

**ИССЛЕДОВАНИЕ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ТОПЛИВО-  
ПЛАВИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТОРФА**

К. К. СТРАМКОВСКАЯ, М. С. ПОТАПОВА

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Экономика комплексного химико-металлургического использования торфа в газодоменном процессе будет в значительной степени зависеть от количества и качества получающихся при этом химических продуктов. Одним из продуктов газодоменного процесса является смола, детальный анализ которой укажет пути ее рационального использования.

В данной работе было проведено исследование смолы полукоксования топливо-плавильных материалов методом адсорбционной хроматографии.

Топливо-плавильные материалы были изготовлены на основе торфа Таганского месторождения и имели следующий состав: торф (абсолютно сухой) 53,5%, железная руда — 40,0%, флюсы — 6,5%. В качестве флюсов использовался известняк. Руда применялась Бакчарского месторождения. Подробный состав топливо-плавильных материалов описан ранее [1].

Полукоксование проводилось на крупнолабораторной установке при температуре 550°C со скоростью нагрева 3° в минуту.

В качестве адсорбента для хроматографического разделения смолы применялась активная окись алюминия. Причем для выделения кислородосодержащих соединений использовалась нейтральная окись алюминия средней активности II—III (ближе к III).

Разделение углеводов проводилось на щелочной окиси алюминия активности I и II (ближе к I).

Перед анализом смола обезвоживалась путем отстаивания при температуре 70°, а затем растворялась в бензоле и без остатка заливалась в хроматографическую колонку. Для элюирования применялся петролейный эфир, бензол и метанол. Выделение соответствующей фракции считалось законченным, когда из колонки начинал вытекать чистый растворитель (проба на показатель преломления). Затем растворитель отгонялся и фракция высушивалась в вакуумэксикаторе.

Первичное хроматографирование смолы проводилось на нейтральной окиси алюминия активностью II—III при соотношении смолы к сорбенту 1 : 15.

Результаты приведены в табл. 1.

Известно, что при хроматографическом разделении сложной смеси соединений на активной окиси алюминия петролейный эфир извлекает парафиновые, олефиновые и нафтеновые углеводороды [2]. С целью проверки чистоты отделения кислородосодержащих соединений от угле-

водородной части для петролейно-эфирного элюта был снят инфракрасный спектр, показавший наличие пиков, соответствующих кислородным соединениям типа кетонов и альдегидов. Поэтому для более четкого разделения от кислородосодержащих соединений была проведена перколяция на той же окиси алюминия, при отношении адсорбат: адсорбент 1:20. Углеводородные составляющие фракции вымывались петролей-

Таблица 1

Хроматографическое разделение смолы полукоксования топливо-плавильных материалов			Остаток на сорбенте
Выход элюатов, %			
Петролейно-эфирный	Бензольный	Метанольный	
36,1	17,8	35,9	10,2

ным эфиром с температурой кипения менее 80°, а кислородные—метанолом. В результате было получено: петролейно-эфирного элюата 73,1%, метанольного 19,0%, при этом потери на окись алюминия 7,9%.

Окончательная хроматография петролейно-эфирного элюата проведена на окиси алюминия с активностью I—II, ближе к I, при отношении адсорбат: адсорбент 1:100. В качестве растворителей использовался петролейный эфир (температура кипения менее 80°), петролейный эфир — бензол 85:15.

Для полученных продуктов были определены: температура плавления, молекулярный вес, показатель преломления, иодное число и элементарный состав. По данным элементарного анализа рассчитана эмпирическая формула.

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 2, показывают, что углеводородную часть смолы очень трудно отделить от кислородосодер-

Таблица 2

Характеристика углеводородной части смолы полукоксования топливо-плавильных материалов

Показатели	Растворитель			Остаток на окиси алюми- ния
	Петролейный эфир		Петролей- ный эфир — бензол 85:15	
	Твердый парафин	Олефины и нафтены		
Выход на фракцию	27,07	34,80	31,60	7,60
Выход на смолу	7,35	9,20	8,32	
$n_D^{20}$	1,4249	1,5558	1,5774	
Иодное число	0	50,7	57,1	
Температура плавления, °C	52	< 25	< 25	
Молекулярный вес	2,82	245	268	
Элементарный состав	% C	85,80	86,5	90,95
	% H	14,20	9,32	6,14
	% O	—	4,18	2,14
Эмпирическая формула	$C_{20}H_{42}$	$C_{13,6}H_{17,6}O_{0,49}$	$C_{19,3}H_{16,9}O_{0,39}$	

жащих соединений. Только после трехкратной хроматографии из смолы удалось выделить довольно чистые парафины в количестве 7,35%

Таблица 3

## Характеристика продуктов хроматографического разделения бензольных элюатов смолы полукочования топливо-плавильных материалов

Показатели	Петролейный эфир-бензол 85:15	Петролейный эфир-бензол 50:50	Бензол	Бензол-метанол 50:50	Остаток на окиси алюминия
Выход на фракцию	9,71	52,10	8,65	20,10	9,54
Выход на смолу	1,75	9,26	1,58	3,58	1,54
Иодное число	1,537	1,552	1,568	—	
Молекулярный вес	127	83	69	55	
Элементарный состав	156	134	193	283	
% С	78,03	77,59	77,91	75,18	
% Н	8,32	7,96	7,85	7,01	
% О	14,65	14,45	15,34	17,81	
Эмпирическая формула	$C_{10}H_{12.9}O_{1.4}$	$C_{8.87}H_{10.7}O_{1.3}$	$C_{12.3}H_{15.1}O_{1.7}$	$C_{13.4}H_{19.7}O_{3.1}$	

с температурой плавления  $52^{\circ}$  и составом, отвечающим эмпирической формуле  $C_{20}H_{42}$ .

Олефино-нафтенная часть смолы, элюируемая петролейным эфиром и составляющая 9,2%, имела примесь кислородосодержащих соединений даже при трехкратной хроматографии. Повышенный коэффициент лучепреломления этой фракции ( $n_D^{20} 1,5558$ ) объясняется сильным осмолением (быстрым потемнением) фракции в период ее сушки. Эта часть смолы хотя и подвижна при комнатной температуре, но имеет большой молекулярный вес (245) и соответствует эмпирической формуле  $C_{13,6}H_{17,6}O_{0,49}$ .

Ароматические углеводороды, элюируемые составным растворителем (петролейный эфир-бензол 85:15) в количестве 8,32% (табл. 3), высокомолекулярны ( $M = 268$ ) и, очевидно, имеют ненасыщенные связи в боковых цепях. А также в этой фракции присутствует небольшая примесь кислородосодержащих соединений.

Таким образом, трехкратной хроматографией из смолы удалось выделить только около 24% углеводов. Вся же остальная часть смолы в больших количествах содержит кислородные соединения. Так, бензольный элюат первичной хроматографии смолы был подвергнут вторичному разделению на нейтральной окиси алюминия активностью I при соотношении адсорбат: адсорбент 1:50. Результаты исследования (табл. 3) показали в каждом элюате присутствие значительного количества кислорода. Все эти вещества, по-видимому, ароматического характера ( $n_D^{20} 1,537-1,568$ ) с большим количеством неопределенных связей, на что указывают высокие иодные числа.

Попытка многократной хроматографии материального элюата с целью выделения из него легких фенолов к хорошим результатам не привела. Очевидно, повторный контакт реакционноспособных кислородных соединений с окисью алюминия приводит к реакциям уплотнения и к получению высокомолекулярных соединений с большой температурой плавления. Легкие фенолы при этом выделить не удалось.

### Выводы

1. Из смолы полукоксования топливо-плавильных материалов выделено 7,36% парафиновых углеводородов с температурой плавления  $52^{\circ}C$  и составом, отвечающим эмпирической формуле  $C_{20}H_{42}$ .
2. Олефиновые, нафтенные и ароматические углеводороды смолы отделить друг от друга и от кислородных соединений на активированной окиси алюминия не удалось даже при трехкратной хроматографии.
3. Легкие фенолы из сложной смеси кислородосодержащих соединений смолы при многократной хроматографии на активной окиси алюминия не выделяются.

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Страмковская, В. Д. Иванова, Г. Г. Волков. Влияние добавок руды и флюсов на выход и состав смолы полукоксования торфа. Изв. ТПИ, т. 136, 1965.
2. М. С. Цвет. Хроматографический адсорбционный анализ. Изд. АН СССР, 1946.