

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСТИЛЛЯТА СМОЛЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТОРФО-РУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г. И. КРАВЦОВА, К. К. СТРАМКОВСКАЯ, С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, Л. И. АКРЕЙЦ,
С. В. ПЕТРОВА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Основной задачей настоящей работы являлось изучение дистиллятов смолы термического разложения торфо-рудных материалов (опытной смолы) и смолы полукоксования торфа, условия получения которых и характеристика представлены в другой статье настоящего сборника [1].

Дистилляцию смол проводили в токе азота из куба емкостью 500 мл, снабженного одношариковым дефлегматором. Характеристика полученных дистиллятов с к. к. 300°С приведена в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что дистиллят опытной смолы по фракционному составу и другим физико-химическим показателям является более тяжелым, чем дистиллят смолы полукоксования. Он характеризуется значительным содержанием суммарных фенолов (25,8%) и нейтральных масел (70,8%).

Исследование нейтральных масел

Для извлечения нейтральных масел дистилляты предварительно растворялись в серном эфире 1:3, а затем из них обычным путем извлекались пиридиновые основания, карбоновые кислоты и фенолы. Для более полного исследования нейтральные масла были разогнаны при остаточном давлении 20 мм. рт. ст. на ректификационной колонке эффективностью 25 теоретических тарелок на узкие фракции. Индивидуальный состав легких фракций (погоны до 135°С) исследовался методом газо-жидкостной хроматографии. Учитывая то обстоятельство, что нейтральные масла термического разложения торфа имеют весьма сложный

Таблица 1

Характеристика дистиллятов, кипящих до температуры 300° С

Показатели	Дистилляты смол	
	опыт- ной	полукок- сования торфа
Выход дистиллята на смолу, %	71,80	82,40
Плотность ρ_4^{20}	0,9922	0,9558
Вязкость ν_{20} , сст.	18,26	11,28
Показатель преломления n_D^{20}	1,5289	1,5195
Молекулярная масса M	164	110
Групповой состав, %		
основания	2,70	2,90
карбоновые кислоты	0,70	0,80
фенолы	25,80	23,80
нейтральные масла (по разности)	70,80	72,50
Фракционный состав, % об. н. к., °С	95	60
10 об. % выкипает до температуры	190	96
20%	207	130
30%	220	170
40%	239	190
50%	270	220
60%	285	260
70%	290	280
80%	300	305
90%	335	320
95%	340	325
к. к.	340	325

состав и состоят из компонентов, относящихся к различным типам химических соединений, для их анализа были применены две различные методики. Первая методика основана на использовании в качестве жидкой фазы апиэзона α , нанесенного на инзенский кирпич марки ИНЗ-600 в количестве 15%. Анализ проводился на хроматографе ХЛ-4 с применением набивной колонки 7,2 м/6 мм при температуре термостата 220° С и расходе газа-носителя (гелия) 100 мл/мин.

По второй методике в качестве жидкой фазы применялось вакуумное масло ВМ-4 (15%-ный раствор в бензоле предварительно термостатированного при 270° С в течение 6 часов) и медная капиллярная колонка длиной 100 м, диаметром 0,5 мм. Хорошие результаты получены при работе на хроматографе «Хром-2», при температуре колонки—95° С и давлении газа-носителя (азота) на входе в колонку—0,6 кг/см².

Качественную расшифровку хроматограмм проводили путем сравнения относительных времен удерживания компонентов исследуемой смеси с таковыми индивидуальных веществ, а также по литературным данным [2].

Количественные расчеты осуществлены по методу внутренней нормализации с учетом поправочных коэффициентов [3]. Результаты этих исследований приведены в сводной табл. 2.

Данные табл. 2 показывают, что фракция нейтральных масел н. к.—135° С отличается весьма сложным составом (42 компонента) и представлена в основном ароматическими соединениями бензольного ряда, а преобладающим компонентом в ней является толуол (11,40% для смолы полукоксования торфа; 22,2% для опытной). Однако содержание бензола в нейтральных маслах опытной смолы ниже, чем в смоле полукоксования. Фракции, кипящие выше 135° С, идентифицировать не удалось вследствие еще более сложного состава.

Таблица 2

Содержание индивидуальных веществ в нейтральных маслах исследуемых смол, % вес

№ п/п.	Компоненты	Опытная смола			Смола п/к торфа		
		во фракции нейтраль- ных масел н. к. 135°C	в дистилля- те н. к. 300°C	в смоле	в фракции нейтраль- ных масел н. к. 135°C	в дистилля- те н. к. 300°C	в смоле
1	2-метилпентан	0,72	0,05	0,04	1,36	0,19	0,16
2	3-метилпентан	0,34	0,02	0,01	0,67	0,08	0,07
3	н-гексан	1,06	0,07	0,05	0,76	0,10	0,08
4	Неидентиф. соединение	0,48	0,10	0,03	0,44	0,06	0,05
5	Метилциклопентан	0,60	0,03	0,02	0,45	0,06	0,05
6	Бензол	0,43	0,03	0,02	1,97	0,28	0,23
7	Неидентиф. соединение	0,34	0,02	0,01	1,63	0,23	0,19
8	Циклогексан	0,14	0,01	0,00	4,85	0,68	0,56
9	Неидентиф. соединение	0,19	0,01	0,00	1,88	0,26	0,21
10	Неидентиф. соединение	0,19	0,01	0,00	1,54	0,21	0,17
11	н-гептан	5,06	0,31	0,22	0,49	0,07	0,06
12	Толуол	22,2	1,38	1,00	11,40	1,58	1,29
13	н-октан	0,63	0,04	0,03	1,75	0,24	0,20
14	Неидентифицированные	0,68	0,04	0,03	0,21	0,03	0,02
15	соединения	0,82	0,05	0,04	0,21	0,03	0,02
16	Неидентифицированные	0,82	0,05	0,04	0,18	0,03	0,02
17	соединения	1,06	0,07	0,05	0,49	0,06	0,05
18	этилбензол	2,45	0,15	0,11	5,75	0,80	0,66
19	п-ксилол	0,99	0,01	следы	1,36	0,19	0,16
20	м-ксилол	1,97	0,13	0,09	3,18	0,44	0,36
21	о-ксилол	2,21	0,14	0,10	3,75	0,52	0,43
22	Стирол	1,68	0,11	0,08	2,51	0,35	0,29
23	Неидентиф. соединение	0,96	0,06	0,04	1,09	0,15	0,12
24	Изопропилбензол	2,50	0,15	0,11	3,18	0,44	0,36
25	н-пропилбензол	4,28	0,27	0,19	4,76	0,66	0,54
26	Мезитилен	2,21	0,14	0,10	2,06	0,29	0,24
27	о-этилбензол	4,25	0,27	0,19	4,06	0,57	0,47
28	Псевдокумол	4,28	0,27	0,19	3,75	0,53	0,44
29	Индан	4,48	0,28	0,20	3,94	0,54	0,44
30	1-, 2-, 3-триметилбензол	4,92	0,31	0,22	5,55	0,76	0,62
31	1-метил-3-пропилбензол	3,90	0,23	0,17	6,85	0,95	0,78
32	Неидентифицированные	4,53	0,28	0,20	0,79	0,11	0,09
33	соединения	0,77	0,05	0,04	1,27	0,18	0,15
34	Дурол	4,87	0,30	0,22	2,88	0,40	0,33
35	Изодуrol	6,07	0,38	0,27	4,03	0,56	0,46
36	Неидентиф. соединение	1,35	0,10	0,07	2,36	0,33	0,27
37	Инден	1,40	0,10	0,07	2,36	0,33	0,27
38	1-, 2-, 3-, 4-тетраметилбензол	1,90	0,12	0,08	1,82	0,25	0,20
39	Тетралин	0,90	0,06	0,04	0,00	0,00	0,00
40	Нафталин	0,82	0,05	0,04	0,00	0,00	0,00
41	Неидентиф. соединение	1,49	0,07	0,05	3,97	0,55	0,45
	Всего компонентов, %	100,00	6,48	4,63	100,00	14,05	11,60

2. Исследование фенолов

Разгонку суммарных фенолов на более узкие фракции (десятиградусные) проводили при остаточном давлении 20 мм рт. ст. на колонке эффективностью 25 теоретических тарелок.

Идентификацию и количественное определение низкокипящих фенолов (фракции до 230° С) выполнили методом газо-жидкостной хроматографии. Хроматография проводилась на хроматографе «Хром-2» с капиллярной колонкой 50 м/0,5 мм при температуре термостата —152° С.

В качестве фазы применялся трикрезил-фосфат и фосфорная кислота (10% трикрезил-фосфата и 5% фосфорной кислоты в метаноле). Данные этих исследований представлены в табл. 3.

Таблица 3

Содержание индивидуальных веществ в фенолах, % вес

№ п/п.	Компоненты	Опытная смола			Смола полукоксования торфа		
		на фракцию фенолов н. к. 230°C	на дистиллят н. к. 300°C	на смолу	на фракцию фенолов н. к. 225°C	на дистиллят н. к. 300°C	на смолу
1	Неидентиф. соединение . . .	3,56	0,31	0,22	3,71	0,43	0,35
2	Неидентиф. соединение . . .	4,50	0,40	0,29	0,00	0,00	0,00
3	2,6-ксиленол	3,17	0,28	0,20	5,00	0,56	0,46
4	Неидентиф. соединение . . .	0,18	0,16	0,12	0,00	0,00	0,00
5	Фенол	26,4	2,35	1,69	33,40	9,72	3,04
6	Неидентиф. соединение . . .	0,61	0,05	0,04	2,30	0,26	0,21
7	о-крезол	5,92	0,52	0,37	6,82	0,77	0,63
8	п-крезол	11,75	1,04	0,75	13,60	1,52	1,24
9	м-крезол	6,78	0,60	0,43	7,67	0,86	0,71
10	Неидентиф. соединение . . .	12,6	1,11	0,80	1,53	0,17	0,14
11	2,4-ксиленол	3,89	0,34	0,24	5,65	0,63	0,51
12	Неидентиф. соединенне . . .	1,08	0,09	0,07	2,11	0,23	0,19
13	Неидентиф. соединение . . .	1,06	0,09	0,07	1,26	0,14	0,11
14	Неидентиф. соединение . . .	0,62	0,06	0,04	0,00	0,00	0,00
15	о-этилфенол	1,53	0,14	0,09	0,26	0,03	0,02
16	2,5-ксиленол	1,17	0,05	0,04	2,52	0,28	0,23
17	Неидентиф. соединение . . .	0,96	0,09	0,07	0,00	0,00	0,00
18	п-этилфенол	4,20	0,37	0,27	5,6	0,63	0,51
19	3,5-ксиленол	3,50	0,31	0,22	6,68	0,75	0,61
20	3,4-ксиленол	3,96	0,35	0,25	—	—	—
21	Неидентиф. соединение . . .	0,53	0,05	0,04	0,98	0,11	0,09
22	2,3-ксиленол	0,46	0,04	0,03	0,99	0,11	0,09
23	Неидентиф. соединение . . .	0,47	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00
24	Неидентиф. соединение . . .	0,35	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00
25	Неидентиф. соединение . . .	0,49	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00
Всего компонентов, % . . .		100,00	8,81	6,42	100,0	11,40	9,14

Они указывают на то, что исследуемая фракция представлена в основном фенолом, крезолами и ксиленолами. Однако, как видно из табл. 3, содержание этих компонентов в фенолах опытной смолы несколько меньше, чем для смолы полукоксования торфа, но значительно больше по сравнению с коксовой смолой донецких каменных углей [4].

Выводы

1. Проведено исследование дистиллятов опытной смолы и смолы полукоксования торфа.
2. Показано, что дистиллят опытной смолы является более тяжелым, чем дистиллят полукоксовой смолы.
3. Легкие фракции фенолов и нейтральных масел исследованы методом газо-жидкостной хроматографии.
4. Выяснено, что концентрация ценных ароматических углеводородов в дистилляте опытной смолы несколько ниже, чем в смоле полукоксования торфа.

5. Установлено, что содержание в опытной смоле ксилолов в 2 раза больше, толуола — в 5 раз, фенола — в 10—15 раз, крезолов — более чем в три раза по сравнению со смолой коксования каменных углей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Кравцова, К. К. Страмковская, С. И. Смольянинов, Л. Терехова, В. Башорина. Исследование смолы термического разложения торфорудных материалов.— Настоящий сборник.

2. М. И. Иванова. Использование газо-жидкостной хроматографии для определения индивидуального состава прямогонных бензинов, выкипающих до 150°C. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Иркутск, 1967.

3. К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз. Курс газовой хроматографии. Изд-во «Химия», 1967.

4. М. М. Дмитриев, Я. М. Обуховский. Краткий справочник коксохимика. «Москва», 1960.
