

УДК 662.66:547.022

https://doi.org/10.33619/2414-2948/57/04

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СМОЛЫ УЗГЕНСКИХ УГЛЕЙ

©Осекова Г. А., Ошский технологический университет,
г. Ош, Кыргызстан, Gul_532@mail.ru

OBTAINING AND RESEARCH OF PHENOLIC COMPOUNDS FROM RESIN OF UZGEN COALS

©Osekova G., Osh Technological University, Osh, Kyrgyzstan, Gul_532@mail.ru

Аннотация. При постоянном температурном режиме экспериментально получены и исследованы фенолит натрия и пикриновая кислота. Исследована и получена фенолформальдегидная смола конденсационным полимеризационным методом. Образование параизомеры при сульфировании фенола 98%-ной серной кислотой при 1000 °С указывает на то, что скорость обратной реакции в этих условиях мала. Контроль сульфирования фенола становится доминирующим продуктом этой реакции.

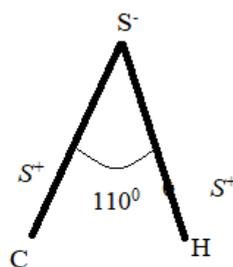
Abstract. Sodium phenolite and picric acid have been investigated and experimentally obtained. At constant temperature conditions. Studied and obtained phenol-formaldehyde resin by condensation polymerization method. The formation of para isomers upon sulfonation of phenol with 98% sulfuric acid at 1000 °C indicate that the rate of the reverse reaction under these conditions is low. Control of phenol sulfonation becomes the dominant product of this reaction.

Ключевые слова: фенол, фенолит натрия, гидроксид натрия, азотная кислота, пикриновая кислота, формальдегид, смола, полимеризация.

Keywords: phenol, sodium phenolite, sodium hydroxide, nitric acid, picric acid, formaldehyde, resin, polymerization.

Спирты — гидроксильные производные углеводородов различных типов. Для гидроксильных производных бензола и его гомологов, содержащих ОН-группу непосредственно у бензельного ядра, употребляют название фенолы, аналогичные производные нафталина называются нафтолами. Таким образом, спирты, фенолы и нафтолы имеют одну и ту же функциональную группу, соединенную с различными углеводородными радикалами. Наличие общей функциональной группы обуславливает далеко идущее сходство всех гидроксильных производных, но в то же время спирты явно отличаются от фенолов по некоторым свойствам. В этом проявляется влияние углеводородного радикала на гидроксильную функцию. Общий характер гидроксильных соединений можно предвидеть, анализируя природу имеющиеся в них атомов и связей [1].

Гидроксид относится к числу насыщенных функциональных групп, имеющих подвижный атом водорода и создающих частичный положительный заряд на ближайшем к функциональной группе углеродом атоме. Одним из общих свойств гидроксильных соединений является способность подвижного водорода ОН-группы замещаться на металл. В этом проявляются кислотные свойства гидроксила [2].



	Энергия (кДж/моль)	Полярность (Д)	Поляризуемость
С-О	344	0,7	1,5
О-Н	466	1,51	1,7

Исследованы процессы водно-щелочного экстрагирования смолы из каменного угля и получение фенола при температурном режиме 200 °С. Показано, что при экстрагирования фенола из каменноугольной смолы очень хороший результат дает буферный раствор рН=12,45 с применением бутил ацетат с раствором гашенной извести. Извлечение фенола достигает 94% [3].

Смолы низкотемпературной термохимической переработка углей содержат до 30 мас.% фенолов, структура которых, особенно компонентов, выкипающих выше 300 °С, до настоящего времени изучена крайне недостаточно. Если же учесть, что количество последних составляет около 60 мас.% (от суммарных фенолов), то становится вполне понятен тот интерес, который существуют к ним, и особенно он усилился в последние годы.

Целью настоящей работы является подробное комплексное изучение особенностей химического состава фенолов смолы узгенских углей, установление структуры отделенных фрагментов, типа их конденсации, ароматичности, замещенности различными алкильными цепями и функциональными группами, установление динамики распределения кислорода в отдельных структурах фенолов, генетической связи с исходными биологическим материалом, взаимосвязи химического состава последних с их поведением при высокотемпературном пиролизе, определение выхода фенолов в формирование группового структурно группового и компонентного состава образующихся при этом продуктов а также отдельных кинетических характеристик процесса и основы областей применения продуктов пиролиза фенолов [4].

Коксование угля является одним из основных промышленных способов получения фенола. Каменноугольная смола, образующаяся в процессе коксования при температуре около 1000 °С без доступа воздуха, содержит фенол и другие вещества. Кумольный метод — основной промышленный способ в мировом производства фенола, был разработан и внедрен в СССР еще в 1949 г. При каталитическом окислении изопропилбензол (кумола) кислородом воздуха и последующим разложением промежуточных продуктов серной кислотой образуется фенол и ацетон [5].

Смолы скоростного пиролиза каменного угля характеризуются низким содержанием карбамидов и высоким содержанием легких фракции и суммарных фенолов, из которых до 17% — приходится на смолу низкокипящих, наиболее ценных для использования в качестве сырья для синтеза пластмасс неионогенных поверхностно-активных веществ, пластификаторов и других продуктов [6].

Фенолы труднее вступают в реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы, и в частности, с трудом превращаются в галоген образование. В отличие от спиртов, для фенолов — это реакция практического значения не имеет. Замещение спиртового гидроксила на аминогруппу требует довольно жестких условий. Реакция идет при пропускании смеси паров спирта с аммиаком при 300 °С над оксидом алюминия.

Фенольные гидроксилы в некоторых соединениях (нафтолах, многоатомных фенолах) могут сравнительно легко заменяться на аминогруппу при действии сульфита аммония (при T 15 °С и под давлением около 15 атм.). Это, так называемая реакция Бухерера, применяется в технике, главным образом, для превращения В-нафтола в В-нафтиламин.

У фенолов окислители действует одновременно на функциональную группу и бензольное ядро, приводя к глубоким изменениям молекул. Один из важных моментов реакции этого типа — обратимое превращение двухатомного фенола гидрохинона в хинон [7].

В мире производится свыше 7,7 млн т фенола и свыше 4,5 млн т ацетона. В ближайшие 3–4 года количество производимого фенола возрастет приблизительно на 1,5 млн т и на 0,9 млн т — ацетона, т. е. вырастает примерно на 20%. Подавляющая часть фенола и ацетона производится с использованием кумольной технологии (97%). С учетом того что, значительная часть производного фенола и ацетона расходуется на производство карбонатных пластиков, где на 2 моль потребляемого фенола требуется только 1 моль ацетона, а другие направления не в состоянии потребить в полном объеме производимые излишки ацетона, проблема указанного дисбаланса стоит в мире достаточно остро и составляет 20–30%.

Не менее важны проблемы — снижение капитальных затрат при строительстве новых фенольных производств, снижение себестоимости производства рассматриваемых продуктов и разумеется вопросы экологии [8].

Экспериментальная часть

В процессе водно-щелочного экстрагирования смолы из узгенского каменного угля при температурном режиме — 200 °С, рН — 12,45, с применением бутил ацетат с раствором гашеной извести, извлечение фенола достигало до 94% [3].

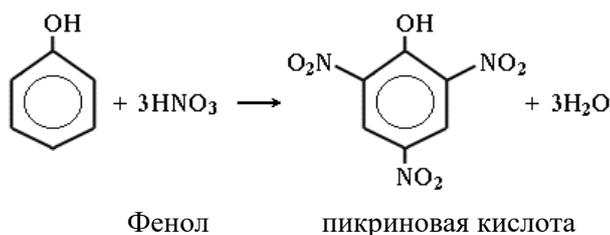
Полученный раствор фенола помещали в сушильный шкаф — при температуре 110 °С [3]. Брали 5 г сухого фенола, 50 мл раствора дистиллированной воды и добавляли 10% раствор гидроксида натрия. В результате этой реакции образуется фенолит натрия.



Происходит процесс нейтрализации и образуется соль (фенолит натрия) и вода. Здесь фенол играет роль кислоты. Полученный раствор сначала выпариваем и после этого — сушим до кристаллического состояния. При взвешивании получается 6,2 г фенолита натрия.

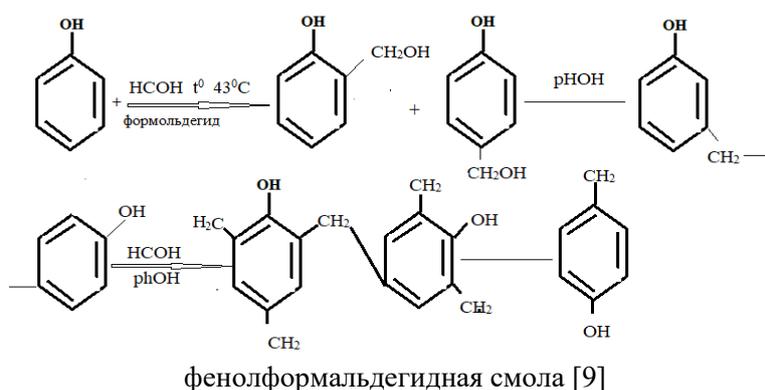
Из полученного фенола берем 1,5 г, насыпаем в термостойкий стакан и нагреваем при T 43 °С, при этом — порошок фенол переходит на жидкую фазу [3].

В конусную колбу наливаем 15 мл HNO_3 и капельно добавляем 1,5 г жидкого фенола. Хорошо перемешиваем и медленно нагреваем, в процесс этого — образуется кристаллическое вещество.



Химическая реакция проводилась в вытяжном шкафу. Полученный осадок сушили при температуре 60 °С. Взвесили технических весах, масса пикриновой кислоты составляют 1,3 г.

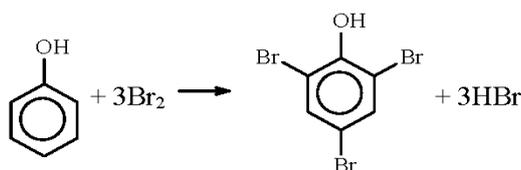
Из полученного фенола [3] для эксперимента технических весах взвесили 10 г фенола и нагревали при температуре 43 °С получили жидкий раствор формальдегида постепенно образуется фенолформальдегидная смола. На этом процессе происходит реакция конденсации т. е. взаимодействие двух органических соединений (фенол, формальдегид) с начала образуется орта и пара –окси метил фенол, дальнейшей реакции образуется формальдегидная смола полимер.



Фенолформальдегидная смола постепенно переходит в твердое вещество, весом 16,4 г. Полученный фенол, формальдегидную смолу, легко определить качественной реакцией.

Для этого в термостойкую колбу наливаем 290 мл дистиллированной воды и добавляем 5 г фенолформальдегидной смолы, затем 20–30 мин кипятим, охлаждаем и фильтруем. Полученный раствор по 5 мл разливаем в 2 пробирки.

В первую пробирку добавляем 1 мл бромной воды, в пробирке образуется, осаждается белый осадок, — трибромфенол.



Во вторую пробирку добавляем раствор FeCl₃, образуется фиолетовый раствор, окраска исчезает после добавления концентрированной серной кислоты. Выделяется запах фенола.

В чистую пробирку засыпаем 2 г полученного фенола и добавляем 2 мл концентрированной серной кислоты, загружаем в водяную баню при температуре 130 °С, и постепенно пипеткой добавляем 10 капель раствора фенола. Реакция происходит ступенчато, образуется дифенилэфир.



Выводы

1. Исследовано и экспериментально получено: 6,2 г белого порошка фенолит натрия; при постоянном 43 °С температурном режиме — 1,3 г пикриновой кислоты.
2. В процессе конденсировано-полимеризационным методом — 16,4 г фенолформальдегидной смолы.
3. Образование параизомеров при сульфировании фенола 98%-ной серной кислотой при T 1000 °С указывают на то, что скорость обратной реакции в этих условиях мала.
4. Контроль сульфирования фенола становится доминирующим продуктом этой реакции.

Список литературы:

1. Потапов В. М. Органическая химия. М.: Просвещение, 1976. 367 с.
2. Степаненко Б. Н. Курс органической химии. М: Высшая школа. 1981. 449 с.
3. Осекова Г. А., Ташполотов Ы. Т. Исследование процесса получения фенола методом экстракции из пиролизной смолы узгенских углей водными щелочными растворами // Бюллетень науки и практики. 2019. Т. 5. №6. С. 29-32. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/43/04>
4. Афонсо М. Химический состав фенолов смолы полукоксования бурого угля Подмосковского бассейна и их термохимические превращения: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург, 1999. 20 с.
5. Кружалов Б. Д., Голованенко Б. Н. Совместное получение фенола и ацетона. М.: Госхимиздат, 1963. 200 с.
6. Аманалиева С. Т. Фенолы скоростного пиролиза каменных углей. Фрунзе, 1983. С. 32-37.
7. Осекова Г. А., Ташполотов Ы., Ысманов Э. М. Исследование бурых углей Алайского бассейна с применением пиролиза (без доступа воздуха) // Известия Ошского технологического университета. 2018. №1. С. 174-176.
8. Закошанский В. М. Альтернативные технологии получения фенола // Российский химический журнал. 2008. №4. С. 53-71.

References:

1. Potapov, V. M. (1976). *Organicheskaya khimiya*. Moscow. (in Russian).
2. Stepanenko, B. N. (1981). *Kurs organicheskoy khimii*. Moscow. (in Russian).
3. Osekova, G., & Tashpolotov, Y. (2019). Research of the Phenol Production Process by the Method of Extraction From Pyrolysis Resin of Uzgen Coals With Aqueous Alkaline Solutions. *Bulletin of Science and Practice*, 5(6), 29-32. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/43/04>
4. Afonso, M. (1999). *Khimicheskij sostav fenolov smoly polukoksovaniya burogo uglya Podmoskovnogo bassejna i ikh termokhimicheskie prevrashcheniya: authref. Ph.D. diss.* St. Petersburg, 20. (in Russian).
5. Kruzhalov, B. D., & Golovanenko, B. N. (1963). *Sovmestnoe poluchenie fenola i acetona*. Moscow. (in Russian).
6. Amanalieva, S. T. (1983). *Fenoly skorostnogo piroliza kamennykh uglei*. Frunze. (in Russian).
7. Osekova, G. A., Tashpolotov, Y., & Ysmanov, E. M. (2018). Issledovanie burykh uglei Alaiskogo basseina s primeneniem piroliza (bez dostupa vozdukha). *Izvestiya Oshskogo tekhnologicheskogo universiteta*, (1), 174-176.

8. Zakoshanskii, V. M. (2008). Al'ternativnye tekhnologii polucheniya fenola. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*, (4), 53-71.

Работа поступила
в редакцию 14.07.2020 г.

Принята к публикации
18.07.2020 г.

Ссылка для цитирования:

Осекова Г. А. Получение и исследование фенольных соединений из смолы узгенских углей // Бюллетень науки и практики. 2020. Т. 6. №8. С. 39-44. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/57/04>

Cite as (APA):

Osekova, G. (2020). Obtaining and Research of Phenolic Compounds From Resin of Uzgen Coals. *Bulletin of Science and Practice*, 6(8), 39-44. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/57/04>