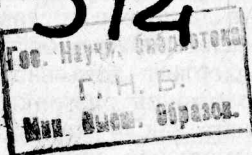


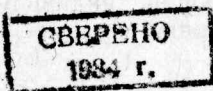
На дом не выдается

А  
4514



6091/1  
57

Н. М. СИЛИЩЕНСКАЯ



А  
4514

## А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

### НЕПРЕРЫВНАЯ ПЕРЕГОНКА ДРЕВЕСНОЙ ГАЗО- ГЕНЕРАТОРНОЙ СМОЛЫ И ЕЕ ПРОДУКТЫ

Научный руководитель профессор *Д. В. Тищенко*

Газогенераторная древесная смола — побочный продукт газификации древесины получается в количествах, исчисляемых десятками тысяч тонн ежегодно и до сего времени используется лишь небольшая ее часть. Сброс неиспользуемой смолы отягощает производство промышленного газа из древесного топлива, а грунтовые воды и водоемы находящиеся вблизи смоляных дворов газостанций отравляются на значительные расстояния. Отсюда народнохозяйственное значение решения проблемы рационального использования этого отхода газификации древесного топлива не подлежит сомнению.

Несовершенство современной технологии переработки древесных смол и отсутствие определенных знаний о продуктах получаемых при переработке газогенераторной древесной смолы, не позволяли до сих пор удовлетворительно разрешить названную проблему.

Цель настоящей работы — помочь разрешению проблемы рационального использования древесной газогенераторной смолы. Работа посвящена обоснованию метода непрерывной разгонки древесной газогенераторной смолы и исследованию получаемых при непрерывной разгонке продуктов.

В литературной части систематизирован и разработан материал по технологии переработки отстойных древесных смол и по химии продуктов получающихся при их перегонке.

Далее приведены данные о механизме образования низкомолекулярных веществ (масел) из высокомолекулярных компонентов древесной газогенераторной смолы и об испытанных аппаратах, построенных для непрерывной разгонки смолы.

Вторая часть диссертации содержит данные о составе масел непрерывной разгонки древесной газогенераторной смолы. Третья — экспериментальная часть, содержит детальное описание приборов и аппаратов для непрерывной разгонки, протоколы некоторых опытов и экспериментальный материал по выделению и идентификации индивидуальных продуктов из масел непрерывной разгонки.

### Гипотеза кислотного гидролиза

Из опубликованных в течение последнего десятилетия немногих работ, касающихся древесной газогенераторной смолы, известно, что в составе последней преобладают вещества с высоким молекулярным весом. Поэтому, процесс перегонки смолы, результатом которого являются низкомолекулярные вещества (масла), не может быть рассматриваем как процесс простого физического разделения отдельных ее компонентов. Высокомолекулярный характер древесной газогенераторной смолы и некоторые данные об изменении молекулярного состава последней при воздействии кислот и водяного пара, позволили предположить, что одним из важных факторов превращения высокомолекулярных компонентов смолы в низкомолекулярные (масла), может явиться процесс кислотного гидролиза. Прибор для непрерывной разгонки — насадочная колонка с внешним обогревом, верхней подачей сырой смолы, верхним отводом паров и нижним отводом пека — обеспечивал максимально благоприятные условия для упомянутого процесса, а именно: кратковременное нагревание смолы в присутствии содержащихся в последней воды и летучих кислот. Уже первые результаты полученные на этом далеко несовершенном приборе показали, что при указанных условиях перегонки выходы масел почти вдвое превышают таковые получаемые при современном кубовом методе разгонки смолы (табл. № 1).

Данные специально поставленных опытов перегонки смолы в условиях различной концентрации водородных ионов с несомненностью показали значение кислотного гидролиза при термической переработке древесной газогенераторной смолы и тем самым подтвердили нецелесообразность методов переработки последней, предусматривающие предварительное ее обезвоживание, удаление летучих кислот и длительное нагревание.

Таблица 1

Непрерывная перегонка смолы при различных давлениях и температурах на насадочной колонке

Давление в мм ртутного столба	Температура отходящих паров	Влажность смолы в %	Выход масел в % к сухой смоле	Средний заводский выход при кубовой разгонке %
760	205	26,2	40	—
100	155	14,0	26	—
100	165	14,0	36	25—28
100	185	14,0	45	—
100	205	14,0	65	—

Согласно данным ниже приводимой таблицы № 2, с понижением концентрации водородных ионов при прочих равных условиях, выходы масел резко падают, при повышении же концентрации Н ионов выходы масел резко возрастают. Перегонка на описанном выше приборе обезвоженной в глубоком вакууме смолы с заменой паров воды эквимолекулярным количеством инертного газа привела к закоксовыванию прибора и ничтожному выходу масел.

Таблица 2

Непрерывная разгонка смолы при 760 мм и 170° в условиях различных Рн

Название смолы	Влажность смолы	Выход масел в % к сухой смоле	Примечание
Исходная смола с $P_n = 3,1$ . . . . .	11	21	—
Нейтрализованная бикарбонатом смола . . . . .	9,9	9	—
№ 2 подкисленная до $P_n = 3,1$ . . . . .	9,9	22	—
Дополнительно подкисленная $H_3PO_4$ смола № 1 . . . . .	10,5	33	—
Обезвоженная в глубоком вакууме смола . . . . .	0	0	Вместо водяного пара вводилось эквимолекулярное количество углекислоты

После испытания насадочной колонны с внешним обогревом, в лаборатории, по предложению Н. П. Позднякова, был испытан трубчатый испаритель — простая трубка с внешним обогревом — снабженная сверху пеноотбойником, работающая при 100 мм ост. давл. Эта конструкция имела большие преимущества в смысле простоты устройства и производительности. Опыты показали, что на данном приборе также можно получить высокие выходы масел, после чего аппарат был передан на ползаводские испытания. При испытаниях трубчатого испарителя на камеральной и ползаводской установке непосредственный электрообогрев трубочки был заменен масляным обогревом. Опыты проводились при температуре теплоносителя не выше 270°C и остаточном давлении 80—120 мм.

Выходы масел представлены в табл. № 3.

Таблица 3

**Фракционный состав и выходы масел непрерывной разгонки древесной газогенераторной смолы на трубчатом испарителе (ползаводская установка)**

№№ опытов	Температура паров на выходе из аппарата	Выход масел в % к сухой смоле	Выход фракций в % к сухой смоле		
			До 240°	240—310°	От 310°
3	190	37,0	13,54	19,31	—
4	213	46,2	9,24	25,87	—
5	231	81,8	13,57	31,73	17,1
6	204	46,1	11,75	19,96	6,13
7	189	33,5	13,00	18,30	—
16 <sup>а</sup>	200	41,4	9,64	20,2	2,4
16 <sup>в</sup>	173	27,0	9,18	14,5	—

Камеральные и ползаводские испытания трубчатого испарителя подтвердили полученные нами в лаборатории данные. Выходы смоляных масел на ползаводской установке в отдельных случаях доходили до 81% к сухой смоле.

Вместе с тем, при длительной работе испарителя, выявлен был ряд недостатков, из которых основным являлось резкое ухудшение теплопередачи из-за накопления на внутренней поверхности испарителя вязкого остатка, превращающегося через некоторое время в твердый кокс. Недостатками являются также применение сравнительно дорого стоящего вакуума и неудобство чистки длинной трубочки. Учтя данные недостатки, руководство опытного завода (инженеры Н. П. Позд-

няков, В. Н. Гусаков, М. В. Заболотский) предложило другой вариант аппарата для непрерывной разгонки. Принцип быстрой перегонки в присутствии кислой воды сохранялся, но теплоноситель, которым являлся инертный газ или перегретый пар, соприкасался непосредственно с распыленной посредством форсунки смолой в специальной камере. Вакуум при этом заменялся увеличенными количествами перегретого пара или топочных газов, а чистка аппарата при данной конструкции значительно облегчалась.

Установка испытана в настоящее время на Ветлужском заводе ГЛХ бригадой ЦНИЛХИ. Выходы масел (заводская установка) при испытании достигали 60% от сухой смолы т. е. вдвое больше чем при существующем методе перегонки смолы.

### Масла непрерывной разгонки

О составе масел древесной газогенераторной смолы имелись до сих пор весьма скудные сведения, относящиеся преимущественно к низкокипящим фенолам. Состав фенольной части высококипящих масел древесной газогенераторной смолы и состав нейтральной части масел последней в литературе не освещен вовсе.

В настоящей работе дана общая химическая характеристика химического состава масел, получаемых при непрерывной разгонке древесной газогенераторной смолы и характеристика фенольной части товарных фракций упомянутых масел.

Исследование показало, что в составе фенолов низкокипящих фракций присутствуют фенолы, находящиеся в соответствующих фракциях лиственных сухоперегонных смол, а именно: фенол, орто-, мета- и пара-крезолы, 2—4- и 2—6-ксиленолы, гваякол, креозол и гваэтол.

Для разделения одноатомных алкилфенолов и кислых эфиров двуатомных фенолов применен метод дробной экстракции разбавленной щелочью. При этом неотделимые от кислых эфиров двуатомных фенолов даже многократной фракционной перегонкой одноатомные алкил-фенолы концентрируются в концевой фракции щелочного разделения.

В составе фракций кипящих выше 240°, в отличие от тех же фракций лиственных сухоперегонных смол, где найдены значительные количества пирогаллола и его производных, преобладают соединения пирокатехина.

Высокипящие фракции содержат до 20% осаждающихся уксуснофосфорным свинцом ортодиоксибензолов среди которых преобладает метил-пирокатехин, идентифицированный через метилированное мононитропроизводное. Из конечных, кри-

сталлизующихся при перегонке фракций фенолов, выделено вещество по эл. анализу, эквиваленту по щелочи и температуре плавления отвечающее пальмитиновой кислоте.

### Нейтральные масла

Содержат полные эфиры пирокатехина и метил-пирокатехина: вератрол и метил-вератрол в количестве до 20%. Около 60% составляют спирты, реагирующие с борной кислотой с образованием соответствующих эфиров. Физические константы фракций полученных нами спиртов ближе всего подходят к таковым ароматических и терпеновых спиртов.

Отношение полученных спиртов к нагреванию с фталевым ангидридом позволяет судить о количественном соотношении первичных, вторичных и третичных спиртов. Судя по тому, что в наших опытах количество спирта, этерифицируемого фталевым ангидридом при 135°, зависит от времени нагрева и избытка фталевого ангидрида, количество первичных спиртов (реагирующих с фталевым ангидридом уже при 80°) весьма невелико и следует предположить, что в спиртах входящих в состав нейтральных масел преобладают вторичные и третичные спирты.

### Выводы

1. Сконструирован лабораторный прибор для непрерывной разгонки смолы. Принцип действия прибора заключается в кратковременном нагревании смолы в присутствии содержащейся в ней кислой воды и быстром удалении продуктов реакции из сферы нагрева. Выход масел, полученные при таком ведении процесса перегонки, вдвое превышают таковые, получаемые при кубовом методе разгонки, применяемом в настоящее время.

2. Доказано, что резкое повышение выходов низкомолекулярных веществ — масел, при упомянутом способе разгонки, является результатом кислотного гидролиза высокомолекулярных компонентов смолы.

Тем самым доказана технологическая нецелесообразность методов переработки смолы, предусматривающих удаление из смолы содержащейся в ней воды и летучих кислот и длительное нагревание смолы.

Полузаводские испытания разработанного нами в лаборатории метода позволили цеху № 2 ЦНИЛХИ (инженеры Поздняков, Гусаков, Заболотский) разработать и осуществить на Ветлужском заводе Главлесхима усовершенствованную конструкцию для непрерывной разгонки газогенераторной древесной смолы, основанную на указанном выше принципе кислотного гидролиза.

3. Впервые дана общая химическая характеристика фенольной и нейтральной части масел непрерывной разгонки древесной газогенераторной смолы завода № 71.

Доказано, что состав фенолов масел упомянутой смолы отличается от состава таковых сухоперегонных листовых смол.

Высококипящие фракции масел древесной газогенераторной смолы, в отличие от соответствующих фракций сухоперегонных листовых смол, содержат лишь незначительные количества производных пирогаллола. Основная масса фенолов высококипящих фракций масел газогенераторной смолы состоит из производных пирокатехина. Факт этот вполне согласуется с современными воззрениями на химический состав элементарных единиц лигнина хвойных и листовых пород.

Впервые установлено, что нейтральные вещества масел древесной газогенераторной смолы представляют собой смесь терпеновых и ароматических спиртов, главным образом вторичных и третичных.

4. При исследовании фенолов товарных фракций масел найдено, что в состав низкокипящей фракции входит до 65% фенолов, 40% которых составляют одноатомные фенолы. Из них идентифицированы фенол, орто-, мета- и пара-крезолы, 2—4- и 2—6-диметилфенолы. Из двуатомных фенолов найдены пирокатехин и метил-пирокатехин. Из эфиров двуатомных фенолов найдены гваякол, креозол, гвазтол.

5. Установлено, что разделение фенолов креозотной фракции методом дробной экстракции разбавленной щелочью значительно облегчает дальнейшее их выделение методом фракционной перегонки. При первой же перегонке на колонке мощностью 18 ТТ получен кристаллический фенол, кристаллический кетоспирт — метил-циклопентенолон и 60—80% концентраты гваякола и креозола. Одноатомные алкил-фенолы, неотделимые от эфиров двуатомных фенолов обычной фракционной перегонкой, при щелочном разделении концентрируются в концевой фракции.

6. Найдено, что в состав фенолов ингибиторной фракции масел древесной газогенераторной смолы входит до 20% свободных двуатомных фенолов, среди которых преобладает метилпирокатехин и до 35% низкокипящих фенолов, содержащих гваякол, креозол и одноатомные алкилфенолы.

Из концевых фракций выделена пальмитиновая кислота.

50

Вопросы, связанные с организацией работы, являются одними из наиболее важных в жизни любого предприятия. В настоящее время в нашей стране наблюдается острый недостаток в кадрах, что приводит к снижению производительности труда и качества продукции. Поэтому необходимо уделять особое внимание подготовке кадров и повышению квалификации работников. Это можно сделать путем организации курсов повышения квалификации, а также путем привлечения специалистов из других предприятий. Кроме того, необходимо улучшить условия работы и повысить материальную заинтересованность работников в результатах своего труда. Только комплексный подход к решению этих вопросов позволит повысить эффективность работы предприятия и обеспечить его развитие в будущем.