

ИССЛЕДОВАНИЯ ФЕНОЛОВ СМОЛЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТОРФА

К. К. СТРАМКОВСКАЯ, Л. Ф. КАРПОВА, Г. И. КРАВЦОВА

(Представлена научным семинаром ХТФ)

При использовании топливо-плавильных материалов на основе торфа в химико-металлургическом процессе наряду с металлом и газом будет получаться значительное количество смолы. Для разработки рациональной технологии использования этой смолы необходимо тщательное ее исследование.

Одним из ценных компонентов смол термического разложения торфа являются фенолы. Однако существующие химические методы и метод четкой ректификации не позволяют достаточно надежно идентифицировать находящиеся в этой смеси отдельные компоненты.

Целью настоящей работы являлась разработка методики выделения из смолы легких фенолов, пригодных для идентификации, методом газожидкостной хроматографии, а также выбор условий их хроматографического разделения.

Смола получалась на лабораторной установке, состоящей из реактора, представляющего собой трубу из нержавеющей стали диаметром 60 мм и длиной 900 мм, и конденсационной аппаратуры — холодильника и приемника смолы и воды. Реактор нагревался двумя трубчатыми печами, одна из которых располагалась над той частью реактора, куда помещался торф, т. е. над камерой коксования, а другая устанавливалась над частью трубы, служившей камерой пиролиза.

Смола была получена при температурах коксования и пиролиза парогазовых продуктов при температурах 600, 700 и 800°C. Термическому разложению подвергался верховой торф Васюганского болота (проба 7), характеристика которого представлена в табл. 1.

В результате пиролиза была получена смола со следующими выходами:

Температура °C	Выход в % на горячую массу торфа
600	11,3
700	6,7
800	5,8

Для всех образцов смол определен групповой состав по методике Г. Л. Стадникова [1] и представлен в табл. 2.

Фенолы из смолы выделялись обычным способом: действием 5% едкого натра, а затем от полученных сырых фенолов отгонялись летучие с водяным паром легкие фенолы. Эти последние отделялись от воды экстракцией эфиром. Содержание указанных фенолов, как видно из

табл. 5, значительно увеличивается с повышением температуры термического разложения торфа.

С повышением температуры процесса пиролиза с 600° до 800°C количество летучих фенолов в смоле увеличивалось с 3,4% до 5,1%.

Т а б л и ц а 1

Технический и элементарный состав торфа

Место рождения	W _a	A ^c	V ^r	C ^r	H ^r	S ^c	N ^r	P ^r	O ^r
Васюганское болото, проба 7	8,48	1,97	78,35	51,30	6,05	0,04	0,91	0,003	41,67

Т а б л и ц а 2

Групповой состав смол термического разложения торфа

Наименование компонентов	Содержание % на безводную смолу		
	Температура пиролиза °C		
	600	700	800
Нерастворимые в бензоле	17,40	18,60	18,70
Фенолы	11,49	11,90	12,90
В том числе фенолы, летучие с водяным паром	3,40	4,30	5,10
Основания	0,83	0,82	0,83
Карбоновые кислоты	1,02	1,05	1,13
Асфальтены	1,64	1,37	1,30
Парафины	15,40	14,60	14,50
Нейтральные масла и потери	51,18	51,66	51,58

Выделенные таким путем фенолы анализировались газожидкостной хроматографией на хроматографе ХЛ-4 с детектором по теплопроводности. В качестве подвижной фазы использован апиэзон L на носителе ИНЗ-600 (фракция 0,3 — 0,5 мм), газоносителем служил водород. Температура при анализе поддерживалась 161°C, а скорость газоносителя на выходе из колонки устанавливалась 150 мл в минуту.

Полученные хроматограммы характеризовались шестью пиками.

Рассчитанные времена удерживания относительно фенола приведены в табл. 3.

Эти данные указывают на хорошее совпадение времен удерживания фенолов торфяной смолы с таковым для фенолов искусственной смеси, хроматограмма которой снята нами в тех же условиях на апиэзоне L, а также с литературными данными [2].

Первый пик на хроматограмме соответствовал серному эфиру, следующие — фенолу и о-крезолу пара и метакрезола в принятых условиях хроматографии вышли одним пиком. Затем последующие два пика соответствовали 2, 4- и 2,3-ксиленолам [2]. Однако в данном случае можно предположить, что наряду с 2,3-ксиленолом одним пиком могут выходить *n*- и *m*-этилфенолы, имеющие близкие температуры кипения, а совместно с 2,4-ксиленолом выходит также 2,5-ксиленол, кипящий при той же температуре.

Расчет количественного состава по хроматограммам проведен методом внутренней нормализации [3].

Таблица 3

Времена удерживания компонентов относительно фенола на апиезоне L

Наименование компонентов	Относительные времена удерживания					По данным В. Кузи [2]
	Температура пиролиза °C			Искусственная смесь		
	600	700	800			
Фенол	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
О-крезол	1,56	1,54	1,56	1,56	1,50	
<i>п, м</i> -крезол	1,78	1,79	1,78	1,78	1,69	
2,4-ксиленол	2,35	2,34	2,35	—	2,40	
2,3-ксиленол	2,90	2,90	2,90	—	2,90	

Результаты анализов фенолов торфяных смол, летучих с водяным паром представлены в табл. 4.

Таблица 4

Состав фенолов торфяной смолы, летучих с водяным паром

Наименование компонентов	Содержание в %		
	Температура пиролиза °C		
	600	700	800
Фенол	28,0	30,6	34,4
о-крезол	12,2	11,7	10,8
<i>п, м</i> -крезолы	36,1	35,6	34,4
2,4- и 2,5-ксиленолы	7,4	6,7	6,5
2,3-ксиленол и <i>п — м</i> -этилфенолы	16,3	15,4	13,9

Найденные выходы этих фенолов на безводную смолу и на горючую массу торфа сведены в табл. 5.

Таблица 5

Выход фенолов из торфяной смолы

Наименование компонентов	Температуры пиролиза °C					
	600		700		800	
	Выход в % на					
	смолу	горючую массу торфа	смолу	горючую массу торфа	смолу	горючую массу торфа
Летучие с водяным паром фенолы	3,40	0,38	4,30	0,29	5,10	0,30
В том числе фенол	0,95	0,10	1,31	0,09	1,75	0,10
о-крезол	0,40	0,05	0,50	0,03	0,55	0,03
2,4- и 2,5-ксиленолы	0,23	0,03	0,31	0,02	0,33	0,02
2,3-ксиленолы и п — м- этилфенолы	0,52	0,06	0,67	0,04	0,72	0,04
п, м-крезолы	1,30	0,14	1,52	0,11	1,75	0,10

По данным А. Дирихс и В. Кубичко [4], а также А. В. Гофтман [5] при коксовании углей выход в % к углю (в среднем) фенола 0,012, крезолов 0,024, ксиленолов 0,006. Суммарное количество этих продуктов составляет 0,04%.

Полученные нами результаты дают возможность полагать, что при пиролизе торфа будет получаться в 20 раз большее количество фенола на тонну горючей массы, чем его получается из тонны угля при коксовом производстве.

Выводы

1. Найдены условия хроматографического разделения летучих с водяным паром фенолов смолы термического разделения торфа.

2. Показано, что в смоле пиролиза торфа при температурах 600—700°C находится в 20 раз большее количество фенола, чем в смоле коксования каменного угля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Стадников. Анализ и исследование углей. Изд. АН СССР, 1936.
 2. В. Кузи. Анализ смеси фенолов с температурой кипения 180—270°C, полученных из каменного угля. Газовая хроматография, 1961. Гостопмехиздат, стр. 101—106. 1963.
 3. М. Шингляр. Газовая хроматография в практике. Изд. Химия, 1964.
 4. А. Дирихс, Р. Кубичко. Фенолы и основания из углей. Гостоптехиздат, 1958.
 5. А. В. Гофтман. Прикладная химия твердого топлива. Metallurgizdat, 1963.
-