы, сделала вывод о невозможности получения смолы в стадии «С» (пластмассы), объясняя это невозможностью отделения углеводородной части от смолы при низкой температуре.

В действительности же, в фенолах керосиновой фракции содержится незначительное количество фенолов, дающих маслонерастворимые смолы (1-я группа фенолов нашей квалификации), а основными являются фенолы, продукты конденсации которых маслорастворимы (2-я группа).

Свойства продуктов конденсации зависят от молярного соотношения фенола и формальдегида, РН среды и реакционной способности исходных фенолов.

При избытке формальдегида и в щелочной среде из фенолов 1-й группы получают пластические массы. При соотношении фенола к формальдегиду 1 : 0,5, т. е. избытке фенола, в кислой среде, получается новолачная смола, из которой или синтезируется дубитель, или последующей конденсацией новолачной смолы с формальдегидом получают пластические массы.

Синтез дубителя осуществляется сульфированием новолачной смолы для перевода ее в водорастворимое состояние.

Маслорастворимые лаковые смолы получают при молярном соотношении фенола к формальдегиду 1 : 1,2—2,0.

Можно ожидать, что благодаря большей реакционной способности фенолов 1 группы, они вступят в реакцию в первую очередь, а фенолы 2-й группы останутся в углеводородной части и после проведения второй ступени конденсации дадут маслорастворимые смолы.

На основании общих предпосылок, перед исследованием стояли следующие задачи:

1. Разделить смесь фенолов, содержащихся в углеводородной среде, введением такого количества формальдегида, чтобы связать все фенолы 1 группы, не затрачивая фенолы 2-й группы, и одновременно получить продукт конденсации в легкоподвижном, плавком состоянии.

2. Отделить фенолы 2-й группы и получить из продукта их конденсации маслорастворимые смолы.

3. Найти путь определения группового состава фенолов, т. е. определить содержание в них фенолов 1-й и 2-й группы.

4. Осуществить синтез дубителя и получить маслорастворимую лаковую смолу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Разработка метода ступенчатой формальдегидной конденсации для разделения и переработки смеси фенолов с углеводородами

В качестве исходного сырья были применены фракции смол полукоксования углей Журицкого и Черемховского месторождений, полученные в промышленных условиях.

Фракции содержат сложную смесь фенолов: от собственно фенола до высокомолекулярных и многоатомных фенолов. Содержание фенолов 1-й и 2-й групп в бензинолигроиновых и керосиновых фракциях этих смол различно.

Количество формальдегида для конденсации определялось при условии, что фенолы 1-й группы состоят в основном из крезолов и имеют в среднем молекулярный вес равный 110, а фенолы 2-й группы представлены ксиленолами с молекулярным весом равным 122.

Выходы продуктов конденсации рассчитывались в весовых % к исходной фракции.

В первых опытах, при введении формальдегида из расчета, на общее содержание фенолов в углеводородной смеси, были определены условия образования продуктов конденсации фенолов 1-й группы—легкоподвижной и плавкой смолы. Введение формальдегида в избытке приводит к получению уплотненных, твердых смол. Конденсация фенолов проходит в присутствии

кислого катализатора, в количестве 4—8% моногидрата на фракцию. Реакция протекает при 96° в течение 6 часов. Не вступившие в реакцию фенолы 2-й группы переходят в масла.

Для отделения углеводородной части (масел) от продукта конденсации необходим промежуточный водный слой, удельный вес которого является средним в сравнении с удельным весом смолы и масел. Поэтому вводится дополнительное количество воды или кислый катализатор—разбавленная серная кислота. Конденсация фенолов проходит и без дополнительного введения воды. В таком случае, для осаждения продукта конденсации воду необходимо ввести после окончания реакции. Таким путем увеличивается производительность единицы объема конденсатора.

Однако, достаточно четкого разделения смолы и масел, как показывают результаты анализа, не происходит. Присутствие самого незначительного количества смолы в маслах, при обработке их при вторичной конденсации формалином, приводит к дальнейшему уплотнению смолы, и лишь небольшая часть формальдегида вступает в конденсацию с фенолами 2-й группы.

Полное освобождение масел от смолы достигается отдувкой с паром или перегонкой в вакууме.

После полной отгонки масел получается уплотненная, твердая смола. Сохранение смолы в легкоподвижном, плавком состоянии обусловлено наличием оставшихся в смоле масел (до 20 и более %), содержащих свободные фенолы 2-ой группы.

Таким образом, для получения смол новолачного типа, необходимо введение формальдегида из расчета 0,5 моля на моль фенола 1-й группы, а не на общее содержание фенолов.

Для определения группового состава, после конденсации фенолов 1-й группы, определили содержание фенолов 2-й группы в маслах, экстрагированных из смолы, и в маслах, отделенных от смолы. Содержание фенолов 1-й группы определили по разности.

Опытами в полужаводских условиях, установлено, что исходное сырье, должно быть свежеперегнанным, так как продукты осмоления после длительного хранения сырья попадают в смолу, что ухудшает качество получаемого из нее дубителя. Катализатор может вводиться в реакцию повторно.

Смола для получения дубителя, должна содержать минимальное количество влаги (4—5%), во избежание разбавления кислоты для сульфирования.

Испытаниями на лоскутках кожи показано, что фенолсульфонокислоты должны полностью растворяться в воде. Раствор при нагревании не должен образовывать мути. Легкая

опалесценция допустима. Лучшие фенолсульфоокислоты получены при сульфировании 98% -й серной кислотой, взятой в количестве 80% на смолу.

Фенолсульфоокислоты являются неполноценным дубителем, очевидно, благодаря наличию в смоле свободных фенолов. После связывания свободных фенолов с формальдегидом (дополнительная конденсация) качество дубителя повышается и практически все фенолы, перешедшие в смолу, превращаются в таннины.

Метод дополнительной конденсации конденсированных фенолсульфоокислот был предложен для чистых фенолов. При применении этого метода к смеси фенолов в кислой среде, т. е. к сульфоокислотам, происходит резкое потемнение продукта с повышением температуры выше 40—50° (появление интенсивно окрашенных зеленовато-бурых веществ). При дублении кожи приобретают темные, грязные тона. В щелочной среде, т. е. после нейтрализации сульфоокислот содой, эти явления не наблюдаются даже при повышении температуры выше 100°. Дубленые кожи имеют красновато-желтые, светлые тона. Экспериментально определено, что для дополнительной конденсации фенолсульфоокислот достаточно вводить 5% формалина на смолу; продолжительность конденсации — 1—2 часа. Расчетом количества введенного формальдегида на моль свободных фенолов, содержащихся в смоле, обосновано введение 5% формалина, соответствующее 0,4—0,5 моля формальдегида на моль свободных фенолов.

Результаты лабораторных исследований воспроизводились на полузаводской установке.

Кожи, дубленные синтетическим дубителем—синтином, полученным на полузаводской установке, представляют нормальное мостовье и могут быть использованы кожевенной промышленностью для выработки кожтовара—юфти (Заключение ЦНИИ кожевенной промышленности).

Маслорастворимые смолы, полученные из фенолов 2-й группы, при взаимодействии с 0,5 моля формальдегида—легкоподвижны, имеют температуру плавления—37,6°.

Попытка использовать маслорастворимые смолы, содержащие некоторое количество масел, в качестве готового лака не дали положительных результатов. Лаки высыхали в течение длительного времени, обладали большой липкостью, а пленка, нанесенная на поверхность,—отлипком. Дополнительная конденсация этих смол с 5% формалина позволила получить лаковую смолу с температурой плавления 66,5°. При взаимодействии фенолов 2-й группы с 1—2 молями формальдегида и увеличении продолжительности конденсации до 10—12 часов получены уплотненные, твердые лаковые смолы с температурой

плавления 80—100 и выше°; при этом часть смол выпала из реакционной смолы, а часть отделилась после отгонки масел в вакууме. Чрезмерное уплотнение и сушка смол приводит к потере растворимости.

Маслорастворимые смолы являются лаковыми смолами фенольного типа: быстро сохнут в нагретом состоянии, обладают большой адгезионной способностью, эластичностью, хорошо совмещаются с алкидными смолами и нерастворимы в воде; кислотах и щелочах (Заключение ГИПИ-4).

2. Ступенчатая формальдегидная конденсация бензино-лигроиновой фракции журиной смолы

Исходная фракция содержала 34,4% фенолов. Первичная конденсация фракции проводилась на полузаводской установке. При введении 0,5 моля формальдегида из расчета на общее количество фенолов (средние данные 7 опытов), получено:

смолы сухой	31,20%
масел, содержащих 17,7% фенолов	62,67%
потери	6,13%
<hr/>	
Всего:	100,00%

В фенолформальдегидной смоле определено 29,23% масел, содержащих 20,5% свободных фенолов, что составляет при расчете на исходную фракцию:

свободных фенолов 2-й группы	2,04%
конденсированных фенолов 1-й группы	21,26%
нейтральных масел	7,90%

Масла содержат 11,09% фенолов 2-й группы.

Таким образом, групповой состав фенолов, содержащихся во фракции, следующий: фенолов 1 группы—62%, фенолов 2-й группы—36%.

Количество введенного формальдегида, после пересчета на содержание фенолов 1-й группы, составляет 0,8 моля на моль фенола.

Несмотря на избыток формальдегида, в маслах остается некоторое количество легкоподвижной смолы.

После конденсации в металлическом конденсаторе, емкостью 5 литров, при введении 0,7 моля формальдегида на моль фенолов 1 группы, и полного удаления смолы из масел, получено:

смолы отдутой, сырой	37,9%
масел, содержащих 16,6% фенолов	56,3%
потери	5,8%
<hr/>	
Всего:	100,0%

В маслах осталось фенолов 2-й группы—9,35%, а в смоле—3,75%, считая в % на исходную фракцию.

Смола, после полного удаления из нее масел, содержащих фенолы 2-й группы, становится уплотненной. Следует полагать, что после первичной конденсации фракции с 0,5 моля формальдегида из расчета на фенолы 1 группы, после полного удаления масел, смола будет легко подвижной, плавкой, хорошо сульфидируемой.

Выход таннидов составляет больше 25% на исходную фракцию, или больше 100% по отношению к фенолам, перешедшим в смолу. Следовательно, фенолы 2-й группы, остающиеся в смоле, после дополнительной конденсации сульфокислот превращаются в танниды. Доброкачество дубителя при $R_n=3,5$ колеблется около 30%.

При вторичной конденсации масел с 1,5—2,0 молями формальдегида получены маслорастворимые лаковые смолы с температурой плавления 110°. Выход маслорастворимых смол составляет 13,8%.

Из масел, после промывки щелочью и дистилляции, получено тракторное топливо: 4,4% лигроина и 35% керосина.

Результаты исследования конденсации фракций, свидетельствуют о целесообразности проведения дистилляции смол термической переработки на узкие фракции по температурам кипения фенолов, а не топлив. Получаются более чистые и дифференцированные продукты формальдегидной конденсации.

3. Ступенчатая формальдегидная конденсация бензино-лигроиновой фракции черемховской смолы

Бензино-лигроиновая фракция черемховской смолы содержит, по сравнению с фракцией журиной смолы, меньшее количество фенолов 1 группы и большее фенолов 2-й группы. Поэтому расчет формальдегида на общее количество фенолов, содержащихся во фракции, более условен. Исходная фракция, примененная при проведении опытов на полужаводской установке, содержала 33,1% фенолов.

В результате первичной конденсации фракции на полужаводской установке с 0,36 моля формальдегида (средние данные из 2-х опытов) получено:

смолы сырой — 33,1%	сухой — 30,2%
масел, содержащих 15,5% фенолов	65,4%
потери	4,4%
<hr/>	
Всего: 100,0%	

Полученная смола содержит:

свободных фенолов	8,85%
конденсированных фенолов	14,15%
нейтральных масел	6,05%

Следовательно, фенолы, содержащиеся во фракции состоят из 43% фенолов 1-й группы и 57% фенолов 2-й группы. При пересчете количества взятого формальдегида на фенолы 1-й группы, это составит 0,83 моля.

Выход дубителя соответствует количеству конденсированных и свободных фенолов, содержащихся в смоле, и по качеству—дубителям, полученным из бензино-лигроиновой фракции журиной смолы. При вторичной конденсации масел с 0,5 моля формальдегида получено 11,5% маслорастворимой смолы с низкой температурой плавления; пленка лака обладала отливом и сохла длительное время. После дополнительной конденсации этой смолы с 5% формалина, смола имела температуру плавления 80°. Полученная маслорастворимая смола обладала свойствами масляного лака фенольного типа. При проведении полужаводских испытаний наблюдалось выпадение светлой, или лимонно-желтой смолы, темнеющей при стоянии. Это указывает на возможность получения дифференцированных маслорастворимых лаковых смол.

Получено тракторное топливо—4,4% лигроина и 38,73% керосина.

4. Ступенчатая конденсация керосиновой фракции журиной и черемховской смолы

В керосиновой фракции основными фенолами являются фенолы 2-й группы, образующие продукт конденсации растворимый в маслах.

Результаты первичной конденсации фракции при введении от 0,5 до 0,4 моля формальдегида из расчета на общее количество, содержащихся во фракции фенолов, показали, что смолы являются смесью продуктов конденсации фенолов 1-й и 2-й групп. Из смол синтезирован дубитель. Синтез проходит в более трудных условиях и требуется повышенный расход реагентов. Результаты анализа дубителя показали, что количество таннидов соответствует количеству фенолов, перешедших в смолу.

Таким образом, танниды получены из фенолов 2-й группы. Однако, качество дубителя ниже, чем из смол конденсации фенолов 1-й группы, получаемых из бензино-лигроиновых фракций.

Разделение фенолов, содержащихся во фракции журинской смолы в количестве 42,65% проведено при введении 0,025 моля формальдегида. В результате конденсации получено:

смолы сухой	3,66%
масел, содержащих 38,37% фенолов	83,10%
потери	13,24%
<hr/>	
Всего: 100,00%	

Если в фенолах 1-й группы преобладают двухатомные фенолы (по анализу—4,5%), то качество дубителя повышается, в сравнении с дубителем, получаемым из бензино-лигроиновой фракции.

Маслорастворимые лаковые смолы с высокой температурой плавления получены при введении от 1 до 2-х молей формальдегида на моль фенолов 2-й группы и удлинении времени конденсации до 10—12 часов. Перегонка масел в вакууме проводилась: для отделения воды—при ост. давл. рт. ст.—80 мм и температуре 40—46°, отгонка масел—при ост. давл. рт. ст. 40 мм и температуре до 175°. Маслорастворимые лаковые смолы имели температуру плавления до 150° и выше°.

Керосиновая фракция черемховской смолы содержит только фенолы 2-й группы. Поэтому конденсация проведена в одну ступень.

После конденсации фракции, содержащей 24,0% фенолов, при введении от 1,5 до 2,0 молей формальдегида, получено 48—49% маслорастворимой лаковой смолы с температурой плавления выше 100°.

Масла, после ступенчатой конденсации фракции, являются высококачественным реагентом для флотации угля (Заключение Ленгипрошахт).

ВЫВОДЫ

1. Установлена возможность разделения фенолов из их многокомпонентной смеси с углеводородами на 2 группы путем формальдегидной конденсации с образованием фенолформальдегидных смол: растворимых в щелочах и спирте (1-я группа фенолов), и смол, растворимых в маслах и ароматизированных растворителях (2-я группа фенолов).

2. Фенолформальдегидные смолы получают методом двухступенчатой формальдегидной конденсации.

Метод заключается в том, что исходную смесь фенолов и углеводородов при нагревании обрабатывают формалином в присутствии кислого катализатора. Углеводородную часть—масла, отгоняют паром или в вакууме от продукта конденса-

ции фенолов 1 группы. Фенолы 2-й группы, не вступившие в реакцию, переходят в масла. Второй ступенью является конденсация фенолов 2-й группы.

3. Из продукта конденсации фенолов 1-й группы получается синтетический дубитель. Для этого фенолформальдегидную смолу сульфатируют для перевода ее в водорастворимое состояние. Полученные сульфокислоты нейтрализуют до щелочной реакции и дополнительно конденсируют с формалином.

Кожки, дубленые синтаном, представляют нормальное качество. Синтаны могут быть использованы кожевенной промышленностью, для выработки кожтовара—юфти.

4. Из продукта конденсации фенолов 2-ой группы получают маслорастворимые смолы с высокой температурой плавления. Маслорастворимые смолы являются лаковыми смолами фенольного типа: быстро высыхают в нагретом состоянии, стойки к щелочам, кислотам и воде, обладают высокой адгезионной способностью и хорошо совмещаются с алкидными смолами.

5. Масла, после двухступенчатой конденсации фракции представляют собой тракторное топливо. Более высококипящие масла (из керосиновых фракций) могут быть использованы в качестве реагента при обогащении углей.

6. Для осуществления метода ступенчатой формальдегидной конденсации исходное сырье должно быть свежеперегнанным.

7. Кислый катализатор, применяемый для конденсации, может быть использован повторно после укрепления до первоначальной концентрации.

8. Для осуществления предлагаемого метода целесообразно производить дистилляцию смол термической переработки твердых топлив по температурам кипения фенолов, а не топлив.

Основные материалы диссертации опубликованы в статье: Е. Л. Мелентевой «Разделение многокомпонентной смеси фенолов с углеводородами и получение из нее товарных продуктов». Труды ВНИИ НП, выпуск VIII, стр. 250—262, 1959 г.

Подписано к печати 27/X 1959 г.
Формат бум. 60×92¹/₁₆
Печ. л. 1. Уч.-изд. л. 1. Тираж 150 экз.
Т—10389 Зак. 266

Бесплатно

Издательство Академии наук СССР.
Москва Б-62, Подсосенский пер., 21

3-я тип. Изд-ва АН СССР.
Москва, Н.-Басманная, 23.

158/56

ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А. Н. Киргизской ССР