

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНОЛОВ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ СМОЛЫ

Н. М. СМОЛЬЯНИНОВА, Э. И. ГРЯКОВ, В. С. ШВЕД

(Представлено проф. докт. техн. наук И. В. Геблером)

Наряду с нефтью и природным газом источником сырья, особенно циклического, необходимого для широкого развития промышленности органического синтеза, являются каменноугольные и буроугольные смолы.

Одним из наиболее ценных продуктов переработки различных смол следует считать низкокипящие или так называемые низшие фенолы, потребность в которых повышается с каждым годом. В настоящее время, по данным Гипрококса, спрос на низшие фенолы в СССР значительно превышает их производство.

Основными источниками получения фенолов являются коксохимия и развивающееся производство синтетического фенола на основе бензола, причем первый источник преобладает. Высокотемпературное коксование углей является далеко не лучшим способом получения фенолов вследствие слишком низких выходов, составляющих сотые доли процента от угля.

Значительно больший выход фенолов наблюдается при низкотемпературном пиролизе углей. Однако фенолы первичных смол представлены в основном высшими гомологами, природа которых выяснена слабо, эффективные методы превращения их в низшие пока не разработаны, а практическое применение весьма ограничено.

Наибольший интерес представляет среднетемпературная смола, полученная путем пиролиза углей при температуре порядка 700°. Из некоторых, весьма немногочисленных исследований [1—4] известно, что именно среднетемпературный режим термической переработки каменных углей должен обеспечить наилучшие условия для образования низших фенолов.

Нами было проведено исследование фенолов смолы среднетемпературного коксования Кузнецкого газового угля. Смола в необходимом для исследования количестве была получена на укрупненной лабораторной установке.

После обезвоживания методом высаливания при нагреве до 70° смола содержала 4,43% воды (по Дину и Старку) и имела удельный вес $d_4^{20} = 1,06$. Ее групповой состав, определенный по методу Г. Л. Стадникова [5], приведен в табл. 1.

Как видно из этих данных, характеристика смолы указывает на ее среднетемпературный характер.

Для лучшего и более удобного извлечения фенолов от смолы предварительно отделялся пек путем отгонки широкой фракции ее, кипящей до 340°.

Таблица 1

№ пп.	Состав смолы	Содержание в % на без- водную смолу
1	„Свободного углерода“	7,82
2	Карбоновых кислот	0,60
3	Органических оснований	2,07
4	Фенолов:	
	а) растворимых в петролейном эфире,	5,26
	б) нерастворимых в петролейном эфире.	14,54
5	Парафинов	1,04
6	Асфальтенов	2,72
7	Нейтральных масел	49,60
8	Потери	16,35
	Итого	100

Полученная фракция имела удельный вес $d_4^{20}=0,986$ и содержала 19,8% фенолов, считая на безводную смолу. Последнее указывает, что подавляющее количество фенолов сосредоточено в отгоне до 340°.

Выделение фенолов из фракции производилось по методике, принятой в ИГИ АН СССР [6]. При этом во избежание потерь сначала извлекаются водорастворимые фенолы путем обработки фракции горячей дистиллированной водой, содержащей 40 г/л Na_2SO_3 (для предотвращения окисления). Остальные фенолы выделялись 13%-ным водным раствором щелочи. Феноляты разлагались 10%-ным раствором серной кислоты и фенолы отделялись от раствора в делительной воронке. Вместе с фенолами извлекались и карбоновые кислоты, которые отделялись от смеси путем ее обработки при 60° 10%-ным раствором NaHCO_3 .

Результаты выделения фенолов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сырье	Вес исход- ной фрак- ции, г	Вес водо- раствори- мых фено- лов, г	Вес фено- лов, выде- ленных щелочью, г	Выход сырых фенолов, г	Выход фе- нолов в % на исходную фракц.	Выход фе- нолов в % на безвод- ную смолу
Широкая фракция (до 340°)	248,60	1,30	73,58	74,88	30,10	17,60

Из табл. 2 видно, что потери фенолов при указанной методике их извлечения невелики и составляют не более 10% от их ресурсов во фракции.

Полученные фенолы были разогнаны из колбы Вюрца при атмосферном давлении на 3 фракции: фенольно-крезольную, ксиленольную и фракцию высших фенолов. Разгонка (табл. 3) показала, что выход низших фенолов (температура кипения менее 230°) из смолы среднетемпературного коксования составляет 8,76%, то есть в несколько раз выше, чем при обычном коксовании.

С целью установления содержания наиболее ценных представителей — фенола и крезолов фенольно-крезольная фракция подвергалась ректификации на лабораторной колонке с числом теоретических тарелок, равным 16. Перед ректификацией фракция дополнительно очищалась от остатков азотистых и легкоосмоляющихся веществ по методу В. А. Ланина и Н. Д. Эдемской [6]. Указанная операция заключается в нагревании очищаемой фракции с 0,5% по весу кристаллического перманганата калия и следующей затем отгонке ее от образовавшихся продуктов взаимодействия с указанным реактивом.

Полученные после ректификации узкие фракции охарактеризованы путем определения показателя преломления и гидроксильных чисел (по методу Верлея и Белсинга [7]).

Для ректификации было взято 18,24 г исследуемой фенольно-крезольной фракции; результаты приведены в табл. 4. Из этих данных следует, что первые три фенольные и промежуточная фракция состоят преимущественно из фенола (показатель преломления чистого фенола

Таблица 3

№№ пп.	Фракции	Выход фракций		
		в граммах	в проц. на сырые фенолы	в проц. на безводную смолу
1	Фенольно-крезольная (до 210°)	18,79	25,40	4,42
2	Ксилольная (210—230°)	18,42	24,90	4,34
3	Высшие фенолы (230—260°)	14,10	19,10	3,32
4	Кубовый остаток плюс потери	22,75	30,70	6,52
Итого		74,06	100,00	17,60

Таблица 4

№ пп.	Фракции	Выходы				n_D^{20}	%, ОН
		в граммах	в проц. на исходн. фракцию	в проц. на сырые фенолы	в проц. на смолу		
1	Фенольная (180,0—181,5°)	1,81	9,93	2,52	1,83	1,5240	18,7
2	Фенольная (181,5—182,0°)	2,57	14,10	3,58		1,5452	17,99
3	Фенольная (182,0—184,0°)	3,15	17,28	4,39		1,5482	17,52
4	Промежуточная (184,0—187°)	2,52	13,82	3,51	0,61	1,5475	17,07
5	Орто-крезольная (187,0—194,0°)	3,85	21,10	5,36	0,93	1,5428	15,52
6	Кубовый остаток	2,51	13,67	3,50	0,60	—	—
7	Потери	1,82	10,00	2,47	0,44	—	—

равен при 20° 1,5400 и гидроксильное число — 18,08%). Более низкий по сравнению с другими фракциями показатель преломления первой фракции объясняется присутствием в ней воды, окклюзированной насад-

кой колонки. Орто-крезольная фракция, по-видимому, также почти целиком состоит из орто-крезола (для чистого орто-крезола коэффициент рефракции равен 1,5453, а гидроксильное число — 15,73%).

Таким образом, выход наиболее ценной фенольной фракции составляет более 10% в пересчете на суммарные фенолы и более 2% на смолу. Значителен выход и орто-крезольной фракции, составляющей более 5% на суммарные фенолы и около 1% от смолы.

Проведенное исследование показало, что осуществление среднетемпературного режима пиролиза угля даст возможность повысить выход низших фенолов в 5—8 раз и более по сравнению с низкотемпературным пиролизом.

Полученные результаты могут быть полезны при нахождении оптимального режима пиролиза парогазовых продуктов, получаемых на новых установках, в том числе и на установках непрерывного коксования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дирихс А., Кубичка Р. Фенолы и основания из углей. Гостехиздат, 1958.
2. Никольский Н. А., Степаненко М. А. Переработка угля при средних температурах. «Кокс и химия», № 19, 1938.
3. Fitz W. — Brennstoff-Chemie, 12 1931.
4. Koppers H. — Brennstoff-Chemie, 11, 1934.
5. Стадников Г. Л. Анализ и исследование углей. Изд. АН СССР, 1936.
6. Ланин В. А., Эдемская Н. Д., Мехунь Л. М. Отчет о научно-исследовательской работе за 1955 г. Фонды ИГИ АН СССР.
7. Вайбель С. Идентификация органических соединений. Изд. ин. лит. М., 1957.