

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 элюата 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-

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 про-

ведена 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 алюминия
	Петролейный эфир		Петролейный эфир — бензол 85:15	
	Твердый парафин	Олефины и нафтенy		
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 полукоксования топливо-плавильных материалов

Показатели	Петролейный эфир-бензол 85:15	Петролейный эфир-бензол 50:50	Бензол	Бензол-мета- нол 50:50	Остаток на окиси алюми- ния
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
	1,537	1,552	1,568	—	
Иодное число	127	83	69	55	
Молекулярный вес	156	134	193	283	
Элементарный состав % 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	$C_{10}H_{12,9}O_{1,4}$	$C_{8,97}H_{10,7}O_{1,3}$	$C_{12,5}H_{15,1}O_{1,7}$	$C_{13,4}H_{19,7}O_{3,1}$	

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

Олефино-нафтеновая 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, нафтеновые 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.