

На правах рукописи



Жеребцов Сергей Игоревич

**Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых
низкой степени углефикации**

05.17.07 – Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Кемерово – 2016

Работа выполнена в Лаборатории химии бурых углей Института углехимии и химического материаловедения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук (ФИЦ УУХ СО РАН)», г. Кемерово.

Научный член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор

консультант: **Исмагилов Зинфер Ришатович**

директор Института углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии
Сибирского отделения Российской академии наук

Официальные доктор химических наук, профессор

оппоненты: **Андрейков Евгений Иосифович**

ведущий научный сотрудник Лаборатории органических материалов
Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского
отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН)

доктор химических наук, профессор

Сульман Эсфирь Михайловна

Заведующая кафедрой биотехнологии и химии Тверского
государственного технического университета (ТвГТУ)

доктор технических наук, профессор

Шпирт Михаил Яковлевич

главный научный сотрудник Лаборатории № 2 Химии нефти и
нефтехимического синтеза Института нефтехимического синтеза им.
А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)

Ведущая Федеральное государственное бюджетное образовательное
организация: учреждение высшего образования «Иркутский национальный
исследовательский технический университет» (ФГБОУ ВО
ИРНИТУ)

Защита состоится 28 февраля 2017г. в 11:00 на заседании диссертационного совета
Д 212.204. 08 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в
конференц-зале ауд. 443.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им.
Д.И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru>.

Автореферат диссертации разослан _____ 20 _____ г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.204.08

Вержичинская С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Комплексное использование твердых горючих ископаемых (ТГИ) является составной частью задачи увеличения глубины переработки сырьевых ресурсов. В процессах получения тепла и электроэнергии угли выступают как альтернативное сырье нефти и природному газу. Однако, использование в энергетике бурых углей, окисленных и выветрившихся форм каменных углей низкой степени углефикации, а также торфа представляется нерациональным вследствие их невысокой теплотворной способности и склонности к самовозгоранию при транспортировке на большие расстояния.

С другой стороны, ТГИ низкой степени углефикации – торфы и бурые угли содержат экстракционные битумы (горный воск) и гуминовые вещества, которые возможно использовать в различных отраслях промышленности. Одним из основных технологических приемов для получения этих веществ из ТГИ является экстракция.

В настоящее время основным продуктом экстракционной переработки ТГИ является горный воск и соли гуминовых кислот (ГК) – гуматы. С целью повышения извлечения восков из торфов из бурых углей применяют различные растворители и добавки к ним. Существующие методы ориентированы на традиционный вид сырья – высокобитуминозные бурые угли и торфы. Низкобитуминозные бурые и каменные угли мало пригодны для этих целей из-за сравнительно высокой плотности сшивания органической массы (ОМ). Частичная деполимеризация ОМУ путем химического модифицирования функциональных групп позволяет увеличить растворимость и вовлечь в экстракционную переработку низкобитуминозные формы ТГИ, либо кардинально улучшить существующие технологии.

Алкилирование кислородсодержащих функциональных групп является одним из наиболее эффективных способов разрушения межмолекулярных взаимодействий в органической массе углей и увеличения их растворимости в мягких условиях. Наиболее реакционноспособные объекты для такого вида модифицирования – торфы, бурые угли, каменные угли низкой степени углефикации и их окисленные формы, которые могут послужить основой для получения горного воска, алифатических карбоновых кислот, гуминовых веществ и других ценных продуктов. Отказ от применения высоких температур в процессах переработки такого рода позволяет сохранить набор ценных соединений, присутствующих в продуктах экстракции модифицированных ТГИ. Практическое решение проблемы лежит в поисках крупнотоннажных, легкодоступных и активных реагентов и катализаторов, и способов химического воздействия на угольное вещество при минимальных энергетических затратах.

В этой связи **несомненной актуальностью обладают** исследования, направленные

ные на создание эффективных низкотемпературных экстракционных методов выделения из ТГИ ценных органических соединений, разработку способов направленного модифицирования ТГИ с целью увеличения выхода и улучшения качества целевых продуктов.

Работа выполнена в Институте углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН в соответствии с направлением СО РАН V.46. «Физико-химические основы рационального природопользования и охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем; создание новых ресурсо- и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами», по бюджетному проекту V.46.3.3. «Разработка научных основ селективного химического воздействия на вещество бурых углей с целью совершенствования экстракционных процессов и технологий их переработки для получения гуминовых препаратов, веществ для малотоннажной химии и органического синтеза» (№ госрегистрации 01.2.01372705).

Цель работы заключалась в установлении общих закономерностей и выявления особенностей влияния алкилирования ТГИ гумусового ряда низкой степени углефикации алифатическими спиртами в низкотемпературных условиях на групповой, функциональный, компонентный состав и свойства битумоидов, гуминовых веществ и остаточного угля.

Задачи работы:

- Разработать способ модифицирования ТГИ низкой степени углефикации алкилированием алифатическими спиртами, обеспечивающий значительную деполимеризацию органической массы и получить с высоким выходом восковую фракцию битумоидов из модифицированного источника.
- Установить зависимость эффективности алкилирующей обработки от условий посредством получения комплекса регрессионных моделей и разработать модели «структура-свойство», связывающие реакционную способность ТГИ в процессе алкилирования спиртами со структурно-групповым составом их органической массы.
- Выявить отличительные особенности группового и компонентного состава битумоидов, полученных из алкилированных ТГИ и определить превалирующие реакции, сопровождающие алкилирование ТГИ низкой степени углефикации и приводящие к деполимеризации их органической массы.
- Определить количество введенного в результате реакции спирта в продуктах алкилирования угольного вещества – в битумоидах и остаточном угле.

- Изучить закономерности изменения состава функциональных групп в гуминовых кислотах, полученных из алкилированных ТГИ, их физико-химические и биологические свойства.
- Выявить влияние алкилирования угля на свойства остаточного угля.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Впервые на основе комплексного экспериментального исследования изучены особенности изменения группового, функционального и компонентного состава и свойств битумоидов, гуминовых веществ и остаточного угля ряда горючих ископаемых гумусового происхождения низкой степени углефикации при алкилировании их алифатическими спиртами в присутствии сильных протонных кислот.
- Получен ряд моделей, описывающих выходы битумоидов из алкилированных ТГИ в зависимости от условий алкилирования, и разработаны модели, связывающие реакционную способность ТГИ при алкилировании спиртами со структурно-групповыми параметрами органической массы.
- Впервые установлено, что алкилирование ТГИ низкой степени углефикации спиртами при катализе протонными кислотами в низкотемпературных условиях заключается главным образом в этерификации и переэтерификации карбоксильных и сложноэфирных групп органической массы ТГИ.
- Впервые достигнута высокая – до 75% степень деполимеризации органической массы ТГИ низкой степени углефикации в мягких условиях за счет разрушения сложноэфирных связей, а также нарушения системы водородных связей внутри и между отдельными ассоциатами вещества ТГИ. На этой основе разработан новый способ получения обессмоленного горного воска, заключающийся в предварительной обработке угля алифатическим спиртом в присутствии протонных кислот и последующей экстракции.
- Впервые на основе радиометрического исследования определено количество углерода алкильного радикала спирта, внедренного в результате алкилирования в состав битумоидов и остаточного угля.
- Впервые показано, что гуматы натрия и калия, полученные из последовательно алкилированных и дебитуминированных ТГИ гумусовой природы, характеризуются повышенным содержанием ароматических структур, близки по составу к высокоактивным природным гуминовым веществам естественно-окисленных углей бурого угольной стадии зрелости и сами проявляют повышенную биологическую активность.
- Впервые определено, что в результате алкилирования спиртами термостойкость остаточного угля снижается, и у него появляются спекающие свойства.

Практическая значимость работы. На основе проведенных экспериментальных исследований по низкотемпературному алкилированию ТГИ предложен новый способ получения буроугольного воска с высоким выходом и улучшенным качеством. На основании полученных регрессионных моделей зависимостей выходов экстрагируемых веществ от условий алкилирующей обработки ТГИ проведена оптимизация процесса по количественному выходу битумоидов. Разработаны модели «структура-свойство», определяющие реакционную способность ТГИ гумусового ряда в реакции алкилирования. Предложен одностадийный способ алкилирования углей в мягких условиях с высоким выходом экстракционных продуктов. Использование найденных закономерностей изменения функционального и компонентного состава битумоидов и гуминовых веществ позволит получать новые продукты с заданным составом и физико-химическими свойствами. На основе экспериментальных результатов работы возможно создание комплексной экстракционной переработки низкосортных ТГИ с последовательным получением восков, смол и гуминовых веществ в единой технологической линии. По результатам работы создан опытно-экспериментальный стенд для разработки базовых технологий комплексной переработки бурых углей.

Научные положения, выносимые на защиту:

- Получен ряд моделей, адекватно отражающих влияние условий алкилирования на выход экстрагируемых веществ, а также модели, связывающие реакционную способность ряда ТГИ в процессе алкилирования со структурно-групповыми параметрами их органической массы.
- Алкилирование ТГИ спиртами при катализе протонными кислотами заключается главным образом в этерификации карбоксильных групп и переэтерификации сложноэфирных связей органической массы ТГИ.
- Достигнута высокая – до 75% степень деполимеризации органической массы ТГИ низкой степени углефикации за счет разрушения сложноэфирных связей и превращения полярных карбоксильных групп в неполярные сложные эфиры легких алифатических спиртов.
- Алкилирование ТГИ спиртами позволяет получать с высоким выходом обессмоленный горный воск повышенного качества за счет протекания реакций этерификации и переэтерификации, приводящих к появлению в экстрактах нехарактерных для исходного ТГИ сложных эфиров, образованных спиртом и длинноцепочечными алифатическими карбоновыми кислотами.
- Алкилирование спиртами с последующим дебитуминированием ТГИ гумусовой природы приводит к увеличению степени ароматичности гуминовых кислот, получаемых из модифицированных объектов, и повышает их биологическую актив-

ность.

- Алкилирование ТГИ спиртами приводит к снижению термической стабильности органического вещества остаточного угля, увеличению выхода летучих компонентов и появлению спекающих свойств.

Достоверность научных положений и выводов, сформулированных в работе, обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования: ИК-, ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, тонкослойной хроматографии, дериватографии. Кроме того, достоверность полученных в работе данных подтверждается адекватностью созданных регрессионных моделей.

Апробация работы. Основные научные положения и практические результаты работы были представлены и обсуждены на V Всесоюзном совещании по химии и технологии твердого топлива, Москва, 1988; на Всесоюзной научно-практической конференции "Создание высокоэффективных процессов переработки и использования твердых горючих ископаемых, получение альтернативных моторных топлив и нефтехимических продуктов из угля", Донецк, 1989; на Третьем международном симпозиуме "Катализ в превращениях угля", Новосибирск, 1997; на VI Российской конференции «Механизмы каталитических реакций» (с международным участием), Москва, 2002г; На I Всероссийской научно-практической конференции "Современные проблемы производства кокса и переработки продуктов коксования", Заринск, 2004 г; на IV Всероссийской конференции "Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья", Барнаул, 2009; 28 International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA, USA, 2011; Turkey I. National Humic Substance Congress, Sakarya, 2012; на Международной научно-практической конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля», Душанбе, 2013.

Личный вклад автора заключается в выборе и формировании направлений исследования, разработке экспериментальных подходов, обработке и интерпретации полученных данных, формулировании основных выводов и результатов работ по теме диссертации.

Публикации. Непосредственно по теме диссертации опубликовано 38 работ, в том числе 25 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 1 авторское свидетельство СССР и 2 патента РФ.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы из 360 наименований. Работа изложена на 314 страницах, содержит 89 таблиц, 63 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы, указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

1. Модифицирование органического вещества твердых горючих ископаемых алкилированием

Представлен обзор литературных данных о строении угля и возможных путях его модифицирования. Рассмотрены традиционные методы алкилирования углей, такие как восстановительное алкилирование, алкилирование по Фриделю-Крафтсу, селективное алкилирование по кислородсодержащим функциональным группам углей и ряд других методов. Показано влияние алкилирования на структуру органической массы ТГИ.

На основе литературных данных автором делается вывод о перспективности алкилирования как способа предварительной обработки угля в процессах экстрактивной переработки. Выдвинуто предположение о возможности наиболее эффективного модифицирования угольного вещества алкилированием одноатомными алифатическими спиртами в присутствии сильных протонных кислот и дано обоснование выбора реагентов для получения ценных продуктов экстракции – горного воска и гуминовых веществ.

2. Экспериментальная часть

Характеристика образцов твердых горючих ископаемых

В качестве объектов исследования были выбраны гумусовые твердые горючие ископаемые низкой степени углефикации: каменный уголь марки «Д» Караканского месторождения Кузнецкого бассейна, низкобитуминозные плотные бурые угли Тисульского и Итатского месторождения Канско-Ачинского бассейна и их естественно-окисленные формы, битуминозные землистые бурые угли Александрийского месторождения Днепровского бассейна, Тюльганского и Маячного месторождений Южно-Уральского бассейна, а также верховой торф с показателем степени разложения $R=25\%$ Крапивинского месторождения Кемеровской области. Кроме того, в экспериментах использовался кутикуловый липтобиолит – Барзасский сапромиксит месторождения Кемеровской области. Характеристики исследуемых образцов ТГИ приведены в Таблице 1.

Технический и элементный анализ ТГИ осуществлялся методами, соответствующими стандартам: ИСО 602-74, ИСО 562-74 - для технического и ИСО 625-75 - для элементного анализов.

Таблица 1 – Данные технического и элементного анализа исследуемых образцов, % масс.

Образец ТГИ, марка, группа, степень разложения		W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	(O+N+S) ^{daf} по разности	H/C атомн.
Гумиты	Караканский, Д	5,50	8,7	37,7	77,3	5,2	17,5	0,8
	Итатский 2Б естествен- но-окисленный	22,3	23,5	54,5	70,1	4,8	25,1	0,8
	Тисульский, 2Б	28,4	15,2	46,5	68,3	5,4	26,3	0,9
	Тисульский 2Б есте- ственно-окисленный	11,1	8,3	52,1	59,4	4,1	36,5	0,8
	Александрийский, 2Б	15,5	18,2	40,9	67,0	6,1	26,9	1,1
	Тюльганский, 1Б	6,5	23,5	67,3	66,2	7,0	26,8	1,3
	Маячный, 1Б	5,3	20,0	63,6	58,6	6,8	34,6	1,4
	Торф Крапивинский, R =25%	11,2	12,3	72,6	46,8	5,9	47,3	1,5
Кутикло- вый лип- тобиолит	Барзасский сапромиксит	5,5	34,5	61,0	66,4	7,6	26,0	1,4

Методики экспериментов

Описаны методики алкилирования углей и торфа алифатическими одноатомными спиртами C₁-C₅ в присутствии протонных кислот. Дано описание технических, элементных, инструментальных методов анализа ТГИ, продуктов их алкилирования и экстракции.

Приведены методики выделения битумоидов, гуминовых кислот из бурых углей и торфа. Исходные объекты и влияние алкилирования на состав битумоидов, гуминовых кислот, остаточных углей и торфа изучали с привлечением методов ИК-(FTIR-), ¹H и ¹³C ЯМР - спектроскопии, ¹³C ЯМР в твердом теле (CP/MAS), хромато-масс-спектрометрии (ХМС), тонкослойной хроматографии (ТСХ), дериватографии.

Описана методика планирования экспериментов и получения регрессионных моделей. Представлена методика алкилирования угля метанолом, меченным ¹⁴C и радиометрический анализ продуктов алкилирования.

3. Влияние алкилирования ТГИ на выход и состав битумоидов

Получение и интерпретация регрессионных моделей алкилирования ТГИ

Образцы углей и торфа, алкилированные спиртами при температуре их кипения в присутствии бензолсульфокислоты (БСК), ортофосфорной кислоты (ОФК), серной кислоты и ряда других протонных кислот в качестве катализаторов, подвергали экстракционной обработке. При этом восковая фракция экстрагировалась гексаном, смолы экстрагировались во время алкилирования спиртами, а также спиртобензольной смесью и учи-

ывались как их сумма. Выходы экстрагируемых веществ, в том числе обессмоленного горного воска, из алкилированных образцов значительно превышают выходы из исходных ТГИ – Таблица 2.

С целью получения зависимостей, количественно отражающих влияние основных факторов процесса алкилирования на выход экстрактивных веществ (битумоидов), была применена методика планирования эксперимента с использованием матриц планирования Бокса–Дрейпера. Применялись планы второго порядка третьей размерности B_3 , $B-D_{12}$ и $B-D_{23}$. Получен ряд полиномиальных регрессионных уравнений, адекватных согласно отношению Фишера при уровне значимости $\alpha = 0,05$ и $0,1$, описывающих суммарные выходы битумоидов из алкилированных ТГИ, а также выходы отдельных фракций – обессмоленного горного воска и экстракционных смол.

Таблица 2 – Выходы экстрактивных веществ из исходных и алкилированных образцов ТГИ, % масс на daf

Образец ТГИ	Горный воск обессмоленный		Экстракционные смолы		Сумма экстрагируемых битумоидов	
	исходный	алкилированный	исходный	алкилированный	исходный	алкилированный
Караканский	не определено	не определено	не определено	не определено	5,00	34,7
Итатский окисленный	1,2	4,6	3,0	41,0	4,2	45,6
Тисульский	0,7	3,0	1,6	8,5	2,3	11,5
Тисульский окисленный	0,2	0,5	2,6	22,3	2,8	22,8
Александрийский	3,5	8,2	8,4	27,4	11,9	35,6
Тюльганский	11,8	17,1	2,8	19,2	14,6	36,3
Маячный	8,5	23,2	12,2	28,1	20,7	51,3
Торф	1,6	8,2	0,9	24,0	2,5	32,2
Барзасский сапромиксит	0,6	1,1	2,7	21,3	3,3	22,4

Качество моделей оценено по значениям коэффициента детерминации R^2 . Ниже приведены уравнения, описывающие выходы фракций битумоидов ряда ТГИ (% на daf). Здесь x_1 – количество спирта (мл); x_2 – концентрация кислоты-катализатора (%); x_3 – продолжительность алкилирующей обработки (ч), выраженные в кодированных переменных: «-1», «0», «+1» в соответствии с матрицами планирования эксперимента - Таблица 3.

Y = выход обессмоленного горного воска, % на daf образца ТГИ:

итатский естественно-окисленный уголь, метанол, катализ БСК ($\alpha = 0,05$; коэффици-

ент детерминации $R^2 = 0,98$):

$$Y = 2,4 + 0,6x_1 + 0,3x_2 - 0,1x_3 + 0,05x_1^2 + 1,0x_2^2 - 1,3x_3^2 + 0,1x_1x_2 + 0,7x_1x_3 - 0,8x_2x_3;$$

александрійський уголь, метанол, катализ БСК ($\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,91$):

$$Y = 4,9 + 0,8x_2 + 1,6x_3 - 1,3x_2^2 + 1,0x_3^2 + 0,8x_2x_3;$$

маячний уголь, н-бутанол, катализ ОФК ($\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,97$):

$$Y = 7,8 + 3,3x_1 - 0,8x_1^2 - 5,1x_2 - 1,9x_2^2 + 5,9x_3 + 2,8x_3^2 - 0,9x_1x_2 + 4,1x_1x_3 - 3,1x_2x_3$$

торф крапівинський, н-бутанол, катализ ОФК ($\alpha = 0,1$; $R^2 = 0,83$):

$$Y = 3,8 - 0,2x_1 + 0,05x_1^2 + 1,0x_2 - 0,3x_2^2 + 1,0x_3 - 0,7x_3^2 - 0,2x_1x_2 - 0,2x_1x_3 + 1,0x_2x_3;$$

Таблица 3 – Кодирование факторов в экспериментах и используемые реагенты

Уровень фактора	Количество спирта, мл (x_1)	Концентрация кислоты в спирте, % (x_2)	Продолжительность, ч (x_3)	Спирт	Кислота
Итатский естественно-окисленный уголь, 5 г					
-1	25	1	0,5	метанол	БСК
0	50	5	3		
+1	75	9	5,5		
Александрійський уголь, 5 г					
-1	50	1	0,5	метанол	БСК
0	50	10	3,0		
+1	50	19	5,5		
Маячний уголь, 5 г					
-1	25	1	0,5	н-бутанол	ОФК
0	50	5	3,0		
+1	75	9	5,5		
Торф Крапівинський, 5 г					
-1	70	1	0,5	н-бутанол	ОФК
0	120	5	3,5		
+1	170	9	5,5		

Y = суммарный выход битумоидов, % на daf образца ТГИ:

итатский естественно-окисленный уголь, метанол, катализ БСК ($\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,99$):

$$Y = 17,2 + 8,2x_1 + 7,2x_2 + 2,2x_3 - 0,25x_1^2 + 13,0x_2^2 - 10,9x_3^2 + 0,1x_1x_2 + 7,9x_1x_3 - 5,9x_2x_3;$$

александрійський уголь, метанол, катализ БСК ($\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,88$) (Рисунки 1 и 2):

$$Y = 28,3 + 7,9x_2 - 3,6x_2^2 + 0,3x_3 - 4,6x_3^2 - 0,7x_2x_3;$$

маячний уголь, н-бутанол, катализ ОФК ($\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,98$):

$$Y = 36,5 + 4,3x_1 - 5,7x_1^2 + 1,0x_2 - 8,5x_2^2 + 2,6x_3 + 9,0x_3^2 - 0,8x_1x_2 + 4,7x_1x_3 - 5,9x_2x_3;$$

торф крапівинський, н-бутанол, катализ ОФК ($\alpha = 0,1$; $R^2 = 0,98$):

$$Y = 21,6 + 1,9x_1 + 0,15x_1^2 + 8,0x_2 - 3,9x_2^2 + 7,8x_3 - 3,4x_3^2 - 1,2x_1x_2 + 1,8x_1x_3 + 3,6x_2x_3;$$

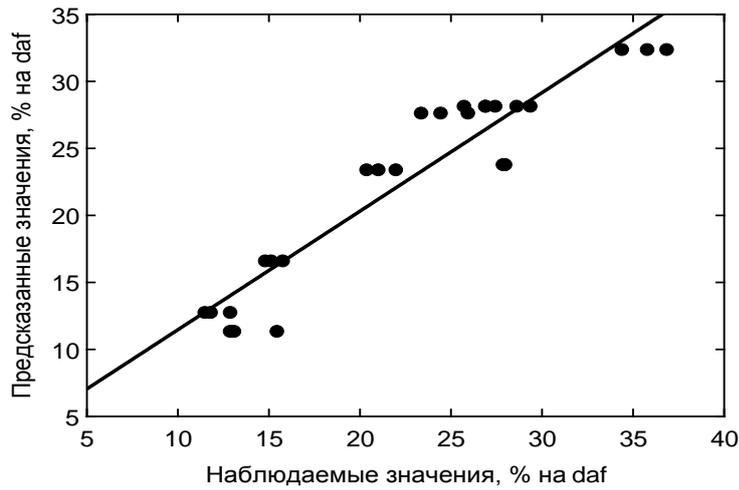
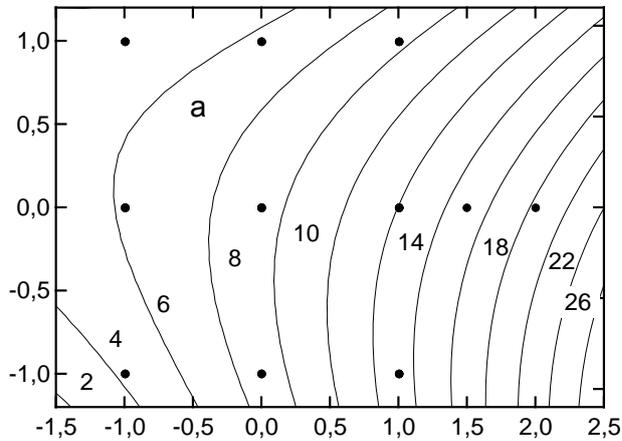


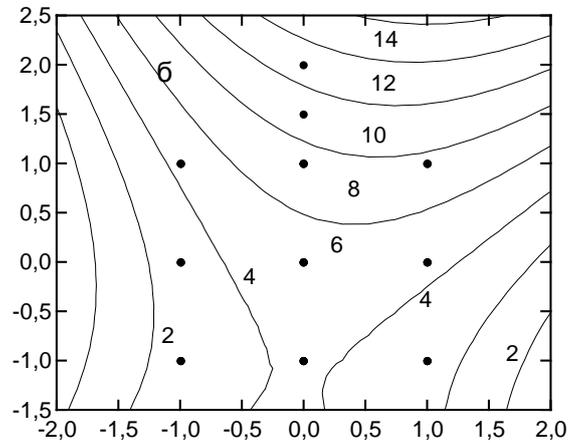
Рисунок 1 – Наблюдаемые и предсказанные значения суммарного выхода битумоидов (% на daf образца ТГИ) согласно модели для александрийского бурого угля.

Продолжительность



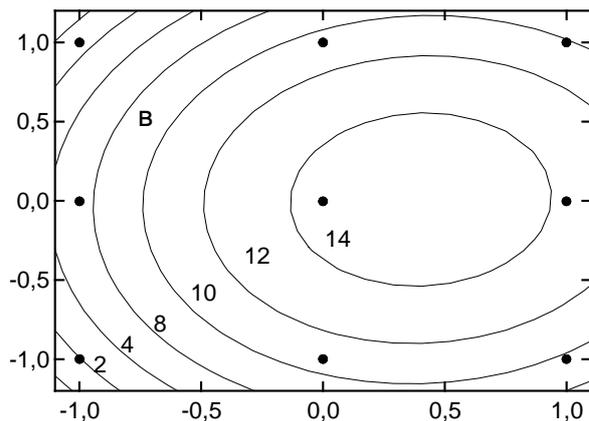
Концентрация БСК

Продолжительность



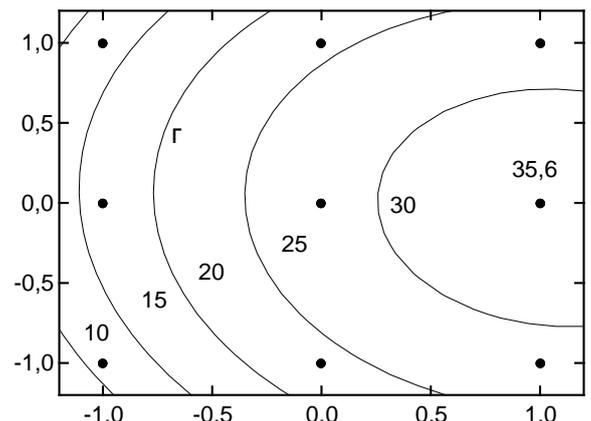
Концентрация БСК

Продолжительность



Концентрация БСК

Продолжительность



Концентрация БСК

а – метанольный экстракт; б – обессмоленный горный воск; в – спиртобензольный экстракт; г – сумма экстрагируемых веществ

Рисунок 2 – Графики зависимостей выходов экстрагируемых веществ (цифры на изолиниях, % на daf исходного образца угля) от условий алкилирования александрийского бурого угля, выраженных в кодированных переменных.

В целом регрессионные модели описывают положительное влияние алкилирования ТГИ алифатическими спиртами в присутствии сильных минеральных кислот как на увеличение выхода обессмоленного горного воска, так и на общее увеличение выхода битумоидов из модифицированной пробы. Анализ моделей позволил определить оптимальные по выходу битумоидов условия алкилирования для ряда ТГИ. Были проведены эксперименты при значениях кодированных переменных, соответствующих или близких к оптимальным, результаты которых продемонстрировали хорошее совпадение предсказанных и наблюдаемых значений функций отклика в том числе и за границами матриц планирования – Рисунок 1. Например, для образца александрийского угля, по регрессионному уравнению были определены условия алкилирования [$x_2 = 0$, $x_3 = 1,5$ (5 г угля, 50 мл метанола, 10% БСК в метаноле, продолжительность 6 ч 45 мин)], при которых вычисленное значение выхода воска составляло 9,4% на daf, а выход в эксперименте составил 10,2%.

В рамках решения общей фундаментальной задачи углехимии – поиска взаимосвязи между структурно-групповым составом ОМУ ТГИ и их реакционной способностью были разработаны и оценены регрессионные модели, отражающие связь структурно-группового состава образцов ТГИ (Таблица 4), выраженного как интегральные интенсивности соответствующих спектральных областей, с их реакционной активностью в реакции алкилирования спиртами.

Таблица 4 – Интегральные интенсивности спектральных областей ^{13}C ЯМР (CP/MAS) образцов ТГИ, %

Образец ТГИ	Спектральная область, м.д.					
	220-190 C=O	190-165 COOH(R)	165-150 C _{Ar-O}	150-90 C _{Ar}	90-48 C _{Alk-O}	48-5 C _{Alk}
Тисульский, 2Б	6,9	7,2	6,0	39,5	14,8	25,6
Тисульский 2Б естественнo-окисленный	7,5	7,6	5,8	39,9	14,3	25,0
Александрийский, 2Б	4,1	6,0	5,2	26,8	12,7	45,3
Тюльганский, 1Б	4,2	5,8	3,6	25,1	19,6	41,6
Маячный, 1Б	4,7	4,9	3,7	26,1	19,6	41,1
Торф Крапивинский, R =25%	2,7	8,2	4,8	11,4	55,7	17,2
Барзасский сапромиксит	6,2	3,9	2,7	25,2	11,4	50,6

Эффективность деполимеризации ТГИ алкилированием определена как максимальные показатели выходов экстрагируемых продуктов из алкилированных проб, достигнутых в сериях экспериментов для соответствующего ТГИ. Качество моделей оценено по значениям коэффициента детерминации R^2 . Модели адекватны согласно отношению Фишера при $\alpha = 0,1$ и $0,05$. Два лучших полинома ($R^2 = 0,88$ и $R^2 = 0,95$; все ко-

эффиценты значимы) представлены ниже. Первая модель описывает зависимость выхода обессмоленного горного воска из алкилированных проб ТГИ от структурно-групповых параметров исходных ТГИ (количества углерода в группах COOH(R) , $C_{\text{Ar-O}}$, $C_{\text{Alk-O}}$) по спектрам ^{13}C ЯМР (CP/MAS) – Таблица 4. Вторая модель описывает зависимость суммарного выхода битумоидов после алкилирования ТГИ от количества углерода в группах C_{Alk} , $C_{\text{Alk-O}}$, $C_{\text{Ar-O}}$ исходных ТГИ, то есть от структурно-группового состава исходного органического вещества. Такие параметры, как «количество карбонильного углерода C=O » и «количество углерода в ароматическом кольце C_{Ar} » не вошли в модели (незначимые коэффициенты).

Y = выход обессмоленного горного воска из алкилированной пробы ТГИ, % на daf
($\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,88$):

$$Y = -124,7 + 62,6(\text{COOH(R)}) - 5,9(\text{COOH(R)})^2 - 22,9(C_{\text{Ar-O}}) + 2,9(C_{\text{Ar-O}})^2 + 1,0(C_{\text{Alk-O}}).$$

Y = суммарный выход битумоидов из алкилированной пробы ТГИ, % на daf
($\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,95$):

$$Y = -1686,4 - 1206,7(C_{\text{Ar-O}}) + 103,4(C_{\text{Ar-O}})^2 - 286,6(C_{\text{Alk-O}}) + 4,6(C_{\text{Alk-O}})^2 + 530,4(C_{\text{Alk}}) - 7,8(C_{\text{Alk}})^2; \text{ – Рисунок 3.}$$

Согласно обобщенной модели (Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во МГГУ. 2003. 556 с.) среднестатистической структурной единицы угля реакционная способность ОМУ определяется природой структурных фрагментов: ароматическими конденсированными кольцами от 1 до 5; циклоалкановыми фрагментами; функциональными группами ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}-$, $-\text{SH}$); алкильными заместителями ($\text{C}_1\text{-C}_n$); «мостиковыми группами» ($-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{NH}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CAr}-$).

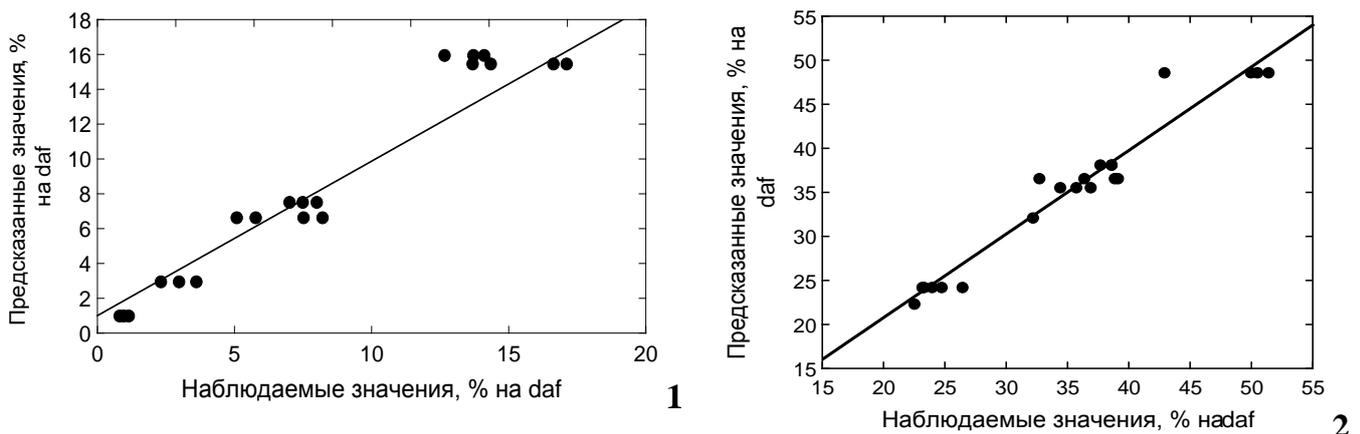


Рисунок 3 – Наблюдаемые и предсказанные значения выхода обессмоленного горного воска (1) и суммарного выхода битумоидов (2) согласно моделям, связывающим выход битумоидов со структурно-групповыми параметрами ТГИ.

Устойчивость надмолекулярной структуры ТГИ связана с развитой системой донорно-акцепторных взаимодействий, когда в структуре ОМУ образуются внутри- и

межфрагментные «сшивки» за счет водородных связей. Анализируя полученные модели, следует отметить роль кислородсодержащих групп – COOH(R) , $\text{C}_{\text{Ar-O}}$, $\text{C}_{\text{Alk-O}}$. Эти группы ответственны за создание «кислородных мостиков» и водородных связей.

Исходя из рабочей гипотезы, что алкилирование ТГИ спиртами заключается главным образом в этерификации карбоксильных групп, были проведены эксперименты по алкилированию ТГИ спиртами с удалением реакционной воды. Исходный образец ТГИ обрабатывали смесью органических растворителей и спиртов $\text{C}_4\text{-C}_5$ в присутствии кислоты (серной, фосфорной, соляной, щавелевой, арилсульфокислоты и др.) в качестве катализатора. Постоянное удаление воды из реакционной массы в виде гетероазеотропа способствовало более полному протеканию реакции этерификации за счет сдвига равновесия в сторону образования сложных эфиров. Выход битумоидов из тюльганского угля составил 75% на *daf* (21,3% восковой фракции и 53,7% смолы), из крапивинского торфа, соответственно, 53,1% (20,1 % воска и 33,0% смолы).

Групповые и компонентные составы битумоидов алкилированных ТГИ

Восковая фракция битумоидов

Алкилирование ОМУ спиртами определенным образом изменило групповой и компонентный состав экстрагируемых веществ, анализ которых помог выявить механизм алкилирования. Наиболее ценной частью битумов являются воски (гексановые экстракты), представляющие смесь длинноцепочечных алифатических кислот, спиртов и сложных эфиров с небольшим содержанием парафинов и кетонов. Групповой состав восков александрийского угля по данным ТСХ и ХМС представлен в Таблице 5 и на Рисунке 4.

Таблица 5 – Групповой состав воска из

александрийского бурого угля по данным ТСХ и ХМС

Группа веществ	Исходный уголь		Алкилированный уголь	
	R_f^*	%	R_f	%
Жирные кислоты	0,20	8	0,19	5
Жирные спирты	0,27	6	0,32	25
Сложные эфиры жирных спиртов и кислот	0,55	68	0,50	27
Сложные эфиры метиловые	нет	нет	0,72	25
Парафины	0,84	18	0,84	18

* R_f – отношение пути l_i , пройденного центром зоны i -го компонента от линии старта, к пути l , пройденному элюентом в тонкослойной хроматографии.

Условия хроматографирования: пластинки Silufol-UV 254, элюент бензол: уксусная кислота в соотношении 99:1. Пятна разделенных веществ регистрировались под кварцевой лампой и в парах йода. Воск метилированного угля содержит дополнительно сложные метиловые эфиры жирных кислот $\text{C}_{24}\text{-C}_{32}$, что нехарактерно для воска, полученного из исходного угля.

Присутствие метиловых эфиров отражается на ТСХ пятном с $R_f = 0,72$, расположенным выше пятна, соответствующего более тяжелым сложным эфирам жирных кислот и спиртов ($R_f = 0,50$) – Рисунок 4, и подтверждается результатами ХМС веществ, снятых из верхних зон ТС-хроматограмм восков исходного и метилированного углей. Количество жирных кислот в воске метилированного угля значительно меньше, чем в воске исходного угля, на что указывают данные хроматографии (малая площадь пятен с $R_f = 0,19$) и низкое кислотное число (К.ч. = 1-2 мг КОН/г) для воска, полученного из метилированного угля – Таблица 6. Кроме того, на хроматограмме заметно значительное увеличение площади пятна, соответствующего жирным спиртам с $R_f = 0,32$, что объясняется переэтерификацией (алкоголизом) метанолом соответствующих эфиров с выделением спиртов. Это иллюстрируется относительным уменьшением числа омыления до 53 – Таблица 6.

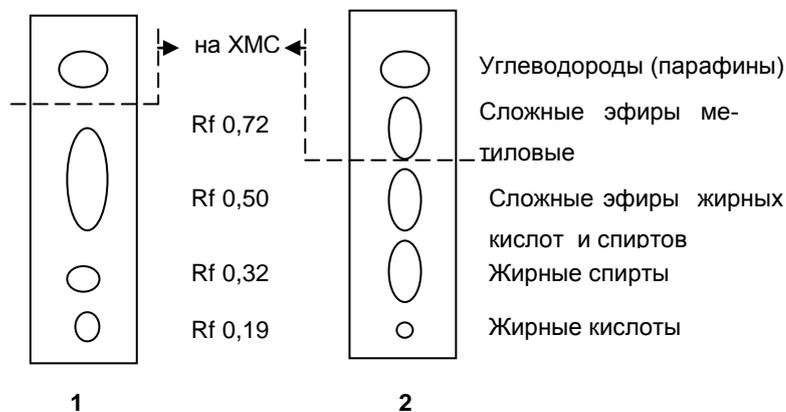


Рисунок 4 – Тонкослойные хроматограммы восков исходного (1) и метилированного (2) александрийского угля.

Таблица 6 – Физико-химические характеристики восков

Экстрагент	Выход воска, % на daf	Цвет	Температура каплепадения, °С	Нерастворимые в бензине, %	Содержание смол, %	Кислотное число, мг КОН/г	Число омыления, мг КОН/г
Воск из александрийского угля							
Бензин экстракционный	4,0	коричневый	82	0,3	18,7	26	81
Воск из алкилированного александрийского угля							
То же	8,6	бежевый	78	нет	нет	1	53
Карнаубский воск							
То же		желтый	86-88	нет	нет	2	75-80
Этерифицированный воск марки F фирмы Hoechst, ФРГ							
–			77-80	нет	нет	6-10	95-105
Этерифицированный воск марки E фирмы BASF, ФРГ							
–			82-84	нет	нет	17-25	158
Этерифицированный воск марки Romonta 751, фирмы Romonta GmbH, ФРГ							
–			85-105	нет	нет	15-32	70-95

В Таблице 6 приведены показатели основных технических характеристик восков. Видно, что по техническим характеристикам – отсутствию смол, низкому кислотному числу и числу омыления, полученный из алкилированного угля воск представляет собой продукт, сравнимый с высококачественными марками этерифицированного или растительного (карнаубского) воска. Следует отметить, что в предлагаемом способе сокращается число стадий получения этерифицированного воска, т.к. этерификация совмещена со стадией экстракции, а в традиционной технологии требуется дополнительная стадия этерификации.

По данным ХМС индивидуальные соединения воска, алкилированного метанолом александрийского угля из верхней зоны ТСХ содержат в большом количестве сложные метиловые эфиры жирных кислот – Рисунок 4. Воск из исходного угля метилатов не содержит.

В ^{13}C ЯМР-спектре воска алкилированного угля характерно наличие сигнала при 51,2 ppm, принадлежащего углероду метокси- группы ($-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$). Соответствующий сигнал в спектре воска из нативного угля отсутствует – Рисунок 5. Этот факт говорит о протекании реакции этерификации и переэтерификации (алкоголиза) метанолом карбоновых кислот или их сложных эфиров. Сигналов углерода ароматических компонентов в спектрах не наблюдается. Сигнал при 173,8 ppm характеризует резонанс карбонильного углерода в сложных эфирах ($\text{R}-\underline{\text{C}}\text{OO}-\text{R}$) – Рисунок 5.

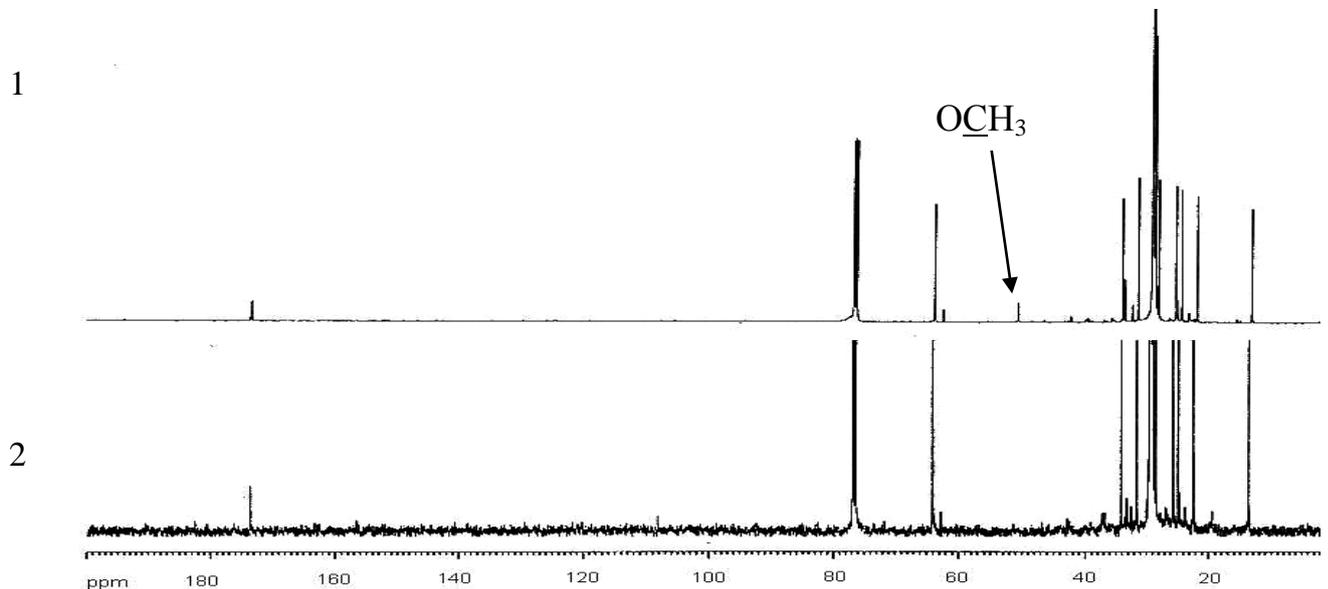


Рисунок 5 – ^{13}C ЯМР-спектр воска александрийского угля, метилированного (1) и исходного (2).

ИК-спектры восков, полученных из различных исходных и алкилированных углей, идентичны в областях $3000-2800$ и $725-720\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания С-Н связей в метильных и метиленовых группах и маятниковые колебания метиленовых групп длин-

ных алкановых цепочек, соответственно. Полосы поглощения, соответствующие ароматическим соединениям, отсутствуют. В области 1750-1710 см⁻¹ наблюдаются изменения в относительной интенсивности полос карбонильных групп: интенсивность полосы в области 1710 см⁻¹ (карбоновые кислоты) алкилированных образцов по сравнению с исходными уменьшается, а интенсивность полосы в области 1735 см⁻¹ (сложные эфиры) возрастает. В целом, приведенные аналитические данные свидетельствуют о протекании реакции этерификации.

Групповые составы восков бурых углей и Барзасского сапромиксита, определенные хромато-масс-спектрометрией, представлены в Таблице 7. Воски исходных образцов углей представлены в основном монокарбонными кислотами линейного строения преимущественно с четным числом (от 16 до 32) атомов углерода в цепи.

Таблица 7 – Групповой состав восков бурых углей по данным ХМС, % в пробе

Группы соединений	Исходный уголь	Алкилированный уголь	Группы соединений	Исходный уголь	Алкилированный уголь
Бурый уголь Тисульского месторождения			Бурый уголь Маячного месторождения		
Алканы	2,7	5,4	Алканы	3,6	3,7
Алкены	0,0	8,2	Алкены	0,0	5,2
Сложные эфиры природные	1,4	1,1	Сложные эфиры природные	0,9	1,0
Сложные эфиры метиловые	0,0	5,9	Сложные эфиры метиловые	0,0	83,0
Карбоновые кислоты	68,5	22,7	Карбоновые кислоты	63,6	0,0
Терпены	0,0	11,3	Кетоны	10,9	0,6
Неидентифицированные	27,4	45,3	Спирты	7,7	1,7
Бурый уголь Тюльганского месторождения			Альдегиды	0,5	1,7
Алканы	5,1	3,4	Другие	1,4	0,8
Сложные эфиры природные	1,9	0,0	Неидентифицированные	11,4	2,3
Сложные эфиры метиловые	0,0	80,8	Барзасский сапромиксит		
Карбоновые кислоты	73,3	0,9	Алканы	24,9	58,2
Кетоны	0,0	4,9	Сложные эфиры природные	0,0	9,1
Неидентифицированные	19,7	10,0	Сложные эфиры метиловые	0,0	29,1
			Карбоновые к-ты	68,1	0,0
			Кетоны	2,0	0,0
			Неидентифицированные	5,0	3,6

Присутствуют алканы, спирты и сложные эфиры жирных кислот. После алкилирования в составе восков возрастает доля алканов и неидентифицированных соединений, что свидетельствует о процессах деструкции органической массы углей. Появление сложных метиловых эфиров с одновременным уменьшением доли карбоновых кислот объясняется протеканием реакции этерификации, а уменьшение количества или исчезновение сложных эфиров природного происхождения – реакцией переэтерификации (тисульский, тюльганский угли). В случае Барзасского сапромиксита алкилирование вызывает двукратное возрастание доли алканов и полное исчезновение свободных карбоновых кислот в восковой фракции. Появляются в значительном количестве (до 29 %) сложные метиловые эфиры алифатических карбоновых кислот – продукты метилирования карбоновых кислот, входящих в состав ОМУ.

Применение в качестве алкилирующего агента н-бутанола дает наибольший выход битумоидов, поэтому он также был применен для алкилирования торфа. При оптимальном сочетании параметров алкилирования максимальный выход воска составляет 8,2% от органической массы торфа, тогда как исчерпывающая экстракция исходного торфа дает только 1,6%.

По данным ХМС, представленным в Таблице 8, выход монокарбоновых кислот в виде сложных эфиров увеличился в 3,4 раза, дикарбоновых кислот в виде сложных эфиров в 10 раз, спиртов в 7 раз, а алканов в 1,4 раза.

Таблица 8 – Групповой состав торфяного воска по данным ХМС

Группы соединений	Исходный, % на daf	Алкилированный, % на daf	Исходный, % в пробе	Алкилированный, % в пробе
Монокарбоновые к-ты	1,00	0,00	62,50	0,00
Дикарбоновые к-ты	0,10	0,00	6,25	0,00
Спирты	0,04	0,30	2,50	3,41
Алканы	0,10	0,14	6,25	1,71
Сложные эфиры монокарбоновых кислот	0,00	3,40	0,00	41,50
Сложные эфиры дикарбоновых кислот	0,00	1,00	0,00	12,20
Другие (не идентифицированы)	0,40	3,40	22,50	41,22
Всего	1,60	8,20	100,00	100,00

Восковая фракция битумоидов алкилированного бутанолом торфа представлена в основном бутиловыми эфирами дикарбоновых кислот C_4 - C_{30} и монокарбоновых кислот C_{24} , C_{26} , C_{28} , C_{30} , в следовых количествах присутствовали алканы. Эфиры дикарбоновых кислот в заметных количествах появляются после обработки торфа бутанолом только в

присутствии минеральной кислоты, что дает основания предположить об их нахождении в составе органоминеральных комплексов или в виде полиэфиров. Увеличение выхода восковой части достигается в значительной степени за счет бутиловых эфиров моно- и дикарбоновых кислот, а также спиртов, что указывает на протекание реакций этерификации и переэтерификации.

Экстракционные смолы

Результаты исследования группового состава смолистой части экстракционных продуктов бурого угля Александрийского месторождения и верхового торфа Крапивинского месторождения, алкилированных *n*-бутанолом, представлены в Таблице 9.

Таблица 9 – Групповой состав фракций экстракционных смол алкилированных бурого угля и торфа по данным FTIR-спектроскопии

Фракции	Содержание в смоле, %	Групповой состав фракции
Бурый уголь Александрийского месторождения		
Кислоты	40,3	Карбоновые кислоты, ароматические, стероидные и циклогексановые структуры.
Фенолы	32,6	Фенолы с алифатическими заместителями с более короткими цепями, чем в кислотной фракции, кетоны, алициклические и тритерпеновые соединения.
Нейтральная фракция 3	27,1	Сложные и простые эфиры, парафины, непредельные и ароматические соединения.
Торф Крапивинского месторождения		
Кислоты 1 (К.ч. = 45)	12,3	Алифатические карбоновые кислоты, α -пироновые системы, простые ароматическими эфиры, сопряженные с алифатическими и ароматическими структурами .
Кислоты 2 (К.ч. = 12)	33,9	Те же группы соединений, отличаются более короткими алифатическими заместителями и относительно большим содержанием гидроксильных групп.
Фенолы	24,8	Полифенольные структуры с алифатическими и винильными заместителями, преимущественно в мета- и параположениях; кетоны с открытой структурой и замкнутые в шести- и семичленные циклы.
Нейтральная фракция 3.1	3,4	Тритерпены, 6-членными циклическими кетоны, полициклические структуры с заместителями в положении преимущественно 1,2- и 1,4- . Заместители представлены короткими алифатическими радикалами, винильными и спиртовыми группами первичного и вторичного характера.
Нейтральная фракция 3.2	1,3	Сложные бутиловые эфиры карбоновых кислот, алифатические спирты, кетоны, ароматические полициклические системы с длинноцепочечными алифатическими заместителями преимущественно в положениях 1,2-, 1,4-, 1,2,4-.
Потери	24,3	не определено

При фракционировании *экстракционных смол из бурого угля* последовательной обработкой растворами гидрокарбоната и гидроксида натрия были получены следующие фракции: кислоты, фенолы и нейтральная по кислотнo-основным свойствам фракция 3.

Экстракционная смола торфа. Выходы и групповой состав фракций представлены в Таблице 9. Фракции кислот 1 и 2 отличаются по кислотному числу (45 и 12 соответственно). Фракции 3.1 и 3.2 свободны от кислот и фенолов (нерастворимая и растворимая в гептане фракция соответственно). В целом, экстракционные смолы, полученные при алкилировании ТГИ, отличаются от смол исходных угля и торфа главным образом наличием сложных эфиров карбоновых кислот.

В битумоидах исходных и алкилированных бурых углей и торфа методом ХМС обнаружены биологически активные вещества, в частности, азулен, ферругинол, β -ситостерин, сквален, витамин Е и др. Содержание индивидуальных соединений регистрировали по полному ионному току. Надежность идентификации по библиотекам масс-спектров NIST-02 и NIST-08 превышала 90%.

Технологические перспективы выделения биологически активных веществ имеют также восковые фракции алкилированных угля и торфа и кислотные фракции смол бурого угля и торфа. Отдельные фракции битумоидов могут использоваться в качестве сырья для получения высокомолекулярных продуктов.

4. Механизм алкилирования твердых горючих ископаемых спиртами

С целью определения комплекса реакций, преобладающих в процессе алкилирования угля метанолом, были проведены эксперименты по исследованию динамики изменения состава реакционной смеси с использованием тонкослойной хроматографии и ИК-спектроскопии – Рисунок 6.

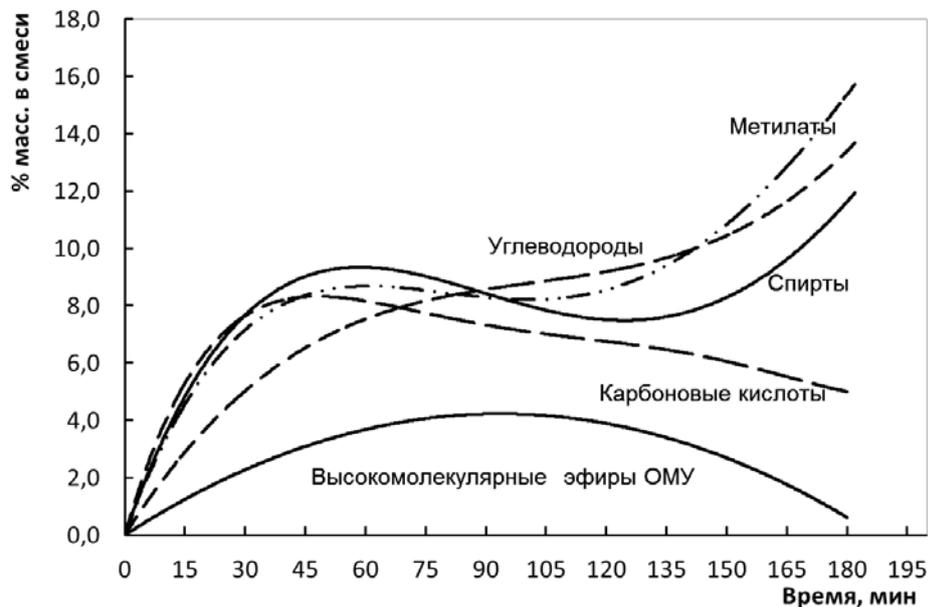


Рисунок 6 – Изменение состава реакционной смеси в ходе алкилирующей обработки угля.

В ходе алкилирования бурого угля метанолом происходит комплекс реакций этерификации и переэтерификации, который приводит к появлению в растворе нехарактерных для угля эфиров – метилатов длинноцепочечных карбоновых кислот. Кроме того, вследствие переэтерификации (алкоголиза) метанолом высокомолекулярные угольные эфиры преобразуются в метилаты, выделяя в раствор спирты. Это подтверждается результатами исследований компонентного состава битумоидов алкилированных ТГИ, изложенными выше.

В качестве алкилирующих агентов был испытан ряд спиртов: метиловый, изо-пропиловый, н-бутиловый, изо-бутиловый и амиловый (1-пентанол) – Рисунок 7.

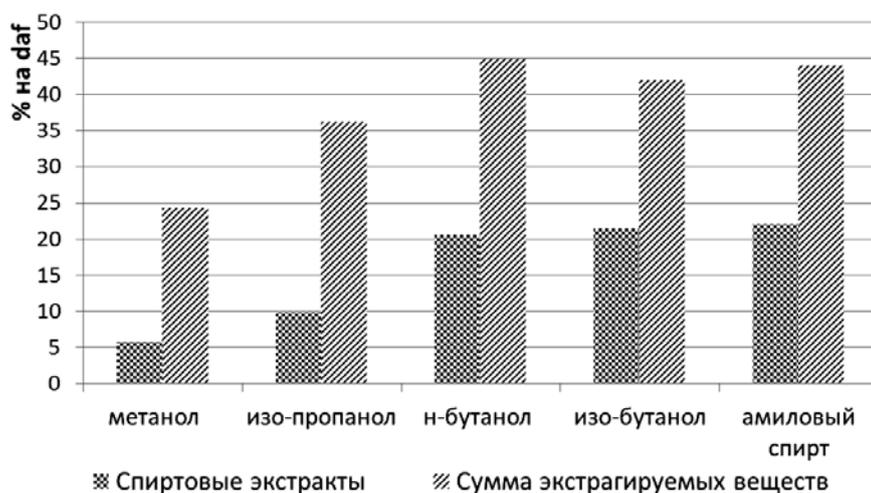


Рисунок 7 – Выход спиртовых экстрактов и суммы экстрагируемых веществ в зависимости от применяемого спирта.

Температура реакционной смеси была термостатирована на уровне температуры кипения метанола 64,5°C. Катализатор – БСК. Эффективность деполимеризации ОМУ алкилированием оценивалась по количеству экстрагируемых продуктов, полученных в процессе алкилирующей обработки и затем из этой же пробы последовательной экстракцией гексаном и спиртобензолом (1:1) в идентичных условиях. Обнаружено, что эффективность алкилирования увеличивается в ряду: метанол, изо-пропанол, н-бутанол, изо-бутанол, н-амиловый спирт.

Количественное распределение углерода алкилирующего агента в продуктах алкилирования

С целью определения количества алкилирующего спирта, идущего на взаимодействие с угольным веществом при алкилировании, были проведены радиометрические исследования с применением метанола, меченного изотопом ^{14}C . На основе полученных данных выведены расчетные брутто-формулы количества присоединенных атомов углерода на 100 атомов углерода фракций битумоидов и остаточного угля. Для метанольной фракции битумоида (получена во время алкилирующей обработки и относится к смолам):

$C_{100}H_{134,2}(O+N)_{26}S_{4,3} - 1,49$ атомов С, присоединенных в результате алкилирования.

На основании результатов ЯМР, ИКС, ХМС и элементного анализа в восковой фракции, полученной в описываемом эксперименте, отсутствует сера, поэтому расчетная формула для гексановой фракции битумоида (обессмоленный горный воск) имеет вид:

$C_{100}H_{198,8}(O+N)_{4,3} - 1,34$ атомов С, присоединенных в результате алкилирования.

Расчетная формула для смоляной фракции, полученной экстракцией спиртобензолом из алкилированной пробы:

$C_{100}H_{135,4}(O+N)_{27,8}S_{5,5} - 1,31$ атомов С, присоединенных в результате алкилирования.

Количество присоединенного углерода к остаточному углю по отношению к содержащемуся углероду незначительно превосходит этот показатель для фракций битумоидов. Расчетная формула для остаточного угля:

$C_{100}H_{93,4}(O+N)_{26,1}S_3 - 1,6$ атомов С, присоединенных в результате алкилирования.

Согласно результатам алкилирования метанолом образца александрийского бурого угля группы 2Б отмечен низкий расход алкилирующего агента (32,7 мг CH_3OH на 1г ОМУ или 0,98 ммоль/г ОМУ) при высокой эффективности данного воздействия на угольное вещество. Рассматривая вещество ТГИ как самоассоциированный мультимер, следует, что эффективная деполимеризация ОМУ происходит за счет разрушения сложноэфирных связей, а также нарушения системы водородных связей внутри и между отдельными ассоциатами вещества ТГИ за счет превращения полярных карбоновых кислот в менее полярные сложные эфиры.

Данные радиометрического эксперимента позволяют определить баланс по исходным веществам и конечным продуктам процесса – Таблица 10.

Таблица 10 – Материальный баланс по органической массе исходных веществ и продуктов алкилирования

Приход	Кол-во, г	Расход	Кол-во, г
ОМУ угля	3,46	ОМУ остаточного угля	3,20
Метанол	39,55	Обессмоленный горный воск	0,15
БСК	2,00	Экстракционные смолы	0,75
Гексан	32,75	Гексан	32,75
Спирто-бензол (1:1)	41,57	Спирто-бензол (1:1)	41,57
Итого:	119,33	Метанол	39,43
		БСК	1,50
		Итого:	119,33

Метанол (39,44г), все растворители и основная часть БСК (1,5г) может быть использована в рецикле после отгонки. Другая часть БСК (0,5г) возвращается в процесс после отмывки от смол и остаточного угля. Обессмоленный воск не содержит БСК или

серы. Следует отметить, что в любом ином случае с использованием других ТГИ или условий реакции, материальный баланс будет отражать соответствующее иное индивидуальное распределение продуктов алкилирования.

5. Влияние алкилирования на состав и свойства гуминовых кислот

Состав кислых групп ГК

Основной характеристикой ГК, влияющей на их применимость как хемосорбента, является количество и состав кислых групп. В работе было исследовано влияние условий предварительного алкилирования и дебитуминирования исходного ТГИ на выход гуминовых кислот (ГК) и на содержание в них карбоксильных и фенольных функциональных групп на примере бурого угля Маячного месторождения и торфа Крапивинского месторождения (Таблицы 11, 12).

Таблица 11 – Кодирование параметров алкилирования торфа (бурого угля)

Уровень фактора	Количество бутанола, мл (x_1)	Концентрация кислоты, % (x_2)	Продолжительность, ч (x_3)
-1	70 (25)	1	0,5
0	120 (50)	5	3
1	170 (75)	9	5,5

В целях количественной оценки влияния алкилирования на состав кислых групп ГК применена методика планирования эксперимента с

использованием матрицы Бокса–Дрейпера второго порядка третьей размерности В-D₂₃. Образцы торфа и угля подвергали алкилированию (н-бутанол + ОФК) в различных условиях, после чего из них экстрагировали битумоиды. Затем выделяли ГК щелочной экстракцией из дебитуминированных твердых остатков исходных и алкилированных ТГИ.

Получены адекватные регрессионные модели изменения содержания фенольных, карбоксильных и суммы кислых групп ГК в зависимости от параметров алкилирующей обработки. Ниже приведены регрессионные уравнения для карбоксильных групп.

Для ГК торфа: карбоксильные группы ($\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,91$) ;

$$Y = 1,8 + 0,4x_1^2 - 0,2x_2 - 0,2x_1x_2 + 0,1x_2x_3;$$

Для ГК бурого угля: карбоксильные группы ($\alpha = 0,1$; $R^2 = 0,93$);

$$Y = 1,9 - 0,2x_1 - 0,2x_2^2 + 0,2x_3^2 - 0,1x_1x_3 - 0,1x_2x_3.$$

Алкилирование торфа позволило увеличить выход ГК из дебитуминированного остатка с 32,4% до 48,2% на daf в условиях, соответствующих максимальному выходу битумоидов (32,2% на daf), при этом содержание в ГК суммы кислых групп (карбоксильных и фенольных) уменьшилось с 6,5 до 4,1 мг-экв/г вследствие протекания реакции этерификации карбоксильных групп на стадии алкилирования.

Иначе проявляется влияние алкилирования бурого угля на выход и функциональ-

ный состав ГК. Максимальному выходу битумоидов из алкилированного угля (51,3% на daf) соответствует значительно сниженный последующий выход ГК (36,6% на daf), видимо вследствие деструкции части гуминовых веществ и их переходу в битумоиды. Предварительная алкилирующая обработка бурого угля, также как и в случае торфа, снижает содержание карбоксильных групп в ГК (с 2,1 до 1,7 мг-экв/г) – Таблица 12. Повышение содержания фенольных групп, вероятно, является следствием деполимеризации ОМУ. Максимуму выхода битумоидов из алкилированного угля соответствует минимум содержания суммы кислых групп в ГК, что является следствием этерификации наибольшего количества карбоксильных групп на стадии алкилирующего воздействия.

Таблица 12 – Влияние алкилирования на выход ГК и состав кислых групп

Образец ТГИ	Выход битумоидов, % на daf	Выход ГК, % на daf источника	Функциональный состав, мг-экв/г		
			ОН фенольные	СООН	СООН + ОН
Торф Крапивинского месторождения					
исходный	2,5	32,4	4,5	2,0	6,5
алкилированный	32,2	48,2	2,3	1,8	4,1
Бурый уголь Маячного месторождения					
исходный	12,5	73,5	2,9	2,1	5,0
алкилированный	51,3	36,6	5,6	1,7	7,4

По данным ИК-спектроскопии количественное отношение алифатических компонентов к ароматическим в ГК (D_{2930}/D_{1600}), выделенных из алкилированных ТГИ, уменьшается по сравнению с исходными ГК, что объясняется извлечением преимущественно алифатических веществ на стадии экстрагирования битумоидов из алкилированных объектов. Вследствие этого же в ГК увеличивается относительное содержание фенольных гидроксидов (D_{1256}/D_{1465}).

Биологическая активность ГК

Существует точка зрения (Кухаренко Т.А. Структура гуминовых кислот, их биологическая активность и последствие гуминовых удобрений. ХТТ. 1976. № 2. С. 24-31), что биологическая активность гуминовых веществ определяется способностью участвовать в окислительно-восстановительных реакциях в растительной клетке и зависит от содержания фенольных и хиноидных групп и в целом от структурного параметра «степень ароматичности $fa = C_{Ar-OH} + C_{Ar}$ », определяемого по данным спектроскопии C^{13} ЯМР (CP/MAS) – Таблица 13.

Алкилирование ТГИ спиртами деполимеризует ОМУ и увеличивает выход битумоидов преимущественно алифатического характера с одной стороны, с другой – приводит к повышению ароматичности дебитуминированного объекта. ГК, извлекаемые из алкилированных ТГИ, соответственно более ароматичны, чем извлеченные из исходных

ТГИ. Таким образом, существуют предпосылки, что эти ГК должны иметь повышенную биологическую активность.

Таблица 13 – Интегральные интенсивности спектральных областей ^{13}C ЯМР (CP/MAS) образцов гуминовых кислот, %

Образец ГК	Химический сдвиг, м.д.							Степень ароматичности
	220-187 C=O	187-165 COOH(R)	165-145 C _{Ar-O}	145-108 C _{Ar}	108-90 C O-Alk-O	90-48 C _{Alk-O}	48-5 C _{Alk}	f _a
Бурый уголь Тисульского месторождения								
ГК	4,4	7,3	5,4	17,9	3,6	10,8	50,7	23,3
ГКА	1,3	6,3	6,9	25,0	4,3	10,6	45,6	31,9
Бурый уголь Тисульского месторождения естественно-окисленный в пласте								
ГК	3,5	7,4	8,2	32,7	6,3	14,8	26,8	40,9
ГКА	1,6	5,3	10,2	32,9	5,1	11,0	33,8	43,1
Бурый уголь Тюльганского месторождения								
ГК	4,3	7,9	6,8	22,5	4,9	16,3	36,5	29,3
ГКА	3,8	8,6	8,5	28,2	5,8	16,9	27,9	36,7
Бурый уголь Маячного месторождения								
ГК	4,7	4,9	3,7	26,1	5,9	13,7	41,1	29,8
ГКА	4,1	8,2	7,4	34,8	7,5	16,5	20,9	42,2
Торф Крапивинский								
ГК	3,4	7,9	6,7	15,9	8,6	35,4	22,2	22,6
ГКА	3,4	8,0	7,0	15,8	9,2	38,5	18,1	22,8

Были проведены сравнительные тесты по определению биологической активности гуминовых кислот в виде гуматов Na, полученных из исходных (ГК) и модифицированных (ГКА) последовательным алкилированием и дебитуминированием ТГИ. Результаты экспериментов иллюстрируются Рисунками 8 и 9.

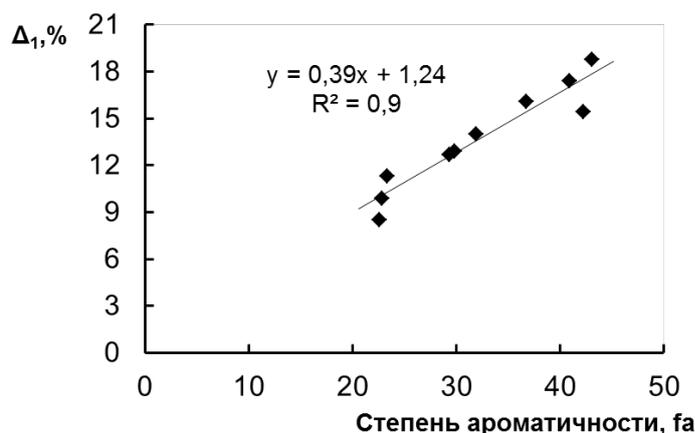


Рисунок 8 – Зависимость длины корней пшеницы Δ_1 (превышение над контролем, %) от степени ароматичности f_a образцов ГК и ГКА.

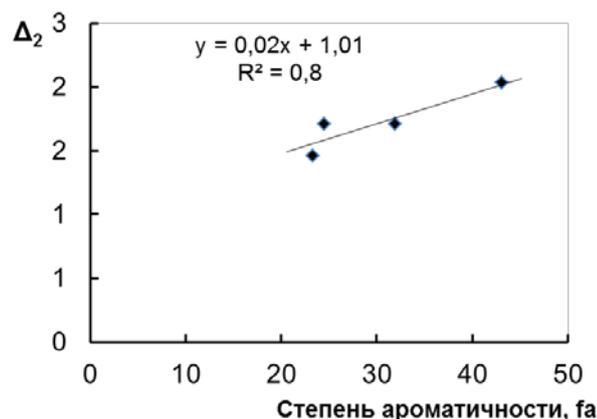


Рисунок 9 – Зависимость индекса фитоактивности Δ_2 от степени ароматичности f_a образцов ГК и ГКА.

В экспериментах использовали сортовые пшеницу «Ирень» и редис сорта «Смак».

Опыты проводились в соответствии с ГОСТ 12038-84 и по методикам, изложенным в работе (Воронина Л.П., Якименко О.С., Терехова В.А. Оценка биологической активности промышленных гуминовых препаратов // Агрехимия. 2012. № 6. С. 50-57). Повторность в опытах 4-х кратная.

Данные Таблицы 13 иллюстрируют увеличение степени ароматичности ГКА по всем изученным ТГИ гумусовой природы. Установлено, что физиологическая активность ГК по отношению к испытанным культурам – пшенице и редису зависит от функционального состава ГК и прямо пропорциональна структурному параметру «степень ароматичности f_a ». ГКА в этом отношении близки по составу к высокоактивным природным гуминовым веществам естественно-окисленных углей (строка 7 Таблицы 13) бурого угольной стадии зрелости и сами проявляют повышенную биологическую активность по сравнению с соответствующими ГК из исходного объекта.

Полученные результаты помогут планировать целенаправленное изменение функционального состава гуминовых препаратов с помощью предварительного алкилирования и дебитуминирования первоисточника с целью получения субстанций с определенным структурно-групповым составом, в том числе по содержанию кислых групп, а также степени ароматичности, связанной с биологической активностью.

6. Влияние алкилирования на свойства остаточного угля

Функциональный состав органической массы остаточного угля

Сравнение результатов ^{13}C ЯМР (CP/MAS) спектроскопии исходных углей гумусовой природы (У) и твердых остатков алкилированных и затем дебитуминированных углей (УАЭ) иллюстрируют преимущественное экстрагирование веществ алифатического состава из алкилированных образцов ТГИ гумусовой природы – Таблица 14.

Таблица 14 – Интегральные интенсивности спектральных областей ^{13}C ЯМР (CP/MAS) образцов углей, %

Образец ТГИ	Спектральная область, м.д.					
	220-190 C=O	190-165 COOH(R)	165-150 C _{Ar} -O	150-90 C _{Ar}	90-48 C _{Alk} -O	48-5 C _{Alk}
Александрийский, У	4,1	6,0	5,2	26,8	12,7	45,3
Александрийский, УАЭ	4,3	6,5	5,8	32	15,2	36,2
Тюльганский, У	4,2	5,8	3,6	25,1	19,6	41,6
Тюльганский, УАЭ	5,5	6,1	5,2	32,5	25,3	25,4
Маячный, У	4,7	4,9	3,7	26,1	19,6	41,1
Маячный, УАЭ	5,4	5,7	4,9	34	24,4	25,5
Барзасский сапромиксит, У	6,2	3,9	2,7	25,2	11,4	50,6
Барзасский сапромиксит, УАЭ	6,0	3,8	2,7	25,5	11,0	51,1

Это приводит к относительному увеличению доли ароматических структур и уменьшению доли алифатических структур в остаточных углях. С другой стороны, применение модифицирования алкилированием к Барзасскому сапромикситу (кутикуловый липтобиолит) не приводит к существенному изменению функционального состава остаточного угля, что связано с особенностями химического строения этого угля. Вероятно, алкилирование вещества органической массы этого угля приводит к частичной деполимеризации с экстрагированием алкилароматических структур.

Термические характеристики остаточного угля

Термостойкость ТГИ гумусовой природы в результате алкилирующей обработки снижается: например, максимум скорости разложения у алкилированного угля Д Караканского месторождения сдвигается в сторону низких температур на 60 °С. После экстракции битумов из алкилированной пробы этот эффект сохраняется, что нашло отражение в результатах дериватографических испытаний алкилированных и дебитуминированных образцов углей – Рисунок 10.

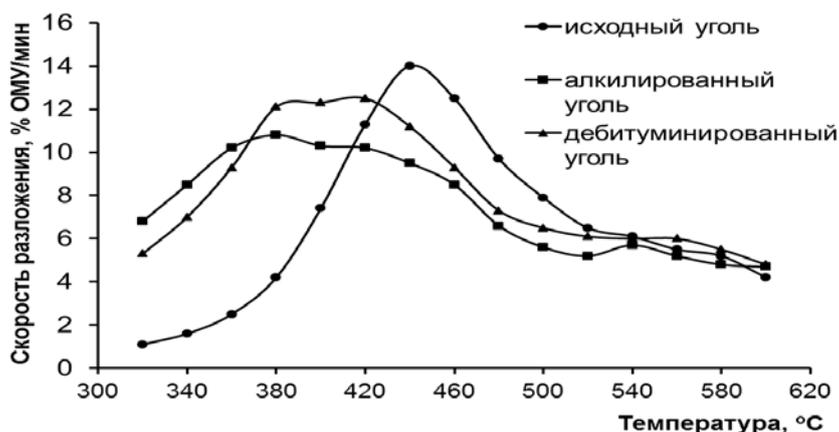


Рисунок 10 – Зависимость скорости разложения ОМУ от температуры для исходного, алкилированного и дебитуминированного после алкилирования угля.

Установлено, что в интервале температур 200-430°С после алкилирующей обработки увеличивается выход летучих веществ до 20% на *daf* против 12% у необработанного угля. Характерно, что дебитуминированный остаток алкилированного угля в этом интервале температур также дает повышенный выход летучих веществ 16% на *daf* против 11% у дебитуминированного остатка исходного угля. Зависимость выхода летучих веществ из пробы угля в интервале температур 200-600°С от условий алкилирования иллюстрируется на Рисунке 11. Высокие значения отношения метанол : уголь и концентрации катализатора (БСК) на стадии алкилирования приводят к увеличению выхода продуктов термического разложения – выход летучих веществ увеличивается до 34% на *daf*, в то время как у исходного угля эта величина составляет 27%. Для угля Александрийского месторождения снижение термической стойкости модифицированных образцов иллюстрируется повышением выхода летучих веществ с 41 до 49% на *daf*. Остаточ-

ный уголь также характеризуется повышенным выходом летучих веществ – 43% на daf.

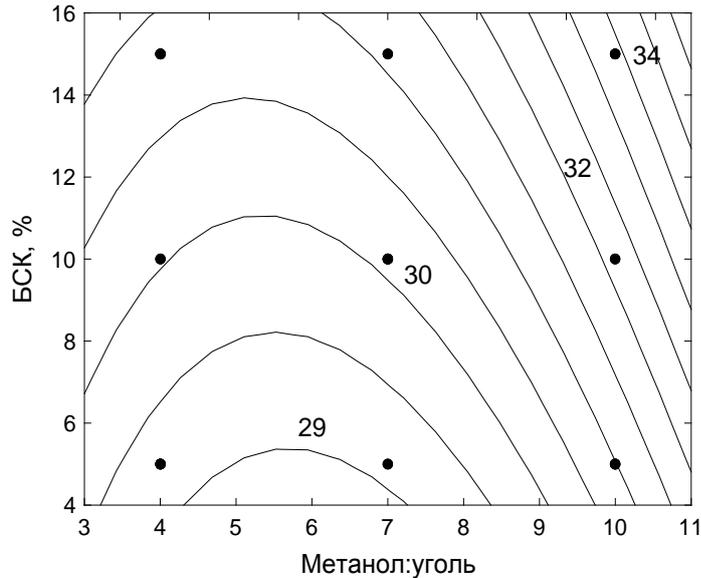


Рисунок 11 – Зависимость выхода летучих из пробы угля (цифры на кривых, % на daf пробы угля) в интервале 200-600°C от условий алкилирования.

Следовательно, дебитуминированный остаточный уголь сохраняет результаты воздействия алкилирования.

Спекающая способность остаточного угля

Алкилирование углей спиртами приводит к разрушению развитой системы водородных связей в структуре угля и деполимеризует вещество углей благодаря переэтерификации. Кроме того, алкилирование повышает соотношение Н/С в органической массе угля. Эти факторы могут существенно влиять на спекающую способность остаточного угля.

Было изучено влияние алкилирования метанолом в присутствии щавелевой кислоты на спекающую способность угля Караканского месторождения, оценённую по индексу Рога (RI). Оценке подвергался остаточный уголь, полученный после алкилирования с одновременным дебитуминированием. Получена адекватная регрессионная зависимость **RI** алкилированных образцов угля от концентрации кислоты-катализатора (x_1) и продолжительности процесса (x_2), выраженных в кодированных переменных – Таблица 15:

$$Y(RI) = 14,4 + 1,1 x_1 + 1,7x_1x_2, \text{ уравнение адекватно для уровня значимости } \alpha = 0,1.$$

Таблица 15 – Кодирование факторов

Уровень фактора	Концентрация кислоты, % (x_1)	Продолжительность, ч (x_2)
-1	1	0,5
0	10	3
+1	19	5,5

Поддержание концентрации кислоты и продолжительности обработки на высоких значениях в процессе алкилирования способствует увеличению RI алкилированного угля. В условиях избытка метанола это указывает на алкоголиз (переэтерификацию), что приводит к деполимеризации угольно-

го вещества и нарушению системы водородных связей.

Регрессионная модель иллюстрирует положительное влияние алкилирования угля на увеличение индекса Рога остаточного угля. В зависимости от условий алкилирования индекс Рога изменяется от 10 до 18 единиц. Данное свойство может найти применение для утилизации остаточного угля в качестве добавки при термобрикетировании углей.

ВЫВОДЫ:

1. Разработан способ получения буроугольного и торфяного воска с высоким выходом и улучшенным качеством, заключающийся в предварительной обработке бурого угля или торфа алифатическими спиртами при температуре кипения спиртов в присутствии протонных кислот и последующем экстрагировании органическими растворителями. Получены регрессионные модели, описывающие влияние условий алкилирования на выход компонентов битумоидов и состав кислых групп гуминовых кислот. Разработаны модели, связывающие реакционную способность ТГИ при алкилировании спиртами со структурно-групповыми параметрами органической массы. Предложенный способ низкотемпературной переработки ТГИ позволяет получать из алкилированных ТГИ до 75% битумоидов и гуминовых кислот в единой малостадийной последовательной схеме.
2. Определен состав фракций битумоидов исходных и алкилированных углей и торфа. Найдено, что фракции воска и экстрактивных смол из алкилированных ТГИ содержат, кроме нативных сложных эфиров, также эфиры, образованные в результате алкилирующей обработки. Показано, что преобладающими реакциями в превращениях компонентов битумоидов и деполимеризации органической массы ТГИ являются этерификация и переэтерификация, приводящие к разрушению сложноэфирных связей, а также нарушению системы водородных связей внутри и между отдельными ассоциатами вещества ТГИ.
3. Исследована динамика изменения группового состава спиртового экстракта в процессе алкилирования бурого угля. В ходе алкилирования угля за счет протекания реакций этерификации и переэтерификации в экстракте образуются нехарактерные для буроугольных битумов соединения – метиловые эфиры карбоновых кислот и компоненты битумоидов спиртового характера.
4. Впервые по результатам радиометрических исследований с применением метанола, меченного изотопом ^{14}C , количественно установлено распределение присоединенного углерода спирта в растворимых и нерастворимых продуктах низкотемпературного алкилирования бурого угля. По данным распределения найдено, что в результате алкилирования во фракции битумоидов в расчете на 100 атомов углерода

введено: в спиртовом экстракте – 1,49 атом углерода, в воске – 1,34, в спиртобензольном экстракте – 1,31, в остаточном угле – 1,6. Показано что к 1г ОМУ в результате алкилирования присоединяется 32,7 мг CH_3OH .

5. Показано, что последовательное алкилирование и дебитуминирование гумусовых бурых углей приводит к увеличению содержания ароматических структур в получаемых из модифицированных источников гуминовых кислотах. Данные гуминовые кислоты близки по составу к высокоактивным природным гуминовым веществам естественно-окисленных углей буроугольной стадии зрелости и проявляют повышенную биологическую активность.
6. В результате алкилирования спиртами термостойкость остаточного угля снижается, увеличивается выход летучих веществ и улучшаются спекающие свойства, что отражается в увеличении индекса Рога с 10 до 18.

Основные положения диссертации отражены в публикациях в рецензируемых научных журналах и периодических изданиях, включенных в перечень ВАК:

1. Жеребцов И.П., Лозбин В.И., Жеребцов С.И., Федорова Н.И. Исследование процесса алкилирования угля метанолом. Кемерово. 1989. С. 26. Деп. в ВИНТИ 23.03.90.г. № 1523-В90.
2. Жеребцов С.И. Модифицирование бурого угля метанолом // ХТТ. 1997. № 4. С. 32-34.
3. Жеребцов С.И., Лозбин В.И., Полубенцева М.Ф. Взаимодействие бурого угля Александровского месторождения с метанолом // ХТТ. 2003. № 2. С. 8-13.
4. Жеребцов С.И., Лозбин В.И. Влияние алкилирования угля метанолом на спекаемость // Вестн. КузГТУ. 2004. № 5. С.66-69.
5. Сивакова Л.Г., Жеребцов С.И., Смотрина О.В. Влияние алкилирования торфа и бурого угля на состав кислых групп гуминовых кислот // ХТТ. 2005. №5. С.24-30.
6. Жеребцов С.И. Взаимодействие углей низких стадий метаморфизма с метанолом // ХТТ. 2007. №3. С. 60-70.
7. Жеребцов С.И. Экстракционные технологии и продукты переработки бурых и некондиционных углей // УГОЛЬ. 2007. № 9 . С. 30-32.
8. Жеребцов С.И., Климович М. Ю., Моисеев А.И. Распределение некоторых токсичных элементов в продуктах экстракции битумов из углей и торфа // ХТТ. 2008. № 3. С.56.
9. Жеребцов С.И., Заостровский А.Н. Повышение спекаемости газового угля // Кокс и химия. 2008. № 6. С.25.

10. Жеребцов С.И., Моисеев А.И. Комплексные технологии и продукты переработки торфов, бурых и некондиционных углей Кузбасса // **Кузбасс**: Сборник научных трудов. Отдельный выпуск Горного информационно-аналитического бюллетеня. 2008. № ОВ7. 312 с. М.: Мир горной книги, С.114-124.
11. Жеребцов С.И., Мусин Ю.В., Моисеев А.И. Состав восков в битумоидах алкилированного торфа // ХТТ. 2009. №1. С 20-21.
12. Жеребцов С.И., Моисеев А.И. Состав восковой фракции битумоидов метилированных бурых углей // ХТТ. 2009. №2. С. 12-21.
13. Жеребцов С.И., Мусин Ю.В., Моисеев А.И. Влияние алкилирования на состав и выход битумоидов торфа // Химия растительного сырья. 2009. №2. С. 125-130.
14. Жеребцов С.И., Мусин Ю.В., Моисеев А.И. Состав битумов алкилированного торфа // ХТТ. 2009. №4. С. 12-14.
15. Жеребцов С.И. Модифицирование "молодых" твердых горючих ископаемых алкилированием: состояние и перспективы // **Кузбасс-1**: Сборник статей. Отдельный выпуск Горного информационно-аналитического бюллетеня. 2009. № ОВ7. 320 с. М.: Горная книга, С.276-279.
16. Zherebtsov S. I., Ismagilov Z.R. Catalytic Alkylation of Brown Coal and Peat // The Eurasian Chemico-Technological Journal. 2012. V.14. № 1. P. 45-53.
17. Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Алкилирование углей и торфа спиртами // ХТТ. 2012. № 4. С. 39-52.
18. Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Влияние алкилирования бурого угля и торфа на состав извлекаемых из них гуминовых кислот // ХТТ. 2012. № 6. С. 7-19.
19. Соколов Д.А., Быкова С.Л., Нечаева Т.В., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Оценка эффективности применения гуматов Na и K в качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных культур в условиях техногенных ландшафтов // Вестник НГАУ. 2012. №3 (24). С. 25-30.
20. Неверова О.А., Егорова И.Н., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Влияние гуминовых препаратов на процесс прорастания и активность амилолитических ферментов семян *Sinapis Alba L.* // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2013. № 6. С. 43-46.
21. Неверова О.А., Егорова И.Н., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Влияние гуминовых препаратов на процесс прорастания и активность амилолитических ферментов семян *Phacelia Tanacetifolia Benth* // Современные проблемы науки и образования (электронный журнал). 2013. №2. URL: <http://www.science-education.ru/108-8624> (дата обращения: 26.03.2013).
22. Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Лырщиков С.Ю., Исмагилов З.Р., Неверова О. А.,

- Соколов Д.А., Быкова С.Л., Исачкова О.А., Пакуль В.Н., Лапшинов Н.А. Состав и биологическая активность гуматов бурого угля как стимуляторов роста сельскохозяйственных культур // Вестн. КузГТУ. 2014. № 5. С. 102-106.
23. С.И. Жеребцов, Малышенко Н.В., Смотрина О.В., Лырщиков С.Ю., Брюховецкая Л.В., Исмагилов З.Р. Структурно-групповой состав гуминовых кислот бурых углей и их физиологическая активность // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 4. С.439-444.
24. Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Исмагилов З.Р. Механизм алкилирования спиртами твердых горючих ископаемых низкой стадии углефикации // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. № 2. С. 139-145.
25. Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Соколов Д.А., Исмагилов З.Р. Зависимость физиологической активности нативных и модифицированных гуминовых кислот бурых углей от структурно-группового состава // Вестник КузГТУ. 2016. № 4. С. 108-114.

Авторские свидетельства и патенты:

26. Лозбин В.И., Липович В.Г., Жеребцов С.И., Ткаченко П.В. Способ получения бурого угольного воска: А.с. 1675321 СССР. № 4695515/04; заявл. 26.05.89; опубл. 07.09.91, Бюл. № 33. 2 с.
27. Жеребцов С.И., Мусин Ю.В., Моисеев А.И. Способ переработки твердых горючих ископаемых: пат. 2339681 Рос. Федерация. №. 2007104656/04; заявл. 06.02.2007; опубл. 27.11.2008, Бюл. № 33. 6 с.
28. Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р, Мусин, Ю.В., Моисеев А.И. Способ получения обессмоленного воска: пат. 2468067 Рос. Федерация. №. 2011114913/04; заявл. 15.04.2011. опубл. 27.11.2012, Бюл. № 33. 5 с.

Публикации в материалах конференций:

29. Лозбин В.И., Жеребцов С.И. Алкилирование углей метанолом // Материалы V Всесоюзного совещания по химии и технологии твердого топлива. Москва. 1988. С. 24.
30. Лозбин В.И., Жеребцов С.И., Федорова Н.И. Влияние алкилирования на термические характеристики углей // Материалы всесоюзной научно-практической конференции "Создание высокоэффективных процессов переработки и использования твердых горючих ископаемых, получение альтернативных моторных топлив и нефтехимических продуктов из угля". Донецк. 1989. С. 151.
31. Лозбин В.И., Уланов Н.Н., Жеребцов С.И. Влияние алкилирования на выход экстрагируемых веществ из угля // Материалы всесоюзной научно-практической конференции "Создание высокоэффективных процессов переработки и использования

- твердых горючих ископаемых, получение альтернативных моторных топлив и нефтехимических продуктов из угля". Донецк. 1989. С. 152.
32. Лозбин В.И., Жеребцов С.И. Исследование динамики алкилирования угля метанолом // Материалы всесоюзной научно-практической конференции "Создание высокоэффективных процессов переработки и использования твердых горючих ископаемых, получение альтернативных моторных топлив и нефтехимических продуктов из угля". Донецк. 1989. С. 153.
 33. Жеребцов С.И., Бодоев Н.В., Павлов В.В. Исследование влияния кислотности катализатора и активности алкилирующего реагента на процесс модификации Александрийского бурого угля алкилированием // Материалы III Международного симпозиума "Катализ в превращениях угля". Новосибирск. 1997. С. 208.
 34. Жеребцов С.И., Лозбин В.И. Повышение спекаемости газового угля // Современные проблемы производства кокса и переработки продуктов коксования: Доклады I Всероссийской научно-практической конференции 28 ноября – 1 декабря 2004 года (г. Заринск). Барнаул: Изд-во «АДП». 2005. С. 55-62.
 35. Ismagilov Z.R., Zherebtsov S.I. Alkylation of brown coals and peat by alcohols // International conference «Nanostructured catalysts and catalytic processes for the innovative energetic and sustainable development». 2011 – Year of Russia in Spain and Year of Spain in Russia. June 6-8. Novosibirsk. Russia. P. 12.
 36. Zherebtsov S. I., Ismagilov Z.R. Alkylation of brown coals and peat by alcohols // 28th Annual International Pittsburgh Coal Conference, PCC 2011. 2011. V. 3. P.1545-1560.
 37. Zherebtsov S. I., Ismagilov Z.R. The results of advanced agricultural field test experiments of sodium and potassium humates derived from lignite // Turkey I. National Humic Substance Congress, Sakarya. 2012. P. 719-724.
 38. Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Лырщиков С.Ю., Исмагилов З.Р., Неверова О.А., Соколов Д.А., Лапшинов Н.А, Пакуль В.Н., Исачкова О.А. Функциональный состав гуматов бурого угля и их стимулирующая активность // Сборник тезисов Международной научно-практической конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля». Душанбе. 2013. С. 96-97.

Заказ № _____ Объем 2 п.л. Тираж _____ экз.

Издательский центр