

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР УГЛЯ И
УГЛЕХИМИИ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи

ЖЕРЕБЦОВ Сергей Игоревич

**АЛКИЛИРОВАНИЕ СПИРТАМИ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ
ИСКОПАЕМЫХ НИЗКОЙ СТЕПЕНИ УГЛЕФИКАЦИИ**

**05.17.07 - Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ**

**Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Научный консультант:
член-корреспондент РАН,
докт. хим. наук, профессор
Исмагилов Зинфер Ришатович

Кемерово 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений и условных обозначений.....	5
Введение.....	7
Глава 1. Модифицирование органического вещества твердых горючих ископаемых алкилированием (литературный обзор).....	15
1.1. Полимерное строение углей и возможности деполимеризации в условиях алкилирования.....	15
1.2. Восстановительное алкилирование.....	18
1.2.1. Механизм восстановительного алкилирования углей.....	18
1.2.2. Восстановительное алкилирование в среде протонактивных растворителей.....	23
1.2.3. Исследование продуктов восстановительного алкилирования углей..	25
1.2.4. Другие методы восстановительного алкилирования углей.....	30
1.2.5. Реакционная способность углей при восстановительном алкилировании.....	32
1.3. Невосстановительное алкилирование.....	36
1.3.1. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу.....	36
1.3.2. Селективное О-алкилирование.....	39
1.3.3. Алкилирование угольных анионов.....	43
1.3.4. Алкилирование углей олефинами и спиртами.....	46
1.4. Получение и состав буроугольных и торфяных битумов и гуминовых кислот.....	49
1.4.1. Битумы торфа.....	50
1.4.1.1. Смолистая часть битумов торфа.....	53
1.4.1.2. Биологически активные вещества битума торфа.....	57
1.4.1.3. Торфяной воск.....	60
1.4.1.4. Обессмоленный торфяной воск.....	69
1.4.1.5. Рафинированный торфяной воск.....	71

1.4.2. Битумы бурого угля.....	72
1.4.2.1. Буроугольный воск.....	79
1.4.2.2. Экстракционные смолы бурого угля.....	85
1.4.2.3 Промышленные способы получения буроугольного воска.....	90
1.4.3. Гуминовые вещества торфов и бурых углей.....	98
1.4.3.1. Происхождение, образование и строение гуминовых веществ торфа и бурых углей.....	99
1.4.3.2. Свойства гуминовых веществ.....	107
1.4.3.3. Перспективы применения гуминовых веществ.....	116
1.5. Влияние алкилирования на спекание углей.....	119
1.6. Выводы и постановка задач исследования.....	121
Глава 2. Экспериментальная часть.....	123
2.1. Характеристика образцов твердых горючих ископаемых.....	123
2.2. Методики экспериментов.....	126
Глава 3. Влияние алкилирования ТГИ на выход и состав битумоидов.....	141
3.1 Предпосылки деполимеризации углей при алкилировании спиртами.....	141
3.2. Получение и интерпретация регрессионных моделей алкилирования ТГИ.....	143
3.2.1. Влияние факторов модифицирования на выход восковых компонентов битумоидов.....	160
3.2.2. Получение регрессионных моделей «состав-свойство»	171
3.3. Групповые и компонентные составы битумоидов алкилированных ТГИ.....	175
3.3.1. Исследование экстрактов каменного угля.....	175
3.3.2. Исследование экстрактов бурых углей и торфа.....	183
3.3.2.1. Алифатические соединения (восковая фракция).....	183
3.3.2.2. Экстракционные смолы.....	198
Глава 4. Механизм алкилирования твердых горючих ископаемых	

спиртами.....	227
4.1.Распределение продуктов взаимодействия метанола с угольным веществом в экстрактах и остаточном угле.....	227
4.2.Динамика изменения группового состава жидкой фазы реакционной смеси в ходе алкилирующей обработки.....	234
4.3.Влияние кислотности катализатора и строения спирта на алкилирование угля.....	238
Глава 5. Влияние алкилирования на состав и свойства гуминовых кислот ..	248
5.1. Состав кислых групп гуминовых кислот.....	248
5.2. Биологическая активность гуминовых кислот.....	257
5.2.1. Результаты полевых испытаний.....	260
Глава 6. Влияние алкилирования на свойства остаточного угля.....	267
6.1 Изменение функционального состава органической массы алкилированных ТГИ.....	267
6.2.Термические характеристики.....	273
6.3. Влияние алкилирования на спекающие свойства остаточного угля.....	276
Заключение.....	282
Список литературы.....	284

Список сокращений и условных обозначений

- A^d – зольность образца угля на сухую пробу
- C^{daf} – содержание углерода
- D – оптическая плотность
- daf – dry ash free – сухое беззольное состояние топлива
- $(HA)_t^{daf}$ – выход свободных гуминовых кислот
- H^{daf} – содержание водорода
- Hum Na, Hum K – гуматы натрия и калия
- N^{daf} – содержание азота
- O^{daf} – содержание кислорода
- R – коэффициент разложения торфа
- RI – индекс Рога
- R_f – отношение пути l_i , пройденного центром зоны i -го компонента от линии старта, к пути l , пройденному элюентом в тонкослойной хроматографии
- S^{daf} – содержание общей серы
- t_m^o – температура максимума скорости разложения
- V^{daf} – содержание летучих веществ
- ν – валентные колебания
- ν_s – валентные симметричные колебания
- ν_{as} – валентные ассиметричные колебания
- W^a – влага аналитическая
- ГК – гуминовые кислоты
- ГКА – гуминовые кислоты, извлеченные из алкилированных ТГИ
- ГВ – гуминовые вещества
- ГК Hum Na, ГК Hum K – гуминовые кислоты, полученные из гуматов натрия и калия соответственно
- И.ч. – иодное число

К.ч. – кислотное число

БУТС – бурый уголь группы Б2 Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна, пласт Итатский основной

БУТСО – естественно-окисленная форма бурого угля Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна, пласт Итатский основной

ОМУ – органическая масса угля

ОВУ – относительное время удерживания

Т – торф

ТА – алкилированный торф

ТАЭ – остаточный торф после алкилирования и экстрагирования

ТЭ – остаточный торф после экстракции битумоидов

ТГИ – твердое горючее ископаемое

ТМС – тетраметилсилан

$T_{\text{кип}}$ – температура кипения

$T_{\text{пл}}$ – температура плавления

$T_{\text{к}}$ – температура каплепадения

У – уголь

УА – алкилированный уголь

УАЭ – остаточный уголь после алкилирования и экстракции битумоидов

УЭ – остаточный уголь после экстракции битумоидов

Ч.о. – число омыления

Эг – экстракт гексановый

Эга – экстракт гексановый из алкилированного угля

Эс – экстракт спиртовый

Эса – экстракт спиртовый из алкилированного угля

Эспб – экстракт спиртобензольный

Эспба – экстракт спиртобензольный из алкилированного угля

Э.ч. – эфирное число

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Рациональное использование твердых горючих ископаемых (ТГИ) является составной частью задачи увеличения глубины переработки сырьевых ресурсов. 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 стадии углефикации – торфы и бурые угли содержат экстракционные битумы и гуминовые вещества, которые возможно использовать в различных отраслях промышленности. Таким образом, ТГИ могут выступать как альтернативное нефти и газу источник разнообразных ценных химических продуктов, имеющих высокий рыночный спрос [1].

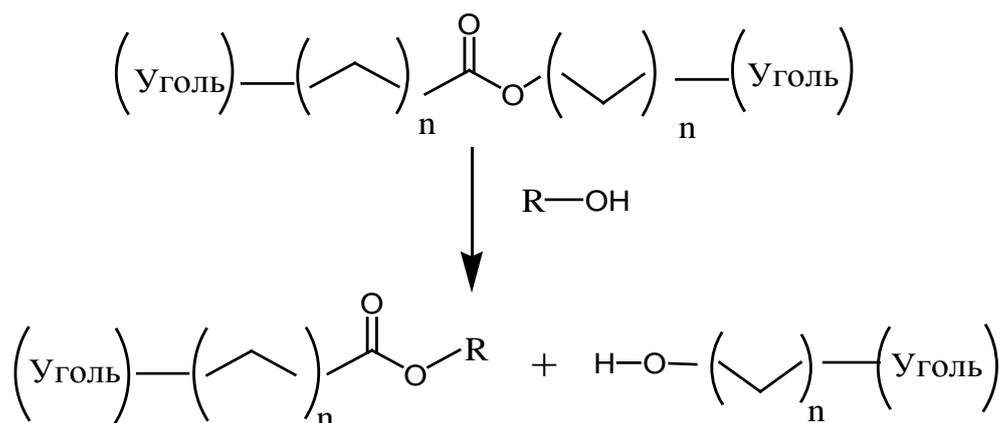
Одним из основных технологических приемов для получения практически важных веществ из ТГИ является экстракция. В настоящее время основным продуктом экстракционной переработки ТГИ является горный воск и соли гуминовых кислот (гуматы). Крупнейший производитель буроугольных восков в мире - ROMONTA GmbH (Германия) выпускает до 30 тыс.т. восков в год, что составляет более 80 % мирового производства. В России воски не производятся, и их дефицит в стране по экспертным оценкам составляет около 5 тыс.т /год [2].

С целью повышения извлечения восков из торфов и 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 существую-

щие технологии [3, 4].

Алкилирование спиртами 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 низких стадий углефикации и их окисленные формы, которые могут послужить основой для получения горного воска, алифатических карбоновых кислот, гуминовых веществ и других ценных продуктов.

Применение процессов алкилирования, в особенности О-алкилирования, молодых ТГИ, содержащих большое количество кислородсодержащих функциональных групп, приводит к значительной деполимеризации их структуры в мягких условиях:



Отказ от применения высоких температур в процессах переработки такого рода позволяет сохранить набор ценных соединений, присутствующих в продуктах экстракции модифицированных ТГИ. Различные методы окисления остаточного угля после экстракции дают возможность получать с высоким выходом полифункциональные карбоновые кислоты и их ангидриды, а на базе алкилатов и оксигенатов ТГИ - сложные эфиры мономерного и полимерного строения различного состава и назначения [5-8].

В настоящее время важнейшие продукты нефтехимии можно получать уг-

лехимическим путем. В большинстве процессы химической переработки угля весьма многостадийны и технически более сложны, чем соответствующая технология переработки нефти, так что для равного выпуска химической продукции надо использовать более высокие капитальные вложения. Практическое решение проблемы в настоящее время лежит в поисках крупнотоннажных, легкодоступных, активных реагентов и катализаторов, и способов химического воздействия на угольное вещество при минимальных энергетических и капитальных затратах.

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

Таким образом, открывается принципиальная возможность получения исходных веществ для органического синтеза из нового вида сырьевого ресурса – ТГИ, альтернативного нефти и газу. Задача разработки научных основ новых и усовершенствование традиционных технологий комплексной переработки ТГИ является актуальной и требует решения.

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 буроугольной 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 активность.

- 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.

Глава 1. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ АЛКИЛИРОВАНИЕМ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Полимерное строение углей и возможности деполимеризации в условиях алкилирования

Интенсивные исследования по превращению углей в жидкие продукты ведутся в различных направлениях, при этом преимущественное внимание уделяется различным вариантам гидрирования угля при высоких температурах и давлениях, что приводит к существенным изменениям органического вещества углей [9-11].

С другой стороны, органическое вещество угля представляет собой набор ценных химических продуктов. Несмотря на метаморфизм в процессе углеобразования, часть структурных единиц углей в значительной степени сохраняет признаки материнского вещества в той или иной мере проявляющиеся по результатам исследований в “мягких” условиях обработки [11-13].

По многим свойствам ископаемые угли относят к природным полимерам со сшитой структурой. Данная концепция подтверждается такими свойствами угля как низкая растворимость в растворителях, набухание, пластичность, образование смолы и сшивание структуры при пиролизе. Кричко и соавторы [14] представляют органическую массу угля (ОМУ) как термодинамически неустойчивое природное полимерное образование, структурные единицы которого составляют в основном комплексы самоассоциированных мультимеров. Значительную роль в ассоциации играют электроно-донорно-акцепторные взаимодействия с участием ароматических конденсированных фрагментов и различных функциональных групп. Многообразие структур и свойств природных углей определяется количественным соотношением различных типов взаимодействия, функциональных групп и структурных фрагментов.

Одной из распространенных моделей строения ОМУ является двухфазная модель [15, 16], в соответствии с которой уголь состоит из макромолекулярной матрицы, в которой удерживаются органические вещества с невысокой молекулярной массой. Различия в свойствах углей определяются относительным содержанием фаз: с увеличением стадии метаморфизма увеличивается доля макромолекулярной фазы и уменьшается доля низкомолекулярной.

По мнению других авторов [17] уголь является агрегированным надмолекулярным образованием, содержащим смесь веществ со сравнительно невысокой молекулярной массой. Полимероподобные свойства обусловлены невалентными межмолекулярными взаимодействиями. При этом полагают, что большинство связей устойчиво к действию растворителей.

При рассмотрении всех моделей строения угля следует вывод о том, что прочность угля как твердого тела в значительной мере обусловлена наличием большого числа межмолекулярных связей. В значительной мере это явление преодолевается добавлением поверхностно-активных веществ, позволяющих увеличить выход битумов из углей, а применение таких полярных растворителей как пиридин, позволяет провести деполимеризацию углей на 60-80 % без применения высоких температур и давлений [18, 19].

В работе [20] содержится обобщение современных взглядов на надмолекулярное строение угля. Авторы предлагают обобщенную модель среднестатистической структурной единицы ОМУ, которая содержит пять структурных фрагментов AR – ароматические конденсированные кольца от 1 до 5; CA – циклоалкановые фрагменты; X – функциональные группы (–OH, –COOH, –NH–, –SH); R – алкильные заместители (C₁-C_n); M – «мостиковые группы» (–(CH₂)_n–, –O–, –O–CH₂–, –NH–, –S–, –CA–). В ряду метаморфизма соотношения структурных фрагментов меняются. Так, количество конденсированных ароматических структур AR увеличивается, а CA, X, R, и M уменьшается. Учитывая, что ОМУ состоит из мацералов, составляющие ее среднестатистические структурные единицы

определяются по аддитивной схеме. В рамках модели предложен метод расчета [21-23] физико-химических характеристик ОМУ с помощью структурных параметров, исходя из предположения о том, что значения величин физико-химических характеристик ОМУ равны аддитивной сумме соответствующих значений величин структурных параметров f_i , т.е.

$$\Phi(\text{ОМУ}) = \sum_i x_i f_i,$$

где x_i количество и f_i – вклад i -го параметра в величину Φ .

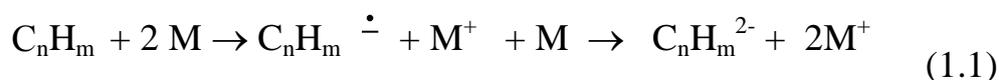
Обобщенная модель предложена для математического описания различных физико-химических свойств. Модель строится по структурным фрагментам согласно химическим и спектроскопическим данным; она объединяет множество конкретных химических структур с приблизительно идентичными свойствами и без учета пространственных конформаций. Массовые доли фрагментов в структурной единице нормированы ($\text{C}\% + \text{H}\% + \text{N}\% + \text{O}\% + \text{S}\% = 100$), поэтому модель применима ко всему ряду метаморфизма углей.

Исходя из концепции о надмолекулярном строении ОМУ как самоассциированного мультимера, химическое воздействие с целью разрушения структуры угля должно быть направлено на систему водородных связей, на функциональные кислородсодержащие группы и полисопряженные ненасыщенные связи. Одним из способов, позволяющим химически модифицировать органическую массу угля, является алкилирование угля. Алкилирование позволяет значительно повысить растворимость ОМУ и выделить из угля продукты с повышенным содержанием водорода.

1.2. Восстановительное алкилирование

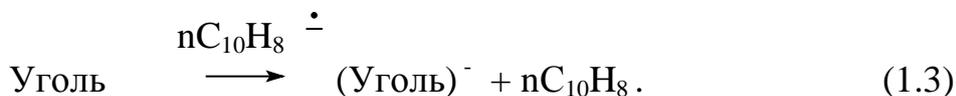
1.2.1. Механизм восстановительного алкилирования углей

Восстановительное алкилирование заключается в обработке ОМУ щелочными металлами с последующим присоединением алкилирующих агентов. В основе взаимодействия атома щелочного металла с молекулой ароматического углеводорода лежит перенос электрона, при котором последовательно образуются анион-радикал и дианион:



При взаимодействии анион-радикалов и дианионов с источниками протонов или алкильных групп происходит восстановление или алкилирование соответствующих ароматических соединений.

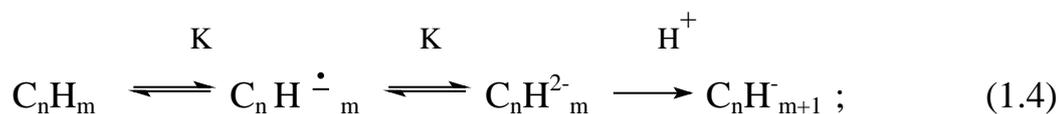
По сольватирующим свойствам подходящими в качестве растворителя оказываются некоторые циклические эфиры, например тетрагидрофуран (ТГФ). К сожалению, щелочные металлы имеют ограниченную растворимость в ТГФ и поэтому концентрация сольватированных ионов невелика. Поскольку и угли мало растворимы в ТГФ, Sternberg et al. [24] растворяли в нем некоторое количество нафталина, являющегося переносчиком электронов:



При последующем протонировании или алкилировании образующихся угольных анионов получены соответственно восстановленные или алкилированные угли.

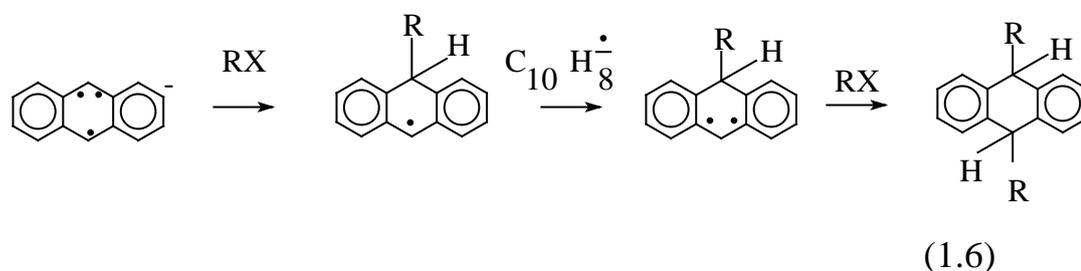
Реакции ароматических анион-радикалов с алкилгалогенидами в значительной степени зависят от условий и могут протекать по различным механиз-

мам. Данные об этих реакциях получены главным образом при алкилировании анион-радикалов нафталина, дифенила и антрацена. Изучено поведение антрацена и нафталина с этилгалогенидами при растворении в ТГФ, диоксане и диметилловом эфире этиленгликоля и диэтиленгликоля в присутствии щелочных металлов K, Na, Li. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 24 часов. В результате реакции с антраценом образуется этилгидроантрацен, а с нафталином - диэтилгидронафталин. Авторами [25] показано, что в присутствии различных щелочных металлов распределение продуктов одинаково для антрацена и нафталина. Это указывает на то, что, например, в протонактивной среде с алкилгалогенидами реагируют протонированные анионы, а не ароматические анион-радикалы и дианионы, согласно схеме:

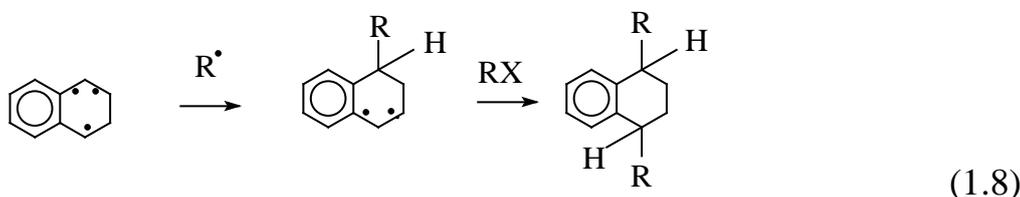


Алкилдигидропроизводные таких углеводородов, как нафталин могут образовываться и в "нейтральных" растворителях типа тетрагидрофурана, то есть реакции алкилирования ароматических анион-радикалов частично сопровождаются присоединением протонов растворителя.

Алкилирование ароматических анион-радикалов протекает по двум механизмам. Первый можно представить следующей схемой:



Взаимодействие с RX осуществляется по типу S_N-2 механизма. Начальным этапом второго механизма является электронный перенос [25]:



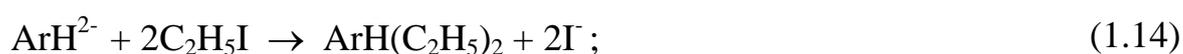
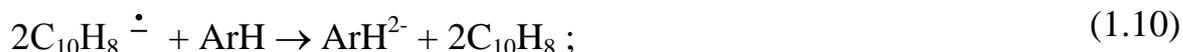
Механизм и степень алкилирования зависят от вида углеводорода и алкилгалогенида, а также от наличия и природы сольватирующей среды. В зависимости от последнего фактора преобладает образование или контактных ионных пар, или сольватированных, а значит значительно разделенных пар. Для алкилирования по второму механизму необходимо наличие обособленных от катиона металла анион-радикалов, в то время как наличие контактных или слабо разделенных ионных пар обуславливает протекание реакции по S_N-2 механизму.

С другой стороны, в одинаковых условиях нафталин легче, чем антрацен образует сольватированный анион-радикал. В среде ТГФ, сольватирующая способность которого невелика, антрацен будет образовывать в основном контактные или слабо отделенные от противоиона пары, в то время как анион-радикалы нафталина будут разделены значительно лучше. Это объясняет легкость алкилирования антрацена в среде ТГФ по S_N-2 механизму, в то время как нафталин алкилируется труднее и, главным образом, с переносом электрона.

Этот факт важен для понимания природы различной реакционной способности высоко- и низкообуглероженных углей в процессе восстановительного алкилирования.

В работе Sternberg, Delle [24] по алкилированию углей этилиодидом в присутствии системы калий-тетрагидрофуран-нафталин показана, помимо прочего, существенная роль кислородсодержащих функциональных групп в реакциях превращения углей. Авторы считают, что в этом случае происходит разрыв кислородных связей и присоединение алкильных группировок к образовавшимся

фрагментам по схеме:



где Ar - ароматический фрагмент органической массы угля (ОМУ).

Роль переносчика электронов выполняет нафталин. После такой обработки угли с содержанием углерода 72-90 % становятся растворимыми в бензоле на 89-97 %, причем более "зрелые" угли растворяются лучше, однако угли с содержанием углерода более 90 % не растворяются – Таблица 1.1.

Таблица 1.1– Растворимость углей, алкилированных $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ в системе калий-тетрагидрофуран-нафталин [24]

Содержание С в угле, %	Условия обработки	Растворимость, %	
		в пиридине	в бензоле
96	до алкилирования	0	0
	после алкилирования	0	0
90	до алкилирования	3	0,5
	после алкилирования	97	95
83	до алкилирования	25	0,5
	после алкилирования	95	88
72	до алкилирования	3	0,5
	после алкилирования	89	40

В системе калий - ТГФ - нафталин каменный уголь с содержанием углеро-

да 88 % приобретает за 72 часа около 11 отрицательных зарядов на 100 атомов углерода. Показано, что после добавления этилиодида и двухчасовой выдержки к этому углю присоединяется 8 этильных групп на 100 атомов углерода и растворимость его в бензоле повышается до 95 %. Оказалось, что в уголь можно ввести приблизительно то же самое количество метильных групп, однако такой уголь значительно меньше растворим в бензоле (48 %). При проведении повторной обработки, заключавш ейся в отщеплении образовавшихся алкоксигрупп, выяснилось, что 3 из 8 введенных этильных групп связаны с атомом кислорода. Позднее было найдено, что при значительном увеличении времени обработки угля перед добавлением алкилиодида и при использовании больших количеств нафталина в низкометаморфизованные каменные и бурые угли можно ввести до 15 этильных групп на 100 атомов углерода. Однако растворимость этих углей повышается незначительно.

Взаимодействие углей с галоидными алкилами в присутствии щелочного металла не ограничивается приведенной выше схемой, поскольку образующиеся анионы весьма активны и могут вступать в различные реакции. Так, в работе Vimer [27] сообщается, что в аналогичных условиях происходит присоединение одного радикала дигидронафталина и двух молекул тетрагидрофурана на каждые 100 атомов углерода.

Продолжительная обработка угля в системе калий - тетрагидрофуран - нафталин приводит к накоплению значительных количеств различных карбанионов (RCH_2^- , R_2CH^- , R_3C^-). Stock и Alemany [26, 28] исследовали механизм и кинетику взаимодействия низкометаморфизованного каменного угля с алкилгалогенидами после такой продолжительной обработки. В опытах применяли деминерализованный уголь Illinois № 6 с измельчением < 325 меш, имевший зольность 8,2 % ,содержание (% daf) C – 70,9; H – 5,2; S – 3,5). Первоначально к раствору нафталина в ТГФ при сильном размешивании добавляли металлический калий, а потом навеску угля. Смесь выдерживали при размешивании несколько суток, по-

сле чего приливали первичный бутилиодид. Выпавший осадок отделяли и обрабатывали повторно. В итоге степень конверсии угля в растворимый продукт достигала 90 %.

Наблюдая за образованием KI, авторы установили, что реакции с алкилиодидом не заканчиваются полностью даже в течение 24 часов. Учитывая данные по кинетике реакций для BuI, BuBr и BuCl, авторы пришли к заключению, что преобладает S_N-2 механизм, а реакции с участием электронного переноса практически отсутствуют. Видимо, быстрее протекают реакции с анион-радикалами и дианионами соответствующих ароматических структур. Медленнее идут реакции с карбанионами, а самыми медленными являются реакции с арилоксидными анионами. Авторы считают, что некоторые фенольные и особенно карбоксильные группы угля могут вообще не алкилироваться в этих условиях. Наиболее активными алкилирующими агентами оказались первичные алкилиодиды и сульфонаты; из металлов - калий, а в качестве переносчиков электронов - нафталин и дифенил.

В работах [29-33] рассматривается механизм восстановительного алкилирования в простых эфирах и тетрагидрофуране, с привлечением, в том числе содержащих дейтерий соединений.

Алкилирование углей в системе калий - ТГФ - нафталин имеет некоторые недостатки, связанные с рядом побочных реакций, в том числе присоединением нафталина, что затрудняет целенаправленную обработку [19].

1.2.2. Восстановительное алкилирование в среде протонактивных растворителей

Восстановительное алкилирование в системе K(Na) – NH₃ имеет некоторые преимущества, так как в реакционной среде отсутствует нафталин и, следовательно, не протекают побочные реакции присоединения нафталина к углю.

В работе Handy, Stock [34] исследовался процесс восстановительного алкилирования угля бассейна Illinois в жидком аммиаке под действием щелочных металлов (K, Li) и алкилгалогенидов. Состав угля (% daf): C – 70,9; H – 5,2; N – 0,62; Cl – 0,14; орг. S – 2,7; пиритная S – 0,82; зола – 8,2. Реакцию осуществляли при перемешивании в реакторе, помещенном в баню с температурой -78°C на стадии добавки щелочного металла, а затем с температурой -25°C на стадии добавления алкилирующего агента. Количество щелочного металла и алкилирующего агента 0,03 и 0,04 моль на грамм угля соответственно. Выход растворимого в ТГФ продукта зависит от типа металла, алкилирующего агента, температуры реакции (-78 и -25°C) и составляет 20-52 %. Наиболее эффективным восстановителем является натрий, наиболее сильным алкилирующим агентом - бутилиодид. Выход растворимого продукта может повышаться за счет взаимодействия части нерастворимого продукта с алкилирующим агентом в присутствии гидроокиси тетрабутиламмония. С использованием гель-проникающей хроматографии проанализирован продукт, полученный в процессе восстановительного метилирования, и продукт последовательного метилирования в присутствии гидроокиси тетрабутиламмония в качестве катализатора. Показано, что второй продукт лучше растворим в ТГФ и в хлороформе. Данные хроматографического анализа также подтверждают наличие межмолекулярных ассоциатов с участием карбоксильных групп. Спектры ЯМР показывают, что в процессе предпочтительно протекает алкилирование по углероду, а не по кислороду, что важно при структурных исследованиях.

Wachowska [35] отмечает, что восстановительное алкилирование с использованием металлического калия и иодистого алкила в жидком аммиаке более эффективно протекает у битуминозных углей со средним выходом летучих веществ, чем у углей с высоким выходом летучих веществ.

В работах [36, 37] обсуждается связь между типом заместителя, вводимого в структуру угля, и растворимостью продуктов реакции в метиленхлориде и п-

пентане. Деминерализация не дает заметного эффекта. Отмечено, что растворимость бутилированных углей выше, чем метилированных.

1.2.3. Исследование продуктов восстановительного алкилирования углей

Несмотря на наличие иных процессов восстановительного алкилирования, все же наиболее изучены растворимые продукты, полученные из углей, алкилированных в системе щелочной металл (чаще калий) – ТГФ – нафталин.

В работах Miyake, Alemany, Stock [38, 39] исследована структура жидких продуктов, полученных при бутилировании предварительно обработанного угля. Уголь Yubari был обработан металлическим калием в среде кипящего ТГФ в течение 2-12 часов, а затем обработан иодистым бутилом. Продукты алкилирования экстрагировали бензолом и пентаном. Выход продуктов бутилирования угля превышал исходное количество использованного угля. Установлено, что выход растворимых в бензоле и пентане продуктов возрастает с увеличением времени предварительной обработки и возрастанием количества калия в реакционной смеси. Выход соединений, растворимых в бензоле и пентане составил 74-93 % и 18-39 % соответственно от количества бутилированных продуктов. Сравнение химического состава растворимых продуктов показало, что соединения, растворимые в бензоле отличаются большим числом ароматических и нафтеновых ядер на "среднюю молекулу", причем с увеличением выхода указанных фракций число ядер уменьшается. Молекулярные массы растворимых в пентане продуктов лежат в пределах 470-560 единиц, а растворимых в бензоле – в интервале 1100-1640 единиц. Число структурных единиц в молекуле возрастает с увеличением показателя выхода растворимых веществ в бензоле, причем их количество примерно в два раза больше, чем растворимых в пентане. Установлено, что бензол-растворимые фракции из продуктов гидрогенизации таким образом обработанного угля содержат меньше соединений с ОН-группами, чем аналогичные фракции,

полученные из необработанного угля, а выход бензолрастворимых в первом случае выше.

Химическое и спектроскопическое исследование продуктов восстановительного алкилирования угля Illinois № 6 [40] показало, что только две простые эфирные связи на 100 атомов С расщеплены вследствие алкилирования, в то время как произошли 5 реакций С-алкилирования и 7 реакций О-алкилирования на 100 атомов С. Обнаружены: 0,1 первичный алкил-диметиловый эфир на 100 атомов С; 2,2 диметилвых эфира связанных с арилом на 100 атомов С; 3,3 диметилвых эфира несвязанных с арилом на 100 атомов С; 0,6 несвязанных дигидрокси-арил-диметилвых эфира на 100 атомов С и 0,8 метил-карбоксила на 100 атомов С.

ЭПР спектроскопия была использована для характеристики парамагнитных центров в этилированном и бутилированном в системе калий – жидкий аммиак польском угле (70,8 вес. %). Процесс восстановительного алкилирования уменьшает общее количество парамагнитных центров в угле. Увеличение соотношения Н/С сопровождается уменьшением общего количества парамагнитных центров. Парамагнитные центры обладают наибольшей активностью при восстановительном алкилировании угля [41].

Stefanova et al [42] на основании исследования фракционированных экстрактов восстановительно алкилированных битуминозных углей делают вывод, что в бензольный экстракт переходят продукты С-алкилирования, а в экстракт смеси диэтилового эфира и тетрагидрофурана – продукты О-алкилирования. Методика восстановительного алкилирования традиционная – с калием и н-бутилиодидом в тетрагидрофуране.

Метод восстановительного алкилирования широко используется для изучения структуры угля. Так, методом гелпроникающей хроматографии в Институте физико-органической химии и углехимии АН УССР была изучена основная часть органической массы (до 95 %) восстановительно алкилированных углей

Донбасса. Препаративно выделена фракция с молекулярным весом до 24000 у.е. Установлено, что высокомолекулярные соединения алкилированных углей образуются на стадии алкилирования. Молекулы же угольного вещества, приобретающие растворимость в результате восстановительного воздействия анион-радикалов ароматических соединений, имеют относительно небольшую массу 800-1500. Увеличение средних значений молекулярных масс растворов алкилированных углей с ростом метаморфизма связано с изменением способности углей к реакциям сшивки. На примере алкилзамещенного нафталина показана возможность введения в процессе восстановительного алкилирования в угольные структуры алкильного заместителя в боковую цепь в результате реакции последовательного обмена атомов водорода у насыщенных атомов углерода, находящихся в α - положении у ароматического ядра. Также установлено, что при восстановительном алкилировании в углях понижается содержание серы. Авторами отмечается возможность перевода до 90 % органической массы угля в растворимое состояние в зависимости от характера обработки щелочными металлами. Максимальный эффект наблюдается при алкилировании с применением переносчиков электронов и снижается при алкилировании суспензии угля с металлом в растворителе или металлоугольном аддукте, что хорошо соотносится с данными других авторов [43-47].

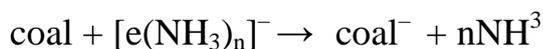
С целью совершенствования процесса восстановительного алкилирования, который продолжается 2-14 суток, было предложено вместо твердого калия использовать его расплав в кипящем тетрагидрофуране в условиях ультразвуковой радиации [48]. После относительно небольшого времени анионизации (1-10 минут) соотношение Н/С в углях возросло до 0,98-1,2, что свидетельствует об эффективном введении алкильных групп. При более длительной обработке (120 мин) сумма извлеченных битумов из этилированного угля за счет введения 10-18 этильных групп на 100 атомов углерода составила 35 % на навеску, а содержание фракций, растворимых в гексане и бензоле составило 47 % и 50 % соответствен-

но. При снижении времени процесса до 10 минут выход указанных фракций уменьшился до 29 % и 41 %, а количество метильных групп составило 6,7-11,1 на 100 атомов углерода (без ультразвуковой обработки 4,5-8,1 метилов на 100 С). Бутилирование угля в течение 10 минут привело к небольшому увеличению выхода продуктов, растворимых в бензоле – до 24 % .

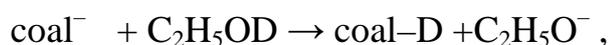
Проведено восстановительное алкилирование каменных углей в различных условиях. Показано, что продукты экстракции активированных каменных углей состоят преимущественно из алифатических соединений и содержат в своем составе небольшое количество гетероатомов [49].

При сравнении спектров ^1H и ^2H ЯМР обнаружено, что расщепление связей С–С в метиленовых «мостиках», весьма важное для фрагментирования угольной структуры, происходит благодаря действию калия в жидком аммиаке [50].

Было исследовано двухстадийное восстановление или алкилирование угля в системе калий – жидкий аммиак – уголь [51]. Модифицирующие агенты следующие: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ и CD_3I для восстановления и алкилирования соответственно. Тип изотопа водорода не имеет значения в превращениях угля и получении растворимых в дихлорметане продуктов. Двухстадийное алкилирование приводит к большему введению в структуру угля заместителей по сравнению с одностадийным. Значительное количество водорода из аммиака было введено в структуру угля. Предложена система реакций алкилирования угля в системе калий – жидкий аммиак – уголь с первой стадией образования аниона угля

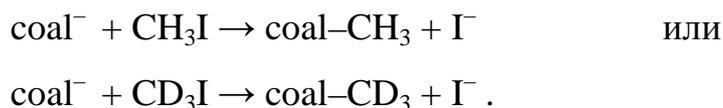


и восстановления угля протон-донорным реагентом (вода, спирт, соли аммония)



в случае восстановительного алкилирования с применением наиболее рас-

пространенных алкилгалоидов



Kozłowski [52] использовал для восстановительного алкилирования в системе калий – жидкий аммиак, а также для метилирования по методу Лиотта два деминерализованных угля – Mequinenza (C – 62,3 % daf) и Illinois № 6 (C – 71,9 % daf). Исходные угли и полученные продукты анализировались классическими химическими методами и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (XPS). Было найдено, что поверхность углей подвержена окислению атмосферным кислородом, но разница в элементном составе между поверхностью и в объеме проб была небольшой. Основное содержание кислорода во всех пробах – в виде простой эфирной связи, азот находится главным образом в пиррольной форме. Также было обнаружено, что сера в исходном угле Mequinenza находится в основном в виде сульфидов, а в угле Illinois № 6 – в виде тиофеновых систем. Результаты подтверждают ранее сделанные выводы о том, что модифицирование угля в системе калий–жидкий аммиак приводит к удалению серы из некоторых тиофеновых соединений.

Эти же угли и их продукты [53] после тех же процедур алкилирования были исследованы с применением техники температурно-программируемого восстановления при атмосферном давлении и ИК-спектроскопии. Обнаружено, что уголь Mequinenza (C – 62,3 % daf) содержит арилтиолы при почти полном отсутствии алкил тиолов, в то время как Illinois № 6 (C – 71,9 % daf) – алкил тиолы и практически не содержит арилтиолов.

Содержание в угле и продуктах модифицирования гидроксильных групп [54] уменьшается вследствие алкилирования и увеличивается в результате гидролиза.

1.2.4. Другие методы восстановительного алкилирования углей

Интересны методы восстановления угля в присутствии не ТГФ, а других эфирных растворителей. Способ заключается в контакте угля при 30°C с калием в смеси диметоксиэтана и диметилового эфира полиэтиленгликоля с последующей обработкой диметилсульфитом, CO₂, параформальдегидом. По другому методу суспензию угля нагревают в ТГФ с калием в атмосфере аргона [55].

В работе [56] рассмотрено применение метода восстановительного алкилирования угля путем его восстановления при реакции с калием в олигомерном полиэтиленгликольдиметиловом эфире и последующим алкилированием для повышения растворимости угля и с целью изучения его химической структуры. Рурский коксующийся уголь измельчали до размера < 60 мкм и выдерживали в смеси 6:1 с калием при температуре -25°C в диметоксиэтаноле и полиэтиленгликольдиметиловом эфире с добавкой пропансульфокислоты. Полученный комплекс и его производные обладали очень высокой растворимостью. Так, натриевый комплекс растворялся на 89 % в воде, образуя остаток, содержащий 7 % угля; аммониевый комплекс растворялся на 90 % в системе растворителей пиридин-метанол-этанол, в то время как исходный уголь растворялся в пиридине только на 12 %. Средняя молекулярная масса компонентов растворов, определенная гельпроникающей хроматографией составила 400-700 у.е.

С целью увеличения растворимости угля выполнено исследование [57] по многократному восстановительному метилированию углей в диглиме. Изучены способность к растворению и структурные характеристики растворимых продуктов пяти углей разного сорта: Wandoan (С – 76,8 %), Illinois № 6 (С – 77,6 %), Dido (С – 82,3 %), Akabira (С – 83,2 %) и Kiran (С – 87,2 %), подвергнутых восстановительному метилированию в системе уголь - металлический калий - диглим. Операции метилирования повторяли 1-9 раз для одного образца угля. Продукты метилирования последовательно экстрагировали бензолом и гексаном,

разделяя на растворимые и нерастворимые в бензоле и гексане фракции. Состав фракций исследовали с помощью гелипроникающей хроматографии (ГПХ), ЯМР и ИК-спектроскопии. Растворимость углей в бензоле возрастала почти экспоненциально с ростом числа стадий и достигала после 9-ти стадий (%) 81 (Kiran), 50 (Akabira), 39 (Illinois № 6), 31 (Dido), 16 (Wandoan). На составе бензол - растворимых фракций угля Kiran показано, что с ростом стадий метилирования повышается содержание высокомолекулярных компонентов во фракциях, то есть наблюдается переход нерастворимых в бензоле компонентов в растворимые. Отмечено, что процесс метилирования наиболее эффективен в случае углей, хорошо растворимых в бензоле на начальных стадиях обработки, поскольку растворимые в бензоле компоненты выполняют функции переносчиков электронов, обеспечивая протекание реакции. По этой причине метилирование эффективно для ожижения угля Kiran, включающего много фрагментов ароматических углеводородов, и не эффективно в случае низкосортных углей, например Wandoan, с большим содержанием алифатических компонентов.

В работе [58] уголь Liddell подвергался обработке меченым ^{13}C -метил- или бутилиодидом с целью выяснения химизма взаимодействия алкильных групп с углем и их поведения во время его гидрогенизации. Алкилированный уголь гидрировался при трехкратном отношении тетралин:уголь. Степень конверсии составляла 70 и 66 % для обработанного метил- или бутилиодидом угля соответственно. С применением ^{13}C ЯМР-спектроскопии установлено, что алкильные группы при предварительной обработке взаимодействуют с фрагментами органической массы угля, образуя связи с ароматическими структурами через эфирные и метиленовые "мостики". При гидрировании происходит разрыв фенил-метиловых и фенил-бутиловых эфиров, в результате чего в газовых продуктах процесса возрастает количество метана и бутана.

1.2.5. Реакционная способность углей при восстановительном алкилировании

В работе [59] было исследовано катализируемое амидом натрия (NaNH_2) С-алкилирование битуминозного угля (С – 98,3 % daf) и факторы, влияющие на превращение угля в растворимые в пиридине продукты. Наиболее важным фактором явилась длина цепи алкильных групп, введенных в результате реакции. Введение больших алкильных групп нарушает связи между ароматическими соединениями и приводит к высокой, до 90 % экстрагируемости продуктов алкилирования из угля.

С-алкилирование более эффективно на зрелых углях, в то время как О-алкилирование дает лучший эффект на молодых углях [60]. Согласно концепции Ouchi [61] это объясняется тем, что зрелые угли, содержащие в структуре больше ароматических фрагментов, имеют меньшую степень полимеризации между фрагментами, чем менее зрелые угли. Таким образом, С-алкилирование приводит к нарушению межмолекулярного взаимодействия. О-алкилирование более молодых углей разрушает эфирные и водородные связи в структуре молодых углей, содержащих большее количество кислорода.

Проведенные исследования показали, что в реакциях восстановительного алкилирования наиболее реакционными оказываются угли, содержащие от 83 до 90 % углерода. Известно, что в получаемых прямым путем аддуктах таких углей один неспаренный электрон приходится на 13-14 ароматических углеродных атомов [62]. Это указывает на то, что образуется преимущественно анион-радикал антраценового или фенантренового типа. С этим выводом хорошо соотносится рассмотренная выше способность структур именно антраценового типа образовывать контактные анион-радикальные пары со щелочными металлами, алкилируемые в тетрагидрофуране. Этот вывод также согласуется с результатами Abbot et al [25], которые показывают, что угли, содержащие 88 % углерода, при

восстановительном алкилировании в ТГФ ведут себя аналогично антрацену, а угли с содержанием углерода 82 % – подобно нафталину. Отсюда следует, что коксующиеся угли состоят в большой степени из структурных единиц, содержащих три конденсированных ароматических ядра, то есть налицо предпосылка для образования анион-радикальных пар, поддающихся относительно быстрому алкилированию в тетрагидрофуране по S_N-2 механизму. Слабую реакционную способность низкообуглероженных углей можно объяснить преобладанием в их структуре ди- и мооядерных ароматических образований. Для антрацитов, характеризующихся высокой ароматической конденсацией, следует предположить формирование нерадикальных полиионов с диспергированной электронной плотностью. Алкилирование подобных структур вероятно стерически затруднено.

Следовательно, алкилирование ароматических анион-радикалов требует определенной подвижности упорядоченных ароматических слоев. Отсюда следует, что экстремальная реакционная способность углей, содержащих 87-89 % углерода (Таблица 1.1.), означает минимальную плотность сшивки в их структуре.

Реакционная способность углей различной степени углефикации зависит, конечно же, и от концентрации "кислых" протонов в насыщенных структурах, концентрации фенольных групп и расщепляющихся C-O, C-S и C-C связей. Особенно важной является концентрация относительно слабых арилэфирных и тиоэфирных связей, расщепление которых привело бы к увеличению подвижности угольной структуры. Соединительная роль этих связей возрастает с повышением "зрелости" углей. Поэтому высокая подверженность углей, содержащих 87-89 % углерода, восстановлению и восстановительному алкилированию связана со следующими особенностями их структуры – ароматические слои в основном состоят из трех конденсированных ядер, частота валентного сшивания минимальна, арилэфирные связи играют весьма существенную связующую роль.

Растворимость восстановительно алкилированных углей связана, с одной стороны, с нарушением водородных связей и других донорно-акцепторных ком-

плексов, а с другой – с расщеплением валентных связей. Различия в реакционной способности углей разной степени метаморфизма не позволяют количественно дифференцировать влияние этих двух факторов, так как растворимость углей низкой степени углефикации в большой мере связана с О-алкилированием фенольных групп.

При исследовании угольной структуры большое значение имеет количественное соотношение между подвижной и неподвижной или сетчатой структурой на различных стадиях углеобразования. В этом плане представляет интерес изучение степени и соотношения О- и С-алкилирования разных углей восстановительными методами, при которых, как считается, не происходит разрыва валентных связей [62].

Была проведена реакция трансалкилирования угля Taiheiyo с использованием алкил акцепторов – 9,10-дигидроантрацена или нафталина в условиях катализа трифлуорометансульфокислотой [63]. Данная обработка улучшает карбонизацию низкосортного угля. Предложена схематическая модель карбонизации трансалкилированного угля (Рисунок 1.1).

Для подтверждения эффекта О-метилирования и восстановительного алкилирования на реакционную способность при ожижении в тетралине при 400-500°C был испытан уголь Illinois № 6 (С – 71,9 % daf) [64]. Выход масляной фракции из восстановительно-метилованного угля составил 60%, у необработанного – 37 %. С другой стороны, выход масляной фракции из О-метилованного угля составил 50 %. Увеличение выхода масляной фракции зависит от количества введенных в структуру угля метильных групп. Различие в выходе масляной фракции из исходного и метилированного угля уменьшается при повышении температуры реакции ожижения до 500°C. Результаты исследования подтверждают, что метилирование угольных макромолекул является эффективным методом для увеличения выхода масляных фракций при ожижении, особенно при низких температурах.

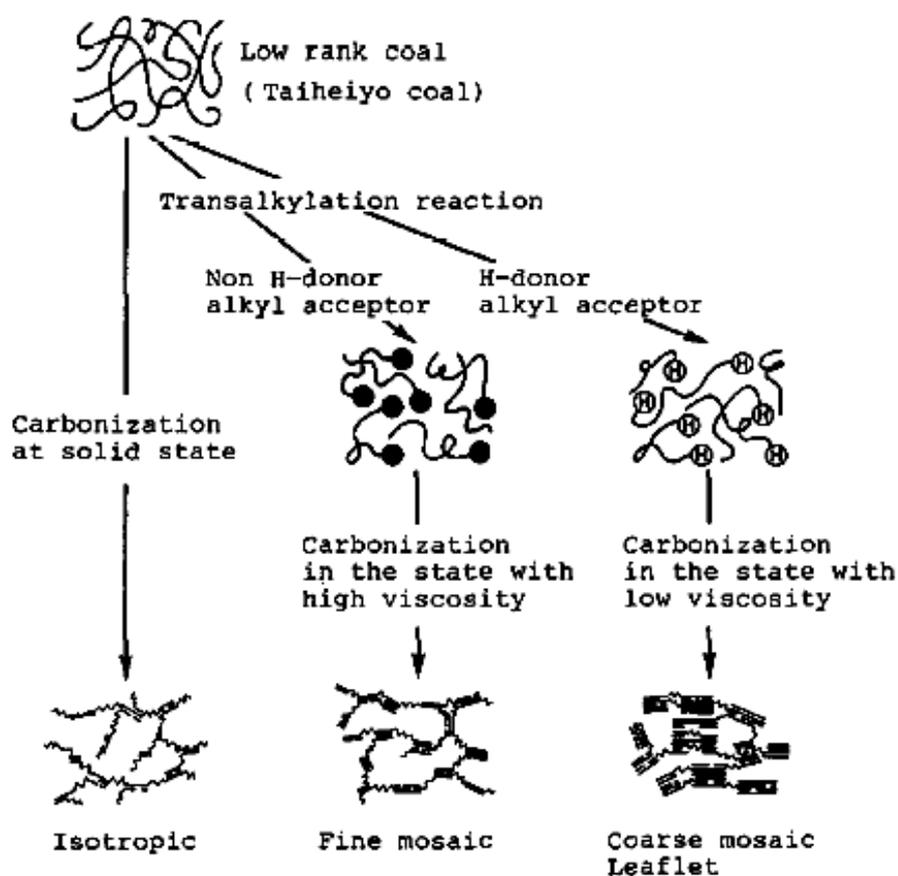


Рисунок 1.1– Схематическая модель карбонизации алкилированного угля [63].

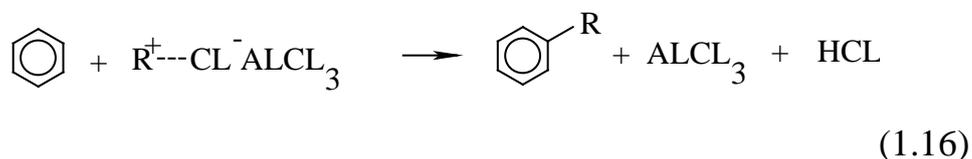
Процессы, идущие при восстановительном алкилировании углей в системе калий – жидкий аммиак приводят к значительному изменению термических характеристик продуктов [65]. Происходящая фрагментация угольного вещества увеличивает дилатацию и индекс максимальной пластичности, а также понижает характеристические температуры, определяемые методом термического анализа. Уменьшение значений этих температур есть следствие С- и О-алкилирования, приводящего к ослаблению межмолекулярных взаимодействий в угле.

1.3. Невосстановительное алкилирование

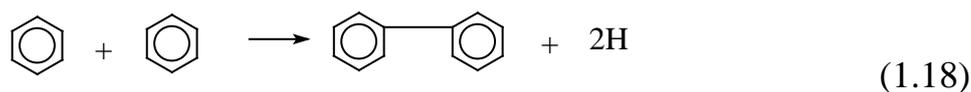
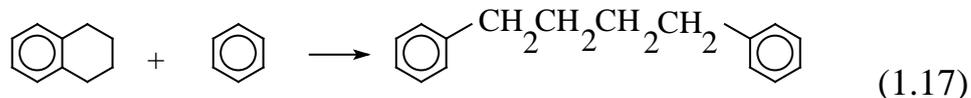
1.3.1. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу

Учитывая природу углей, содержащих большое количество ароматических фрагментов, их алкилирование по механизму Фриделя-Крафтса [66] также вызвало значительный интерес исследователей.

Как известно, алкилирование ароматических углеводородов по Фриделю-Крафтсу основывается на способности кислот Льюиса, например $AlCl_3$, образовывать с алкилгалогенидами интермедиаты, способные замещать водород ароматического кольца на алкил:



Применение этой реакции часто ограничивается протеканием побочных реакций, также инициируемых кислотами Льюиса [36]:



Реакция последнего типа (реакция Шолля) вместе с реакциями дегидрирования связана с выделением атомарного водорода и может, со своей стороны, инициировать некоторые радикальные реакции.

В работе [67] в качестве каталитической среды для алкилирования использовалась при комнатной температуре жидкая смесь $AlCl_3/Py \cdot HCl$ (2:1). Алкилировали дифенилэтан и битуминозный уголь, деминерализованный обработкой HF/HCl и имеющий состав: C – 64,0 %, H – 5,0 %, N – 1,1 %, S – 6,2 %, O – 19,8 % и зольность – 3,9 %. Окончание реакции фиксировали по прекращению разогрева реакционной смеси. Состав продуктов определяли методами хроматогра-

фии и масс-спектрометрии.

Найдено, что при автоалкилировании дифенилэтана образуются бензол, толуол, этилбензол, $\text{Ph-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ph}$, этилированный в центральное ядро, полимерные соединения с молекулярным весом до 10000 у.е.. При введении в смесь изопропанола образуются главным образом моно-, ди- и триизопропилбензолы.

Состав угля после 20 часов выдержки при 30°C в системе $\text{AlCl}_3/\text{Py} \cdot \text{HCl}$ не изменяется, но несколько уменьшается растворимость в смеси бензол:метанол (3:1). В присутствии изопропанола через 15 часов изменяется элементный состав (С – 61 %, Н – 5,1 %, S – 4,2 %, N – 1 %), растворимость возрастает с 9,8 до 29 %, средний молекулярный вес уменьшается до 560 у.е.

Таким образом, процессы алкилирования и деполимеризации преобладают над процессами автоалкилирования и сшивки. По снижению относительного содержания серы, которое происходит из-за прироста массы углерода, определено, что на 100 атомов углерода вводится 15 алкильных групп.

Повышение растворимости угля было достигнуто также после ацилирования его органическими кислотами, ангидридами кислот и N-гидроксиметиламидами в условиях реакции Фриделя-Крафтса [68]. В качестве объекта исследования использовали уголь месторождения Assam: зольность – 8,3 %, выход летучих – 41,0 %; элементный состав: С – 79,8 %, Н – 5,8 %, N – 1,3 %, S – 3,8 %, O – 9,3 %. После окончания реакции проводили экстракцию растворителями: смесью бензол и метанол (7:3) или хинолином.

В другой работе [69] в качестве ацилирующего агента использовали соединение из группы: CO, HCl, COCl_2 или соединение формулы RCOX , где R-алкил, циклоалкил, арилциклоалкил или арилалкильный радикал, а X - галоген или производное ангидрида.

Показано, что происходит внедрение ацильных групп в структуру угля, приводящее к повышению его растворимости. В этих случаях трудно решить,

связан ли наблюдаемый эффект с этерификацией фенольных гидроксидов и, как следствие, элиминированием водородных связей. Известно, что большее повышение растворимости наблюдается для углей меньшей степени метаморфизма, содержащих больше ацилируемых групп [61].

В работе [70] исследовалось влияние природы растворителя, алкилирующего агента и катализатора на увеличение экстракции битумов из угля в условиях реакции Фриделя-Крафтса. Авторы совершенно резонно предполагают, что реакции угля в условиях Фриделя-Крафтса не являются простым алкилированием и включают в себя ряд сложных превращений. В катализируемых и некатализируемых реакциях использовался ряд алкилирующих агентов: алкены, спирты, алкилгалогениды, фенол и алканы; в качестве растворителей применялись сероуглерод, пиридин, хинолин, нитробензол, жидкий парафин, антраценовое масло и тетралин. В экспериментах использовался битуминозный уголь Assam (C – 77,0 % daf), измельченный до 0,125 - 0,250 мм и высушенный при 105°C в течение 24 ч. Эффективность алкилирующего воздействия оценивалась по повышению экстрактивности в хинолине. На основании ИК-спектроскопии и элементного анализа продуктов реакции авторы пришли к выводу, что взаимодействие угля с алкилирующими агентами в условиях Фриделя-Крафтса включает в себя такие реакции, как алкилирование, трансалкилирование, дегидрирование, дегградация и диссоциация (ATD³). Однако, строго говоря, наличие реакции трансалкилирования недостаточно доказано, так как алкильная группа может переходить на новые места в угле не только из алкилированных фрагментов, но и из алкилирующей среды, что наиболее вероятно. Кроме того, в ходе экспериментов было найдено, что минеральные компоненты угля – Al₂O₃, MgO, CaO, Al₂SiO₃, находясь в самом угле, катализируют реакции дегидрирования, дезинтеграции, дегградации и диссоциации.

В условиях протекания реакций ATD³ [71] с использованием цетанола в антраценовом масле (при 270°C) растворимость угля Assam (C – 77,0 % daf) достиг-

ла 90 %. Спирты являются лучшими реагентами, чем соответствующие алкены для повышения экстрагируемости углей этим методом. Возможная причина этого – большая реакционная способность спиртов и образование в реакционной смеси из спиртов алкенов после дегидроксилирования. Экстрагируемость обработанных углей в хинолине не удалось повысить выше 20 %.

Битуминозный уголь Assam (C – 77,0 % daf) [72] алкилировали изопропил- и н-бутил бромидом в присутствии $AlCl_3$, как катализатора в сероуглероде и хинолине в качестве растворителей. Эта процедура увеличивала выход экстракционных продуктов из угля в хинолине. Алкилирование с н-бутанолом и сухими парами HCl увеличивало экстракционность в хинолине в большей степени, чем в случае бутилирования при катализе с $AlCl_3$. Уголь также обрабатывался изоамиловым спиртом и сухими парами HCl, а затем алкилировался н-бутанолом или изоамиловым спиртом при катализе пара-толуолсульфокислотой. В этом случае достигался самый большой выход хинолинового экстракта – 58 %. Во всех экспериментах н-бутанол оказался лучшим алкилирующим агентом, чем изоамиловый спирт. Были дополнительно проведены эксперименты по алкилированию угля при 330-360°C в пластическом состоянии цетанолом без катализаторов. Суммарный выход экстракционных продуктов в этом случае составил 63 %.

1.3.2. Селективное O-алкилирование

Liotta [73] предложил способ селективного O-алкилирования углей в "мягких" условиях по кислым протонам фенольных и карбоксильных групп. O-алкилирование угля осуществляется с использованием гидроокиси тетраалкиламмония и первичного алкил-галоида по схеме:



Гидроксид тетрабутиламмония может быть легко удален после завершения

реакции. Полное О-алкилирование угля достигалось при нормальных условиях окружающей среды и коротком времени реакции. При таком алкилировании в результате фазового переноса полярные фенольные и карбоксильные соединения превращаются в менее полярные эфиры. ИК-анализ О-алкилированных углей показал присутствие простых и сложных эфирных производных гидроксильных и карбоксильных функциональных групп. Отмечено уменьшение размеров интермолекулярных ассоциатов у О-алкилированного угля. Обработанные по данному способу угли отличаются повышенной экстрактивностью – они дают до 14 % бензольного экстракта.

В работе [74] описываются кинетические закономерности О-алкилирования углей на примере битуминозного угля Illinois № 6 и суббитуминозного Rawhide. Состав углей, соответственно: С – 67,85 %, Н – 4,78 %, N – 1,23 %, Sорг – 2,96 %, О – 9,2 %, зола – 14,0 % (Illinois № 6) и С – 66,85 %, Н – 4,79 %, N – 0,88 %, Sорг – 0,47 %, О – 19,5 %, зола – 7,5 % (Rawhide). О-алкилаты образовывались с большей скоростью у угля Illinois, чем у Rawhide. Благодаря измерениям скоростей реакций для обоих углей и ряда модельных соединений обнаружено, что скорость О-алкилирования определяется энергией активации нуклеофильного замещения. Таким образом, скорость данной реакции не лимитируется переносом реагентов в структуру угля.

На основе данной методики запатентован ряд способов обработки угля, облегчающих его деполимеризацию в различных процессах, а также повышающих его сырьевую ценность.

В частности, с целью увеличения выхода жидких дистиллятов, понижения вязкости, предела кипения и улучшения совместимости с нефтяными дистиллятами, кроме того, улучшения растворимости твердых остатков в органических растворителях, запатентован метод О-алкилирования или О-ацилирования углей непосредственно перед их ожижением [75].

Размолотый уголь смешивают с водой, в суспензию добавляют раствор, со-

держаший алкилирующий или ацилирующий агент и агент фазового переноса. В качестве агента фазового переноса используется четвертичная соль аммония или фосфора общей формулы R_4QOR^1 , где R – группа, содержащая C_1-C_{20} алкил или C_6-C_{20} арил; Q – азот или фосфор; R^1 – водород либо C_1-C_{20} алкил, арил или ацетилгруппа. Алкилирующим агентом является соединение формулы RX , где R – C_1-C_{20} алкил или ацетил, а X – сульфат, бисульфат, ацетат, стеарат или галоид. Перед подачей в алкилирующую зону четвертичную соль предварительно смешивают с щелочным или щелочно-земельным основанием. При этом образуется соответствующее четвертичное основание, в результате чего быстро удаляются все фенольные и карбоксильные группировки. Для ожижения угля полученные феноксины и карбоксилаты подвергают алкилированию или ацилированию, после чего полученную суспензию направляют в зону ожижения. Ожижение проводят при $310-540^\circ\text{C}$ и давлении водорода 21-210 атм.

Запатентован способ обработки фракций ожиженного угля, в процессе которого водород практически всех гидроксильных групп замещается на C_1-C_{20} алкильные или ацильные группы [76,77]. Обработывалась фракция с $T_{\text{кип}} 345-565^\circ\text{C}$, полученная путем ожижения угля Illinois № 6 с Н-донорным растворителем. Растворимость фракции при 20°C в циклогексане увеличилась с 11 до 63 % после О-метиляции, катализированного фазовым переносом.

С целью сравнения различных методов алкилирования, ряд углей Австралии был подвергнут селективному О-метилованию по усовершенствованному методу Liotta и восстановительному метилированию по Sternberg [78]. Авторы подтверждают выводы о повышении растворимости восстановительно метилированных углей с возрастанием их степени метаморфизма, полученные ранее [24]. О-метилование повышает растворимость у низкоуглефицированных бурых углей, что хорошо согласуется с предложенным Liotta механизмом О-алкилирования углей [73,74].

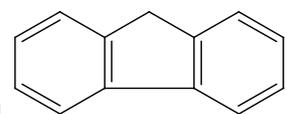
Кроме того, было изучено влияние О-алкилирования на экстрагируемость

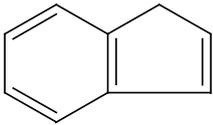
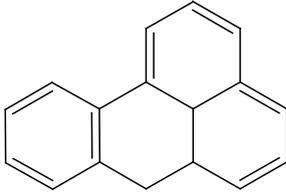
деминерализованных и восстановленных углей Польши [79]. В качестве объектов исследования были взяты битуминозные угли Польши с высоким (37,2 %) и средним (26,5 %) выходом летучих веществ (БТУ-1 и БТУ-2 соотв.). Зольность углей после деминерализации составляла соответственно 1,3 % и 0,8 %, выход экстракта в среде дихлорметана (аппарат Сокслета, 48 часов) – 1,1 % и 1,9 %. После восстановления (калий в жидком аммиаке) образцов углей выход экстрактов увеличился до 2,5 и 7,6 % соответственно.

На тех же образцах углей было изучено влияние на выход экстрактов трех способов О-алкилирования углей (метилюдиодом и н-бутилюдиодом) - способы А, Б и В соответственно: по Liotta (катализатор $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$ в ТГФ), по Ettinger (NaOH в ТГФ) и с использованием диметилсульфата в качестве катализатора. Выход экстракта при алкилировании по способам А и Б составил соответственно 8,6 и 1,9 % (метилование БТУ-1); 6,7 % и 6,3 % (бутилирование БТУ-2); 12,5 % и 12,0 % (бутилирование восстановленного БТУ-2). При трехкратном метилировании восстановленного БТУ-2 по способам А, Б и В выход экстрактов составил 17,5; 13,3 и 32 % соответственно. Установлена обратная корреляция между выходом экстракта и содержанием групп ОН в углях. Отмечается, что эффективность алкилирования (увеличение в ряду Б, А, В) определяется способностью катализатора к разрушению водородных связей между гидроксильными и карбонильными группами в структуре углей, что было подтверждено данными ИК- спектров углей и спектров ПМР экстрактов.

Показано [80], что при алкилировании по методу Liotta битуминозных углей с высоким содержанием летучих в расчете на 100 атомов углерода присоединяется 2,3-4,8 метильных групп. С использованием ^{13}C ЯМР в твердом теле было обнаружено, что 20-30 % метильных групп реагируют не с карбоксилами и гидроксилами, а с другими функциональными группами. Наиболее вероятными яв-

ляются кислотные углеродные центры в производных флуорена



индена , бензантрена , а не азот- или серусодержащие группы.

Отмечается [81] значительное увеличение скорости сорбции бензола О-алкилированными углями. В исходном угле Illinois № 6 (С – 71,9 % daf) равновесие наступает через 6000 мин. Сорбционная емкость – 127 мг/г. При испытании О-метирированного по Liotta угля равновесие с парами бензола наступает через 60 мин, достигается емкость по бензолу 167 мг/г угля. Данный эффект объясняется увеличением микропористости. После проведения О-алкилирования количество пор диаметром менее 2200 Å увеличивается с 23,1 % до 24-25 %, диаметром менее 500 Å – с 20,8 до 23,2 %; диаметром менее 18 Å – с 9,8 % до 21 %. О-метирирование угля нарушает водородные связи между макромолекулами угля, что приводит к увеличению набухаемости в неполярных растворителях.

Метил, этил, октил, нафтилметил, тетралилметил- группы были введены в деминерализованный бурый уголь методом Liotta [82]. Затем уголь подвергался пиролизу со скоростью нагрева 10°С в секунду до 700-900°С. Было найдено, что длина цепи заместителя влияет на его способность ингибировать реакции поперечной сшивки и стабилизировать радикалы фрагментов угольного вещества во время пиролиза. Длинные алкильные цепи способствуют увеличению выхода жидких продуктов при флэш-пиролизе.

1.3.3. Алкилирование угольных анионов

Известно, что уголь содержит некоторые алкилароматические и гидроароматические структуры, в которых водород имеет кислотный характер. Wachowska, Ignasiak at al [83] исследовали возможность замещения кислотных протонов угля в среде жидкого аммиака в присутствии NaNH₂. Последний слу-

жит для смещения равновесия:



в зависимости от равновесной реакции

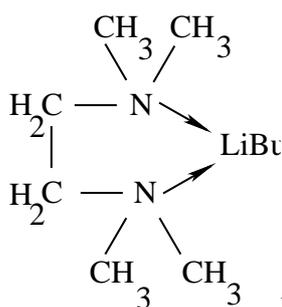


Таким путем "кислые" по сравнению с жидким аммиаком протоны угля (pKa = 3,4) замещаются катионами натрия, и соответствующие структуры могут быть алкилированы алкилгалогенидами, например C₂H₅Br:



Например, высушенные под вакуумом образцы витринитов и асфальтенов подвергали алкилированию в атмосфере гелия алкилбромидом в этиловом эфире в присутствии жидкого аммиака, амидов натрия и калия. В этих условиях 59 % витринита низкосортного угля (С – 80,8 %) и 63,8 % высокосортного (С – 87,3 %) переходило в продукты, растворимые в дихлорметане.

Аналогичные результаты были получены при невозстановительном алкилировании групп с "кислым" водородом действием на угли бутиллития и последующей обработкой алкилгалогенидом. Бутиллитий – широко применяемый реагент для замещения водорода литием в различных углеводородах. Наиболее эффективным является его комплекс с тетраметилэтилендиамином (ТМЭДА),

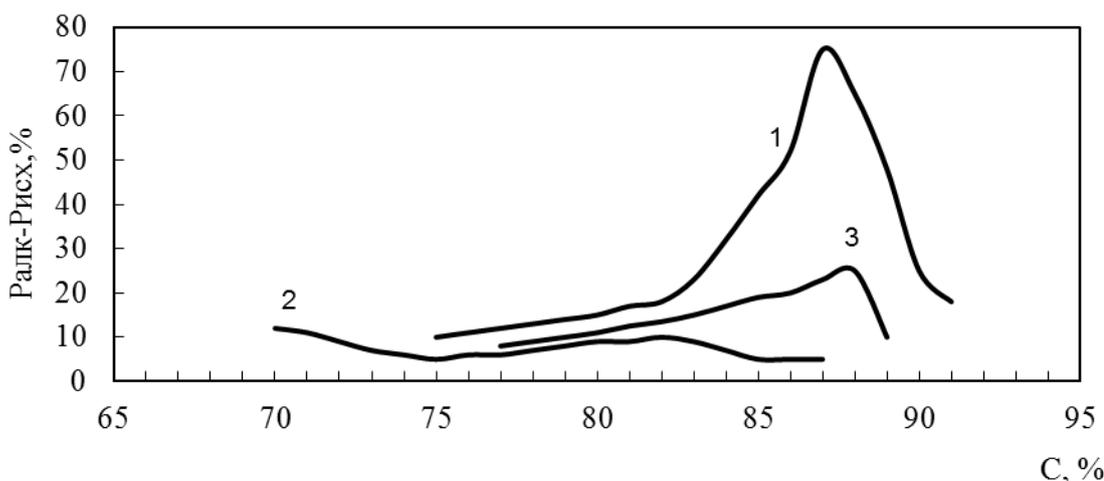


где наблюдается дополнительное повышение реакционной способности связи C-Li. При обработке углей бутиллитием протекают, главным образом, реакции замещения в типичных структурах с кислым водородом дифенилметанового, трифенилметанового, флуоренового и инденового типа. Было показано [61], что металлизирование углей бутиллитием протекает лишь в присутствии тетрагидрофурана, как сольватирующей среды. ИК - спектры продуктов

обработки бутилиодидом различных углей в течение около 40 минут однозначно подтверждают внедрение бутиловых групп. С целью предотвратить протекание более медленных реакций О-бутилирования по фенольным гидроксилам, проводилось кратковременное воздействие бутилиодидом. В этом случае следует ожидать бутилирование только самых "кислых" групп в пространственно доступных и подвижных структурах.

Изменение растворимости большого числа алкилированных углей представлено на Рисунке 1.2.

Эффект О-бутилирования на растворимость имеет явный максимум для каменных углей низкой степени метаморфизма (С – 82 %). Снижение эффективности О-бутилирования для более высокометаморфизированных углей объясняется уменьшением содержания в них кислых фенольных групп. Наблюдаемое уменьшение этого эффекта в случае блестящих бурых углей, содержащих около 76 % углерода, можно отнести к сильной пространственной сшивке их структуры.



1 – растворимость после восстановительного бутилирования угольно-калиевых аддуктов в ТГФ; 2 – после О-бутилирования с помощью гидроокиси тетрабутиламмония; 3 – после невозстановительного С-бутилирования с помощью BuLi-ТМЭДА; Р – растворимость [62].

Рисунок 1.2 – Повышение растворимости алкилированных углей в бензоле в зависимости от степени обуглероженности.

Максимум эффективности для невозстановительного С-бутилирования наблюдается также для углей с с – 87-88 %, однако значительно уступающий эффекту восстановительного алкилирования. Восстановительное бутилирование

осуществляется при повышении подвижности угольных структур за счет деструкционных реакций расщепления арилэфирных связей. Восстановительным путем вводится больше бутильных групп, в том числе и к ароматическому углероду. При этом в значительно большей мере дезорганизуется угольная структура и элиминируются межмолекулярные взаимодействия. Рисунок 1.2 иллюстрирует влияние рассмотренных структурных особенностей каменных углей высокой стадии метаморфизма (с – 86-89 %).

1.3.4. Алкилирование углей олефинами и спиртами

С целью возможного применения алкилирования как стадии технологической обработки был предложен новый способ растворения углей с помощью реакции алкилирования с олефин-содержащими фракциями нефти [84]. Использовали угли Taiheiyo и Yubari Shinko с содержанием С – 77,0 % и 86,6 % соответственно, а также легкое масло ($T_{кип} - 300-441^{\circ}\text{C}$), полученное при каталитическом крекинге и содержащее 43 % об. олефинов и 13 % об. ароматических соединений. При температуре 623К, давлении 5,1 МПа и продолжительности реакции 2 часа (без катализатора) половина угля переходит в жидкие продукты. В этом случае растворимость достигается путем суперкритической экстракции легким маслом одновременно с термическим алкилированием олефинами. При использовании катализатора - *p*-толуолсульфокислоты уголь становится практически полностью растворим даже при более мягких условиях реакции (430 К; 1,9 МПа). Предположительно катализатор ускоряет реакцию алкилирования углей олефинами, содержащимися в маслах. Наличие реакции алкилирования подтверждали также использованием в качестве модельных реагентов α -олефинов. Средний молекулярный вес фракций, растворимых в маслах и пиридине составил соответственно 400 и 1000 у.е.

Угли ряда метаморфизма с содержанием углерода 67,9-86,6 % *daf* обрабатывали 1-децемом в присутствии трифторметансульфокислоты при 150°C и атмо-

сферном давлении. На очень ранней стадии реакции наблюдалось превращение части органической массы угля в продукт, растворимый в пиридине. Суббитуминозные угли (С – 75-80 %) показывали максимальную растворимость после обработки при 120°C. С помощью ЯМР-спектроскопии исследована химическая структура продуктов растворения. Повышенная растворимость углей после обработки объясняется введением алкильных групп, которые ослабляют когезионные силы в угле [85].

Концентрат витринита угля Taiheiyo [86] был обработан различными спиртами при катализе $ZnCl_2$ под давлением азота. При использовании метанола были подобраны условия реакции: продолжительность, температура, начальное давление азота и эффективность других кислот Льюиса как катализаторов. Продукт, полученный с обработкой метанолом при 400°C, полностью растворим в пиридине, на 57 % – в бензоле и на 26 % – в гексане. Этот результат сравним с данными, полученными при гидрогенизации под давлением водорода 10 МПа. Повышение температуры, начального давления азота и продолжительности реакции увеличивает растворимость продуктов. Лучшими катализаторами являются $ZnCl_2$ и $FeCl_3$. Спирты разветвленного строения дают лучшие результаты.

Уголь марки Б-2 Бородинского разреза подвергали гидрогенизации в среде метанола в автоклаве при 653 К в течении 60 мин [87]. Загрузка угля 15г, метанола – 20 мл, начальное давление водорода 5 МПа. Рабочее давление процесса – 21 и 12 МПа в присутствии метанола и без него соответственно. Изучалась активность катализаторов гидрогенизации угля на основе Co, Ni, Sn, Zn. Отмечено, что за исключением цинка окисные формы катализаторов активнее хлоридных. Наблюдались различия в составе гексанрастворимых продуктов каталитической гидрогенизации, полученных в присутствии метанола и без него, обусловленные алкилированием ОМУ метанолом. Рассчитано, что в продукты ожижения внедряется 6-7 метильных групп на 100 атомов углерода, что совпадает с данными [86]. В изученных условиях в средней молекуле мальтенов приблизительно один аро-

матический протон замещается на метильную группу.

В работе [88] изучались термические превращения бурого угля Б-2 Бородинского разреза под действием метанола, этанола и изопропанола в проточном реакторе со стационарным слоем угля. Методика позволяет исключить протекание вторичных процессов за счет удаления из реактора продуктов превращения угля. Реакцию проводили при 380°C, давлении 2,0 МПа, скорости подачи спирта 0,2 моль/ч, аргона 10 л/ч, продолжительность реакции варьировали от 0,5 до 6 ч. Разложение угля проходило через две стадии. Первой стадией было термическое разложение угля, обусловленное декарбоксилированием. На второй стадии происходило разложение основной ОМУ. Данные элементного анализа (Н/С) и ИК-спектроскопии свидетельствуют, что ожижение угля сопровождается обогащением твердого остатка алифатическими фрагментами. Это связано в основном с внедрением алифатических групп растворителей – спиртов в угольное вещество по механизму алкилирования. Наиболее активно алкилирование протекает в среде этанола. Механизм действия изопропанола, как активного донора водорода, связан с гидрированием.

В работах [89,90] изучен синергизм действия смесей тетралина с метанолом, этанолом и изопропанолом в процессе ожижения бурого угля. Синергизм связан со снятием стерических затруднений транспорта тетралина в вещество угля благодаря набуханию ОМУ в спиртах. Этанол проявляет свойства как донора водорода так и алкилирующего агента, метанол в тех же условиях только алкилирует фрагменты ОМУ.

Было исследовано [91] влияние структурного модифицирования углей различной зрелости на их реакционную способность при некаталитическом гидроожижении в среде метанола и тетралина при 380°C. Угли предварительно обрабатывали О-метилованием диметилсульфатом, восстанавливали системой К – изопропанол и LiAlH_4 в ТГФ, метилировали в системе К – CH_3I в ТГФ, а также комбинировали эти методы. Предварительная обработка значительно повышала

растворимость углей в ТГФ и их реакционную способность при гидроожижении в тетралине. О-метилирование было наиболее эффективно для лигнитов, а для более зрелых углей – восстановительное метилирование. При использовании в качестве растворителя метанола, не обладающего водородо-донорными свойствами, предварительная обработка не дала значительного положительного эффекта.

В работе Sharma, Mishra [92] исследованы возможности химической деполимеризации угля путем алкилирования при атмосферном давлении с помощью длинноцепочечных алкенов и спиртов в среде жидкого нафталина. Изучено влияние длины углеродной цепи реагентов, температуры и концентрации реагентов на повышение экстрагируемости угля. Уголь Assam имел $A^d - 8,3 \%$; $V^d - 42 \%$; C нелетуч.– $46,9 \%$; $C^{dmmt} - 77,0 \%$; атомное отношение $H/C - 0,88$; $O/C - 0,12$. В выводах отмечается, что реакции алкилирования спиртами и алкенами переводят более 50% угля в состояние доступное для экстракции. При этом лучшими реагентами являются спирты. Экстрагируемость угля и набухание в хинолине возрастают с увеличением длины углеродной цепи алкенов и спиртов, с повышением концентрации реагентов и увеличением времени реакции. Жидкий парафин играет роль промотора, активирующего агента, растворителя, транспортирующего агента и агента, дезинтегрирующего уголь. В его отсутствии реакция не развивается. Согласно выводам авторов, некаталитическое алкилирование позволяет получить из угля 50% первосортного топлива и 50% остатка, пригодного для газификации, и может рассматриваться как экономичный процесс получения "чистого" топлива.

1.4. Получение и состав буроугольных и торфяных битумов и гуминовых кислот

Вещества, извлекаемые органическими растворителями из различных видов твердых горючих ископаемых (ТГИ), принято называть битумами (синонимы -

сырой торфяной воск, сырой буроугольный воск, монтан - воск). Различают битумы А, В и С. Битумами А называют экстрагированные вещества, полученные из ТГИ экстракцией бензолом или смесью бензола с этанолом (1:1) в экстракторах Грефе или Сокслета при температуре кипения растворителя или несколько ниже ее. Если ТГИ после извлечения битума А обработать 10 % -ой HCl, промыть и просушить, то спирто - бензолом дополнительно можно извлечь битум С. При обработке освобожденного от битума А ТГИ в автоклаве бензолом по методу Фишера получают битум В [93,94]. Обычно в литературе под битумом подразумевают именно битум А.

1.4.1. Битумы торфа

Битумы торфа представляют собой вещества от темно-бурого до черного цвета, содержащие воска, углеводороды, смоляные кислоты и масла. Из верхних торфов получается значительно больше битумов, чем из низинных. Установлено, что с ростом степени разложения торфа увеличивается количество извлекаемых битумов [94]. По содержанию битумов различные виды торфа расположены в ряд: верховой тип — сосново-пушицевый > пушицевый > сосновый > сосново-сфагновый > шейхцериевый > пушицево-сфагновый > шейхцериово-сфагновый; низинный тип — шейхцериевый > сосновый > древесно-тростниковый > древесно-осоковый > сфагновый > осоково-гипновый > осоково-сфагновый.

Элементный и групповой состав битумов зависит от вида торфа и применяемого растворителя. При экстракции бензином битум содержит восков до 62 %, парафинов – до 23 % и масел – до 20 %. Элементный состав битумов зависит от вида применяемого растворителя и конкретного сырья – Таблица 1.2.

Таблица 1.2 – Элементный состав битумов [95]

Растворитель	Элементы, %				
	С	Н	О	N	S
Бензол	71,8 - 80,0	9,5 - 1,8	7,7 - 18,7	1,7	0,2 - 0,6
Спиртобензол (1:1) (после бензола)	65,1- 72,7	7,2 - 10,0	17,2 - 26,9	0,5 - 1,7	–
Петролейный эфир	50,0 - 62,0	3,0 - 7,0	30,0 - 38,0	0,9	–
Бензин БР-2	80,5	12,7	5,9	–	–

Наличие в составе битумов азота косвенно указывает на присутствие алкалоидов. Однако пока нет литературных данных, описывающих выделение алкалоидов из торфа.

В Таблице 1.3. представлены данные по влиянию применяемого растворителя на выход и состав битума торфа.

Таблица 1.3 – Влияние химической природы растворителя на выход и состав битума из сосново-пушицевого торфа (R = 35-40 %)

Растворитель	Выход битума, %	Состав битума, %	
		воск	смолистая часть
Петролейный эфир	7,0	87	13
Бензин	3,6	71	29
Диэтиловый спирт	5,8	52	48
Бензол	5,9	66	34
Ацетон	9,4	38	62
Метиловый спирт	8,4	34	66
н-Бутиловый спирт	13,2	32	68

Согласно исследованиям, выполненным в Институте торфа АН БССР показано, что торфяной битум состоит из свободных кислот и их сложных эфиров (80,7 %). Из 80,3 % суммарных кислот 27,8 % составляют насыщенные жирные кислоты, из которых 24,2 % с прямой и 3,6 % с разветвленной цепью. Оксикислоты жирного ряда, окисмоляные кислоты, фенолокислоты

и другие соединения составляют 52,5 %. В битуме содержится 8,8 % спиртов, в том числе нормального строения – 2,7 %; изостроения, циклические и терпенового характера со смешанными функциями составляют 6,1 %. Выделены [95] углеводороды (6,3 %), в том числе алифатические $C_{36}H_{72}$, $C_{33}H_{68}$, $C_{25}C_{33}$ и циклические $C_{23}H_{24}$, $C_{20}H_{12}$, $C_{15}H_{24}$ – Таблица 1.4. Указывается [96] на выделение пентациклического углеводорода $C_{30}H_{50}$ с одной двойной связью, расположенной в цикле. Битум, извлеченный из торфа хлороформом (выход 10,53 % на органическую массу торфа), содержал 0,94 % углеводородов, что составляло 0,10 % от органической массы торфа. Среди углеводородов обнаружен гопен C_{27} (17 β H, 21 β H), Δ^{12} -олеанен, гопан C_{31} (17 α H, 21 β H), гопен C_{31} с одной двойной связью в боковой цепи (17 β H, 21 β H), гопан C_{31} (17 β H, 21 β H), а также ненасыщенный пентацикл C_{30} .

Из торфяного битума выделены конденсированные ароматические углеводороды [96] - ретен ($C_{18}H_{18}$), фихтелит ($C_{19}H_{34}$), перилен ($C_{20}H_{12}$), бензпирен и 3,4-бензпирен ($C_{20}H_{12}$), пирен ($C_{16}H_{10}$), $C_{15}H_{28}$.

Таблица 1.4– Химический состав торфяного битума [96]

Класс соединения	Содержание, %	Идентифицированные гомологи
Суммарные кислоты	80,3	
нормального строения	24,2	$C_4—C_{28}$. Преобладают кислоты с четным числом атомов C: $C_4, C_{18}, C_{20}, C_{22}, C_{24}, C_{26}$
изостроения	3,6	–
оксикислоты, оксисмоляные, фенолокислоты и другие	52,5	–
Спирты	8,8	
нормального строения	2,7	$C_{12}—C_{30}$. Преобладают спирты с четным числом атомов C : $C_{20}, C_{22}, C_{26},$

Продолжение Таблицы 1.4

Класс соединения	Содержание, %	Идентифицированные гомологи
изостроения, циклические, терпенового характера со смешанными функциями	6,1	–
в том числе β -ситостерин	2,5	–
Углеводороды	6,3	–
нормального строения	3,2	C_{15} — C_{33} . Преобладают углеводороды с нечетным числом атомов C: C_{25} , C_{29} , C_{31} , C_{33}
изостроения, циклические, терпенового характера	3,1	–

1.4.1.1. Смолистая часть битумов торфа

Торфяная смола — пластичный липкий продукт темного цвета, весьма сложного строения [95]. При изучении компонентного состава смолистой части торфяного битума проводят ее разделение на воск, смолу и парафин. При этом за восковую часть принимают вещества, нерастворимые в бензине при 0°C, за смолу — вещества, растворимые в ацетоне при температуре -10 °C. Вещества, растворимые в бензине при 0°C и нерастворимые в ацетоне при -10 °C, называют условно парафином. Смолистая часть битума торфа содержит до 5 % воска, 39 % парафинов и 55 % смол [96]. Химический состав смол зависит от растворителя, применяемого для экстракции битумов – Таблица 1.5. Из Таблицы видно, что состав смолы из сырого торфяного битума существенно зависит от используемых для его разделения растворителей. Насыщенные углеводороды извлекаются этилацетатом, этиловым эфиром, метанолом и этанолом. Наибольшее количество углеводородов извлекает метанол (17,5 %). Ненасыщенные углеводороды экстрагиру-

ются этиловым эфиром, метанолом и этанолом. Холодный метанол извлекает ароматические углеводороды (0,96 %), этилацетат — терпеновые углеводороды (2,31 %). Этанол извлекает наибольшее количество (20,4 %) насыщенных спиртов и меньше (0,64 %) ненасыщенных. Метанол экстрагирует наибольшее количество ненасыщенных спиртов (1,81 %). Около 1 % терпеновых спиртов извлекает этилацетат. Этиловый эфир выделяет 3,5 % бетулина и 7,4 % стеринов, этанол извлекает 17,5 % стеринов. Более 18 % диолов и кетоспиртов получено с помощью экстракции торфяного воска этилацетатом. Все опробованные растворители извлекали кетоны — вещества, имеющие температуру плавления 238 и 249°С. Этилацетат, этиловый эфир и этанол позволили получить экстракты, содержащие канифолеподобные соединения. Этанол извлекает витамин D₃ (0,64 %). Неизвестные вещества, экстрагированные из торфяного воска, составили 1,95 (экстрагент—горячий метанол) и 13,7 % (экстрагент — этилацетат). Кроме растворителя, на состав смолы оказывает влияние и температура процесса обессмоливания.

Таблица 1.5 – Химический состав смол, извлеченных из торфяного битума различными растворителями

Соединение, %	Растворитель				
	этилацетат	этиловый эфир	метанол		этанол
			холодный	горячий	
Вещества с Тпл:					
238°С	4,70	4,80	0,83	4,80	4,40
249°С	2,46	1,37	1,66	0,96	1,69
Углеводороды:					
насыщенные	13,80	13,35	8,51	17,50	16,10
ненасыщенные	—	0,21	—	1,36	0,08
ароматические	Следы	Следы	—	0,96	0,04
терпеновые	2,31	0,53	0,17	0,25	0,08
Кетоны	1,10	0,10	0,08	3,06	1,91
Канифолеподобные соединения	0,30	1,40	—	—	0,04
Спирты:					
насыщенные	6,27	10,10	10,10	7,94	20,40

Продолжение Таблицы 1.5

Соединение, %	Растворитель				
	этилацетат	этиловый эфир	метанол		этанол
			холодный	горячий	
ненасыщенные	1,25	0,66	0,75	1,81	0,64
терпеновые	0,90	0,10	—	0,08	—
Стерины	7,53	7,37	3,04	11,50	17,50
Бетулин	2,24	3,50	1,49	1,50	2,57
Диолы и кетоспирты	18,33	6,81	5,02	11,38	2,57
Витамин D ₃	—	—	—	—	0,64
Неизвестные вещества	13,74	8,85	1,95	7,2	7,52
Прочноадсорбированные вещества	8,70	6,45	6,55	3,74	2,81
Неомыляемые вещества, нерастворимые в неполярных растворителях	—	19,80	14,49	—	5,35
Этанольный и бензольный экстракты	3,00	2,50	—	3,50	1,20
Вещества, выпадающие в осадок из подкисленного раствора	2,00	2,00	4,50	3,00	2,80
Оксикислоты	0,70	0,40	0,65	0,40	0,83
Другие кислоты	0,70	0,78	2,91	1,42	1,12

Практически все ди- и тритерпеноиды, конденсированные ароматические углеводороды, ванилин, стероиды, гопаны, олеанены переходят из торфяного битума при его разделении на восковую и смолистую части в последнюю.

В связи с большим значением для практики детальному исследованию была подвергнута спирторастворимая часть смолы торфяного битума – Таблица 1.6 [97].

Таблица 1.6 – Групповой состав этанольного экстракта

Группы веществ	% от смолы экстракта
Углеводороды:	
алифатические n-строения C ₂₁ - C ₃₃	9,4
тритерпены C ₃₀ , C ₃₁ и др.	4,9

Продолжение Таблицы 1.6

Группы веществ	% от смолы экстракта
Кислоты:	45,0
алифатические н-строения C ₁₆ - C ₃₂	14,1
Изостроения	15,3
ненасыщенные с одной (C ₁₆ - C ₂₄) и двумя двойными связями (C ₁₆ - C ₂₄)	13,9
ароматические (бензойная и коричная)	1,7
Спирты:	
алифатические н-строения C ₁₆ -C ₃₂	2,8
изостроения	22,3
циклические (стерины: β-ситостерин и кампестерин)	12,9
Каротиноиды (типа фукоксантинов)	0,8
Фенолкарбоновые кислоты	0,8
Сложные эфиры, состоящие из спиртов:	
н-строения C ₁₂ - C ₃₁	4,5
изостроения	0,8
стероидов	0,9
кислот:	
н-строения C ₁₀ - C ₃₃	0,3
изостроения C ₁₅ - C ₃₃	1,3
ароматических (кстричная, бензойная и др)	0,9
Вещества неустановленного характера	1,5

Изучена кислая и нейтральная части битума [98]. Метилловые эфиры алифатических кислот нормального строения (выход 33,3 %, T_{пл} = 48°C) представляли собой коричневые вещества без запаха и блеска. Метилловые эфиры кислот изостроения (выход 34 %, T_{пл} = 38°C) представляли собой темно-коричневые с блеском веества. В результате разделения метиловых эфиров н-алифатических кислот этанольного экстракта смолы торфяного битума методом газожидкостной хроматографии идентифицированы следующие кислоты нормального строения:

Кислота:	C ₁₃	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₁
Содержание, %	1,5	1,0	1,1	6,2	1,0	9,6	2,7	27,4

Свободные спирты выделены из нейтральной части смолы торфяного битума, их содержание в экстракте составило 40 %. Отделение спиртов от других компонентов проводилось с помощью ацетилирования уксусным ангидридом. Смесь ацетатов спиртов и непрореагировавших веществ разделялась методом адсорбционной колоночной хроматографии. Установлено наличие следующих алифатических спиртов нормального строения:

Спирты:	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉
Содержание,%:	0,2	0,7	0,6	1,3	8,1	8,6	11,0	5,3
Спирты:	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇
Содержание,%:	13,5	1,7	12,5	1,3	10,5	1,3	10,5	0,8
Спирты:	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	
Содержание,%:	5,9	2,3	1,1	0,5	0,3	1,2	0,8	

Углеводороды этанольного экстракта смолы торфяного битума представлены ненасыщенными углеводородами изостроения, циклическими и др. (6,6 %), в том числе ненасыщенными пентациклами C₃₀H₅₀, а также насыщенными углеводородами (2,8 %), с преобладанием C₂₁—C₃₃ (2,7 %).

В составе сложных эфиров этанольного экстракта торфяного битума установлено наличие алифатических спиртов нормального строения от C₁₂ до C₃₄ с преобладанием C₁₈, C₂₀, C₃₂; стеринов - β-ситостерина, кампестерина и других полициклических спиртов; кислот ароматических — коричной (3,0 %) и бензойной (0,6 %) нормального строения от C₁₆ до C₃₂ с преобладанием C₂₃, C₂₅, C₂₇ и изостроения от C₁₅ до C₃₃ с преобладанием C₂₄, C₂₆, C₂₈.

1.4.1.2. Биологически активные вещества битума торфа

Торф — продукт частичного распада болотных растений. Он сохраняет в своем составе простые и сложные органические вещества, присущие раститель-

ному миру, целебные свойства которых используются издревле. В процессе формирования торфа пополняется новыми веществами, образующимися при распаде растительной ткани, а также метаболитами жизнедеятельности микро- и макроорганизмов, населяющих торфяную залежь.

Имеются сведения [94,96,97,99] о биологической активности различных классов соединений, выделенных из растительного сырья. Например, ненасыщенные жирные кислоты, как в свободном состоянии, так и в сочетании с насыщенными кислотами проявляют ярко выраженную антимикробную и противовоспалительную активность, оказывают благоприятное действие на больных атеросклерозом. Эфиры жирных кислот с разветвленной цепью используют в качестве поверхностно-обезболивающего и противовоспалительного средства. Ароматические кислоты, например бензойная входят в состав целебных смол и гвоздичного масла, перуанского и толуанского бальзамов. Они применяются в медицине о качестве антимикробного и противогрибкового средства.

Высокой биологической активностью обладают каротиноиды. Основным компонентом каротиноидов высших растений является β -каротин. Растительные фенольные соединения проявляют высокий противовоспалительный и антисептический эффект. Показана антимикробная активность кофейной, хлорогеновой, протокатехиновой, 4-оксибензойной, салициловой, галловой и других кислот.

Представляют большой интерес для медицины и косметологии циклические спирты – стерины растительного происхождения, в частности β -ситостерин. Установлено, что он влияет на обмен холестерина в организме, уменьшает содержание β -липопротеидов в крови, влияет на обмен фосфолипидов и белковых фракций .

Биогеохимическая классификация биологически активных веществ (БАВ) торфа приведена в [99]. Согласно этой классификации, БАВ торфа делятся на неспецифические органические и специфические (гуминовые) вещества.

Неспецифические БАВ торфа представлены органическими веществами

различных химических классов (кислоты, спирты, эфиры, углеводороды, терпеноиды, фенольные соединения, стероиды, альдегиды, гормоны, ферменты, витамины, алкалоиды). В сфагновых мхах содержатся фенолкарбоновые кислоты, катехины, флавонолы, каротиноиды, хлорофилл и витамины – Таблица 1.7. Из Таблицы видно, что с увеличением степени разложения торфа количество фенолкарбоновых кислот снижается (с ростом степени разложения торфа в 5 раз содержание фенолкарбоновых кислот становится меньше в 5 раз). Так же уменьшается количество никотиновой кислоты, витаминов В₁, В₂ и хлорофилла. Количество катехинов, флавонолов и каротиноидов по мере увеличения степени разложения растет.

Таблица 1.7 – Биологически активные вещества в магелланикум-торфе

Степень разложения R, %	Содержание, мг на 100 г вещества								
	фенолкарбоновые кислоты	катехин	флавонолы	сумма каротиноидов	каротин	хлорофилл		витамины	
						а	б	В ₁	В ₂
5	59,7	58,9	278,4			2,0	1,6	85,8	0,07
5... 10	50,5	62,1	295,3	1,3	0,2	2,1	1,5		
15	37,6	71,4	347,9	2,0	0,2	1,5	1,2	41,9	0,03*
25	12,4	83,3	456,1	2,3	0,3	—		18,9	—

* Степень разложения 20 %.

Процесс гумификации растений-торфообразователей сопровождается потерей свободных фенолкарбоновых кислот, которые, по-видимому, вступают в реакцию конденсации и принимают участие в образовании гуминовых кислот. Увеличение содержания катехинов, вероятно, обусловлено потерей торфом других лабильных компонентов. В процессе гумификации более детальному разложению подвергается хлорофилл «а».

При определении аскорбиновой кислоты в сфагновом торфе выяснилось, что только в образцах торфа низкой степени разложения (R = 5 и 15 %) обнаруживаются следы витамина С. Это объясняется тем, что аскорбиновая кислота от-

носится к самым неустойчивым соединениям среди витаминов и разрушается в процессе торфообразования.

БАВ торфа часто проявляют комбинированное действие нескольких веществ, причем одни из них усиливают действие основного компонента, а другие его ослабляют.

1.4.1.3. Торфяной воск

Восковая часть битумов в настоящее время представляет наибольшую практическую ценность. В отличие от жиров, являющихся сложными эфирами трехатомного спирта - глицерина, воск состоит главным образом из сложных эфиров, образованных высшими жирными кислотами и высокомолекулярными одноатомными (редко двухатомными) спиртами. Воск - вещество, в построении которого участвуют различные одноатомные прямоцепные спирты с числом углеродных атомов от 12 до 44, а также одноосновные жирные кислоты с прямой цепью, содержащие 12-46 углеродных атомов. Строение молекулы воска изображается в общем виде простой формулой $R-C-OO-R^1$. Кислотные остатки представлены чаще всего одноосновными нормальными кислотами преимущественно с четным числом атомов углерода. Реже встречаются разветвленные, двухосновные и оксикислоты. Спиртовые остатки могут принадлежать разнообразным спиртам. Спирты в основном высокомолекулярные ($C_{16} - C_{32}$) с прямой и разветвленной цепочками.

Некоторые виды воска содержат много циклических и ненасыщенных спиртов. В окрашенном воске имеются двухатомные спирты циклического (каротиноидного) характера. Природный воск, кроме сложных эфиров содержит свободные кислоты, углеводороды, спирты.

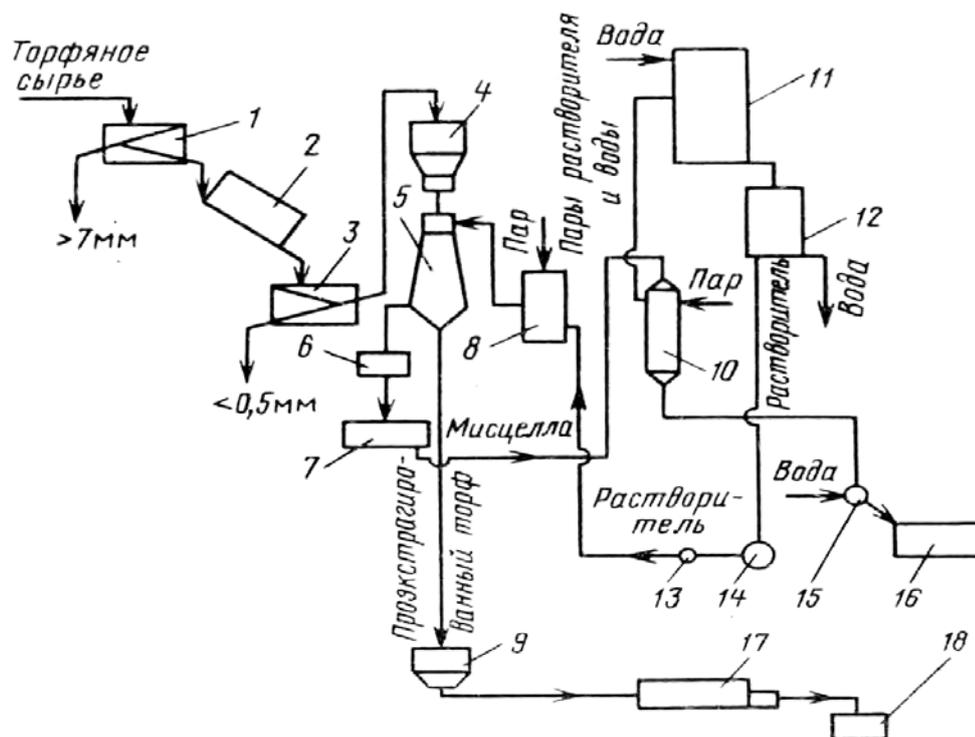
Процесс экстракции торфяного воска из торфа, а также влияние растворителей и условий экстракции на состав и свойства извлекаемого битума (торфяного воска) достаточно подробно описан в литературе [94,95,100]. Так, битум, из-

влеченный из сосново-пушицевого торфа бензином, содержал 73,63 % воска с «парафином» и 23,98 % смол. Битум, извлеченный из того же торфа бензолом, содержал 59,4 % воска с «парафином», 24,6 % смол, растворимых в бензине, и около 16 % асфальтенов.

Сырой торфяной воск по ТУ 6-01-973-75 должен соответствовать следующим требованиям: цвет темно-коричневый; сплавляемость с парафином полная; содержание смолистых веществ не более 40 %; механических примесей не более 1,0 %; влаги не более 0,5 %; кислотное число (К. ч.) 30-60; число омыления (Ч. о.) 100-160; иодное число (И. ч.) 15-30; температура каплепадения (T_K) 70-80°C.

Сырьем для получения сырого торфяного воска служит верховой битуминозный торф (степень разложения не менее 35 %, зольность не более 8 % и рабочая влажность не более 50 %), добытый кусковым или фрезерным способом. Основное требование, предъявляемое к битуминозному торфу – наличие в нем сырого воска, извлекаемого бензином, не менее 5 % (на абсолютно сухое вещество).

В Белоруссии был построен и работает завод по производству торфяного воска. Принципиальная схема получения воска из торфа разработана в Институте торфа АН БССР под руководством П. И. Белькевича – Рисунок 1.3 [100].



1, 3 – грохот; 2 – сушилка; 4 – бункер-накопитель сухого торфа; 5 –экстрактор; 6 – фильтр; 7 – накопитель мисцеллы; 8 – нагреватель; 9 –бункер-накопитель проэкстрагированного торфа; 10 – испаритель; 11 – холодильник; 12 – разделитель растворителя и воды; 13 – насос; 14 –накопитель растворителя; 15 – охладительный барабан; 16 –формователь воска; 17 – брикетный пресс; 18 – топливный брикет

Рисунок 1.3 – Принципиальная схема получения воска из торфа

Общая продолжительность экстракции 60 мин. Раствор воска после экстракции называют мисцеллой. Мисцелла поступает в сборник, откуда насосом подается в испаритель. Пары растворителя поступают в холодильник. Остаток растворителя от сырого воска отдувается острым паром. Пары растворителя и воды поступают в холодильник. Конденсат стекает в разделитель, где растворитель отделяется от воды и поступает в сборник чистого растворителя. Вода сбрасывается в канализацию. Из сборника растворитель поступает в подогреватель, где нагревается до 75°C. От проэкстрагированного торфа растворитель отдувается острым паром, и пары поступают на конденсацию в холодильник. Расплавленный воск из испарителя поступает в формы и разливается по ним или охлаждается в барабане, с которого срезается ножом в виде чешуек.

На 1 кг сырого воска при выходе 6 % расходуется 16,7 кг сухого торфа, 1,2 кг растворителя, 45,7 кг водяного пара и 1,2 м³ воды. Получаемый воск имеет температуру каплепадения 70-75°C, плотность – 1010 кг/м³, содержание смолистых веществ 25-30 %.

Известен способ обработки торфа смесью нефтяных растворителей и алифатических спиртов C₁-C₃, предусматривающий получение торфяного воска [101]. Применение спиртов в качестве компонентов смесей позволило повысить выход битумов за счет экстракции полярных веществ с 6,5 до 17,5 %.

Компонентный состав сырого торфяного воска зависит от химического состава растений-торфообразователей, вида торфа, природы растворителя, условий экстрагирования и других факторов. Так, сырой воск, полученный бензольной и бензиновой экстракцией торфа, содержит воска соответственно 44 и 48 % и имеет T_{пл} – 70,5 и 67°C; К. ч. – 57,5 и 37,5; Ч. о. – 220 и 228; И. ч. – 33,8 и 59,6.

Сырой торфяной воск получается по технологии, указанной выше, из верхнего сосново-пушицевого торфа со степенью разложения 45 %, а смолистая часть — из этого воска при температуре 0-5°C. Из последней выделены «парафины» вымораживанием бензинового раствора смолы при -20°C [102]. «Парафины» содержат углеводороды, стерины, первичные, вторичные и третичные алифатические и, возможно, циклические спирты с сопряженными двойными связями, свободные и связанные в виде эфиров. Как видно из Таблицы 1.8. температура каплепадения (T_к) смол и «парафинов» в два раза ниже T_к сырого воска. Смолы и «парафины» содержат большее количество азот- и кислородсодержащих соединений.

Воск содержит более 20 % смол и 15 % «парафинов», в то время как смола и «парафины» в свою очередь содержат значительное количество восковых и других соединений – Таблица 1.8. Количество неомыляемых в воске в 4 раза меньше, чем в смолистой части.

Таблица 1.8 – Характеристика сырого торфяного воска и его смолистой части [103]

Показатель	Сырой торфяной воск, %	Смолистая часть	
		смолы	«парафины»
T _к °С	71—73	31	37
Элементный состав, %:			
С	80,5	80,0	78,4
Н	12,7	11,3	10,8
N	0,9	1,8	1,4
О	5,9	6,9	9,4
Содержание, %:			
воск	61,4	5,9	0,4
«парафины»	15,4	0,9	98,3
смолы	23,2	93,2	1,3
Неомыляемые, %	19,3	51,7	16,8
В том числе			
спирты	–	28,4	9,2
углеводороды		23,3	7,6
Омыляемые, %	80,7	49,3	83,2
В том числе			
свободные кислоты	–	2,4	5,6
К. ч.	44	47	34
Ч. о.	128	134	–
И. ч.	22	43	16
Содержание фитостеринов, %	3,7	15,7	23,7
В том числе			
β-ситостерина	2,6	11,0	16,6

В Таблице 1.9 приведены зависимости состава и свойств воска от вида торфа [6].

Таблица 1.9 – Состав и свойства воска в зависимости от вида торфа

Торф	Степень разложения, %	Состав воска, %				Т _к	И. ч.	К. ч.	Э. ч.	Ч. о.
		воск	«парафины»	смолистая часть	примеси					
Сосново-пушицевый	60	62,2 - 60	18,0-22,0	17,6-24,6	2,0-3,8	70,5	17	36	112	148
Пушицевый	45	56,8	19,4	17,0	6,8	72	17	35	129	164
Сосновый	65	–	–	–	–	62	21	36	91	127

Сырой торфяной воск (бензиновый экстракт) состоит в основном из свободных кислот и их сложных эфиров (80,7 %). В их составе 27,8 % насыщенных жирных кислот, в том числе 24,2 % с прямой и 3,6 % с разветвленной цепью. Остальные 52,9 % соединений, по всей вероятности, представляют собой оксикарбоновые, смоляные, фенолокислоты и другие соединения, возможно, красящие вещества (находящиеся в родстве с фенолокислотами) цветов и плодов растений-торфообразователей.

В воске обнаружены жирные кислоты в основном нормального строения с числом атомов углерода C₄ - C₂₈. Преобладают кислоты C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₂, C₂₄, C₂₆ – Таблицы 1.10 и 1.11. Среди непредельных жирных кислот Л. А. Ивановой [98] впервые обнаружена олеиновая кислота.

Таблица 1.10 – Химический состав торфяного воска [104]

Соединение	Формула	Экстрагент
Углеводороды: алифатические	$C_{36}H_{72}, C_{33}H_{66}$	Бензин
	$C_{27} - C_{33}$	Бензол
	$C_{23} - C_{33}$	Ацетон—вода, толуол—этанол—вода
циклические	$C_{23}H_{24}$	Спиртобензол
	$C_{20}H_{12}$	Бензол
	$C_{15}H_{24}$	Бензин
Спирты: алифатические	$C_{20}H_{40}O_4$	Спирт
	$C_{20} - C_{22}, C_{24}, C_{26}, C_{28}, C_{30}$	Бензол
	$C_{24}C_{50}, C_{20}H_{42}O$	Бензин
	$C_{25}H_{52}O, C_{22}H_{46}O$	»
	$C_{20} - C_{30}$	Ацетон—вода, толуол—этанол—вода
циклические	$C_{30}H_{52}O, C_{27}H_{50}O$	Бензол
	$C_{30}H_{52}O, C_{27}H_{50}O$	Петролейный эфир
	$C_{27}H_{50}O$	Бензин
Кислоты алифатические	$C_{16}, H_{55}O_5, C_{21}H_{35}O_7$	Спирт
	$C_{19}H_{34}O_2$	Спиртобензол
	$C_{25}H_{52}O_2, C_{27}H_{54}O_2, C_{28}H_{56}O_2$	»
	$C_{26}, H_{52}O_2, C_{27}H_{54}O_2$	»
	$C_{28}H_{56}O_2$	Бензол
	$C_{27}H_{54}O_2, C_{28}H_{56}O_2$	»
	$C_{29}H_{56}O_2$	
	$C_{18}, C_{20}—C_{22}, C_{23} - C_{30}$	»
	$C_{32} - C_{34}$	
	$C_{12}H_{22}O_2, C_{14}H_{26}O_2$	Бензин
	$C_{27}H_{54}O_2, C_{30}H_{60}O_3,$	
	$C_{25}H_{50}O_2$	

Продолжение Таблицы 1.10

Соединение	Формула	Экстрагент
	$C_{20}H_{40}O_2, C_{22}H_{44}O_2$	
	$C_{24}H_{48}O_2, C_{28}H_{56}O_2,$	
	$C_{31}H_{62}O_2$	
	$C_{14} - C_{28}$	Бензин БР-2
	$C_{19} - C_{29}$	»
	$C_{20} - C_{32}$	Спиртобензол, Ацетон— вода, толуол—этанол—вода
Оксикислоты	$C_{20} - C_{21}$	Спиртобензол

Таблица 1.11- Содержание жирных кислот в сыром и рафинированном торфяном воске

Кислота	Число атомов углерода	ОВУ	в сыром воске, % по фракциям*				В рафинированном воске, %
			1	2	3	4	
Масляная	4				0,3		
Валерьяновая	5	–	–		0,8	–	–
Капроновая	6	–	–	–	3,4	–	–
Энантовая	7	–	–	–	2,9	–	–
Каприловая	8	0,01	–	–	5,9	–	0,2
Пеларгоновая	9	0,02	–	–	8,1	–	0,3
Каприновая	10	0,03	–	0,1	8,5	–	0,6
Ундециловая	11	0,10	–	0,5	9,1	Следы	0,8
Лауриновая	12	0,12	–	1,5	10,4	0,4	0,8
Тридециловая	13	0,14	Следы	0,3	10,8	1,8	–

Продолжение Таблицы 1.11

Кислота	Число атомов углерода	ОВУ	в сыром воске, % по фракциям*				В рафинированном воске, %
			1	2	3	4	
Миристиновая	14	0,23	0,9	3,0	10,3	5,3	1,7
Кислота х	–	0,26	–	–	–	–	0,2
Пентадециловая	15	0,29	0,8	8,3	8,1	4,4	1,6
Пальмитиновая	16	0,45	18,8	33,0	7,1	7,4	2,1
Маргариновая	17	0,66	1,4	11,5	5,9	7,1	1,8
Стеариновая	18	1,00	9,6	10,6	2,6	8,1	4,5
Нонадециловая	19	1,33	4,9	0,3	2,7	4,4	10,6
Арахидиновая	20	1,86	41,7	8,2	1,2	6,8	12,0
Генэйкозановая	21	2,06	1,4	5,9	0,9	0,1	4,4
Бегеновая	22	2,93	9,2	8,3	10,5	10,2	10,2
Трикозановая	23	3,70	Следы	Следы	2,2	1,8	4,9
Лигноцериновая	24	4,05	1,3	8,6	41,4	18,6	13,6
Пентакозановая	25	5,70	–	–	2,2	1,2	3,3
Церотиновая	26	7,45	–	–	35,5	17,5	15,6
Гептакозановая	27	8,02	–	–	0,5	0,5	4,9
Монтановая	28	8,65	–	–	7,8	–	4,1
Нонакозановая	29	9,05	–	–	–	–	Следы
Мелиссиновая	30	16,02	–	–	–	–	»

* Фракции: 1 – кислоты, растворимые в метаноле при 20°C, выделенные из растворимых в спиртобензоле натриевых солей; 2 – кислоты, не растворимые в метаноле при 64°C, выделенные из растворимых в спиртобензоле натриевых солей; 3 – кислоты, растворимые в метаноле при 64°, выделенные из нерастворимых в спиртобензоле натриевых солей; 4 – нерастворимые при тех же условиях; ОВУ – относительные времена удерживания

В работе [6] исследованы химический состав и строение спиртов торфяного

воска. Неомыляемые вещества методом адсорбционной хроматографии с применением различных элюентов разделены на пять фракций, которые в свою очередь повторно делили на 24 узкие фракции. В последних методом газожидкостной хроматографии идентифицированы спирты. Их состав приведен в Таблице 1.12.

Таблица 1.12 – Содержание алифатических спиртов в торфяном воске*

Спирт	Число атомов углерода	Фракция С-1			Фракция С-2		
		ОВУ	температура выхода, °С	содержание, %	ОВУ	температура выхода, °С	содержание, %
Додеканол	12				0,21	180	0,2
Тридеканол	13		–	–	0,29	181	0,1
Тетрадеканол	14	0,41	183	0,2	0,39	182	0,9
Пентадеканол	15	0,46	184	0,3	0,41	183	2,2
Гексадеканол	16	0,54	185	3,9	0,50	186	5,3
Гептадеканол	17	0,59	186	1,7	0,57	187	5,8
Октадеканол	18	0,77	187	2,3	0,73	189	9,2
Нонадеканол	19	0,79	188	1,8	0,76	190	9,0
Эйкозанол	20	1,0	190	9,8	1,0	191	10,3
Генэйкозанол	21	1,31	193	2,0	1,26	193	6,5
Доказанол	22	1,79	197	27,9	1,76	197	11,5
Трикозанол	23	2,21	200	1,9	2,21	202	6,6
Тетракозанол	24	2,84	207	21,8	2,85	207	13,4
Пентакозанол	25	3,41	212	2,8	3,20	213	4,9
Гексакозанол	26	4,15	217	16,0	4,31	218	9,8
Гептакозанол	27	5,31	228	2,0	5,40	223	0,1
Октакозанол	28	6,16	235	5,1	6,18	232	3,9
Нонакозанол	29	8,57	248	0,2	8,51	248	0,1
Триаконтанол	30	10,89	268	0,3	10,73	263	0,2

* Содержание спиртов с четным числом атомов углерода во фракции С-1 составляет 87,3 %, во фракции С-2 - 64,7 %.

1.4.1.4. Обессмоленный торфяной воск

Обессмоленный торфяной воск получают из сырого торфяного воска. Смолистые вещества извлекают из мелкораздробленных частиц (0,5-3 мм) сырого

торфяного воска охлажденным до 0-5°C бензином БР-2. Смолы, находящиеся в бензиновом растворе, отделяются от воска, а воск промывается чистым растворителем и продувается острым паром для удаления бензина и выдается в виде готовой продукции.

Обессмоленный торфяной воск должен иметь следующие показатели: темно-коричневый цвет; T_k не ниже 78°C; содержание восковых веществ не менее 90 %; содержание смолистых веществ (растворение в ацетоне при 0°C) не более 10 %; содержание воды не более 0,5 %; К. ч. – 39-56; Ч. о. – 110-120; И. ч. – 10-25 как показано в Таблице 1.13.

Таблица 1.13 – Характеристика обессмоленного и рафинированного воска [105]

Показатель	Воск	
	обессмоленный	рафинированный
Цвет	Темно-коричневый	Светло-желтый
Влажность, %	0	0
Механические примеси, %	0,94	0
Воск, %	88,17	92,76
Парафин, %	5,87	6,40
Смола, %	5,02	0,84
К. ч.	51,50	116,26
Ч. о.	113,10	168,44
Э. ч.	61,60	52,18
И. ч.	18,99	11,23
Зольность, %	0,49	–
T_k , °C	76,70	81,00
Элементный состав, %:		
С	76,49	–
Н	11,74	–
О	11,77	–
Выход (от обессмоленного), %	–	84,07

Данные Таблицы показывают, что в процессе обессмоливания, а затем рафинации содержание механических примесей в воске уменьшается до нуля, воз-

растает количество восковых соединений и резко снижается количество смол, что отражается на изменении характеристических чисел, зольности и на элементном составе.

1.4.1.5. Рафинированный торфяной воск

Для получения светлого, не темнеющего при сплавлении воска с высокой температурой плавления необходимо обессмоленный воск подвергнуть рафинации (обесцвечиванию). Процесс этот сводится к выделению или разрушению находящихся в обессмоленном воске окрашивающих веществ.

Существуют различные методы рафинации: вакуумная дистилляция, метод очистки при помощи селективных растворителей, окислительных средств (перманганата калия, азотной кислоты, смеси азотной и серной кислот, окисление хромовой кислотой, двуххромовокислым калием) и др.

Оптимальные условия рафинации сырого торфяного воска таковы: двуххромовокислого калия 175-200 %, серной кислоты 130 %, концентрация серной кислоты 50 %, температура процесса окисления 105-110°C, продолжительность окисления 5 ч.

По техническим требованиям воск торфяной рафинированный должен иметь следующие показатели: цвет светло-желтый до желтого; T_k не ниже 79°C; К. ч. – 120- 160; Ч. о. – 180-220; И. ч. не более 8; содержание влаги менее 0,5 %.

В рафинированном торфяном воске 92,5 % свободных кислот. Представление о групповом составе и свойствах отдельных составляющих рафинированного и обессмоленного воска дает Таблице 1.14, из которой следует, что в процессе рафинации обессмоленного воска происходит резкое уменьшение количества неомыляемых и возрастание омыляемых, а это свидетельствует об окислении спиртов до насыщенных кислот. Этот процесс сопровождается переходом непредельных соединений в насыщенные [6].

Таблица 1.14 - Характеристика неомыляемых и омыляемых веществ, выделенных из обессмоленного (1) и рафинированного (2) торфяного воска

Показатель	Неомыляемые		Омыляемые (жирные кислоты)	
	1	2	1	2
Выход, %	29,54	11,71	67,29	81,14
Цвет	Коричневый	Светло-желтый	Желтый	Лимонно-желтый
Тпл	60,5	53,5	72,5	–
Тк	61,5	54,3	73,0	80,5
К. ч.	0,0	0,0	97,9	124,16
Э. ч.	0,0	0,0	0,0	–
И. ч.	31,27	9,64	0,0	–
Элементный состав, %:				
С	79,00	81,62	74,42	–
Н	11,96	13,79	12,06	–
О	8,43	4,42	13,52	–
S	0,05	0,01	–	–
N	0,56	0,16	–	–
Зольность, %	0,04	–	–	–

1.4.2. Битумы бурого угля

Компонентный и химический состав битумов бурого угля изложен в [6,94,96]. Химический состав и свойства буроугольных битумов (монтан-воск, горный воск) так же, как и торфяных битумов, зависит от химической природы растворителей, условий экстракции и от способов обработки угля перед экстракцией – Таблицы 1.15 и 1.16.

Характеристика бензольных и бензиновых битумов, извлеченных из александритского бурого угля, приведена в Таблице 1.17. Из Таблицы видно, что бензиновые битумы практически не содержат асфальтенов и имеют в своем составе больше парафина и меньше смол.

Таблица 1.15 - Характеристика битумов различных месторождений Южно-Уральского бассейна

Показатель	Месторождение					
	Бабаевское		Тюменское	Ворошиловское	Репьевское	Наукинское
	Спиртобензол	Дихлорэтан	Спиртобензол (1:1)			
Выход битума на сухой уголь, %	18,0	13,0	16,9	13,4	11,9	11,9
Количество воска, % от битума	22,0	25,8	11,5	46,1	32,7	58,0
Количество смол, %	78,0	74,2	58,46	53,9	07,3	42,0
T _{разм} , °C	–	–	104	92,0	85,0	70,0
Кислотное число	31,1	29,9	61,3	34,1	40,4	47,0
Число омыления	134,7	113,5	141,3	131,0	132,2	145,0
Эфирное число	103,6	–	–	–	–	–
Йодное число	–	37,7	15,0	39,4	21,2	22,0

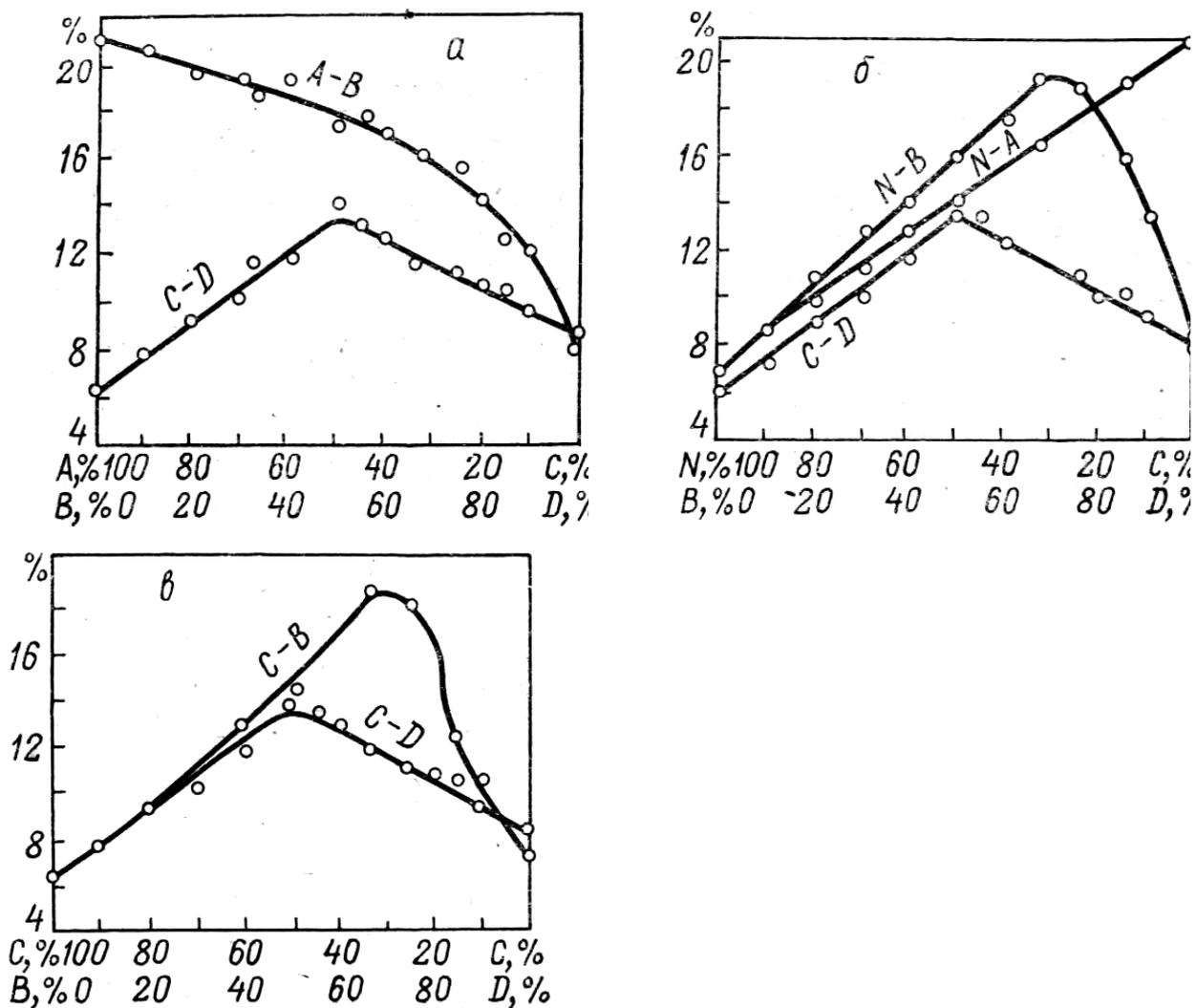
Таблица 1.16 - Характеристика битумов Александрийского и Бабаевского бассейнов

Показатель	Месторождение	
	Александрийское	Бабаевское
Количество смол, %	15	28
T _к °C	84	84
Кислотное число	25	21
Эфирное число	94	49
Йодное число	23,5	27,4
Пенетрация, мм	1,09	0,70
Устойчивость восковой эмульсии, балл	3	3

Таблица 1.17 – Физико-химическая характеристика буроугольных битумов

Место отбора проб угля	Количество проб	Характеристика битумов									
		Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Относительная молекулярная масса	С, %	Н, %	Асфальтены, %	Воск, %	Парафины, %	Масла, %
Бензольный битум											
Головковский углеразрез, Головковский участок	14	21,6 - 44,0	86,35 - 142,5	61,05 - 107,8	543 - 618	78,28 - 80,65	10,74 - 12,47	0,15 - 4,4	74,4 - 81,1	3,2 - 6,0	9,9 - 18,3
Дмитриевский участок	10	24,8 - 33,0	74,8 - 133,1	46,3 - 100,1	–	–	–	1,9 - 8,55	59,9 - 72,7	4,1 - 6,1	17,6 - 31,2
Балаховский углеразрез	5	28,0 - 38,5	95,2 - 120,4	54,4 - 91,8	455 - 679	77,37 - 78,67	9,35 - 12,28	0,6 - 5,1	68,5 - 80,1	3,2 - 9,5	11,6 - 22,8
Бандуровский углеразрез	7	34,2 - 39,9	96,63 - 127,7	62,1 - 92,05	489 - 563	75,5 - 79,6	10,60 - 12,50	0,2 - 2,8	62,7 - 74,4	3,9 - 6,6	17,8 - 28,9
Бензиновый битум											
Головковский участок	14	17,9 - 31,35	66,4 - 144,8	39,3 - 124,8	–	–	–	0,9	78,45 - 86,0	5,1 - 7,7	7,4 - 12,4
Дмитриевский участок	10	24,8 - 27,5	72,1 - 112,0	47,3 - 83,6	–	–	–	–	51,7 - 79,6	5,0 - 11,3	10,8 - 33,2
Балаховский углеразрез	5	13,5 - 28,0	82,0 - 106,7	63,0 - 84,7	–	–	–	–	69,2 - 84,2	4,0 - 8,2	11,4 - 21,0
Бандуровский углеразрез	7	28,3 - 37,05	104,1 - 120,8	70,2 - 95,1	–	–	–	–	69,7 - 82,3	4,7 - 7,4	11,2 - 22,5

Н. Г. Голованов [106, 107] выявил зависимость выхода буроугольного битума от природы растворителя.



Растворители: А – бутанол, В – дихлорэтан, С – этанол-ректификат, D – бензол, N – этанол-сырец.

Рисунок 1.4 – Влияние растворителя на количество битумов, извлекаемых из бурого угля

Из Рисунка 1.4(а) видно, что прибавление к бутанолу дихлорэтана уменьшает выход битумов (кривая А-В). Извлечение битумов смесью этанол - бензол (кривая С-Д) дает больший выход битумов, чем чистые бензол и спирт.

Максимум извлечения наблюдается при соотношении смеси 1:1. Понижение кривых в сторону чистых растворителей (спирта и бензола) идет плавно.

Экстрагирование битумов смесями этанола (сырца N и ректификата С) с

дихлорэтаном (В) и бутанолом (А) показано на Рисунке 1.4(б, в).

Кривая извлечения битумов смесью этанол-сырец (N) - бутанол (А) идет вверх прямо пропорционально содержанию последнего в экстрагирующей смеси (Рисунок 1.4(б)).

Как видно кривые N-В (Рисунок 1.4(б)) и С-В (Рисунок 1.4(в)) имеют одинаковый характер. С увеличением количества дихлорэтана в этаноле (как сырец, так и ректификате) возрастает количество извлекаемых битумов. При составе смеси 33 % этанола и 67 % дихлорэтана наступает резкий скачок вниз, показывающий, что дальнейшее снижение содержания в смеси этанола резко уменьшает выход битумов.

Сравнение кривых N-В (Рисунок 1.4(б)) и С-В (Рисунок 1.4(в)) показывает, что кривая извлечения битумов смесью спирта-сырца с дихлорэтаном (N—В) лежит выше кривой, полученной при применении для этой цели спирта-ректификата, т.е. спирт-сырец обеспечивает больший выход битумов.

Из алифатических спиртов бутанол дает наибольший выход битумов. Высокая экстрагирующая способность бутанола по отношению к битумам может быть объяснена более высокой температурой кипения (117,4°С) и меньшей полярностью бутилового спирта по сравнению с полярностью первых гомологов одноатомных спиртов алифатического ряда.

Битумы, извлеченные бутанолом, имеют повышенное число омыления. Например, из одной тонны бурого угля Монастырского месторождения (Львовская обл.) при экстрагировании этанолом-ректификатом можно получить 64 кг битумов, этиловым спиртом-сырцом – 70 кг, дихлорэтаном – 80 кг и бутанолом – 211 кг. В них соответственно содержится 47, 50, 64 и 112 кг воска.

В процессе обработки одного и того же угля органическими растворителями извлекаются различные вещества, количество и состав этих веществ в сильной степени зависит не только от химической природы растворителя, но и от способов обработки угля перед экстракцией и условий экстрагирования.

Заметим, что выход и состав битумов зависят прежде всего от природы самого бурого угля и очень часто меняются для разных пластов одного и того же месторождения.

Для сравнения в Таблице 1.18 даны результаты опытов последовательного экстрагирования землистого бурого угля в лабораторном металлическом экстракторе. Анализ Таблицы показал, что выход битума в металлическом экстракторе в каждом случае меньше, чем в аппарате Сокслета.

Внешний вид и свойства битумов резко различаются и зависят от условий их извлечения. В металлическом экстракторе созданы мягкие условия извлечения, в аппаратах Сокслета жесткие. Хотя температура растворителя, действующего на уголь в патроне экстрактора, сравнительно небольшая, но битум (экстракт), поступающий в колбу, подвергается непрерывному многочасовому кипячению (при температуре кипения данного растворителя), что влияет на скорость деградации и приводит к изменениям физических свойств соединений, составляющих битумы.

Таблица 1.18 – Характеристика битумов, полученных в различных условиях

Растворитель	Условия извлечения битума	Выход битума, % на сухую массу	К. ч.	Ч. о.	Внешний вид и свойства битума
Бутанол	В аппарате Сокслета	11,30	46	130	Темно-коричневый, почти черный. Блестящий с поверхности, твердый, хрупкий. Трудно загорается, при вынесении из пламени гаснет
	В металлическом экстракторе	9,20	31	141	Темно-коричневая, липкая, тягучая масса, измельчению не поддается. Горит коптящим пламенем. Издает приятный цветочный запах

Продолжение Таблицы 1.18

Растворитель	Условия извлечения битума	Выход битума, % на сухую массу	К. ч.	Ч. о.	Внешний вид и свойства битума
Дихлорэтан	В аппарате Сокслета	7,40	34	92	Коричневый с красноватым оттенком, блестящий с поверхности, с раковистым изломом. Растирается в порошок. Трудно загорается, при удалении из пламени гаснет
	В металлическом экстракторе	5,20	20	161	Красновато-бурая масса, мягкая, неотвердевающая, растягивающаяся в эластичные нити. Быстро загорается, горит коптящим пламенем. При горении запах жженой резины
Бензол	В аппарате Сокслета	8,70	36	110	Бурого цвета. Слегка блестящий с поверхности, мажущийся, измельчению не поддается. Трудно загорается. При горении трещит, горящие частицы разбрасываются в разные стороны
	В металлическом экстракторе	6,00	60	189	Лимонно-желтого цвета, клейкая, полужидкая масса, с медленно загустевающей пленкой. Легко загорается, горит коптящим пламенем и дает легкий запах воска

Приведенный экспериментальный материал показывает, что битумы имеют различный состав и свойства в зависимости от условий и растворителей. Наименьшее количество смол содержит буроугольный битум, извлеченный бензином «галоша» (11,9 %), а наибольшее (33,8 %) – извлеченный смесью бензол : этанол (1:1). Химический состав битумов изменяется в широких пределах не только для разных месторождений и разрезов, но и для одного участка [108, 109].

1.4.2.1. Буроугольный воск

Монтан - воск (буроугольный воск), так же как и торфяной, представляет собой смесь собственно восковых компонентов и смол. Содержание тех и других составляющих колеблется в широких пределах в зависимости от многих факторов, применяемых при экстракции растворителей, условий экстракции, видов сырья и др.

Все видовое многообразие воска по производственному критерию можно свести к четырем основным типам [6]:

1) исходный, или сырой воск, представляющий собой экстракт, извлеченный теми или иными органическими растворителями из битуминозного бурого угля;

2) обессмоленный воск, полученный путем удаления из сырого исходного воска отдельных его компонентов, главным образом смолистой части;

3) рафинированный воск, т.е. осветленный, полученный преимущественно из обессмоленного воска;

4) этерифицированный воск, полученный путем этерификации рафинированного воска моно-, ди- или полиатомными спиртами или их смесями.

Буроугольный воск – продукт непостоянного состава; в зависимости от природы угля, из которого он извлекался, а также параметров экстракции, химический состав и качество воска могут изменяться в широком диапазоне. Известны работы, посвященные выяснению зависимости между природой угля и количеством и качеством извлекаемого из него буроугольного воска [106,110-117].

Л.Д. Тер-Акопянц [115] получила данные о выходе буроугольного воска при экстракции бурого угля Грачевского месторождения – Таблица 1.19. Наибольший выход экстракта (15,2 %) отмечается при применении смеси этанол-бензол (1:1), а наименьший (2,8 %) при экстракции гексаном. Больше воска

содержат битумы, извлеченные дихлорэтаном (84,8 %), меньше – смесью этанол : бензол (1:1) – 38,2 %.

Таблица 1.19 – Сравнительная экстракционная способность различных растворителей для Грачевского угля [115]

Растворитель	Выход экстракта, на ОМУ, %	Экстракционная способность по отношению к бензолу, %	Содержание в экстрактах, %		Выход обессмоленного воска, % на ОМУ
			воска	смола	
Бензол	8,80	100,0	61,50	37,60	5,46
Гексан	2,84	32,0	80,74	18,17	2,29
Дихлорэтан	9,20	103,5	84,85	14,70	7,81
Дихлорэтан-этанол (3:1)	13,75	154,5	79,75	18,90	10,96
Экстракционный бензин	7,06	79,6	74,60	24,30	5,26
Экстракционный бензин-бензол(1:1)	8,50	95,5	71,50	27,30	6,08
Этанол-бензол (1:1)	15,15	174,5	38,27	59,63	5,79

Исходя из данных Таблицы 1.20 [6], сырой буроугольный воск по химической природе представляют собой конгломерат, содержащий восковые кислоты, спирты, эфиры, кетоны, углеводороды, терпеновые и другие соединения.

Таблица 1.20 – Соединения, выделенные из сырого воска бурого угля [6]

Соединение	Химический состав	Молекулярная масса	Температура плавления, °С	Содержание в воске, %
1. Восковые кислоты (содержание в воске 17-19 %)				
	$C_{16}H_{25}O_5$	297	84,4(75)	
Гумусовая	$C_{19}H_{34}O_2$			–
Арахидиновая	$C_{20}H_{40}O_2$	312,3	75,2	–
	$C_{21}H_{35}O_7$	261		
Пчелиная	$C_{22}H_{44}O_2$	340,4	80	–
	$C_{23}H_{46}O_2$			
Лигноцеридовая	$C_{24}H_{48}O_2$	368,4	84	30
	$C_{24}H_{50}O_2$	356		
Церотиновая	$C_{25}H_{45}O_2$	396,4	83,2	–
	$C_{26}H_{52}O_2$		82	
Карбоцеридовая	$C_{27}H_{54}O_2$	410,4	87	–
Геоцеридовая	$C_{28}H_{56}O_2$		–	–
Неомонтановая (н-октокозановая)	$C_{28}H_{56}O_2$	424,4	90,5	–
Монтановая	$C_{29}H_{58}O_2$	438,5	90,1 86-86,5	17
Мелиссиновая	$C_{31}H_{62}O_2$	466,5	92,1	4,7
	$C_{32}H_{64}O_2$			
	$C_{47}H_{94}O_2$			
2. Восковые спирты (содержание в воске 3 - 4 %, иногда 25 %)				
	$C_{20}H_{40}O_4$	344	224-130	–
	$C_{21}H_{35}O_7$	399	Выше 260	–
Тетракозанол	$C_{24}H_{49}OH$	356	83	–
Гексакозанол	$C_{26}H_{53}OH$	–	79	–
1-Триаконтанол	$C_{30}H_{61}OH$	438	88	–
1-Дотриаконтанол	$C_{32}H_{63}OH$	–	–	–
Битуминол	$C_{32}H_{65}OH$	–	–	–
3. Вторичные восковые спирты (содержание в воске около 1 %)				
Монтанол	$(C_{27}H_{55})_2CHOH$	–	59-60 (66)	–
4. Восковые эфиры (содержание в воске около 58-59 %)				
Октакозилый	$C_{19}H_{41}COOC_{28}H_{57}$	–	–	–
	$C_{21}H_{45}COOC_{28}H_{57}$			
	$C_{23}H_{49}COOC_{28}H_{57}$			
Октакозилцерорат	$C_{26}H_{55}COOC_{28}H_{57}$	–	81	–
Октакозилгидроок-сиоктакозанат	$C_{27}H_{54}(OH)COOC_{28}H_{57}$	–	93	–

Продолжение Таблицы 1.20

Соединение	Химический состав	Молекулярная масса	Температура плавления, °С	Содержание в воске, %
Монтиломонтанат	$C_{28}H_{57}COOC_{29}H_{59}$	–	89	–
Цериллоктакозанат	$C_{27}H_{55}COOC_{26}H_{53}$	–	85	–
Церилмонтанат	$C_{28}H_{55}COOC_{27}H_{55}$	–	–	–
Тетракозилнеомонтанат	$C_{28}H_{57}COOC_{24}H_{49}$	–	–	–
5. Кетоны-неомыляемая часть (содержание в воске меньше 10 %)				
	$C_{12}H_{24}O$	–	–	–
Симонелит	$C_{15}H_{20}$	–	–	–
Гидрированный сесквитерпен	$C_{15}H_{26}$	–	155-90	–
	$C_{15}H_{28}$	–	230-49	–
	$C_{16}H_{32}O$ $C_{15}H_{30}$ $C_{20}H_{34}$ $C_{22}H_{34}$ $C_{27}H_{54}$	–	–	–
Гентриаконтан	$C_{32}H_{64}$	–	68,1	–
Церотон	$(C_{27}H_{55})_2CO$	–	59-60	–
Монтанон	$(C_{29}H_{59})_2CO$	–	59,6(95,5)	–
	$C_{42}H_{86}O$	–	–	–
6. Монтановая смола (содержание в воске до 56 %)				
	$C_9H_{14}O$	–	–	–
Абиетиновая кислота	$C_{20}H_{30}O_2$	–	–	–
(нейтральная смола)				
Монтановая смола	$C_{24}H_{34}O_2$	241	–	1,6
Бетулин	$C_{30}H_{48}(OH)_2$	–	254,5	–
Аллобетулин	$C_{30}H_{49}O(OH)$	–	264,5	–
Оксиаллобетулин	$C_{30}H_{47}O_2(OH)_2$	–	336	–
Триаконтан	$C_{30}H_{62}$	–	–	–
	$C_{31}H_{50}O_3$	–	340	–
Дотриаконтан	$C_{32}H_{66}$	–	–	–

В работе [116] проведено сравнение состава и строения восковой части битумов бурых углей Бабаевского месторождения Южного Урала и Александрий-

ского месторождения Украины.

В качестве объектов исследования были выбраны буроугольные сырые воска, извлеченные бензином БР-2 в промышленных условиях на Семеновском заводе горного воска из бурого угля Кумертауского разреза Бабаевского месторождения Южного Урала и из бурого угля Морозовского разреза Александрийского месторождения Украины.

В результате обработки ацетоном по ГОСТ 10969-54 из сырых восков Бабаевского и Александрийского буроугольных месторождений были получены обессмоленные продукты – воск БВ и воск АВ с содержанием смолы соответственно 0,5 и 1,5 %. Образцы обессмоленных восков БВ и АВ разделяли на отдельные группы соединений методом щелочного гидролиза и с помощью хроматографии на колонке с использованием силикагеля.

Разделение компонентов обессмоленных восков методом щелочного гидролиза приводит к получению кислотных, спиртовых и углеводородных фракций. Однако данные по кислотным, эфирным и гидроксильным числам указывают на то, что каждая из фракций имеет определенное количество примесей, что затрудняет полную идентификацию составляющих компонентов без их дополнительной обработки. Кроме того, использование метода щелочного гидролиза приводит к тому, что кислотные составляющие сложных эфиров, так же как и их спиртовые части, переходят соответственно во фракции кислот и спиртов, препятствуя тем самым индивидуальной их идентификации.

В связи с этим для разделения обессмоленных восков на компоненты был использован способ хроматографии на колонке. Применяя различные элюирующие растворители, из обессмоленных восков БВ и АВ было выделено по четыре фракции, которые предварительно оценивали по чистоте с помощью тонкослойной хроматографии. При этом было установлено (Таблица 1.21.), что в каждой из выделенных фракций содержится лишь одна группа веществ, о чем свидетельствовали не только результаты определения количества пятен, но и величины R_f .

Как видно из представленных данных (Таблица 1.21.), воски украинских и южноуральских углей во многом сходны. В них преобладают сложноэфирные фракции, меньшую часть составляют углеводороды и спирты. Однако имеются и явные различия: содержание сложноэфирных и карбоксильных групп в воске АВ на 30-35 % выше, чем в БВ, тогда как по гидроксильным группам наблюдается обратная картина (в воске АВ их в 2 раза меньше).

Таблица 1.21– Характеристика фракций восков БВ и АВ, полученных с помощью хроматографии на колонке

Фракции воска	Данные ТСХ		Фракционный состав, масс. %	Числа, мг КОН/г			Температура каплепадения, °С
	количество пятен	R _f		кислотное	эфирное	гидроксильное	
Воск БВ							
Исходный воск	4		100,0	22,0	51,0	36,0	86,0
Углеводородная фракция	1	0,94	9,0	–	–	–	62,0
Эфирная фракция	1	0,79	58,8	–	86,7	–	88,0
Спиртовая фракция	1	0,27	9,3	–	–	391,0	76,0
Кислотная фракция	1	0,18	22,9	96,1	–	–	88,0
Воск АВ							
Исходный воск	4		100,0	20,0	78,0	19,0	88,0
Углеводородная фракция	1	0,94	15,2	–	–	–	63,0
Эфирная фракция	1	0,79	61,5	–	126,8	–	89,0
Спиртовая фракция	1	0,26	10,1	–	–	188,1	82,0
Кислотная фракция	1	0,18	13,2	142,7	–	–	88,0

В работе [117] описан метод выделения воска из лигнитового дегтя экстракцией растворителем. В качестве растворителя использовалась легкая фракция нефти ($T_{кип} = 60-80^{\circ}\text{C}$). При соотношении дёготь: растворитель 4:1 и времени экстракции 1ч при температуре 70°C выделялось до 85 % воскодержущего дегтярного масла (пиролитической смолы). На следующей стадии почти все количество содержащегося в экстракте дегтярного масла отделялось отгонкой раство-

рителя и затем обрабатывалось ацетоном при 10°C для осаждения воска. Выход воска составил 14,6 % на сухой дёготь. Было найдено, что воск, полученный из дёгтя индийского лигнита, преимущественно содержит длинноцепочечные парафины (C₃₀) вместе с небольшим количеством длинноцепочечных жирных кислот и их сложных эфиров в соединении с ненасыщенными группами типа RCH=CH₂, RCH=CHR₁ и RR₁C=CH₂.

1.4.2.2. Экстракционные смолы бурого угля

Буроугольная смола – твердая темная масса, состав и свойства которой существенно различаются в зависимости от месторождения угля [118]. Смолы, экстрагированные из сырого воска бензолом, имеют температуру каплепадения T_к = 34-48°C; кислотное число К.ч. = 25; число омыления Ч.о. = 56; молекулярную массу 530; показатель пенетрации П²⁵ равен 12,5. Элементный состав: С – 81,55 %; Н – 12,15 %; N – 1,96 %; О (по разности) – 4,34 % .

Битум, экстрагируемый из среднегерманского бурого угля [113], а также из бурого угля Александрийского месторождения [119] бензолом, спирто-бензолом, смесью дихлорэтана со спиртом, содержит 20-30 % смол. Битум из южно-уральского бурого угля, извлеченный теми же растворителями, содержит 60-70 % смол [120]. Битум из грачевского бурого угля, извлеченный дихлорэтаном и бензолом, имеет 14,7-13,6 % смол [115,121].

Смола экстрактов александрийского бурого угля [122] состоит из нейтральной (54,7 %) и кислой (45,3 %) частей. В кислой части имеются кислоты и фенолы, калиевые соли, феноляты которых растворимы в водной щелочи (8,3 %) и нерастворимы в смеси водной щелочи и бензола (37 %). В Таблице 1.22. приведена характеристика отдельных групп веществ, полученных в результате разделения смолы, из которых около 47 % не растворяются в петролейном эфире (продукты асфальтоподобного характера) [119].

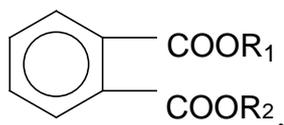
Таблица 1.22 – Характеристика группового состава смол из александрийского бурого угля

Показатель	Нейтральные вещества	Фенолы		Карбоновые кислоты	
		среднего слоя	нижнего слоя	среднего слоя	нижнего слоя
	C _{36,4} H _{55,7} O _{2,2} S _{0,4}	C _{32,5} H ₅₄ O _{4,3} S _{0,2}	C _{22,4} H _{35,8} O _{3,2} S _{0,1}	C _{48,7} H _{73,4} O _{7,0} S _{0,6}	C _{21,6} H _{37,3} O _{3,6} S _{0,1}
Молекулярная масса	540	520	360	790	360
Соотношение Н/С	1,53	1,66	1,60	1,50	1,72
Элементный состав, %					
С	80,89	75,10	74,62	74,05	72,14
Н	10,32	10,38	9,96	9,29	10,37
S	2,22	1,26	1,27	2,46	1,29
О (по разности)	6,57	13,26	14,15	14,20	15,94
Кислотное число	7	132	141	81	187
Число омыления	42	194	180	193	238
Эфирное число	35	62	39	112	51
Гидроксильное число	88	104	141	95	–

Характеристические полосы поглощения ИК спектров узких фракций смол битума угля Александрийского месторождения подтверждают [122,123] наличие в них групп CH_2 и CH_3 нафтенового и алифатического ряда, карбонильных групп, аналогичных группам во фридeline (циклические кетоны) и оксиаллобетулоне (лактонная форма), $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$, $\text{C}=\text{C}_{\text{алиф}}$, OH первичных, вторичных и третичных спиртов, $\text{C}=\text{NH}$ и других групп.

В работе [124] приведены результаты изучения химического состава смолы буроугольного воска, полученного из бурых углей Южного Урала. Отмечается высокое содержание в смоле неомыляемых соединений - до 89 %. По данным ИК- и УФ- спектроскопии в неомыляемых веществах идентифицированы углеводороды изостроения, спирты третичные и примесь карбонилсодержащих веществ. Со-

вокупность спектральных данных по составу омыляемой части позволяет сделать заключение о присутствии в структуре соединений ортозамещенного бензольного кольца, сложноэфирной группировки и разветвленных алифатических радикалов. Авторы предполагают, что основу фракции составляют соединения следующего типа:



где R_1 и R_2 - алифатические радикалы изостроения.

По данным Новаковского Е.М. и др. [6] в смолах присутствуют в значительных количествах сложные ароматические эфиры, кислоты, алифатические сложные эфиры, спирты, в том числе с ненасыщенными связями.

Согласно [125] смола среднегерманского буроугольного воска содержит летучих терпенов 0,12 % , политерпенов 3,41 % , смоляных спиртов 1,43 % , смоляных кислот 4,08 % , оксикислот 9,44 % , стеринов 0,1 % , парафинов 0,5 % , восковых спиртов 2,65 % , кислот 1,4 % , низших жирных кислот 0,11 % , золы 0,51 % .

Подробное исследование смол чешских бурых углей позволило выделить и идентифицировать парафины, ароматические углеводороды, спирты, эфиры, карбоновые кислоты, тритерпеноиды [126-130] – Таблица 1.23. Однако выделенные и идентифицированные вещества составляют всего около 4 % исследованной смолы.

Таблица 1.23 – Вещества, выделенные из смолистой части чешского бурого угля (из 1,5 кг)

Вещество	Формула	Молекулярная масса	T пл, °C	Масса, г
Углеводороды	$C_{30}H_{62}$	422	64,5	0,3
	$C_{30}H_{52}$	412	227	0,25
	$C_{30}H_{50}$	410	–	–
Углеводороды ароматические	$C_{26}H_{30}$	342	233-235	1,5
	$C_{25}H_{28}$	328	–	–

Продолжение Таблицы 1.23

Вещество	Формула	Молекулярная масса	T пл, °C	Масса, г
	$C_{25}H_{24}$	324	230-231,5	1,05
	$C_{24}H_{24}$	312	204-205	0,02
	$C_{25}H_{24}$	324	251-252	0,25
	$C_{25}H_{20}$	320	277	0,4
Спирты	$C_{24}H_{40}O$	344	146	0,9
	$C_{25}H_{42}O$	358	–	–
	$C_{25}H_{33}O$	354	218-222	0,1
	$C_{25}H_{40}O$	368	–	–
	$C_{25}H_{40}O$	356	249,5-250,5	0,09
	$C_{26}H_{42}O$	370	–	–
Кислородсодержащие соединения	$C_{33}H_{66}O$	478	81,5 - 82,5	1,01
	$C_{25}H_{36}O$	352	261	0,7
	$C_{30}H_{46}O_2$	438	289-291	0,15
	$C_{30}H_{46}O_2$	438	363	0,10
Фенантреновое ядро	$C_{26}H_{28}O$	356	250	2,2
	$C_{25}H_{52}O$	368	74,5-77,0	6,0
Лактон	$C_{30}H_{48}O_2$	440	215-220	0,08
	$C_{30}H_{50}O_2$	442	267-269	0,04
	$C_{30}H_{50}O_2$	442	232-233	0,07
	$C_{30}H_{50}O_3$	458	253-256	0,7
	$C_{30}H_{52}O_3$	460	-	-
Эфир	$C_{57}H_{100}O_2$	816	176-178	0,54
Алифатические спирты $C_{22,24,26,28,30,32}$	–	–	77-77,5	0,5
Карбоновые кислоты $C_{24,25,26,27,28,29,30,32}$	–	–	77-79	4,8
Эфиры, состоящие из спиртовых ($C_{22,24,26,28,30,32}$) и кислотных радикалов ($C_{24,26,28,30,32}$)	-	–	58-60	1,1
Тритерпеноиды:				
фриделин	$C_{30}H_{50}O$	426	253-255	12,65
фриделан-3 α -ол	$C_{30}H_{52}O$	428	285-286	2,1
аллобетулон	$C_{30}H_{48}O_2$	440	228 - 229	0,2
фриделан-3 β -ол	$C_{30}H_{52}O$	428	310	0,8
3-дегидрооксиаллобетулин	$C_{30}H_{46}O_3$	454	338	3,0
аллобетулин	$C_{30}H_{50}O_2$	442	266	10,0
оксиаллобетулин	$C_{30}H_{48}O_3$	456	347	0,7

Продолжение Таблицы 1.23

Вещество	Формула	Молекулярная масса	Т пл, °С	Масса, г
Бетулин	$C_{30}H_{50}O_2$	442	254-255	3,8
урсоловая кислота	$C_{30}H_{48}O_3$	456	285-287	0,2
Неидентифицированные соединения	–	–	290-293	0,001
	–	–	330-330,5	0,003
	–	–	69-75	0,06
	–	–	75-95	0,05

В работе [131] из экстракционной смолы бурого угля выделены гидроуршиол, гваяковая смола, пинабиетиновая смола, являющаяся высокоплавкой формой абиетиновой кислоты и некоторые другие соединения. Показано [132], что в спиртобензольном (1:1) экстракте болгарского лигнита присутствуют парафинонафтенновые углеводороды, производные ароматических соединений – бензола, нафталина, фенантрена, хризена, пирена.

На основании данных ИК-спектроскопии фракций смолы битума бурого угля Александрийского месторождения делается вывод [133] о наличии в них групп CH_2 и CH_3 нафтенного и алифатического характера, карбонильных групп в циклических кетонах и оксиаллобетулоне, $C=C_{аром}$, $C=C_{алиф}$, OH первичных, вторичных и третичных спиртов, $C=CH$ и других.

По данным авторов [134] в смолах присутствуют в существенном количестве сложные ароматические и алифатические эфиры, кислоты, спирты, в том числе ненасыщенные.

Значительная часть растворимых углеводородов, полученных из Argonne Premium Coal Samples, является терпеноидными биомаркерами [135]. Эти углеводороды представляют из себя интермедиаты, образованные при превращении природных терпеноидов в ароматические углеводороды, свойственные углям высокой степени метаморфизма. Терпеноидные биомаркеры могут выступать как доноры водорода и способствовать превращению фенольных структур в ароматические углеводороды на ранних стадиях углефикации. Модельные эксперименты

подтвердили удаление фенольных гидроксидов при термокаталитическом переносе водорода в присутствии терпеноидных биомаркеров и глинистых минералов.

Смолистые вещества в настоящее время считаются отходом производства обессмоленного воска. Однако, в свою очередь, они могут применяться в производстве антикоррозионных покрытий, антиокислительных и полифункциональных присадок к смазочным маслам, в консервационных составах [136,137], в качестве флотореагентов. Привлекает внимание возможность выделения из экстракционных смол бурых углей фракций углеводородов, обладающих высокой биологической активностью (терпеновые и стероидные соединения) [96-98].

Отмечается [131], что смолы битумов александрийских углей успешно опробованы как мягчители резин и пластических масс для искусственной кожи, заменяя дорогую канифоль и синтетические мягчители. В смолах содержится значительное количество фенольных соединений, поэтому их можно использовать в качестве заменителей дорогих и дефицитных фенолов в производстве клеев, лаков, формальдегидных смол, синтетических дубителей.

Экстракционная смола была опробована как защитный агент от озонного растрескивания и мягчитель шинных резин [138], а также в качестве средства, мумифицирующего и отторгающего раковые опухоли.

Благодаря своим свойствам компоненты экстракционных смол могут найти широкое применение в медицине, сельском хозяйстве и парфюмерно-косметической промышленности.

1.4.2.3. Промышленные способы получения буроугольного воска

Воск из бурого угля получают так же, как и из торфа, путем экстракции органическими растворителями. Возможно применения двух методик: настаивание в аппарате с мешалкой и фильтрация растворителя через слой угля.

В первом случае уголь выдерживается в растворителе и после извлечения воска растворитель сливают, отгоняют и получают воск. К достоинствам этого

способа следует отнести: возможность отдельного получения восков и смол, высокая степень извлечения воска, малый расход растворителя, экономия энергии. Недостатки: стадийность процесса и низкая производительность и эффективность использования рабочей площади.

Во втором случае фильтрация растворителя через слой угля идет непрерывно. Выход воска высок, процесс непрерывен, растворитель находится в цикле. Однако, расход растворителя несколько выше, чем в первом случае.

Как уже указывалось, различные растворители дают воск неодинакового состава. Более всего обогащен воском битум, извлекаемый бензином. Использование бензина в качестве экстрагента воска было заложено в технологических схемах Семеновского завода горного воска в г. Александрия, Украина и завода торфяного воска в пос. Свислочь, Белоруссия.

Процесс экстракции складывается из нескольких стадий: первая - смачивание и проникновение растворителя внутрь материала; вторая – растворение битума; третья – вынос растворенного битума в растворитель.

Переход воска в раствор – это процесс диффузии, движущей силой которой является разность (или градиент $\text{grad } c$) концентрации воска внутри угля и в растворе. Процесс диффузии описывается законом Фика для стационарного режима в виде:

$$m = - Dts \text{ grad } c ,$$

где m – количество продиффундировавшего вещества за время t через поверхность s ; D – коэффициент диффузии, зависящий от свойств среды и извлекаемого материала; $\text{grad } c$ – для одномерного пространства равен dc/dx (x – направление изменения концентрации). Знак "минус" указывает на то, что процесс массопереноса идет в направлении уменьшения концентрации.

В случае применения этого уравнения для одной шарообразной частицы разделим обе части на массу частицы (m_1). Тогда m/m_1 будет характеризовать выход экстрагируемого продукта. Для шара $s/m_1 = 3/r\rho$ - удельная поверхность, где ρ

- плотность частицы. Если принять, что распределение концентрации внутри пористой частицы линейно и она постоянно омывается свежим растворителем, то $dc/dx = \Delta c/r$. Для рассмотренного случая

$$m/m_1 = Dt (3 / \rho r^2) \Delta c .$$

Из этого уравнения следует что, за одно и тоже время выход воска будет тем выше, чем меньше частица и чем меньше ее плотность. То есть, для получения одного и того же выхода продолжительность экстракции возрастает пропорционально квадрату радиуса и линейно зависит от плотности. Поэтому для экстракции желательно иметь частицы одинакового и по возможности меньшего размера. На практике размер используемых частиц - 0,5-5 мм для торфа и 0,2-1 мм для угля. Температура растворителя влияет на коэффициент диффузии. Зависимость выхода воска Б в процентах от температуры бензина (до 70°C) описывается уравнением прямой,

$$B = at - b,$$

где t — температура бензина, °C; а и b - коэффициенты.

Выход воска пропорционален времени. Однако экстракция – процесс затухающий и описывается степенной зависимостью.

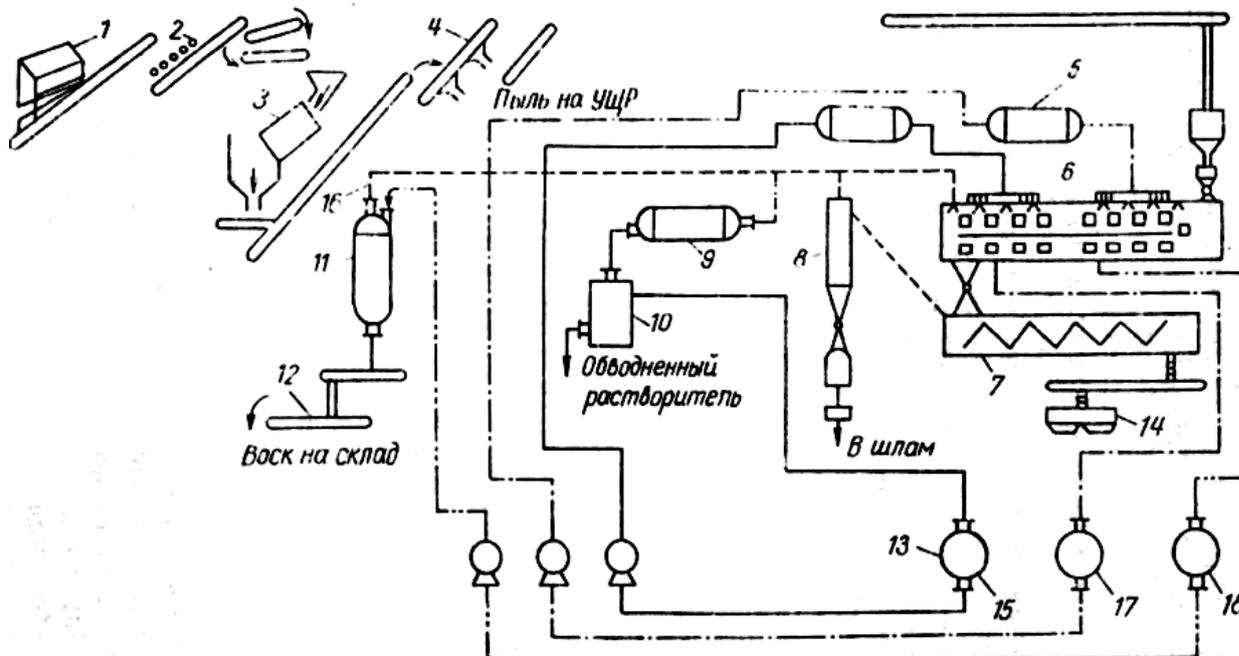
$$B = \langle C \rangle t^n ,$$

где $n > 1$.

Технологическая схема производства буроугольного битума показана на Рисунке 1.5 [139]. Процесс получения воска сводится к дроблению угля до фракции 0,1 – 3,5 мм, сушке до влажности около 20 %, обработке угля растворителем - бензином или бензолом и отгонке растворителя с получением товарного продукта. Уголь после пропаривания может идти на брикетирование, получения углещелочных гуматных препаратов, газификацию, или использоваться как твердое топливо.

Исследованию закономерностей процесса экстракции, влиянию отдельных факторов на этот процесс посвящены работы [6,140-146]. Так, в [142] показано,

что выход битума увеличивается с уменьшением крупности зерен лишь до определенного предела, после которого извлечение битумов вновь снижается. Значительное увеличение поверхности фазового контакта не приводит к ожидаемому росту выхода продуктов экстракции.



1—приемный бункер угля; отделения: 2— дробильно-сортировочное; 3— сушильное; 4 — контрольного дробления; 6 — экстракционное; 7 — пропаривания угля; 5 — подогреватель отделителя; 8 — пылеотделитель; 9 — холодильные установки; 10 — разделительные сосуды; 11 — отделение выпарных аппаратов; 12— разливка воска; 13 — склад растворителя с технологической насосной; 14 — бункер экстрагированного угля; линии: 15 — светлого растворителя; 16 — паров растворителя; 17 — темного растворителя; 18 — мисцеллы.

Рисунок 1.5 – Принципиальная схема производства бурого угольного воска.

Полнота извлечения битумов из бурых углей находится в сложной функциональной зависимости от степени измельчения исходного сырья. При этом в промышленных условиях на диффузионный процесс экстракции накладываются гидродинамические факторы, обусловленные протеканием растворителя через слой угля. Поэтому при прочих равных условиях скорость экстракционного процесса определяется не простым увеличением геометрической поверхности фазового контакта, достигаемым измельчением зерен, а подбором в смеси оптимального соотношения различных классов крупности, создающих благоприятные предпо-

сылки для диффузионного и гидродинамического режимов.

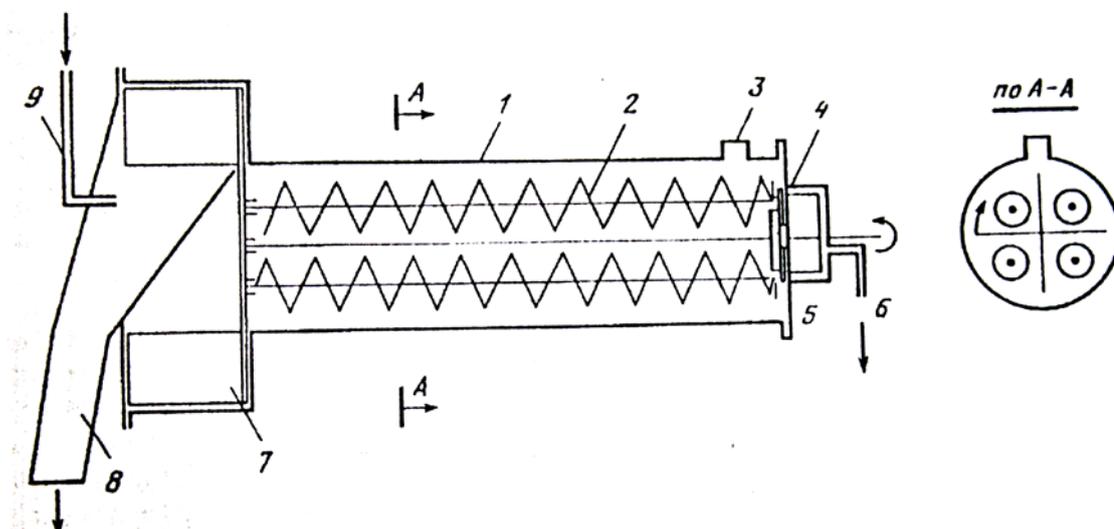
Установлено, что при влажности высушенного угля 9-10 %, продолжительности экстракции 25 мин (время экстракции на промышленных экстракторах), использовании в качестве растворителя бензина и бензола, и температуре экстракции 58°C максимальное извлечение битумов александрийских бурых углей может быть достигнуто при крупности зерен 0,2-1 мм.

В результате экспериментальных работ [143, 145, 146] на Семеновском заводе горного воска (г. Александрия, Украина) время экстракции было установлено 25 мин за счет увеличения скорости движения ковшовой цепи экстрактора. Это позволило увеличить производительность экстрактора на 16 % (по проекту время экстракции было принято 40 мин). Для получения буроугольного воска предложено использовать пироконденсат, выкипающий при 70-190°C, а отгонку растворителя проводить в присутствии 4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенола.

Для обеспечения максимального значения градиента концентрации экстракцию необходимо вести методом противотока при непрерывной смене контакта растворителя с твердой фазой. В работе [3] описано применение для экстракции воска шнекового горизонтального экстрактора многократного погружения [147], обеспечивающего противоток по твердой фазе и растворителю – Рисунок 1.6. Кроме того, в аппарате достигается тщательное перемешивание и чередование стадий экстракция-отжим.

С помощью применения метода математического планирования эксперимента определены оптимальные параметры извлечения воска из Александрийского угля: соотношение уголь : бензин = 1 : 9, продолжительность экстракции 42 мин, крупность угля 0,5 мм. В этих условиях экстрагируется 92 - 95 % воска, содержащегося в угле. С учетом технологических и экономических параметров (соотношение "степень извлечения : производительность установки") рекомендуемое время экстракции 15-20 мин, крупность угля 0,2-2,5 мм. Для углей Тюльганского месторождения рекомендуются идентичные условия экстракции. На осно-

вании проведенных исследований предлагается технологическая схема – Рисунок 1.7 производства буроугольного воска из Тюльганского угля с использованием шнекового экстрактора.

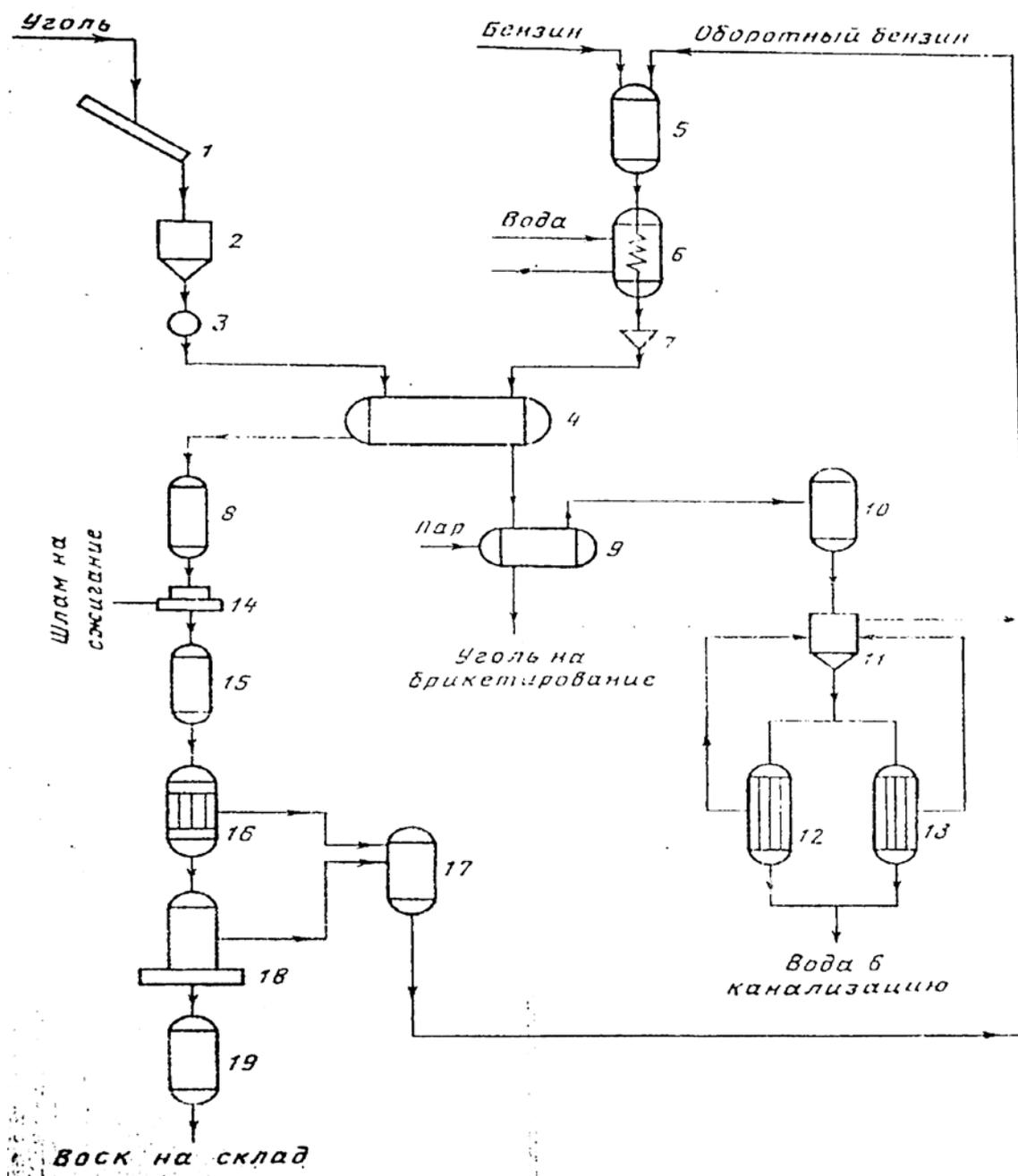


1 – корпус; 2 – шнек; 3 – загрузочный люк; 4 – подвижная шестерня; 5 – неподвижная шестерня; 6 – выход мисцеллы; 7 – кольцевой лопастной транспортер; 8 – выход угля; 9 – вход бензина.

Рисунок 1.6 – Схема экстрактора многократного погружения.

Для повышения выхода и качества буроугольного воска предложено [148] процесс экстракции бензином вести в присутствии неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ), взятых в количестве 0,5-4 масс. %. Качество воска в случае применения Синтофаб-10 и ОП-10 улучшается: температура каплепадения повышается до 83-84°C, кислотное число повышается до 28,3 и 29,4 мг КОН/г соответственно. При этом выход воска из сырья повышается с 2,7 % на сухой уголь до 5,8 %. Механизм действия добавки ПАВ на увеличение выхода буроугольного воска заключается в повышении смачиваемости угля растворителем и разрушении донорно-акцепторных связей надмолекулярной структуры углей.

Для повышения качества воска [149] предложено битум, выделенный диметилформамидом из угля или торфа, обрабатывать щелочами при температуре



1 – вибросита; 2 – бункер; 3 – лопастной питатель; 4 – экстрактор; 5 – сборник; 6 – теплообменник; 7 – ротаметр; 8 – сборник; 9 – пропариватель; 10 – конденсатор; 11 – флорентийский сосуд; 12,13 – абсорберы; 14 – фильтр; 15 – сборник; 16 – выпарной аппарат; 17 – конденсатор; 18 – роторный испаритель; 19 – сборник.

Рисунок 1.7 – Технологическая схема производства сырого буроугольного воска.

95-150°C, а после обработки дополнительно модифицировать алкил (арил) хлорсиланом. За счет протекания реакций конденсации воск приобретает температуру каплепадения более 150°C, кислотное число 6-8, эфирное число – 140-150.

С целью дальнейшей интенсификации процесса извлечения буроугольного воска предложены технологические схемы с применением петлевого и ковшового экстракторов [150,151].

Особой ценностью обладают обессмоленные воски, направляемые в дальнейшую переработку. С целью получения обессмоленного буроугольного воска предложено [152] бензиновый раствор воска (мисцеллу) обрабатывать водным изопропиловым спиртом с содержанием воды 7-15 %. Способ позволяет получить целевой продукт с остаточным содержанием смолы 3-10 %. Способы получения воска, описанные в работе [153], основаны на различной растворимости смол и воска в бензиновой мисцелле при разных температурах. Кристаллы выпавшего в осадок воска отделяются от раствора смол механически – фильтрованием или центрифугированием. Степень обессмоливания – 91-97 %.

Благодаря ряду ценных свойств горный воск и продукты его переработки применяются более чем в 200 отраслях промышленности: в литье по выплавляемым моделям, в изготовлении полирующих и защитных композиций для различных покрытий, в производстве пластмасс, пластификаторов, в бумажной, кожевенной промышленности, в косметике, медицине, в бытовой химии и многих других. Стоимость одной тонны горного воска-сырца достаточно высока и составляет около 3000 €. По мере переработки сырого воска в более квалифицированные продукты - обессмоленные, рафинированные, этерифицированные воска - его стоимость значительно увеличивается. В производстве пластмасс (например, на основе ПВХ) воски используются в качестве смазывающих и диспергирующих агентов.

Мировой рынок восков и восковой эмульсии возрастает ежегодно на 4% и ведущие производители наращивают производственные мощности по производству как буроугольного воска, так и его аналогов – синтетических полиэтиленовых восков.

В конце 2008 года концерн BASF приступил к сооружению на предприятии

в Людвигсхафене (Германия) второй оксидирующей установки, предназначенной для производства синтетических восков. Предполагалось, что начиная с 2010 года, эта установка будет выпускать несколько тысяч метрических тонн оксидированных восков по технологии, разработанной специалистами BASF. Это позволит удвоить мощности по производству данной продукции, которая используется главным образом при переработке пластмасс [155].

Компания Romonta GmbH (Германия), являясь одним из крупнейших в мире производителей буроугольного воска, заинтересована в инвестировании строительства в г. Александрия Кировоградской области (Украина) завода горного воска [156].

1.4.3. Гуминовые вещества торфов и бурых углей.

Гуминовые вещества содержатся в больших количествах (до 70 % на даф) в бурых углях, окисленных и выветрившихся каменных углях низкой стадии метаморфизма. Причина интереса к гуминовым веществам – наличие у них разнообразных специфических свойств, открывающих возможности их широкого практического использования во многих областях. Наибольшее внимание в настоящее время привлекает возможность создания на основе гуминовых веществ следующих препаратов [100,157-159]:

- биостимуляторов для сельского хозяйства (как для растениеводства, так и для животноводства);
- комплексных гуматных удобрений и материалов для рекультивации земель;
- сорбционных и ионообменных материалов, которые представляют практический интерес в качестве сорбентов металлов из сточных вод, при дезактивации радиоактивных вод, для извлечения металлов из бедных руд, возможно приготовление очень широкого класса новых высокоактивных недорогих ионитов;

- реагентов для регулирования реологических свойств водных суспензий и растворов (для бурения скважин, производства керамики, приготовления водоугольного топлива - ВУТ);
- красителей для древесины, картона и технической бумаги;
- реагентов для производства аккумуляторов;
- пеногасителей;
- составов для литейного производства и сырых формовочных смесей;
- составов для производства асфальта, битума и композитных материалов;
- составов для жидких и консистентных смазок;
- красок и промышленных покрытий;
- типографских красок;
- косметических и лекарственных средств.

Благодаря своему полифункциональному составу и физико-химическим свойствам гуминовые вещества могут послужить основой для получения разнообразных практически важных препаратов. В связи с этим исследование их химического состава и свойств в различных процессах является актуальной задачей.

1.4.3.1. Происхождение, образование и строение гуминовых веществ торфа и бурых углей

Гуминовыми веществами (ГВ) называют продукты, извлекаемые из торфа, почвы и углей водными растворами щелочей, а также нерастворимый гумин. Определение природных гуминовых веществ впервые было дано Свен-Оденом, и скорректировано Г. Л. Стадниковым [160]. Гуминовые вещества представляют собой аморфные образования невыясненной структуры от светло- до темнобурого цвета, образующиеся в природе при разложении растительного материала, нерастворимые в бензоле и обнаруживающие ясно выраженное сродство к воде.

Роль ГВ в природе многогранна и велика. По оценкам почвоведов, в био-

сфере в целом содержится углерода только в гуминовых кислотах порядка 6×10^{11} т, тогда как количество «живого» углерода — 7×10^{11} т [100].

Согласно принятой классификации, гуминовые вещества (ГВ) торфов и углей подразделяют в соответствии с их растворимостью. При обработке торфов и углей щелочью (NaOH) в раствор переходят гуматы - натриевые соли ГВ. Нерастворимый остаток называют остаточным углем (торфом) в углекислоте и гумином – в почвоведении. При подкислении раствора в осадок выпадают гуминовые кислоты (ГК). Часть ГВ, оставшаяся в растворе, т.е. растворимая в слабых кислотах и воде называется фульвокислотами (ФК). Растворимая в этиловом спирте часть ГК называют гиматомелановыми кислотами (ГмК). Сумму гуминовых кислот и фульвокислот называют гумусовыми кислотами (ГумК или ГФК). ГК и ФК - наиболее подвижная и реакционноспособная часть гуминовых веществ, активно участвующая в природных химических процессах [100,157-159].

При рассмотрении роли отдельных составляющих в синтезе ГВ различные точки зрения были объединены В. Е. Раковским [161] в четыре группы.

Первая группа исследователей рассматривает гуминовые вещества как продукты превращения лигнина. Эта теория развивалась Г. Л. Стадниковым, получившим в лабораторных условиях из лигнина гуминоподобные вещества. Наряду с лигнином в схему образования включались и протеины. Балансовые опыты и разработанные тонкие методы выделения ГВ не подтверждали правомочность предложенных гипотез. ГК образуется больше, чем имеется лигнина, кроме того, они образуются и из растений, не содержащих лигнин.

Согласно взглядам второй группы исследователей особое значение в синтезе ГК играют вещества ароматической природы: фенолы, дубильные вещества и другие соединения. ГК содержат в своем ядре ароматические структуры разной степени конденсации. Схемы образования ГК из полифенолов и дубильных веществ рассмотрены М.М. Кононовой, С.С. Драгуновым, И.Д. Комиссаровым и Л.Ф. Логиновым [162-164] – Рисунок 1.8.

Основную роль в механизме синтеза ГК углеводному комплексу отводит третья группа исследователей. Предполагается, что углеводы прямого участия в синтезе ГК не принимают, а являются лишь материалом для микробиологического «передела».

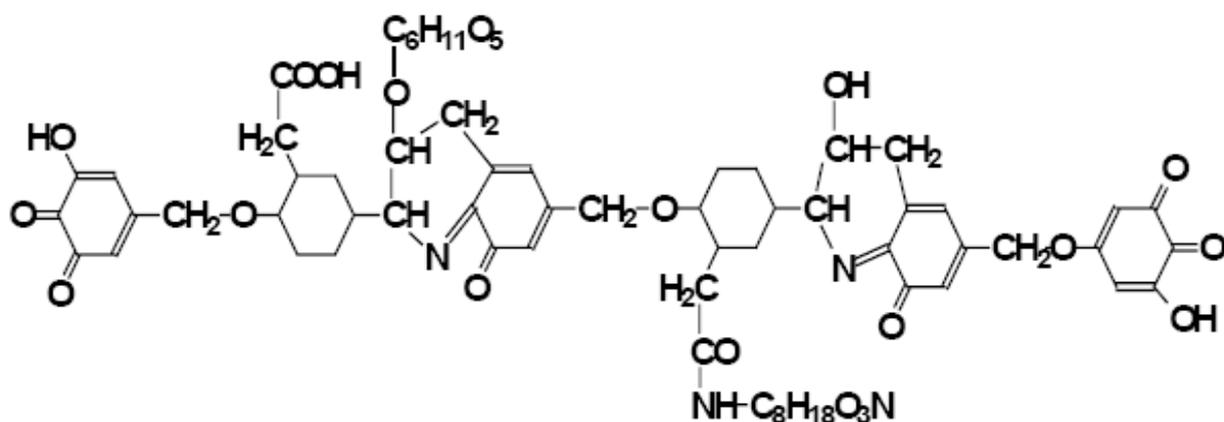


Рисунок 1.8 – Строение молекулы ГК почв по Драгунову [163]

На первой стадии образуются циклические соединения, или протогумины, в живом растении под действием его ферментов, на второй стадии после отмирания растения под действием микроорганизмов из протогуминов образуются мономеры ароматических структур, которые в дальнейшем, в результате реакций конденсации, образуют макромолекулы гуминовых кислот [100,163].

Согласно четвертому взгляду считается, что гуминовые вещества образуются из любого исходного органического вещества. При этом скорость накопления ГВ зависит от биохимической устойчивости составляющих растений и состава среды, которые могут как ускорять, так и тормозить скорость процесса образования ГК. Например, сфагновые мхи содержат значительное количество фенолов-антисептиков, которые сдерживают распад растений и накопление ГК. Указывается, что гумификация растений в значительной мере может катализироваться минеральными компонентами, глинистыми минералами, в частности монтмориллонитом, катионами кальция и железа. В настоящее время последняя точка зрения на образование ГВ является наиболее признанной.

В работах [157,158,165] указывается, что основными элементами, образующими молекулы ГК и ФК, являются углерод, водород и кислород. Азот и сера содержатся в ГФК на уровне 1-5 %, обязательной составной частью ГК и ФК являются микроэлементы и вода. Брутто-формулу ГФК можно записать в общем виде следующим образом:



где М - ионы металлов.

Гуминовые кислоты. В зависимости от вида торфа, степени разложения и способа выделения ГК имеют элементный состав в следующих пределах: С = 46-61 % (58,7), Н = 2,8-6,6 % (5,0), О = 31-40 % (32,9), N = 2-6 % (3,4). Изменчивость состава ГК позволяет отнести их к соединениям с переменным строением [62].

В Таблице 1.24 представлено содержание функциональных групп гуминовых кислот торфов.

Таблица. 1.24 – Химическая характеристика гуминовых кислот торфа [100]

Образцы торфа	Содержание, % на сухое беззольное вещество							
	С	Н	N	О общ	COOH	ОН	СО	ОСН ₃
1	57,74	4,76	3,16	34,34	13,95	6,47	8,16	1,37
2	58,83	5,03	2,81	33,33	14,40	5,58	6,08	1,35
3	63,64	4,97	2,34	29,05	11,25	5,83	4,53	1,80
4	64,40	5,35	2,46	27,79	11,55	3,12	6,36	1,38

Гуминовые кислоты углей принципиально не отличаются от гуминовых кислот торфа. Свойства бурых углей изменяются в зависимости от количественного содержания в них гуминовых кислот и качественного состава этих кислот.

Содержание функциональных групп в гуминовых кислотах в процессе углефикации изменяется согласно изменению содержания углерода. В Таблице 1.25

показано, что на стадии бурых углей (С – 65-80 % С) более 80 % имеющегося кислорода находится в форме функциональных групп. Из них метоксильные группы составляют малую долю и не обнаруживаются в углях с содержанием углерода более 75 %. Основными формами активного кислорода являются карбоксильные группы и фенольные гидроксилы, содержание которых сильно изменяется с повышением степени углефикации. При увеличении количества фенольных гидроксидов (с 35,6 до 52,2 %), количество карбоксильных групп резко падает (с 30,4 до 3,7 %). На стадии окисленных каменных углей (более 80 % С) активный кислород определяется в основном в двух формах — фенольной и карбонильной, причем в углях, содержащих более 90 % С, превалирует карбонильный кислород. При малом содержании кислорода в углях (2,5 %) удается определить наличие только одной функциональной группы – карбонильной, составляющей ~16 % от всего количества кислорода, а остальные 84 % находятся в форме так называемого неактивного кислорода [159, 166].

Таблица 1.25 – Содержание функциональных групп в гуминовых кислотах углей, %

Содержание в угле, %		Содержание функциональных групп в гуминовых кислотах, %									
		на сухое беззольное вещество					на суммарный кислород				
С	О	COOH	ОН (феноль- ный)	CO	OCH ₃	О (неактивный)	COOH	ОН (феноль- ный)	CO	OCH ₃	О (неак- тивный)
65,2	28,7	9,0	10,2	4,7	0,4	4,4	30,4	35,6	16,3	1,4	16,3
69,9	23,4	3,6	9,6	3,9	0,9	5,4	15,4	41,1	16,7	3,8	23,0
74,6	16,8	1,5	8,1	2,7	0,0	4,5	8,9	48,2	16,1	0,0	26,8
77,3	15,4	1,2	8,1	2,9	0,0	3,2	7,8	52,0	18,8	0,0	21,4

Продолжение Таблицы 1.25

Содержание в угле, %		Содержание функциональных групп в гуминовых кислотах, %									
		на сухое беззольное вещество					на суммарный кислород				
80,0	13,4	0,5	7,0	1,3	0,0	4,6	3,7	52,2	9,7	0,0	34,4
82,8	10,7	0,1	1,2	0,6	0,0	8,8	0,9	112	5,6	0,0	82,3
85,0	8,2	0,0	0,4	0,4	0,0	7,4	0,0	4,9	4,9	0,0	90,2
89,7	3,7	0,0	0,1	0,6	0,0	3,0	0,0	2,7	16,2	0,0	81,1
90,3	3,4	0,0	0,0	0,5	0,0	2,9	0,0	0,0	14,7	0,0	85,3
92,8	2,5	0,0	0,0	0,4	0,0	2,1	0,0	0,0	16,0	0,0	84,0

В работе [167] охарактеризованы концентрации кислородсодержащих групп в ГК бурого угля Болгарии – Таблица 1.26. Методом гель-проникающей хроматографии на Sephadex G40 определена молекулярная масса наиболее легкой фракции – 4000 дальтон.

Таблица 1.26 – Содержание функциональных групп в гуминовых кислотах болгарского лигнита [167].

Функциональные группы	Содержание, мг-экв/г
Сумма кислых групп	5,1-6,8
COOH	3,5-4,5
Фенольные OH	1,6-2,3
Карбонильные группы	
Кетоновые	1,0-2,0
хинолиновые	1,0-1,3
Метоксильные группы	0,3-1,3

По химическому строению ГК относят к высокомолекулярным ароматическим оксикарбоновым кислотам. На Рисунке 1.9 представлена структура ГК, ос-

новой которой являются конденсированные системы, включающие алициклические и ароматические кольца с несущими боковыми цепями, функциональные группы как при ядре, так и в боковых цепях [158,168-170].

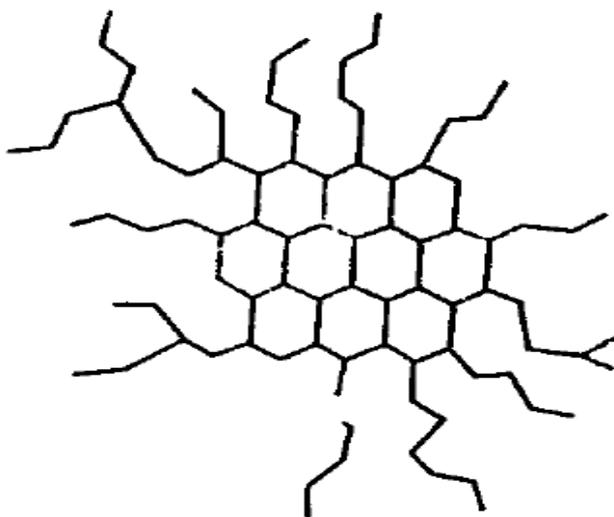


Рисунок 1.9 – Строение ГК угля по Касаточкину [158].

Комисаровым и Логиновым [164] предложена структурная формула (Рисунок 1.10) мономера ГК бурого угля, содержащая ядро из конденсированных ароматических структур:

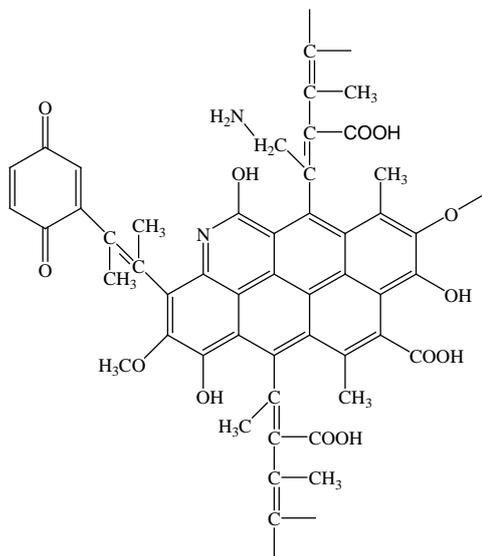


Рисунок 1.10 – Фрагмент молекулы ГК угля [164]

Идея построения молекулы ГК из конденсированного ядра и рыхлой периферии в настоящее время наиболее достоверна [171,172]. В работе [173] методами ^{13}C ЯМР и пиролиза исследованы гуминовые, фульвокислоты и гумины торфа и бурого угля миоценового бассейна в Гранаде. Найдено, что в процессе ранней углефикации происходит потеря углеводов, приводящая к аккумулярованию полиалкилов в остатке. Гуминовые фракции обоих объектов содержат большие количества ароматических и алифатических структур. Авторы приходят к выводу, что в процессе образования торфа и ранней углефикации происходила селективная потеря углеводов и постепенная перестройка лигнина с деполимеризацией, деалкилированием и дефункционализацией. Алкил-ароматические структуры составляют основу скелетных фрагментов в обоих объектах и устойчивы к дальнейшему разложению. Отмечена схожесть химического строения гуминовых фракций и типичного керогена.

Фульвокислоты (ФК)

ФК различных торфов имеют следующий элементный состав: С – 40 - 52 %; Н – 4-6 %; N – 2-6 %; О – 40-48 %. Качественный состав функциональных групп такой же, что и у ГК, но количество гидроксильных и метоксильных групп у ФК больше. Емкость поглощения у ФК больше, чем у ГК.

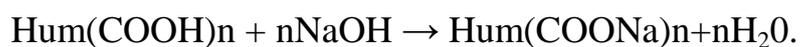
Гиматомелановые кислоты (ГМК)

По данным Т. А. Кухаренко [100] элементный состав гиматомелановых кислот низинного торфа следующий: С – 62,4-62,8 %, Н – 6,57-6,91 %, N – 2,43-2,53 %, О – 27,3-27,6 %. Отношение атомных процентов, характеризующих степень конденсированности, для этих кислот самое низкое: $\text{C}/\text{H} = 0,74-0,79$. В состав гиматомелановых кислот входят метоксильные (OCH_3), гидроксильные (OH), карбоксильные (COOH), карбонильные (CONH) группы. Содержание их соответственно равно 2,0; 3,3; 2,7 и 1,6 мг-экв/г.

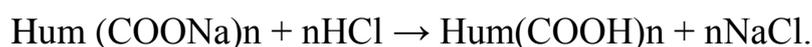
1.4.3.2. Свойства гуминовых веществ

Физико – химические свойства гуминовых кислот и их физиологическая активность определяются главным образом количественным и качественным составом кислородсодержащих функциональных групп, который определяется природой исходного объекта извлечения ГК и способом их извлечения. Согласно [174,175], на бурогольной стадии более 80 % кислорода ГК присутствует в форме карбоксильных и фенольных гидроксильных групп, которые отвечают за адсорбцию, ионный обмен и межмолекулярное взаимодействие.

Основной особенностью ГК является их способность давать соли [100]. Соли одновалентных катионов (Na^+ , K^+ , NH_4^+) растворимы в воде; на этом свойстве основано выделение ГК из торфа, угля, почв. Так, обработка торфа раствором NaOH дает растворимые гуматы Na:



При нейтрализации отфильтрованного раствора гуматов Na и последующего подкисления HCl до pH=1-2 вновь образуются ГК, которые выпадают в виде бурого аморфного осадка:



Осадок отфильтровывают, промывают и получают собственно гуминовые кислоты, нерастворимые в воде. В растворе помимо NaCl остается водорастворимая фракция ГК, называемая фульвокислотами (ФК).

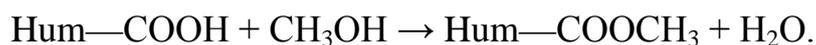
Гуминовые кислоты характеризуются наличием различных функциональных групп: метоксильных, карбоксильных, гидроксильных (фенольных и спиртовых), карбонильных, гетероциклических атомов кислорода и др.

Метоксильные группы определяют путем обработки гуминовых кислот йодистоводородной кислотой при нагревании — метильная группа отщепляется в виде легколетучего йодистого метила ($T_{\text{кип}} = 45^\circ\text{C}$)

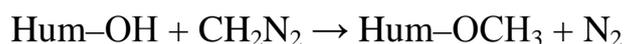
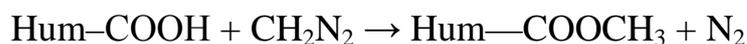


улавливаемого раствором нитрата серебра с образованием осадка AgI, определяемого взвешиванием.

Присутствие в гуминовых кислотах карбоксильных и гидроксильных групп было установлено метилированием этих кислот метиловым спиртом и диазометаном. Алкилирование метиловым спиртом в присутствии хлористого водорода приводит к образованию сложных эфиров:



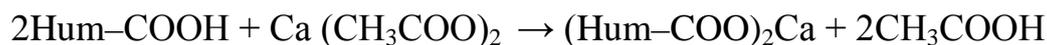
Определяя в полученном продукте содержание метоксильных групп, судят о содержании карбоксильных групп в гуминовых кислотах. Если же метилирование проводить эфирным раствором диазометана, в продуктах метилирования будут как сложные, так и простые эфиры:



Определяя содержание метоксильных групп и зная количество этих групп, связанных в виде сложных эфиров, нетрудно по разности между вторым и первым метилированием определить число гидроксильных групп, участвующих в образовании простых эфиров.

С целью определения характера гидроксильных групп (спиртовые или фенольные) гуминовые кислоты метилируют диметилсульфатом, который образует простые эфиры только с фенольными гидроксилами. Вычитая из определенного ранее общего содержания гидроксидов содержание фенольных гидроксидов, можно определить спиртовые гидроксиды.

Содержание карбоксильных групп в гуминовой кислоте определяется хемосорбционным методом — по реакции с ацетатом кальция

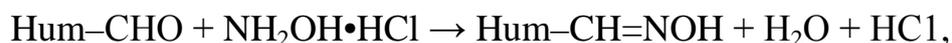


и титрованием выделившейся уксусной кислоты щелочью.

В настоящее время для определения суммарного содержания карбоксильных и фенольных групп широко применяется хемосорбционный метод, основан-

ный на химической абсорбции гуминовыми кислотами раствора едкого бария. Количество связанного едкого бария принимается за меру содержания карбоксильных и фенольных групп в гуминовой кислоте.

Карбонильные группы в гуминовых кислотах определяют по реакции с солянокислым гидроксиламином



а по расходу щелочи на титрование выделившейся соляной кислоты судят о содержании карбонильных групп.

Молекулярные массы ГК

Вопрос о молекулярных массах гуминовых кислот (ММ) не решен, что связано с полидисперсностью ГК, ограниченной растворимостью, переменным составом и сильной окраской. Для ГК ММ, найденные химическими методами, находятся в пределах 1300-130000, физические методы осмометрии, криоскопии, вискозиметрии дают величины 700-26000, методы центрифугирования и светорассеяния – 30000-80000. Такие различия обусловлены высокой полидисперсностью ГК [62].

Одним из наиболее эффективных методов разделения ГК на фракции по молекулярным весам является гель-хроматография.[176,177,178].

Для полидисперсных систем различают [179] среднечисловую молекулярную массу – усреднение по числу молекул в полимере:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i},$$

где n_i – число i -тых молекул с молекулярной массой M_i .

средневесовую – усреднение по массе молекул в полимере:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i},$$

и среднюю:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}$$

Для монодисперсных систем $M_n = M_w = M_z$, для полидисперсных — равенство не соблюдается, причем $M_z > M_w > M_n$.

Свойства ГК определяются наибольшей по массе фракцией, поэтому физические свойства лучше должны коррелировать со значениями средневесовых ММ. Обобщив многочисленные данные, Д. С. Орлов [177] приходит к выводу, что для ГК среднечисловые ММ лежат в пределах от 1500 - 2000 до 8000-20000, для различных почв средневесовые ММ находятся в пределах 5000-600000, причем ГК обычно содержат (в разном количестве) следующие фракции с M_w : 5000-10000, 15000-20000, 30000-40000, 50000-70000 и 300000-600000. Менее всего встречаются две крайние фракции. Кроме того, гуминовые кислоты с $M_n > 70000$ представлены их ассоциатами. Следует также отметить, что ММ, рассчитанные по элементному составу, дают лишь нижний предел возможных среднечисловых ММ.

Функциональный состав ГВ

Ряд работ посвящен анализу функционального состава гуминовых веществ, их структурному строению, связи детоксицирующих свойств гумусовых кислот с их строением, а также прогнозу их реакционной способности [165,176,179,180]. Количественно охарактеризован детальный фрагментный состав ГФК вод, почв, торфа и угля. Показано, что в структуре гуминовых и фульвокислот (ГФК) торфа спиртовые гидроксилы в основном принадлежат полисахаридным фрагментам.

Показано, что содержание сложноэфирных групп в ГК выше, чем в ФК. Предложен набор из 12 структурных фрагментов, позволяющих детально описать структуру ГФК различного происхождения: $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $\text{C}(\text{O})\text{OR}$, $\text{C}(\text{Ar})\text{OH}$, $\text{C}(\text{Ar})\text{OR}$, $\text{C}(\text{Ar})\text{H}$, $\text{C}(\text{Ar})\text{C}$, CO-Alk-O , $\text{C}(\text{SH})\text{OH}$, $\text{C}(\text{CH}_2)\text{OH}$, COCH_3 , CAlk . Установлена взаимосвязь структуры и детоксицирующих свойств ГФК по отношению к Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} . Обогащенность ГФК ароматическими структурами с COOH и OH заместителями максимально связана с детоксицирующими свойствами, что согласуется с предположением о высоком вкладе салицильных фрагментов в комплексообразование ГФК. Повышение количества салицилатных фрагментов в молекулах ГФК вызывает прочное связывание в комплекс токсичной свободнорастворенной формы металлов и снижает ее концентрацию.

Независимо от источника происхождения ГФК обладают сильными хелатирующими свойствами и могут быть использованы для закрепления или иммобилизации металлов в почве.

Для получения зависимостей “структура-свойство” обычно применяют метод корреляционных соотношений. Данный метод основан на проведении корреляционно-регрессионного анализа между блоком параметров, описывающих структуру исследуемых соединений (так называемых структурных дескрипторов), и физико-химическими параметрами, характеризующими прогнозируемое свойство. Перминовой [176] в этих целях использованы дескрипторы состава, расширенные за счет характеристик распределения элементов между основными функциональными группами.

В работе [180] в отношении механизма детоксицирующего действия ГФК была выдвинута гипотеза, что оно обусловлено конкурентным комплексообразованием $\text{Hg}(\text{II})$ с ГФК, протекающим согласно следующему уравнению реакции:



где МСЦ- металлсвязывающий центр

То есть, в основе механизма детоксицирующего действия ГФК лежит свя-

зывание Hg(II) в нетоксичные гуматы.

Перминовой [176] разработана общая методология анализа и прогноза свойств гумусовых кислот в терминах состава – элементного, структурно-группового, молекулярно-массового – с помощью дескрипторов с построением моделей на основе множественной регрессии. Разработаны выбор количественных условий регистрации ^{13}C -ЯМР спектров, ПМР-методика совместного определения водорода скелетных фрагментов и функциональных групп. Теоретически обоснован выбор полидекстранов в качестве образца сравнения для определения молекулярных масс. Сделан вывод о комплексообразовании, как основном механизме детоксикации Hg (II) и полиароматических углеводов (ПАУ) гумусовыми кислотами.

Биоактивность гуминовых веществ

Гуминовыми удобрениями принято считать широкий ассортимент веществ, получаемых из торфов и углей, содержащих гуминовые кислоты. Гуматы калия, натрия и аммония оказывают существенное влияние на водно-физические и физико-химические свойства почвы:

- повышают влагоёмкость легких почв (в среднем на 30 %), способствуя образованию агрономически ценной комковато-зернистой структуры;
- улучшают порозность и водопроницаемость тяжелых почв, препятствуя образованию трещин, корок;
- способствуют аэрации и воздухопроницаемости почвенного профиля, оптимизируя корневое дыхание растений и окислительно-восстановительный режим почвы в целом;
- регулируют реакции ионного обмена между почвой и водными растворами;
- влияют на буферную емкость почв, тем самым способствуя поддержанию естественного уровня pH даже при избыточном поступлении кислых или щелочных агентов.

При использовании гуматов в сельском хозяйстве отмечают следующее:

- увеличивается урожайность зерновых, кормовых и овощных культур в среднем на 10-30 %;
- повышается всхожесть семян и их прорастание;
- улучшается обмен веществ у растений, повышается поглощение минеральных веществ, усиливается корнеобразование;
- улучшается приживаемость рассады и растений при пересадке;
- увеличивается сопротивляемость растений к болезням, заморозкам и засухе,
- снижается содержание нитратов, пестицидов, ионов тяжёлых металлов и радионуклидов, что позволяет говорить о возможности применения гуматов для рекультивации и обеззараживания почв [181].

Предполагается, действие гуминовых веществ на высшие растения проявляется следующим образом: гормональное воздействие; улучшение проникновения минеральных элементов через корни растений; предварительное ферментативное расщепление с образованием стимулирующих соединений; участие в окислительно – восстановительных процессах растительной клетки [182].

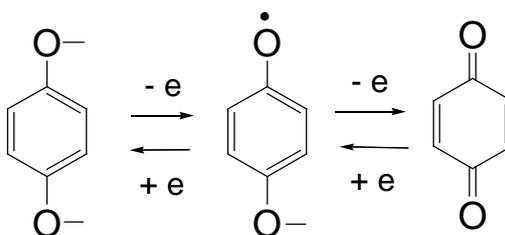
Найдено [183], что гуминовые кислоты проникают как в отдельные органы растения, так и в клеточные органеллы: хлоропласты, митохондрии и ядра. Гуминовые кислоты положительно влияют на ускорение синтеза РНК и т-РНК, и таким образом, ускоряют синтез белка в целом.

Большое внимание привлекает способность гуминовых веществ повышать устойчивость растений к неблагоприятным факторам внешней среды: избыточным дозам минеральных удобрений, высоким или низким температурам, химическим средствам защиты растений, радиации и др. [184, 185]. В работах [186-188] отмечено стимулирующее действие малых доз гумусовых веществ на развитие растений, на использование ими азота минеральных удобрений. Выявлено уменьшение отрицательного влияния высоких доз минерального азота при внесении в качестве стимулятора гуминовых веществ. Известен факт, что стимулирую-

ющее действие гуматы проявляют в небольших концентрациях [189]. Большие дозы гуматов (выше 0,1 %) угнетают развитие растений.

Объектом исследований в работе [190] была связь стимулирующего действия буроугольных гуматов калия с содержанием суммы кислых групп – карбоксильных и фенольных гидроксидов. На основании проведенных экспериментов не удалось обнаружить прямую зависимость физиологической активности гуминовых кислот от содержания в них карбоксильных и фенольных гидроксидов.

С другой стороны считается [191], что биологическая активность гуминовых кислот определяется способностью участвовать в окислительно-восстановительных реакциях в растительной клетке и усилением этих процессов согласно теории Баха - Паладина - Сент-Дьёрди, т.е. с содержанием хиноидных групп и фенольных гидроксидов, а также содержанием свободных радикалов.



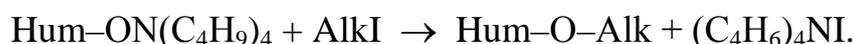
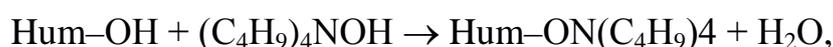
Гуминовые кислоты в виде водорастворимых форм принимают активное участие в окислительно-восстановительных процессах клетки, являясь с одной стороны источником активированного кислорода, с другой - акцептором водорода.

Последствие гуминовых удобрений объясняется образованием новых количеств гуминовых кислот при окислительно-гидролитической деструкции остаточных углей в почве.

Был исследован [192] ряд природных и модифицированных гуминовых веществ. В целях модифицирования были применены реакции гидролиза, восстановления, метилирования, отщепления алкильных фрагментов. Структурные и

конформационные изменения этих гуминовых производных были оценены элементным анализом, эксклюзионной хроматографией (HPSEC), ядерным магнитным резонансом в твердом теле (^{13}C CPDAS-NMR). Биологическая активность была оценена изменениями в строении корня и активации «протонного насоса» на примере томата и кукурузы. Все гуминовые производные показали большую биологическую активность по сравнению с первоначальным образцом. Окисленные в KMnO_4 , а также алкилированные метилом гуминовые вещества являются самыми эффективными. Зависимость между биологической активностью и молекулярной массой гуминовых веществ не подтвердилась. В то же время, индекс гидрофобности оказался важным и связанным со стимуляцией «протонного насоса». Предложено объяснять это тем, что гидрофобный домен гуминового вещества заключает внутри себя биологически активные молекулы, подобные ауксинам. При контакте с органическими кислотами, поступающими из корня, гидрофобные силы нарушаются и биологически активные компоненты высвобождаются.

В работе [193] описано O-алкилирование кислых групп гуминовых веществ – карбоксилов и фенольных гидроксидов с применением катализа фазового переноса по методике, разработанной Liotta R. [73-77]. O-алкилирование осуществляется с использованием гидроокиси тетрабутиламмония и первичного алкилгалоида по схеме:



Реакции O-алкилирования была подтверждена элементным анализом, а также $^1\text{H-NMR}$, CPDAS $^{13}\text{C-NMR}$ и спектроскопией FTIR. При таком алкилировании в результате фазового переноса полярные фенольные и карбоксильные соединения превращаются в менее полярные эфиры, а это, в свою очередь, разрушает ассоциаты макромолекул. Анализ O-алкилированных производных показал присутствие простых и сложных эфирных, гидроксильных и карбоксильных

функциональных групп. Методика имеет целью уменьшение размеров интермолекулярных ассоциатов у О-алкилированных проб гуминовых веществ с дальнейшим изучением отдельных макромолекул аналитическими методами. Благодаря тому, что реакция протекает при «мягких» условиях – нормальных условиях окружающей среды и коротком времени контакта, данная методика рекомендуется для алкилирования гуминовых веществ с целью дальнейшего изучения их природы.

Таким образом, в настоящее время существует несколько точек зрения на механизм стимулирующего действия гуминовых веществ и его связь со свойствами гуматов. В связи с этим необходимо выполнить систематические исследования, направленные на выявления связи между свойствами, происхождением сырья для получения гуматов, их собственных особенностей и наличием у гуминовых препаратов биологической активности по отношению к конкретным организмам.

1.4.3.3. Перспективы применения гуминовых веществ

Применение гуматов в качестве удобрений рекомендуется на всех видах почв и для всех видов растений. В зависимости от обеспечения хозяйств техникой для внесения удобрений и препаратов существуют разные способы внесения гуматов [194].

Активно разрабатываются новые гуминовые препараты и патентуются способы переработки ТГИ с извлечением гуматов [195-204]. Все способы основаны так или иначе на применении гидроокисей или карбонатов щелочных металлов, то есть на образовании солей гуминовых веществ со щелочными металлами, что позволяет получить водорастворимые гуматы. Для активации процесса используют механоактивацию сырья, электрохимическое воздействие.

В настоящее время гуматы производятся во многих странах и активно ис-

пользуются в сельском хозяйстве. В КНР существует целый ряд предприятий по производству гуматов, в том числе – «DOUBLE DRAGONS HUMIC ACIDS CO., LTD, XINJIANG» в Синьцзянь-Уйгурском автономном районе (СУАР) в г. Урумчи. Предприятие выпускает 50 тыс. тонн в год гуминовых удобрений 10 наименований. Поставки осуществляются в Китай и более чем в 20 стран в Северной и Южной Америке, Африке, Австралии, Азии, Европе (в том числе и в Россию). Цена в Китае: от 1000 до 5000 \$ за тонну в зависимости от наименования. Цены в России на гуматные удобрения: гумат калия и натрия для садовоогородных культур в виде раствора – 40 000 руб/т. и выше. Сухие безбалластные гуматы (свободные от остатков угля) имеют еще более высокую цену – около 140 000 руб/т.

Площади под применение гуматов в Кузбассе, требующих рекультивации составляет 100 тыс. га. Ежегодный прирост нарушенных земель – 1 тыс. га. Посевная площадь всех сельхозпредприятий Кузбасса в 2008 г. составила 684,66 тыс. га. Потребность в гуматах (в пересчете на 100 % гумат) составляет: для рекультивации – одновременно от 200 до 1000 тонн, ежегодно – от 2 до 10 тонн; для сельских хозяйств – от 1 369 до 6 850 тонн ежегодно. Посевная площадь всех сельхозпредприятий России (включая Кузбасс) в 2008 г. составила 76 923 тыс. га. Потребность в гуматах (100 % гумат): от 154 000 до 769 230 тонн ежегодно.

Таблица 1.27 – Некоторые экономические показатели производства гуматов

Статья	Сумма, руб
Сырье – отход угля, 1 тонна	150
NaOH, в пересчете на 100 % - 200 кг	5000
Добавки микроэлементов 50 кг	1000
Затраты на переработку, з/п и другие отчисления	1000
Итого себестоимость 1,25 т гранул	7150
1т гранул	5720
Цена на рынке	От 20 000 до 100 000
Максимально возможный объем продаж по России	15 – 77 млрд. рублей
Расчетная максимальная прибыль	2,2 – 70 млрд. руб

Согласно экспертным оценкам [2] к перспективным месторождениям относятся: в Южно-Уральском бассейне – Тюльганское (запасы по категории А+В+С 258,5 млн.т, битуминозность 7-14%), Хабаровское (334 млн.т, В 11,3%), Южно-Кузургазинское (106 млн.т, битуминозность 7,4%), Репьевское (71,2 млн.т), Маячное (38,4млн.т., битуминозность 15%), Яман-Юшатырское (78,1 млн.т), Быковское (38 млн.т). Выход свободных гуминовых кислот колеблется от 25 до 45 %.

Запасы бурых углей Кузбасса составляют 66,4 млрд.т. Они сосредоточены в Итатском, Урюпском (Тяжинский район), Барандатском (Тисульский район) месторождениях. Бурые угли Барандатского и Урюпского месторождений содержат свободных гуминовых кислот от 20 до 40 %. Запасы этих углей значительны - только по Барандатскому месторождению - 33,5 млрд.т. Особый интерес представляют сажистые бурые угли, которые сосредоточены в верхних, близких к дневной поверхности слоях угольных пластов и являются отходом угледобычи. Содержание гуминовых кислот в них – до 70 %.

Запасы выветрившихся и окисленных каменных углей марок Д и Г не поддаются исчислению (около 0,5-1% от запасов углей соответствующих марок). В настоящее время это – отход добычи каменного угля соответствующих марок. Данный вид отходов никак не перерабатывается, хотя представляет из себя хорошее сырье для получения гуматных препаратов – выход свободных гуминовых кислот от 15 до 25%.

Значительные запасы битуминозных бурых углей имеются на Дальнем Востоке. Крупными месторождениями являются: Свободное (1691 млн.т., битуминозность 11,7%), Тыгдинское (466 млн.т, битуминозность 6,3-8,0 %) и Павловское (358 млн.т, битуминозность 6,7%). Кроме того, в западном регионе БАМа расположено Хандинское месторождение бурых углей, характеризующееся значительными запасами бурых углей с битуминозностью 3,3-11 % [205] . Выход гуминовых кислот из этих углей от 15 до 30%.

Таким образом, для создания промышленной комплексной экстракционной

переработки бурых углей Россия обладает достаточной сырьевой базой.

1.5. Влияние алкилирования на спекание углей

В настоящее время промышленностью испытывается дефицит хорошо спекающихся углей. В связи с этим, подготовка угольных шихт для коксования с использованием различных добавок давно привлекает внимание.

Из многочисленных предложений наиболее проработанными представляются способы повышения спекаемости посредством добавления нефтяных или каменноугольных пеков – мезогенных добавок. Их роль заключается главным образом, в следующем: они поставляют недостающие количества термоустойчивых жидких нелетучих продуктов, необходимых для спекания угольных зерен, а также конденсированные ароматические структуры, способствующие образованию анизотропной жидкокристаллической фазы – мезофазы. Добавки каменноугольной смолы и пека к угольной шихте инициируют деструкцию угольного вещества, сдвигая процесс в область более низких температур. Так как пеки состоят главным образом из конденсированных ароматических структур, то при коксовании их смесей с углем создаются условия для глубокого протекания поликонденсационных процессов с образованием устойчивых углеродистых систем. Кроме того, повышение текучести и термостабильности пластической массы в определенной мере, по мнению авторов, обуславливается гидрирующим действием добавок органических веществ [206-209].

Однако имеются и определенные неудобства описанных способов. Количественное содержание добавок этого рода в угольной шихте довольно велико и составляет от 5 до 20 %, в то время как каменноугольные и нефтяные пеки в свою очередь являются ценным и дефицитным сырьем для производства электродов [210,211].

Существует другой подход к проблеме, основанный на целенаправленном

изменении межмолекулярного взаимодействия в органической массе слабоспекающихся углей.

Данные, полученные при изучении влияния межмолекулярного взаимодействия на пластическое состояние, показывают, что существует возможность улучшения спекаемости малометаморфизованных углей посредством разрушения водородных связей и удаления кислорода, например нагреванием в восстановительной среде, чтобы предотвратить реакции конденсации [212]. Эксперименты с длиннопламенными и газовыми углями подтвердили подобное предположение: удалось на 2-3 % уменьшить содержание кислорода, разрушить часть прочных водородных связей и вследствие этого улучшить термопластичные свойства углей. Русьянова [168] приходит к выводам, что переход углей в пластическое состояние на начальной стадии не связан с деструкцией валентных связей макромолекул угля. Важную роль в формировании пластического состояния играют межмолекулярные взаимодействия и низкомолекулярные вещества, способные при температурах выше 400 °С проявлять свойства доноров водорода.

Одним из возможных путей в этом направлении является алкилирование углей различными реагентами. Во-первых, алкилирование заметно повышает соотношение Н/С в органической массе угля, то есть обладает некоторым «гидрирующим» действием. Во-вторых, при алкилировании, особенно при О-алкилировании, разрушается развитая система водородных связей, что оказывается полезным для улучшения спекаемости.

Например, запатентован способ [213], при котором слабо и неспекающийся уголь обрабатывается раствором, содержащим четвертичные основания с формулой $R_4 QOR'$, где R содержит C_1 - C_{20} в алкильной цепи или C_6 - C_{20} в арильной форме, Q представлен атомами N или P; R' состоит из группы, содержащей H и C_1 - C_{10} в виде алкилов, арилов, алкиларилов, арилалкилов и ацетиллов. В растворе также содержатся соединения с формулой RX , где R представлены углеводородами C_1 - C_{20} в форме алкильных или арильных групп, а X – это галогены, сульфаты, бисульфаты, ацетаты, стеараты с присоединенными атомами X к первичному

или четвертичному атому углерода. Обработанный уголь после экстракции растворителем подвергается пиролизу. Количество четвертичного основания составляет от стехиометрического до десятикратного от общего числа "кислых" групп в угле. Четвертичные основания получают реакцией соли R_4OX с основаниями щелочных или щелочноземельных металлов MOR' , которая протекает каталитически с количеством соли 0,05-10 % вес. на обрабатываемый уголь. После такой обработки существенно возрастает спекаемость.

Несмотря на высокую эффективность данного способа алкилирования, когда удается почти полностью заменить водород гидроксильных групп угля на алкил и достичь высокой растворимости угля и спекаемости твердого остатка, практическое применение подобных методов в целях получения кокса вызывает большие сомнения вследствие применения дорогих и экзотических реагентов, а также введения в кокс серы и фосфора.

Возможное решение проблемы в настоящее время лежит в поиске крупнотоннажных, активных реагентов и катализаторов, а также способов химического воздействия на угольное вещество при минимальных энергетических и капитальных затратах.

1.6. Выводы и постановка задач исследования

Таким образом, алкилирующее воздействие на органическую массу угля является одним из направлений исследования химического строения угля и возможным вариантом технологического воздействия при экстрактивной переработке углей или их ожижении.

В большинстве исследований вследствие применения редких и дорогостоящих реагентов и катализаторов, а также жестких условий проведения реакций, осуществление процесса в технологических масштабах затруднено.

С целью повышения извлечения восков и гуматов из бурых углей применяют различные растворители или добавки к ним, а также экстракторы различной

конструкции. В основном, методы ориентированы на традиционный вид сырья – высокобитуминозные бурые угли или торф [3, 141, 142, 147, 148]. С другой стороны, селективное химическое модифицирование вещества торфов и углей в целях повышения выхода или получения облагороженных экстракционных продуктов может вовлечь в переработку низкобитуминозные формы ТГИ, либо кардинально улучшить существующие технологии.

В соответствии с концепцией о надмолекулярном строении ОМУ как самоассициированного мультимера, химическое воздействие с целью разрушения структуры угля должно быть направлено на систему водородных связей, на функциональные кислородсодержащие группы и полисопряженные ненасыщенные связи.

Алкилирующее воздействие на органическую массу угля, и, в частности, алкоголиз, является одним из наиболее эффективных способов увеличения растворимости углей. Наиболее реакционно-способные объекты для такого вида модификации – торфа, бурые угли, каменные угли низких стадий метаморфизма и их окисленные формы, а также сапропелиты и сапромикситы, структура которых представляет собой плотноупакованные полиметиленовые цепи алифатических соединений, что при подходящих методах деполимеризации и модификации может послужить основой для получения горного воска, алифатических карбоновых кислот, жидкого топлива и других ценных продуктов.

Таким образом, актуальной становится задача разработки научных основ альтернативных технологий, позволяющих применять в качестве сырья для получения восков и смол, а также других ценных продуктов из торфа и угля, не подходящих с точки зрения традиционных технологий, либо кардинально повысить эффективность переработки высокобитуминозных ископаемых. Особый интерес в плане химической переработки должны вызывать окисленные формы твердых горючих ископаемых низких стадий углефикации, в большинстве своем являющиеся отходами угледобычи.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристика образцов твердых горючих ископаемых

В качестве объектов исследования были выбраны типичные твердые горючие ископаемые низкой стадии углефикации: каменные и битуминозные бурые угли, а также низкобитуминозные плотные бурые угли и торф местных месторождений.

Каменный уголь марки "Д" Караканского месторождения Кузнецкого бассейна.

Бурые угли: Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна - участок Кайчакский и Итатского месторождения Канско-Ачинского бассейна и их естественно-окисленные формы.

Битуминозные бурые угли: Александрийского месторождения Днепровского бассейна и месторождений Южно-Уральского бассейна – Маячного (участок Кумертау) и Тюльганского (участки 32 и 237).

Сапромиксит : Барзасского месторождения Кемеровской области.

Торф: Крапивинского месторождения Кемеровской области.

Технический, элементный анализ ТГИ осуществлялся стандартными методами: ГОСТ Р 51917-2008 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе»; ГОСТ 11022- 95 «Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности»; ГОСТ 6382 – 2001«Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих»; ГОСТ 2408.1 – 95 «Топливо твердое минеральное. Методы определения углерода и водорода»; ГОСТ 30404 – 2000 «Топливо твердое минеральное. Определение форм серы»; ГОСТ 2408.3 – 95 «Топливо твердое минеральное. Методы определения кислорода»; ГОСТ 28743 – 93 «Топливо твердое минеральное. Методы определения азота»; ГОСТ 9517 – 94 «Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот»; ГОСТ 10969-91 «Угли бурые и лигниты. Методы определения выхода толуольного экстракта и содержания в нем растворимых в ацетоне веществ (смолистые вещества)»; ГОСТ 12112-78 «Угли бурые. Метод определения петрографического состава»; ГОСТ 11623-89 «Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Методы определения обменной и активной кислотности»; ГОСТ 10650-72 «Торф. Метод определения степени разложения».

Характеристики исследуемых образцов ТГИ приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – 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
Гумиты	Караканский, Д	5,50	8,7	37,7	77,3	5,2	17,5
	Итатский, 2Б, естественно-окисленный	22,3	23,5	54,5	70,1	4,8	25,1
	Тисульский, 2Б	28,4	15,2	46,5	68,3	5,4	26,3
	Тисульский 2Б естественно-окисленный	11,1	8,3	52,1	59,4	4,1	36,5
	Александрийский, 2Б						
	участок Балаховский	15,5	18,2	40,9	67,0	6,1	26,9
	участок Морозовский	26,1	7,4	61,0	67,8	7,1	25,1
	Тюльганский, 1Б (участок 237)	6,5	23,5	67,3	66,2	9,9	23,9
	Тюльганский, 1Б (участок 32)	21,1	33,6	75,4	66,5	9,8	23,7
	Маячный, 1Б	5,3	20,0	63,6	58,6	6,8	34,6
	Торф Крапивинский, R=25%	11,2	12,3	72,6	46,8	8,1	45,1
Кутикуловый липтобиолит							
Барзасский сапромиксит	5,5	34,5	61,0	66,4	7,6	26,0	

Для выявления принципиальной возможности алкилирования углей был выбран Караканский уголь, как наиболее близкий к образцам углей, модифицируемых алкилированием и описанных в литературных данных. Александрийский уголь – единственный на территории ближнего зарубежья, из которого в промышленных условиях получали буроугольный воск. Угли Южного Урала являются перспективными углями для целей экстракционной переработки. Итатский бурый уголь может выступить перспективным местным сырьем для тех же целей.

В экспериментах использовалась окисленная форма итатского угля, являющаяся отходом угледобычи. Петрографический состав образцов бурых углей определен по ГОСТ 12112-78 «Угли бурые. Метод определения петрографического состава» и приведен в Таблице. 2.2.

Таблица 2.2 – Петрографический состав образцов бурых углей

Образец угля	Гуминит				Липтинит	Инертинит	
	Текстинит	Аттринит	Дензинит	Гелинит	Сумма мацералов	Инертодетринит	Фюзинит
Тисульский	0,6	0,0	51,3	24,7	17,6	0,0	5,9
ИТОГО	76,6				17,5	5,9	
Александрийский	3,2	81,1	0,0	5,8	1,8	6,6	1,6
ИТОГО	90,1				1,8	8,1	
Тюльганский (участок 237)	11,5	61,7	0,0	17,1	0,0	5,1	4,6
ИТОГО	90,3				0,0	9,7	

В работе использовались реагенты и растворители следующего качества –
Таблица 2.3.

Таблица 2.3 – Качество растворителей и реагентов

Наименование	Квалификация, марка	ГОСТ или ТУ
Амиловый спирт	ч	МРТУ 6-09-5531-68
Антралиловая кислота	ч	ГОСТ 11121-65
Ацетон	чда	ГОСТ 2603-63
Бензин-растворитель	БР-2	ГОСТ 443-56
Бензол	чда	ГОСТ 5955-68
Бензолсульфокислота	ч	МРТУ 6-09-3578-67
н-Бутиловый спирт	чда	ГОСТ 6006-51
изо-Бутиловый спирт	чда	ГОСТ 6016-51
Гексан	ч	ТУ 6-09-3375-78
Гелий	Б	ТУ 51-940-80
Иод кристаллический	ч	ГОСТ 4159-64
изо-Пропиловый спирт	хч	ТУ 6-09-402-70

Продолжение Таблицы 2.3

Наименование	Квалификация, марка	ГОСТ или ТУ
Метиловый спирт синтетический	ч	ГОСТ 6995-67
Муравьиная кислота	чда	ГОСТ 5848-73
Серная кислота	чда	ГОСТ 4204-77
Уксусная кислота	чда	ГОСТ 61-69
о-Фосфорная кислота	чда	ГОСТ 6552-58
о-Фталевая кислота	чда	ГОСТ 4556-68
Щавелевая кислота	чда	ГОСТ 5873-68
Этиловый спирт	осч	ТУ 19 П-39-69
Кислота фосфорно-молибденовая	чда	ТУ 6-09-01-744-88

2.2. Методики экспериментов

Образцы углей и торфа были модифицированы алкилированием спиртами C_1-C_5 в присутствии протонных кислот в жидкой фазе согласно схеме, приведенной на Рисунке 2.1. На схеме также указаны аналитические методы, примененные для идентификации и анализа полученных продуктов. Процесс осуществлялся при температуре кипения смеси ТГИ-спирт-кислота и атмосферном давлении при варьировании соотношений реагентов и продолжительности обработки согласно матрицам планирования экспериментов. Затем пробы подвергались экстракционной обработке по Грефе [214] последовательно гексаном и смесью этилового спирта и бензола, взятых в соотношении 1:1 по объему (спиртобензол). В качестве спиртового экстракта учитывался освобожденный от кислот-катализаторов экстракт, полученный в ходе алкилирующего модифицирования. В целях получения нативных продуктов экстракции и их сравнения с модифицированными, пробы ТГИ обрабатывались теми же растворителями в идентичных условиях без применения катализаторов. В экспериментах проводилось фракционирование битумоидов, при этом гексановый экстракт соответствует обессмоленному горному воску, спиртовый и спиртобензольный экстракты – различным фракциям смолистых веществ.

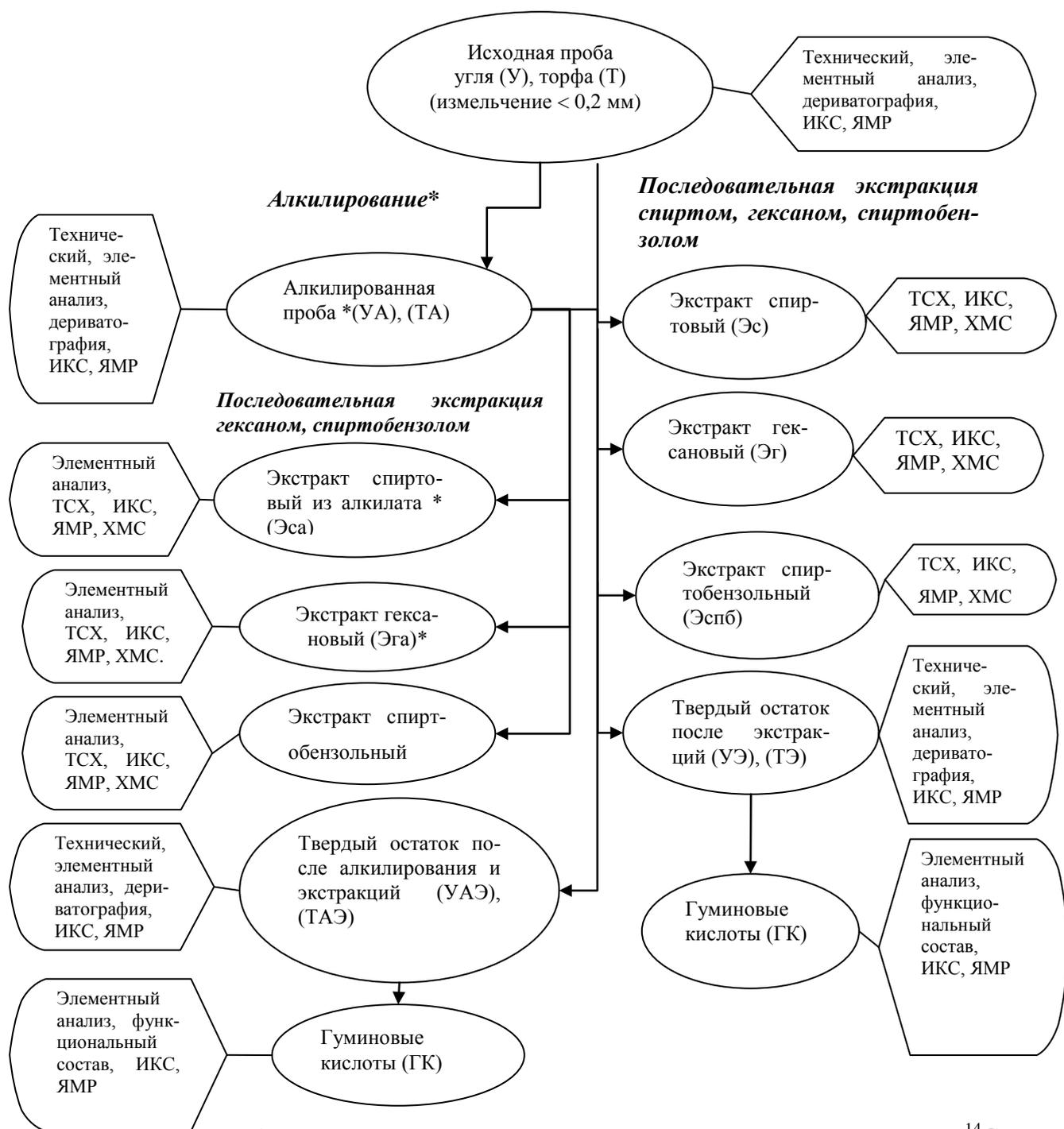


Рисунок 2.1 – Общая схема исследования ТГИ и полученных из них экстрактов.

Методика алкилирования каменного угля.

Уголь (караканский), измельченный под сито 0,2 мм, помещали в коническую колбу в количестве 5г. Туда же в соответствии с планом эксперимента добавляли точное количество метанола и необходимое количество катализатора - бензолсульфокислоты. Содержимое колбы кипятили на водяной бане с обратным

холодильником в течение времени, предусмотренного планом эксперимента. После окончания кипячения содержимое колбы количественно переносили в стакан для центрифугирования и обрабатывали в центрифуге до уплотнения осадка. Слой жидкости отделяли и заливали в стакан чистый метанол в количестве 50 мл для промывки от бензолсульфокислоты. Микрошпателем перемешивали твердый осадок и центрифугирование повторяли. Жидкость сливали, а стакан с твердым остатком помещали в сушильный шкаф и выдерживали при температуре 105°C до постоянного веса и взвешивали. Полученный твердый остаток пробы угля подвергали экстрагированию по Грефе [214,215] смесью этанол - бензол 1 : 1 по объему, после чего твердый остаток высушивался до постоянной массы и взвешивался. Исходный уголь, а также остатки после алкилирования и экстрагирования подвергались техническому и элементному анализам, а также дериватографическим исследованиям. Спиртобензольные экстракты алкилированных и необработанных проб угля исследовались методами препаративной тонкослойной хроматографии и ИК- спектроскопии, согласно схеме, приведенной на рис. 2.1.

Методика алкилирования бурых углей и торфа.

В целях упрощения методики в экспериментах с бурыми углями выходы экстрагируемых веществ измерялись не по уменьшению ОМУ образца, а по массе веществ, перешедших в экстракты.

В колбу с обратным холодильником помещали 5г ТГИ, измельченного под сито 0,2 мм. Необходимое количество кислоты-катализатора помещали в ту же колбу, затем добавляли 50 мл алкилирующего спирта (количество спирта и кислоты-катализатора варьировалось в зависимости от плана эксперимента). Колбу помещали на предварительно разогретую магнитную мешалку. Содержимое колбы кипятили с обратным холодильником в течении заданного времени. По окончании кипячения содержимое колбы подвергали количественному разделению центрифугированием на жидкую фазу и твердый остаток. Твердый остаток промывали в стакане 30 мл спирта, отделяли жидкость центрифугированием и высушивали до постоянного веса. Промывку добавляли к жидкой фазе. Жидкую

фазу подвергали упариванию, затем к ней добавляли дистиллированную воду. Полученная взвесь фильтровалась и отмывалась от кислоты-катализатора дистиллированной водой на предварительно взвешенном бумажном фильтре, высушивалась до постоянной массы и взвешивалась. Таким образом получали значение выхода спиртового экстракта. Значения выходов гексанового и спирто - бензольного экстракта получали после выделения спиртового экстракта экстрагированием алкилированного ТГИ последовательно гексаном и смесью этанол - бензол 1:1 (спиртобензол) по Грефе [214, 215], (Рисунок 2.1).

Алкилирование ТГИ бутанолом.

Бурый уголь, торф алкилировали в системе бутанол-1-толуол-ортофосфорная кислота в течение определенного времени, согласно матрицам планирования эксперимента. Полученные битумоиды разделяли на восковую и смоляную фракции в соответствии с ГОСТ 10969-91. Кроме того, часть битума торфа разделяли по принципу растворимости в различных средах с постепенным возрастанием их полярности.

Разделение экстракционных смол бурого угля и торфа.

Смола бурого угля.

Навеску смолы растворяли в насыщенном водой бутаноле-1, последовательно обрабатывали растворами гидрокарбоната и гидроксида натрия, полученные водные растворы нейтрализовали разбавленной соляной кислотой и реэкстрагировали бутанолом соответственно кислотную и фенольную части смолы. Получили фракции: кислоты, фенолы и фракция 3.

Смола торфа.

Образец смолы торфа обрабатывали по методике, примененной к смоле бурого угля. Часть, свободную от кислот и фенолов, разделяли в системе ацетонитрил - гептан и получили две фракции.

При разделении битума торфа по принципу растворимости в различных средах с постепенным возрастанием их полярности было получено 7 фракций: 1-

растворимая в гептане (воски), 2 – растворимые в смеси ацетон-гептан (1:1, об. соотн.), 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 и 4 – растворимые в смеси ацетон - гептан - вода, с постепенным уменьшением доли гептана и возрастанием долей ацетона (до 80 %) и воды (до 10 %).

Планирование эксперимента и регрессионный анализ

Для получения моделей, количественно отражающих влияние основных факторов процесса алкилирования различных углей метанолом на экстрагируемость битумоидов, была применена методика планирования эксперимента [217-222].

В качестве планов экспериментов выбирались композиционные, близкие к D-оптимальным планы II порядка на "кубе" для 2-х и 3-х факторов – B_3 , $B-D_{12}$ и $B-D_{23}$ из литературных источников [217-219]. Матрицы планирования, уровни и кодирование факторов приведены в соответствующих разделах, посвященных результатам экспериментов по экстрагированию алкилированных образцов углей.

В качестве модели принималось уравнение регрессии, учитывающее квадратичные зависимости, следующего вида:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 .$$

Оценка дисперсии воспроизводимости проводилась по нескольким параллельным опытам, поставленным в центрах планов.

Расчет коэффициентов регрессии проводился по методу наименьших квадратов. Оценка значимости коэффициентов проводилась по t - критерию Стьюдента. Проверка уравнения регрессии на адекватность осуществлялась с помощью дисперсионного отношения Фишера.

Тонкослойная хроматография экстрактов

Для разделения экстрактов углей применялись готовые хроматографические пластинки с окисью кремния, закрепленного крахмалом - Silufol UV- 254 размером 150 на 150 мм и 200 на 200 мм. Вещества разделялись в стандартных условиях Штала [223]. Системы элюентов подбирались опытным путем и с учетом лите-

ратурных данных в целях сравнимости результатов. Пятна разделенных групп веществ проявлялись в парах йода, под УФ- лампой.

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.

ТСХ экстрактов торфа выполняли на тех же пластинах Silufol UV-254 в элюентной системе гептан - диэтиловый эфир - уксусная кислота (60:40:1 по объему). Проявитель – смесь состава этанол: вода: фосфорновольфрамовая кислота ($H_3[P(W_3O_{10})_4] \cdot 24H_2O$) (33:50:70 по массе). Отнесение веществ к определенным классам соединений проведено при помощи свидетелей, в качестве которых выбраны: из спиртов – n-гексадеканол-1 (R_f 0,19) и бетулин – тритерпеновый диол (R_f 0,08); из жирных кислот – стеариновая (R_f 0,44) и пальмитиновая (R_f 0,44); из сложных эфиров – бутилстеарат (R_f 0,67); из углеводов – октадекан (R_f 0,77).

Препаративная тонкослойная хроматография

Проба экстракта заранее подобранной концентрации (позволяющей получить четкое разделение) наносилась на промытую ацетоном и высушенную пластинку на линии старта в виде непрерывной полосы или группы пятен. После высыхания пробы производилось хроматографирование. С левой и правой стороны хроматограммы отрезали полосы по 0,5 см и обнаруживали зоны адсорбированных веществ в парах йода и под УФ - лампой. Соответствующие зоны с необработанной парами йода пластинки разделяльно снимали вместе с адсорбентом. Всю процедуру повторяли 15-20 раз для накопления необходимого количества адсорбента с веществами. Адсорбент из соответствующей зоны помещали в шприц с отверстием для иглы плотно закрытым промытой спиртобензольной смесью ватой. Затем подходящим растворителем (ацетоном или метанолом) производили элюирование адсорбированного вещества под давлением, продавливая поршень шприца. Процедуру повторяли до тех пор, пока капля элюента, нанесенная на хроматографическую пластинку, не переставала обнаруживаться. Раствор каждого вещества подвергали упариванию в токе воздуха, предохраняя от пыли.

Данная методика обеспечивала получение достаточных количеств веществ для спектроскопических исследований и идентификации [223,224].

С целью изучения динамики изменения группового состава метанольного экстракта в ходе алкилирующей обработки были получены 12 хроматограмм метанольного экстракта, отличающиеся по продолжительности обработки угля метанолом. Условия хроматографирования: пластинки Silufol UV 254, элюент – смесь бензол : бутанол : этанол : ацетон в соотношении 16:3:3:1,5. Хроматограммы проявлялись в парах йода и под УФ лампой. При времени обработки 45 мин были получены две идентичные хроматограммы – №3 и №3 дубль, одна из которых проявлялась, а вторая в целях сохранения веществ для идентификации ИК-спектроскопией, не проявлялась.

Количественная тонкослойная хроматография

Площадь поверхности пятна на ТС хроматограмме зависит от количества нанесенного вещества, толщины и активности слоя и объема наносимого раствора [223,225].

При концентрациях вещества, которые использовались при определениях, действительно линейное соотношение:

$$\sqrt{F} = a \cdot \lg M + b, \quad ,$$

где F – площадь поверхности пятна, M – количество нанесенного вещества, a и b – константы.

Эмпирическим путем, подбирая диаметр капилляра и концентрацию раствора, устанавливали, что площадь пятна вещества на хроматографической пластинке подчиняется вышеприведенному соотношению. При всех измерениях одной серии использовался один и тот же капилляр. Площадь пятна определяли после перенесения копии хроматограммы на миллиметровую бумагу с последующим подсчетом в квадратных миллиметрах (мм²). Неполный мм² учитывался как 1/2 мм². При необходимости подсчитывалась сумма площадей пятен в хроматограмме, а площадь отдельного пятна выражалась в процентах от этой суммы.

Проводили хроматографирование от 3 до 5 параллельных проб на двух разных пластинках. Результаты определялись как среднее арифметическое по результатам с двух пластинок. Точность определения по данному методу колебалась в пределах 2-10% для уровня значимости 0,05.

Обменная кислотность и степень разложения торфа

Обменная кислотность торфа определялась по ГОСТ 11623-89 «Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Методы определения обменной и активной кислотности» и составила $pH=5,0$.

Степень разложения торфа определялась по ГОСТ 10650-72 «Торф. Метод определения степени разложения» и составила $R = 25\%$.

Выделение гуматов и гуминовых кислот

Свободные ГК выделяли из алкилированных и затем дебитуминированных проб угля и торфа 1% раствором натриевой щелочи в воде при нагревании. Полученный раствор натриевых солей ГВ подкисляли HCl , выпавший осадок ГК отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой, высушивали и направляли на аналитические исследования. В качестве контрольных образцов использовали ГК, выделенные из исходных и/или дебитуминированных торфа и угля. Массовое содержание ГК в образце определяли по методике, изложенной в работе Тайц [215].

Для наработки опытных лабораторных количеств ГК были использованы типичный бурый уголь группы 2Б Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна, пласт Итатский основной (БУТС) и естественно-окисленная форма данного угля (БУТСО), являющаяся отходом угледобычи.

Из образцов углей БУТС и БУТСО наработаны укрупненные образцы гуматов натрия ($HumNa$) и калия ($HumK$) по следующей рецептуре:

1. Вода 14,25 л (79,2 %);
2. Гидроксид натрия (калия) 0,75 кг (4,1 %);
3. Уголь молотый (фр. –2 мм) 3 кг (1,7 %).

Навеска угля заливалась 5% раствором щелочи и настаивалась в течение 7-и дней при комнатной температуре. После этого, для отделения балластного угля, производилось фильтрование суспензии через тканевый мешочный фильтр. Получены четыре образца водных растворов щелочных гуматов (Таблица 2.4), в следующих количествах (л):

Таблица 2.4 – Образцы гуматов натрия и калия

Образец	Количество, л	Фактическое содержание гуминовых кислот, г/л	Выход гуминовых кислот, % (масс.) от исходного угля
HumK БУТС	9,5	35,00	9,10
HumNa БУТС	10	34,05	9,31
HumK БУТСО	16,3	196,8	79,38
HumNa БУТСО	16,5	193,8	78,81

Характеристики исходных объектов и выделенных из них гуминовых кислот (ГК) представлены в Таблице 2.5 (по ГОСТ Р 51917-2008; ГОСТ 11022- 95; ГОСТ 6382 – 2001; ГОСТ 2408.1 – 95; ГОСТ 30404 – 2000; ГОСТ 2408.3 – 95; ГОСТ 28743 – 93; ГОСТ 9517 – 94).

Таблица 2.5 – Данные технического и элементного анализов углей и гуминовых кислот, % масс

Образец	W ^a	A ^d	V ^{daf*}	C ^{daf}	H ^{daf}	(O+N+S) ^{daf} (по разности)	(HA) _t ^{daf} (HumNa)	(HA) _t ^{daf} (HumK)
БУТС	8,04	6,11	48,14	64,34	4,69	30,97	21,33	26,88
ГК HumK БУТС	4,97	4,01	–	60,84	4,18	34,98	–	–
ГК HumNa БУТС	4,92	9,16	–	59,05	4,88	36,07	–	–
БУТСО	13,5	46,64	90,84	55,08	2,66	42,26	60,91	67,98
ГК HumK БУТСО	4,58	17,01	–	46,15	3,21	50,64	–	–
ГК HumNa БУТСО	6,99	15,15	–	61,58	5,35	33,07	–	–

Были приготовлены растворы с концентрациями гуматов натрия и калия 0,005%, 0,01% и 0,02%. С использованием этих образцов проведены биологические лабораторные и полевые испытания.

Состав кислых групп гуминовых кислот

Суммарное содержание кислых групп ГК (карбоксильных и фенольных) определяли по методу Драгунова [226,227]. В мерную колбу на 100 мл вносили 0,1г ГК и растворяли ее точно в 20 мл 0,1М NaOH. Через 30 мин прибавляли 10 мл 0,5М BaCl₂ и доливали до метки водой, лишенной CO₂. Осадок гуматов бария отделяли фильтрованием. Аликвоту фильтрата титровали 0,1М HCl. Параллельно делали холостой опыт 0,1М раствора NaOH с раствором BaCl₂ с последующим титрованием 0,1М HCl. По разности холостого и рабочего опытов определяли количество израсходованной щелочи, эквивалентное числу кислых функциональных групп (мг-экв/г).

Карбоксильные группы ГК определяли по реакции с 0,1М NaHCO₃, с последующим титрованием 0,1М раствором NaOH до pH=4,35 [215]. По разности холостого и рабочего опытов определяли количество израсходованной щелочи, эквивалентное количеству карбоксильных групп (мг-экв/г) в ГК объекта.

Содержание фенольных групп ГК определяли как разность между суммарным содержанием кислых групп и количеством карбоксильных групп ГК.

Биологическая активность гуминовых кислот

Были проведены сравнительные тесты по определению биологической активности гуминовых кислот в виде гуматов Na, полученных из исходных и модифицированных последовательным алкилированием и дебитуминированием ТГИ. В экспериментах использовали сортовую пшеницу «Ирень» и редис сорта «Смак», опыты проводились в соответствии с ГОСТ 12038-84 «Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести» и по методикам [228, 229,230]. Повторность в опытах 4-х кратная.

Влияние алкилирования на спекающие свойства твердого остатка

Уголь помещали в коническую колбу в количестве 5г. Туда же добавляли 50 мл метанола и определенное количество кислоты в соответствии с планом эксперимента. Данное количество метанола обеспечивало избыток спирта, необ-

ходимого для реакций алкилирования ОМУ. Содержимое колбы кипятили на водяной бане с обратным холодильником в течение времени, предусмотренного планом эксперимента. Твердый остаток отделяли от жидкой фазы центрифугированием, промывали метанолом от кислоты катализатора и сушили до воздушно-сухого состояния. Затем часть твердого остатка пробы подвергалась техническому и элементному анализам, а другая часть - испытывалась на спекаемость.

Спекающие свойства твердого остатка угля после алкилирования и экстракции битумов оценивалась по индексу Рога [215] в соответствии с ГОСТ 9318-91 «Уголь каменный. Метод определения спекающей способности по Рога».

Радиометрический анализ

Радиометрические исследования были выполнены в Лаборатории кинетики и катализа Института нефте- и углехимического синтеза при Иркутском государственном университете с использованием методики из работы [231].

Навеска угля около 5г подвергалась обработке метанолом, меченым ^{14}C , при температуре кипения в колбе с магнитной мешалкой и обратным холодильником. Массовое соотношение компонентов: уголь - катализатор - метанол составляло 5 : 2 : 39,55 (50мл). Продолжительность обработки - 3 часа.

Уголь после обработки (УА) отделялся от алкилирующей смеси и промывался метанолом в течение 1 часа в тех же условиях для удаления бензолсульфокислоты и высушивался на воздухе до постоянной массы. Промывка добавлялась к метанольному экстракту. Далее от метанольного экстракта отгонялся метанол, который подвергался радиометрическому анализу. Метанольный экстракт подвергался промывке дистиллированной водой от БСК до нейтральной реакции. Промытый и высушенный осадок ($\text{Э}_{\text{МА}}$), представляющий собой продукты экстракции угля метанолом и БСК (алкилирующей смесью) направлялся на радиометрический анализ.

Высушенный алкилированный уголь (УА) подвергался последовательной экстракции гексаном и спирто-бензолом (1:1). Выделенные продукты экстракции - $\text{Э}_{\text{ГА}}$ и $\text{Э}_{\text{СПБА}}$ и промытый и высушенный остаток алкилированного угля (УАЭ)

также испытывались на содержание радиоактивного углерода ^{14}C . Алкилированию с меченым метанолом были подвергнуты две навески угля. Параллельными опытами в каждом случае (опыт 1 и опыт 2) служили испытания в аналогичных условиях без добавки меченого метанола. Цель таких испытаний - контроль данных по материальному балансу алкилирования угля меченым метанолом и наработка продуктов для анализа (Таблицы 4.3-4.6).

Расчет количества метанола, вступившего во взаимодействие с угольным веществом, проводился по абсолютной радиоактивности продуктов алкилирования. Отношение абсолютной радиоактивности каждого из продуктов к абсолютной радиоактивности исходного метанола есть доля метанольного углерода, присоединенного соответствующим продуктом при обработке.

Для проведения экспериментов использовалась смесь метанола ^{12}C с добавкой радиоактивного метанола ^{14}C . Разведение радиоактивного метанола проводилось по формуле :

$$m = A \cdot M / k \cdot I \cdot n, \text{ где}$$

m – количество нерадиоактивного метанола для разведения, г,

A – радиоактивность углерода ^{14}C в ампуле (1мл метанола ^{14}C), $A = 3,7$ мк (1мк = 40 мБк),

k – коэффициент пересчета = $1,4 \cdot 10^{-3}$,

I – активность нужная, (700 имп / мин · мг BaCO_3),

n – количество углеродных атомов в метаноле ($n = 1$),

M – молекулярный вес метанола (32,04).

Анализ исходных соединений, жидких продуктов угля и твердых остатков осуществляли методом сжжения в кварцевой трубке при 680 °С над никель-палладиевым катализатором в токе очищенного кислорода. Образующийся CO_2 улавливали в ловушке, содержащей 1 М раствор щелочи без CO_2 . После сжжения всего образца щелочной раствор Na_2CO_3 переносили в небольшую коническую колбу, промывали ловушку дистиллированной водой, свободной от CO_2 , и нейтрализовали титрованным раствором HCl (по фенолфталеину). К оттитрованному раствору прибавляли пятикратный избыток 1М раствора BaCl_2 , подщелачи-

вали 0,1M раствором NaOH для осаждения BaCO₃. Образовавшийся осадок отфильтровывали на специальной воронке, в которой исключена возможность контакта осадка с атмосферным CO₂, промывали водой без CO₂, метанолом и переносили в агатовую ступку. В ступке осадок растирали с метанолом до тонкой суспензии и специальной пипеткой переносили на предварительно взвешенные диски из алюминиевой фольги толщиной 0,2 мм. Диски с осадком сушили под инфракрасной лампой, взвешивали для определения плотности осадка BaCO₃ и затем помещали в гнездо алюминиевой кассеты и устанавливали в свинцовом контейнере на строго определенном расстоянии от слюдяного окна торцевого счетчика СБТ-13. Измерение скорости счета проводили на установке ПП-16. Применяли торцевые счетчики с толщиной слюды 1,0-1,5мг/см². Удельные радиоактивности вычисляли по формуле:

$$I_{уд} = K(I - I_{ф}) / (P_2 - P_1), \text{ где}$$

$I_{уд}$ – удельная радиоактивность продукта, имп /мин мг BaCO₃,

I – скорость счета препарата и фона, имп /мин мг BaCO₃,

$I_{ф}$ – скорость счета фона, имп/мин мг BaCO₃,

P_1, P_2 – вес диска и вес диска с осадком, мг,

K – коэффициент самопоглощения [231] = 1,3.

Величину удельной радиоактивности рассчитывали как среднюю из 4-8 определений. Относительная ошибка составляла 7% для уровня значимости 0,05. Результаты распределения привнесенного в продукты алкилирования углерода и метанола приведены в главе 4.

Методы инструментального анализа

Технический и элементный анализ углей выполнены в соответствии с ГОСТами 11014-70, 11022-75, 6382-80, 6389-71, 2059-75 [215].

Физико-химические характеристики восков определялись в соответствии с ТУ 6-01-973-75 «Буроугольный воск», ТУ 6-01-973-75 «Торфяной воск» и ГОСТ 6793-74 «Нефтепродукты. Метод определения температуры каплепадения».

Запись ИК-спектров проводилась в сухом KBr, в вазелиновом масле и в

тонкой пленке, высушенной от растворителя на ИК-Фурье спектрофотометрах «ИНФРАЛЮМ» и «Bruker TENZOR-27» при разрешении 2 см^{-1} с накоплением 64 сканов в диапазоне $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, использовались спектрофотометры UR-20 и Specord 75-ir. Интерпретация спектров проводилась согласно литературным источникам: [232-239].

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на хроматографе с масс-селективным детектором Hewlett Packard G1800A GCO, колонка кварцевая $30\text{ м} \times 0,25\text{ мм}$, внутреннее покрытие $0,25 \text{ мкм}$ из сополимера 5% дифенила - 95% диметилсилоксана, газ-носитель – гелий (1мл в мин.). Температурный режим колонки $50^\circ\text{C} - 2 \text{ мин.}$, $4^\circ\text{C} / \text{мин.}$ до 280°C , $280^\circ\text{C} - 5 \text{ мин.}$ Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Кроме того, использовался газовый хроматограф с масс-спектрометрической приставкой Agilent 6890N/5973 Inert MSD/DS. Содержание индивидуальных соединений регистрировали по полному ионному току. Надежность идентификации по библиотекам масс-спектров NIST2 и NIST8 превышала 90% [240-243].

Спектры ЯМР регистрировали на приборах «Avanse III-300 WB», Bruker DRX-500 и WP-200 фирмы "Bruker Physik AG". Спектры ^{13}C ЯМР высокого разрешения в твердом теле регистрировались на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации с подавлением сигналов протонов и вращением под магическим углом (CPMAS), время контакта 2000 мкс, время накопления FID 40 мс, задержка между сканами 5 с. Образец помещался в циркониевый ротор с внешним диаметром 7 мм с крышкой из Kel-F и вращался с частотой 5 кГц. Производилось накопление 1024 сканов при комнатной температуре. Химический сдвиг отсчитывался от TMS.

С целью съема спектров ^{13}C ЯМР и ^1H ЯМР в растворе точные навески гуминовых кислот (в границах 50-55 мг) растворяли в 0,6 мл предварительно приготовленного раствора NaOH в D_2O (~0,5N). С этой целью перемешивали их с помощью шейкера в течение 2 часов, а затем фильтровали в ЯМР ампулы. Спектры ^1H ЯМР регистрировали с предварительным насыщением сигнала воды (f1 presaturation) на приборе Bruker DRX-500 (рабочие частоты ^1H : 500,13 МГц, ^{13}C : 125,76

МГц) при температуре 40 °С. Спектры ^{13}C ЯМР регистрировали без NOE (inverse gated decoupling) с длительным накоплением ($\text{NS} > 56000$). Спектры обрабатывали с умножением FID на экспоненту ($\text{LB} = 0,5$ Hz для ^1H и $\text{LB} = 50$ Hz для ^{13}C), интегралы нормировали на 100% [244, 245, 246].

Термогравиметрический анализ проводился на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) и синхронном термоанализаторе STA 409 Luxx фирмы Netzsch с масс-спектрометрической приставкой «Aeolos» при следующих условиях: скорость нагрева – 10 °С/м, навеска – 700 мг, среда – гелий. Инертное вещество – окись алюминия. Методические приемы и аналитическая обработка экспериментальных данных почерпнуты из литературных источников [247, 248, 249, 250, 251, 252, 253]. Обработка термограмм включала определение выхода летучих веществ в интервалах температур от 200°С до максимума скорости потери массы образца на кривой ДТГ (далее эта точка во всех случаях обозначена как $t^\circ \text{m}$), далее в интервале $t^\circ \text{m} - 600^\circ\text{C}$ и общая потеря массы в интервале 200-600°С. Кроме того, графически определялась скорость потери массы образца при температуре $t^\circ \text{m}$. Все результаты приведены к сухой беззольной массе угля (daf). Относительная ошибка 3-7% для уровня значимости 0,05.

Глава 3. ВЛИЯНИЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ НА ВЫХОД И СОСТАВ БИТУМОИДОВ

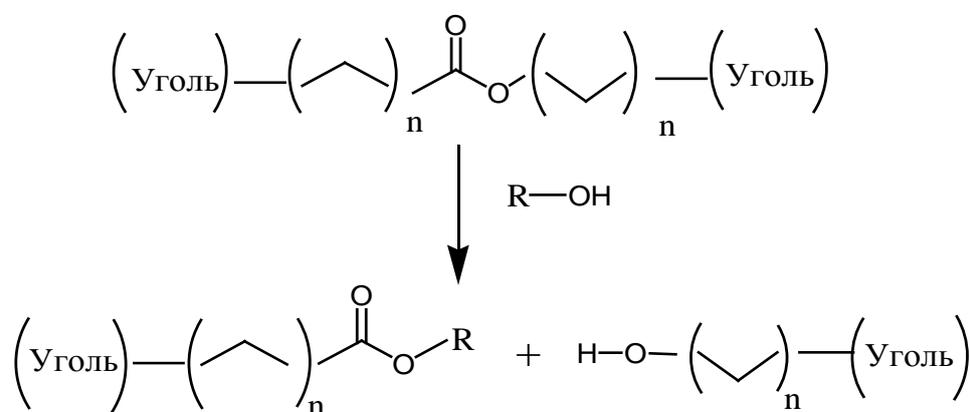
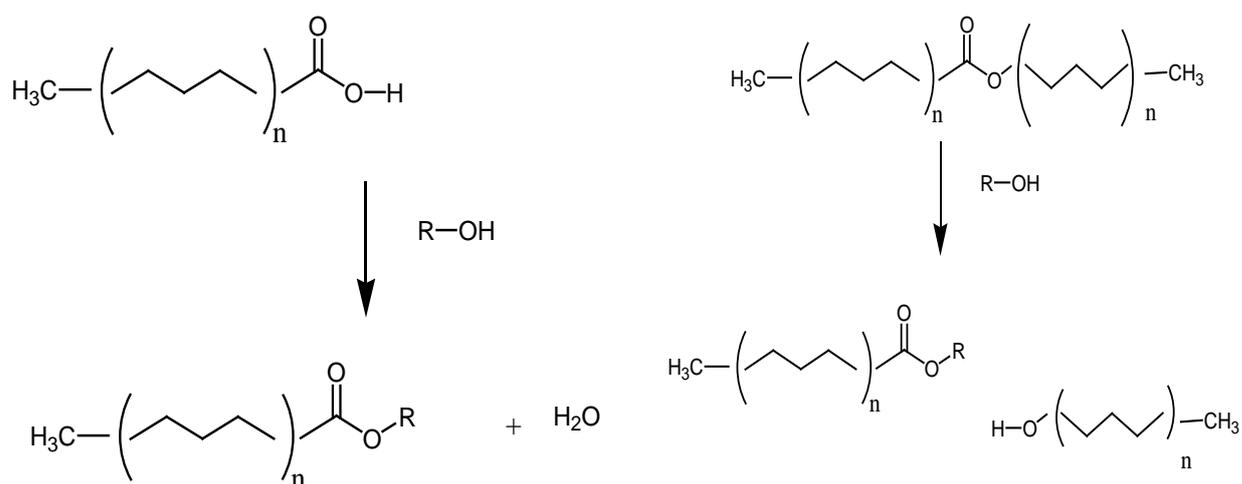
3.1 Предпосылки деполимеризации углей при алкилировании спиртами

Алкилирование органической массы (ОМ) ТГИ является одним из наиболее эффективных способов увеличения их растворимости. Селективное О-алкилирование углей и торфов, совмещенное с экстракцией позволяет избирательно увеличивать выход битумов из ТГИ, включая спирты, карбоновые кислоты, длинноцепочечные сложные эфиры нормального строения, стероидные и терпеновые структуры и др. Кроме того, в результате алкилирования органическая масса углей насыщается водородом и при пиролизе или термическом ожигении дает продукты, с повышенным содержанием водорода, что важно в плане получения жидких топливных фракций [254].

Наиболее реакционно-способные объекты для такого вида модифицирования – торфа, бурые угли, каменные угли низких стадий метаморфизма и их окисленные формы, а также сапропелиты и сапромикситы, структура которых представляет собой плотноупакованные полиметиленовые цепи алифатических соединений, что при подходящих методах деполимеризации и модифицирования может послужить основой для получения горного воска, алифатических карбоновых кислот, жидкого топлива и других ценных продуктов.

Усредненная формула фрагмента органической массы бурого угля на 100 атомов углерода имеет вид: $C_{100} H_{85} O_{21} N_1 S_{0.3}$. Содержание кислорода в эфирных группах составляет: 9,8; в гидроксильных группах – 4,8; в карбоксильных и сложноэфирных группах – 3,2 [254].

Применение процессов алкилирования и, в особенности О-алкилирования, молодых ТГИ, содержащих большое количество кислородсодержащих функциональных групп должно привести к значительной деполимеризации их структуры в мягких условиях протекания реакций этерификации и переэтерификации:



Кинетика реакций этерификации описывается уравнением [255]:

$$r = k_1 [H^+] \left\{ [RCOOH][R'OH] - \frac{1}{K} [RCOOR'][H_2O] \right\},$$

где k_1 – константа скорости прямой реакции, K – константа равновесия, $[H^+]$ – концентрация протонов кислоты катализатора.

Отсюда следует, что концентрация кислоты катализатора, ее константа диссоциации, количество карбоксильных групп в ТГИ, количество спирта являются важными факторами, влияющими на скорость модифицирования органического вещества ТГИ.

Отказ от применения высоких температур в процессах переработки такого рода позволит сохранить набор ценных соединений, присутствующих в продуктах экстракции модифицированных ТГИ. Различные методы окисления твердого

остатка после экстракции дают возможность получать с высоким выходом полифункциональные карбоновые кислоты и их ангидриды, а на базе алкилатов и оксигенатов ТГИ – сложные эфиры мономерного и полимерного строения различного состава и назначения.

3.2. Получение и интерпретация регрессионных моделей алкилирования ТГИ

В целях получения зависимостей, количественно отражающих влияние основных факторов процесса алкилирования угля метанолом на результаты модификации, была применена методика планирования эксперимента с получением регрессионных уравнений.

В качестве объектов для модифицирования были выбраны следующие образцы углей: уголь Караканского месторождения Кузбасса как близкий к образцам углей, модифицируемых алкилированием по литературным данным [256-261]; бурый уголь Александрийского месторождения Днепровского бассейна – удобный модельный объект, обладающий высоким выходом битумов. На примерах караканского и Александрийского углей было отмечено совпадение тенденции увеличения эффективности алкилирующей обработки с ростом содержания в углях летучих компонентов и кислорода. Следуя этой логике, в качестве объекта дальнейших экспериментов по модификации использовали бурый уголь Итатского месторождения Канско-Ачинского бассейна. В экспериментах использовали естественно-окисленную форму этого угля, являющуюся отходом угледобычи. Характеристики углей и полученных экстрактов приведены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Технический и элементный анализ образцов углей и экстрактов, масс %*

Образец угля	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	(O+N+S) ^{daf} (по разности)		H/C
Уголь Караканского месторождения								
Исходный У	5,5	8,7	37,70	77,3	5,2	17,5		0,8
УЭспб	2,3	8,8	–	74,8	4,7	20,5		0,8
Опыт 15, УА	1,0	6,0	–	71,8	5,1	23,1		0,9
Опыт 15, УАЭспб	1,5	6,0	–	74,0	4,9	21,0		0,8
Окисленный бурый уголь Итатского месторождения								
Исходный У	22,3	23,5	54,5	70,1	4,8	25,1		0,8
Бурый уголь Александрийского месторождения								
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	S _t ^a	O+N (по разности)	H/C
Исходный У	15,5	18,2	41,0	67,0	6,2	3,8	23,0	1,1
УЭг	5,3	19,7	39,0	67,9	5,8	4,0	22,3	1,0
УЭгспб	6,8	21,8	36,7	69,1	5,4	4,2	21,4	0,9
Опыт 25, УА	5,4	15,4	49,4	66,1	6,4	5,8	21,8	1,2
Опыт 25, УАЭг	4,7	15,7	46,3	66,3	5,6	6,1	22,1	1,0
Опыт 25, УЭгспб	5,1	16,1	43,2	66,5	5,2	5,4	23,0	0,9
Опыт 25, Эма	следы	следы	–	60,6	7,4	7,5	32,1	1,5
Опыт 25, Эга	»	»	–	80,7	14,5	0,0	4,8	2,2
Опыт 25, Эспба	»	»	–	60,8	7,0	9,1	32,3	1,4

*Обозначения (здесь и далее по тексту):

Исходный уголь – У; остатки угля после экстракций: гексаном – УЭг, спиртобензолом – УЭспб, гексаном и спиртобензолом последовательно – УЭгспб.

Алкилированный уголь – УА; остатки алкилированного угля после экстракций: гексаном – УАЭг, спиртобензолом – УАЭспб, гексаном и спиртобензолом последовательно – УАЭгспб.

Экстракты алкилированного угля: метанольный – Эма, гексановый – Эга, спиртобензольный – Эспба.

Алкилирование образцов углей проводили метанолом в присутствии бензолсульфокислоты (БСК) при 65°C и атмосферном давлении, варьируя соотноше-

ния угля и реагентов и продолжительность обработки согласно матрицам планирования экспериментов [257,258,262,263]. Использовали планы второго порядка третьей размерности В₃, В-D₁₂ и В-D₂₃. Затем пробы подвергали экстракционной обработке в аппарате Грефе [264] последовательно гексаном и спиртобензолом (1:1) и получали гексановый (Эга) и спиртобензольный (Эспба) экстракты. В качестве метанольного экстракта (Эма) учитывали освобожденный от катализатора экстракт, полученный в ходе алкилирующей модификации. В целях получения нативных продуктов экстракции и их сравнения с модифицированными, пробы углей обрабатывали теми же растворителями в идентичных условиях без применения катализатора. Прирост органической массы (ОМУ, % на daf) караканского газового угля определяли на основе технического анализа. Условия обработки углей и результаты экспериментов приведены в Таблицах 3.2 – 3.5.

Таблица 3.2 – Кодирование факторов в экспериментах и на Рисунках 3.1-3.3

Уровень фактора	Количество метанола, мл (x ₁)	Концентрация БСК в метаноле, % (x ₂)	Продолжительность, ч (x ₃)
Уголь Караканского месторождения			
-1	4*	5	1
0	7*	10	3
+1	10*	15	5
Бурый уголь Александрийского месторождения			
-1	50	1	0,5
0	50	10	3
+1	50	19	5,5
Окисленный бурый уголь Итатского месторождения			
-1	25	1	0,5
0	50	5	3
+1	75	9	5,5

* Соотношение метанол : уголь (по массе) (x₁).

Таблица 3.3 – Прирост ОМУ и выход спиртобензольного экстракта в зависимости от условий алкилирования угля Караканского месторождения, % на daf

Номер опыта	Уровни факторов			Прирост ОМУ ($Y_{1.1}$)	Эспба ($Y_{4.1}$)
	Метанол: уголь	БСК, (x_2)	Продолжительность, (x_3)		
1	-1	-1	-1	5,8	5,7
2	-1	-1	-1	5,8	7,5
3	1	-1	-1	9,6	9,1
4	1	-1	-1	9,6	8,9
5	-1	1	-1	12,8	9,0
6	-1	1	-1	8,2	8,7
7	1	1	-1	10,7	34,7
8	1	1	-1	11,2	34,8
9	-1	-1	1	5,8	8,5
10	-1	-1	1	8,2	9,5
11	1	-1	1	7,5	8,0
12	1	-1	1	4,9	8,5
13	-1	1	1	16,8	13,9
14	-1	1	1	14,5	14,6
15	1	1	1	18,0	21,5
16	-1	0	0	10,4	9,0
17	-1	0	0	9,1	7,3
18	1	0	0	9,3	10,3
19	1	0	0	10,4	11,1
20	0	-1	0	7,2	3,4
21	0	-1	0	12,1	3,7
22	0	1	0	9,1	7,0
23	0	1	0	6,8	7,1
24	0	0	-1	10,3	5,5
25	0	0	-1	9,1	7,0
26	0	0	1	11,4	6,1
27	0	0	1	9,1	5,5
28	1	0	1	13,5	–
29	2	0	1.5	17,9	–
30	2.5	0	2	19,5	–
31	3	0	3	19,0	–
Исходный уголь				–	5,0

Таблица 3.4 – Выход экстрагируемых продуктов в зависимости от условий алкилирования угля Александрийского месторождения, % наdaf

Номер опыта	Уровни факторов		Эма (Y _{2,2})	Эга (Y _{3,2})	Эспба (Y _{4,2})	Сумма экстрагируемых (Y _{5,2})
	БСК, (x ₂)	Продолжительность, (x ₃)				
1	-1	-1	4,9	2,9	5,2	13,0
2	-1	-1	5,2	2,9	4,7	12,8
3	-1	-1	6,9	3,0	5,5	15,4
4	1	-1	15,3	3,2	1,0	28,5
5	1	-1	14,4	3,6	8,8	26,8
6	1	-1	16,3	3,6	9,4	29,3
7	-1	1	4,2	4,2	3,0	11,4
8	-1	1	6,3	3,6	2,9	12,8
9	-1	1	4,5	4,0	3,3	11,8
10	1	1	9,8	8,0	8,1	25,9
11	1	1	7,2	7,5	8,6	23,3
12	1	1	8,7	7,0	8,7	24,4
13	-1	0	5,2	3,5	6,4	15,1
14	-1	0	6,1	3,2	6,4	15,7
15	-1	0	5,1	3,3	6,3	14,7
16	1	0	13,9	4,2	16,2	34,3
17	1	0	16,9	3,8	15,0	35,7
18	1	0	16,8	4,0	16,0	36,8
19	0	-1	6,9	3,8	9,6	20,3
20	0	-1	6,9	3,8	10,2	20,9
21	0	-1	8,5	3,6	9,8	21,9
22	0	1	7,1	8,0	12,8	27,9
23	0	1	7,4	8,0	12,5	27,9
24	0	1	6,9	8,6	12,3	27,8
25	0	0	8,0	4,8	12,9	25,7
26	0	0	8,2	4,4	14,2	26,8
27	0	0	9,3	4,6	13,5	27,4
28	-1	0	5,5	–	–	–
29	0	0	8,1	–	–	–
30	1	0	16,0	–	–	–
31	1,5	0	18,8	–	–	–
32	2	0	18,0	–	–	–
33	0	-1	–	3,7	–	–
34	0	0	–	4,6	–	–
35	0	1	–	8,2	–	–
36	0	1.5	–	10,2	–	–
37	0	2	–	9,5	–	–
38	0.4	0	–	–	17,5	–
Исходный уголь			2,8	3,5	5,6	11,9

Таблица 3.5 – Выход экстрагируемых продуктов в зависимости от условий алкилирования окисленного бурого угля Итатского месторождения, % на daf

Номер опыта	Уровни факторов			Эма (Y _{2.3})	Эга (Y _{3.3})	Эспба (Y _{4.3})	Сумма экстрагируемых (Y _{5.3})
	Метанол, (x ₁)	БСК, (x ₂)	Продолжительность, (x ₃)				
1	-1	-1	-1	1,2	1,2	1,0	3,4
2	-1	-1	-1	1,2	1,3	1,0	3,5
3	1	-1	-1	1,6	0,9	1,5	4,0
4	1	-1	-1	2,1	1,0	1,2	4,3
5	-1	1	-1	3,5	3,1	23,2	29,8
6	-1	1	-1	3,5	3,9	22,4	29,8
7	-1	-1	1	1,9	1,3	0,4	3,6
8	-1	-1	1	2,0	1,4	0,7	4,1
9	-1	0	0	2,6	1,8	3,6	8,0
10	-1	0	0	3,9	1,9	3,8	9,6
11	0	-1	-1	1,6	1,1	1,2	3,9
12	0	-1	-1	1,9	1,0	1,3	4,2
13	0	0	-1	1,6	1,2	1,2	4,0
14	0	0	-1	1,9	1,2	1,3	4,4
15	0	1	1	11,4	1,5	11,3	24,2
16	0	1	1	9,8	1,5	10,5	21,8
17	1	0	1	9,7	2,3	12,1	24,1
18	1	0	1	9,7	2,3	12,8	24,8
19	1	1	0	21,2	4,5	19,9	45,6
20	1	1	0	20,4	4,5	20,6	45,5
21	2	2	0	32,0	2,3	30,8	65,1
22	2	2	0	31,8	2,2	27,7	61,7
23	2	2	-1	27,7	10,9	27,0	65,6
24	2	2	1	1,7	0,7	36,1	38,5
25	3	1	1	32,1	–	–	–
26	2	2	-1	–	11,4	–	–
27	-1	1.5	-1	–	–	37,5	–
Исходный уголь				1,6	1,2	1,4	4,2

После обработки результатов экспериментов получен ряд уравнений регрессии, адекватных при уровне значимости 0,05 для функций отклика.

Прирост ОМУ в результате алкилирования, % на daf:

Караканский уголь

$$Y_{1.1} = 9,2 + 0,4x_1 + 2,3x_2 + 0,9x_3 + 0,6x_1^2 - 0,4x_2^2 + 0,8x_3^2 - 0,2x_1x_2 -$$

$$- 0,5x_1x_3 + 1,6x_2x_3. \quad (3.1)$$

Выход метанольного экстракта, (Эма), % на daf:

Александрийский уголь

$$Y_{2.2} = 8,9 + 3,9x_2 - 1,3x_3 + 1,6x_2^2 - 1,8x_3^2 - 1,5x_2x_3, \quad (3.2)$$

Итатский естественно-окисленный уголь

$$Y_{2.3} = 7,6 + 4,2x_1 + 3,1x_2 + 1,3x_3 - 0,2x_1^2 + 3,6x_2^2 - 4,6x_3^2 + 2,5x_1x_2 + \\ + 1,4x_1x_3 - 0,5x_2x_3. \quad (3.3)$$

Выход гексанового экстракта (Эга), % на daf:

Александрийский уголь

$$Y_{3.2} = 4,9 + 0,8x_2 + 1,6x_3 - 1,3x_2^2 + 1,0x_3^2 + 0,8x_2x_3. \quad (3.4)$$

Итатский естественно-окисленный уголь

$$Y_{3.3} = 2,4 + 0,6x_1 + 0,3x_2 - 0,1x_3 + 0,05x_1^2 + 1,0x_2^2 - 1,3x_3^2 + 0,1x_1x_2 + \\ + 0,7x_1x_3 - 0,8x_2x_3. \quad (3.5)$$

Выход спиртобензольного экстракта (Эспба), % на daf :

Караганский уголь

$$Y_{4.1} = 3,3 + 3,8x_1 + 5,1x_2 + 6,1x_1^2 + 2,0x_2^2 + 2,7x_3^2 + 4,1x_1x_2 - \\ - 2,6x_1x_3 - 1,1x_2x_3, \quad (3.6)$$

Александрийский уголь

$$Y_{4.2} = 14,5 + 3,2x_2 - 3,9x_2^2 - 3,8x_3^2, \quad (3.7)$$

Итатский естественно-окисленный уголь

$$Y_{4.3} = 7,2 + 3,4x_1 + 3,8x_2 + 1,0x_3 - 0,1x_1^2 + 8,4x_2^2 - 5,0x_3^2 - 2,5x_1x_2 + \\ + 5,8x_1x_3 - 4,6x_2x_3. \quad (3.8)$$

Выход суммы экстрагируемых (сумма Э), % на daf :

Александрийский уголь

$$Y_{5.2} = 28,3 + 7,9x_2 - 3,6x_2^2 + 0,3x_3 - 4,6x_3^2 - 0,7x_2x_3, \quad (3.9)$$

Итатский естественно-окисленный уголь

$$Y_{5.3} = 17,2 + 8,2x_1 + 7,2x_2 + 2,2x_3 - 0,25x_1^2 + 13,0x_2^2 - 10,9x_3^2 + 0,1x_1x_2 + \\ + 7,9x_1x_3 - 5,9x_2x_3. \quad (3.10)$$

С использованием графического приближения поверхностей функций отклика, был проведен ряд дополнительных экспериментов, выходящих за рамки

матриц планирования в сторону увеличения значений функций отклика, в результате которых удалось повысить выходы экстрактов из модифицированных проб.

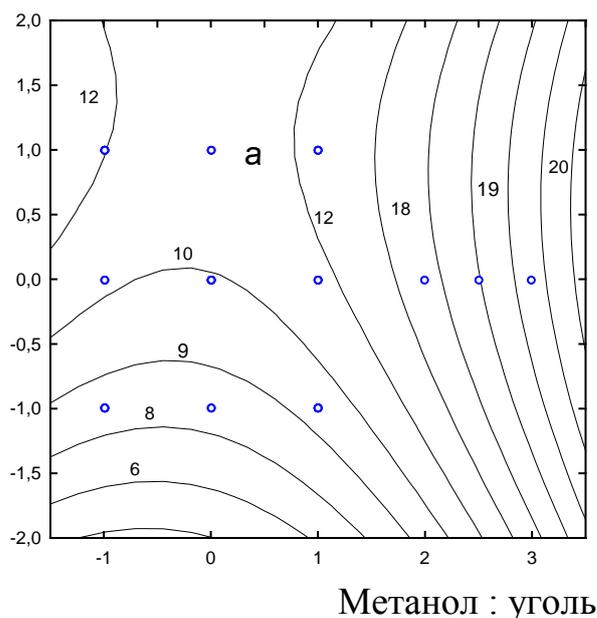
В целях увеличения значения функции $Y_{1.1}$ были проведены дополнительные эксперименты, причем параметр x_2 фиксировался на уровне "0" (Таблица 3.3, опыты 28-31). Лучшими приняты условия опыта 30 – соотношение метанол : уголь равнялось 14,5; концентрация БСК – 10%; продолжительность обработки – 7 ч. В этом случае прирост ОМУ (% на daf) максимален и составляет 19,5 % (Рисунок 3.1(a)).

Для увеличения выхода метанольного экстракта Эма из александрийского угля ($Y_{2.2}$) были проведены дополнительные эксперименты, причем значение x_3 фиксировали на уровне "0" (вблизи максимума), а значения x_2 варьировали в сторону увеличения, как показано в Таблице 3.4 (опыты 28-32) и на Рисунке 3.2(a). С точки зрения максимального выхода метанольного экстракта лучшие условия в опыте 31 ($x_2 = 1,5$; $x_3 = 0$), когда концентрация БСК составляла 23,5 %, продолжительность обработки – 3 ч, навеска угля – 5 г, количество метанола – 50 мл. Выход Эма в этих условиях – 18,8 % от ОМУ.

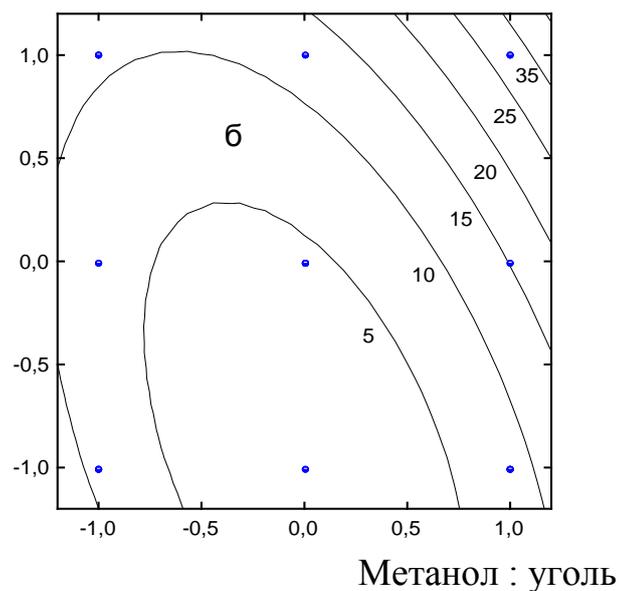
Для функции $Y_{2.3}$ (итатский уголь, Эма) в условиях : $x_1 = 2$, $x_2 = 2$, $x_3 = 0$ (уголь – 5 г, метанол – 100 мл, концентрация БСК – 13 %, продолжительность – 3 ч) вычисленное значение выхода метанольного экстракта – 32,7 %, результат опыта – 32,1% на daf (Рисунок 3.3(a)).

Для функции $Y_{3.2}$ (александрийский уголь, Эга) в ходе дополнительных экспериментов (табл.3.4., опыты 33-37), были определены условия алкилирования ($x_2 = 0$; $x_3 = 1,5$; 5 г угля, 50 мл метанола, концентрация БСК – 10 %, продолжительность – 6 ч 45мин), при которых вычисленное значение Эга составило 9,4 % на daf, а выход экстракта в эксперименте составил 10,2 % (Рисунок 3.2 (б)).

Концентрация БСК



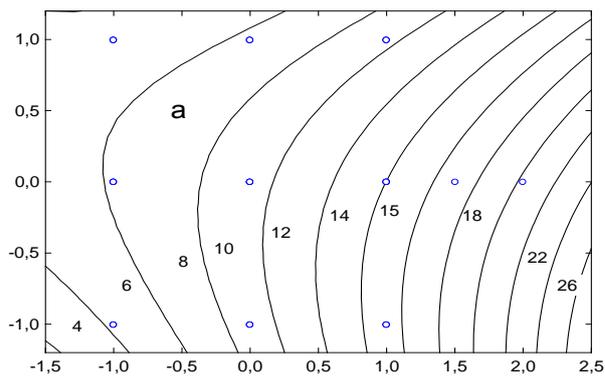
Концентрация БСК



а – прирост ОМУ алкилированного угля; б – выход спиртобензольного экстракта из алкилированных проб.

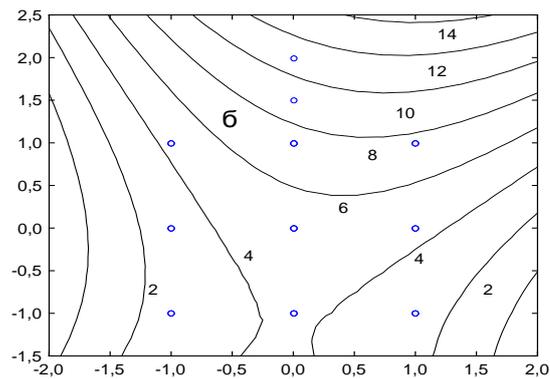
Рисунок 3.1 – Зависимости (цифры на кривых, % на daf) для угля Д Каранского месторождения от условий модифицирования (Таблицы 3.2. и 3.3.)

Продолжительность



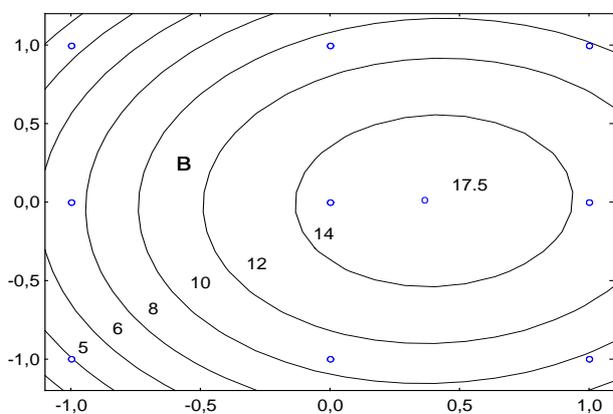
Концентрация БСК

Продолжительность



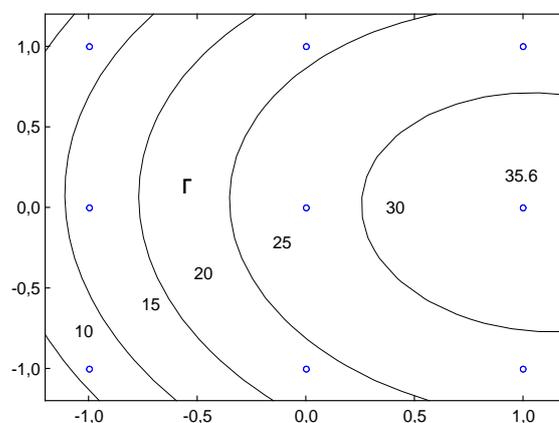
Концентрация БСК

Продолжительность



Концентрация БСК

Продолжительность



Концентрация БСК

а – метанольный экстракт; б – гексановый экстракт; в – спиртобензольный экстракт; г – сумма экстрагируемых

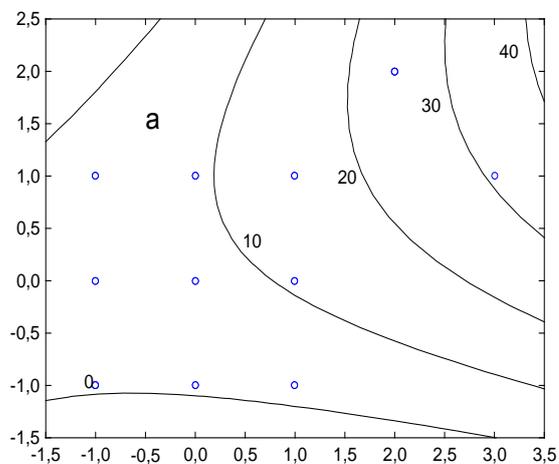
Рисунок 3.2 – Зависимости выходов (цифры на кривых, % на daf) экстрагируемых веществ из алкилированных проб Александрийского бурого угля от условий модифицирования (Таблицы 3.2. и 3.4.).

Для $Y_{3,3}$ (итатский естественно-окисленный, Эга) при $x_1 = 2$, $x_2 = 2$, $x_3 = -1$ (уголь – 5 г, метанол – 100 мл, концентрация БСК – 13 %, продолжительность – 30 мин) вычисленное значение – 8,1%, в опыте – 11,4 % на daf (Рисунок 3.3 (б)).

В уравнении (3.6) изменение всех факторов в сторону увеличения приведет к увеличению функции отклика $Y_{4,1}$ – выхода спиртобензольного экстракта из алкилированных проб караканского угля. Например, в условиях опыта 8 (Таблица 3.3.) вычисленный выход экстракта составляет 30,8 %, результат опыта – 34,8 %

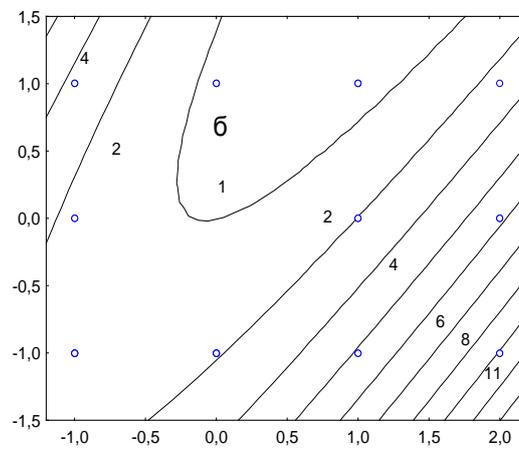
на daf (Рисунок 3.1(б)).

Концентрация БСК



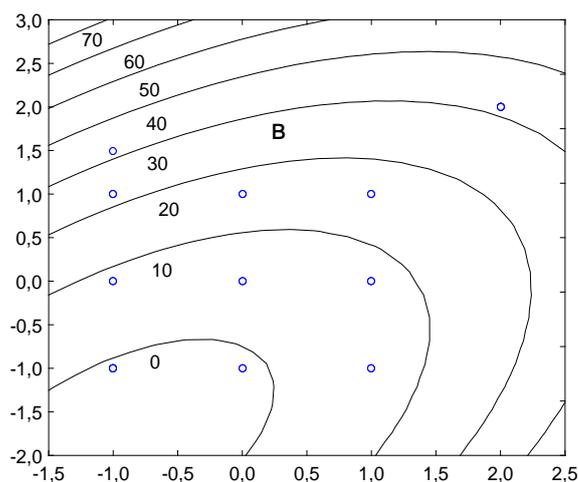
Количество метанола

Продолжительность



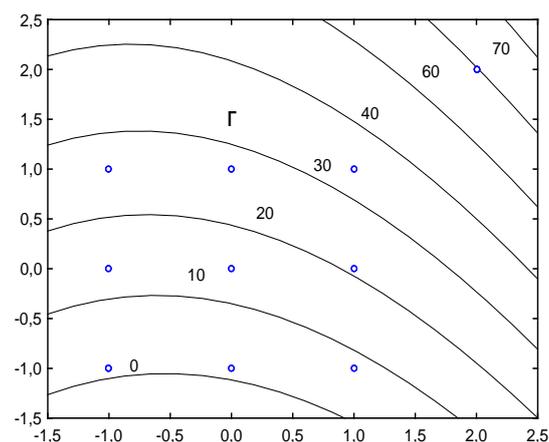
Количество метанола

Концентрация БСК



Количество метанола

Концентрация БСК



Количество метанола

а – метанольный экстракт; б – гексановый экстракт; в – спиртобензольный экстракт; г – сумма экстрагируемых

Рисунок 3.3– Зависимости выходов (цифры на кривых, % на daf) экстрагируемых веществ из алкилированных проб итатского окисленного бурого угля от условий модифицирования (Таблицы 3.2. и 3.5.).

Экстремум функции $Y_{4.2}$ (александрийский уголь, Эспба) находится в координатах $x_2 = 0,4$; $x_3 = 0$; выходной параметр в экстремуме равен 15,2 %. Выход

Эспба в этих условиях (уголь – 5 г, метанол – 50 мл, концентрация БСК – 13,7 %, продолжительность – 3 ч) составляет 17,5 % на daf (Рисунок 3.2 (в)).

Для функции $Y_{4,3}$ (итатский уголь, Эспба) при $x_1 = -1$, $x_2 = 1,5$, $x_3 = -1$ (уголь – 5 г, метанол – 25 мл, концентрация БСК – 11 %, продолжительность – 30 мин) вычисленное значение выхода – 38,7 %, результат опыта – 37,5 % на daf (Рисунок 3.3 (в)).

Максимум функции $Y_{5,2}$ (Александрийский уголь, сумма Э) находится в координатах $x_1=1,0$; $x_2 = 0$ (уголь – 5 г, метанол – 50 мл, концентрация БСК – 19 %, продолжительность – 3 ч), где сумма экстрагируемых составляет 35,6 % (Рисунок 3.2 (г)).

Наибольший суммарный выход экстрагируемых веществ из Итатского угля ($Y_{5,3}$) достигается при условиях: $x_1 = 2$, $x_2 = 2$, $x_3 = 0$ (уголь – 5 г, метанол – 100 мл, концентрация БСК – 13 %, продолжительность – 3 ч) и составляет 63,4 % (Рисунок 3.3(г), Таблица 3.5.).

Воздействие бензолсульфокислоты на ОМУ, а также кислотного гидролиза в условиях проведенных экспериментов не оказывает значительного положительного влияния на выход экстрагируемых веществ. Наоборот, при дополнительных экспериментах с александрийским углем было отмечено уменьшение выхода гексанового экстракта, видимо, вследствие присоединения части восковых кислот и спиртов к высокомолекулярной матрице угля, благодаря реакции этерификации.

Как видно из представленных в Таблице 3.1. результатов, в экстракционных свойствах и составе органического вещества углей произошли определенные изменения.

На примере караканского угля необходимо отметить общее увеличение органической массы от 5,8 до 19 % во всех случаях обработки, которое свидетельствует о взаимодействии метанола с угольным веществом (Таблица 3.3.), что подтверждается относительным уменьшением зольности и ростом соотношения Н/С с 0,8 у исходного угля до 0,9 у алкилированного (Таблица 3.1.).

Результаты экстрагирования проб углей, алкилированных при различных

соотношения метанол:катализатор и разных временных интервалах, показали общее повышение выхода экстрагируемых спиртобензолом продуктов, достигающих в отдельных случаях 34,7 % против 5,0 % у исходного угля (Таблица 3.3.). Примечательно, что у остатков алкилированных проб после экстракции соотношение Н/С (0,8) приблизилось к соответствующему значению для исходного угля (Таблица 3.1.). Остатки угля Караканского месторождения после экстракции спиртобензолом (УЭспб) имеют величину содержания суммы кислорода, азота и серы 20,5 % , что выше чем в исходном угле 17,5 % (У). Следовательно, из угля экстрагируются главным образом вещества с содержанием O+N+S ниже, чем в самом угле.

Содержание этих элементов (23,1 %) в алкилированном образце (опыт 15,) выше, чем в исходном, однако после проведения экстракции оно уменьшается до 21,0 %. В результате алкилирования может происходить присоединение к углю как метильной группы, так и аниона бензолсульфокислоты, что приводит к повышению суммы O+N+S. При экстрагировании алкилированных проб из угля, кроме прочих, удаляются соединения, содержащие производные бензолсульфокислоты, что иллюстрируется уменьшением содержания суммы O+N+S в остатке.

Технический и элементный анализ твердых остатков после алкилирования и экстракции образцов александрийского угля также показывает, что процесс модификации протекает достаточно глубоко. Об этом свидетельствует относительное уменьшение зольности алкилированных образцов углей в сравнении с необработанными образцами: 18,2 и 15,3 % соответственно. Эффект увеличения ОМУ в алкилированных пробах сохраняется даже после проведения последовательных экстракций (в остатке УАЭгспб $A^d = 16,1$ против 18,2 % – Таблица 3.1.).

Источником увеличения органической массы алкилированных проб могут быть как метанол, так и катализатор - бензолсульфокислота. Действительно, содержание серы в пробах алкилированного угля выше, чем у необработанного. Количество серы в пробах необработанного угля также увеличивается по мере экстракции от 3,8 до 4,2 %, что объясняется удалением в экстракты части органиче-

ской массы, не содержащей серы, например компонентов гексанового экстракта (Таблица 3.1.).

Иная картина наблюдается у алкилированных проб. Содержание серы в алкилированном угле 5,7 % (УА) меньше, чем в подвергнутом затем экстракции гексаном 6,1 % (УАЭг), поскольку при экстракции гексаном вымывается часть ОМУ, не содержащая серы. После алкилирования и последовательной экстракции гексаном и спиртобензольной смесью (УАЭгспб) содержание серы в пробе составляет 5,4 %, что ниже, чем в алкилированном угле (УА), так как при экстракции полярной спиртобензольной смесью из алкилированного угля удаляются (кроме собственно битумов) также и продукты взаимодействия ОМУ с бензолсульфокислотой.

О достаточно глубоких превращениях свидетельствует изменение соотношения Н/С в угле и остатках, которое уменьшается при последовательной экстракции исходного угля с 1,1(У) до 0,9 (УЭгспб). Для алкилированного угля наблюдается увеличение соотношения по сравнению с исходным до 1,2 (УА), а далее такое же снижение, как при экстракции исходного угля – до 0,9 (УАЭгспб).

Интересную информацию несут данные по содержанию кислорода в пробах модифицированного и необработанного углей. В результате последовательной экстракции исходного угля содержание кислорода в пробах падает с 23,0 (У) до 21,4 % (УЭгспб). Совершенно другая тенденция проявляется в остатках модифицированного угля. Во-первых, содержание кислорода в метилированном угле 21,8 % (УА) меньше, чем в необработанном 23,0 % (У). Во-вторых, в пробах метилированного угля наблюдается увеличение содержания кислорода по мере экстракции от 21,8 (УА) и 22,1 (УАЭг) до 23,0 % (УАЭгспб).

Таким образом, в процессе алкилирования из угля метанолом экстрагируются вещества, имеющие повышенное, по сравнению с исходным углем, содержание кислорода. Такими веществами могут быть расщепленные сложные эфиры, лактоны, метиловые эфиры смоляных и восковых кислот. При экстракции алкилированных проб гексаном, наоборот, экстрагируются вещества с меньшим от-

носителем содержанием кислорода, а значит, с большей массой углеводородной части.

Для александрийского угля заметно общее снижение термической стойкости модифицированных образцов, что иллюстрируется повышением выхода летучих компонентов. Характерно, что даже после последовательной экстракции образец алкилированного угля (УАЭгспб) имеет повышенный выход летучих (43,2 %) в сравнении с исходным углем (41,0 %).

Изложенные результаты качественно описывают характер изменений и свидетельствуют о глубоких превращениях органического вещества угля при алкилировании. Количественные характеристики и некоторые элементы механизма взаимодействия угля с метанолом дает интерпретация полученных регрессионных моделей.

Уравнение (3.1) описывает прирост органической массы караканского угля в результате алкилирования в зависимости от следующих факторов: x_1 – массовое соотношение метанол : уголь; x_2 – концентрация катализатора (БСК) в метаноле (%); x_3 – продолжительность алкилирующей обработки пробы угля (ч). Вид полученной зависимости позволяет сделать некоторые заключения о природе процессов, так или иначе влияющих на прирост органической массы.

Существенны взаимодействия факторов x_2 и x_3 , т.е. при одновременном увеличении количества катализатора и продолжительности процесса выход ОМУ возрастает. В принципе это также может отражать сорбцию БСК на ОМУ. Взаимодействие факторов x_1x_2 отражает характер реакций метилирования, катализируемых БСК, причем полученный отрицательный коэффициент (-0,2) иллюстрирует деструкцию ОМУ в результате метилирования. Отрицательный коэффициент (-0,5) при взаимодействии x_1x_3 отражает уменьшение ОМУ в результате экстракции метанолом.

Выход спиртобензольного экстракта (Эспба, % на daf) из алкилированных проб караканского угля описывает уравнение (3.6). Для понимания механизма превращений важное значение имеют коэффициенты при парных взаимодействиях. Положительное значение коэффициента при x_1x_2 (4,1) можно интерпретиро-

вать как влияние участия в реакциях промежуточного реакционноспособного алкилирующего агента – карбокатиона. Нельзя отрицать и возможность образования метилового эфира бензолсульфокислоты. Отрицательное значение коэффициента при x_2x_3 (-1,1) отражает протекание побочных процессов, снижающих выход экстрагируемых веществ. Таким процессом может быть образование каталитически неактивных продуктов реакции БСК как с метанолом, так и с образующимися продуктами разложения ОМУ спиртового характера с получением сложных эфиров БСК, а также присоединение этих веществ к высокомолекулярной угольной матрице, сопровождающееся сшиванием ОМУ. Отрицательный знак у коэффициента при x_1x_3 (-2,6) может свидетельствовать как о вторичных процессах конденсации, приводящих к уменьшению количества экстрагируемых веществ, так и о вымывании экстрагируемых веществ на стадии алкилирования при увеличении продолжительности процесса. В этой связи надо полагать, что продолжительность алкилирующей обработки – важный параметр и он потребует дальнейшего уточнения при возможном технологическом оформлении процесса.

Уравнение (3.2) описывает выход метанольного экстракта в процессе модификации александрийского бурого угля в зависимости от концентрации катализатора БСК x_2 и продолжительности обработки x_3 . В целом уравнение показывает положительное влияние высокой концентрации катализатора (соответствующей положительным уровням кодированной переменной x_2) на выход экстрагируемых веществ, что характеризуется положительными коэффициентами при x_2 и x_2^2 . Однако отрицательный коэффициент при парном взаимодействии x_2x_3 (-1,5) свидетельствует о дополнительной конденсации при увеличении длительности процесса и согласуется с выводами по фактору продолжительности, сделанными для уравнения (3.6).

Зависимость выхода гексанового экстракта из модифицированного Александрийского угля от концентрации катализатора x_2 и длительности алкилирующей обработки x_3 описывается уравнением (3.4), вид которого в основном подтверждает положительное влияние предварительного каталитического метилирования угля на выход экстрагируемых из модифицированных проб, в частности

при получении гексанового экстракта. Наличие отрицательного коэффициента при x_2^2 (-1,3) отражает двойственный характер влияния БСК вследствие катализа как реакций деполимеризации ОМУ, так и реакций присоединения к угольной высокомолекулярной матрице веществ, входящих в состав гексанового экстракта.

Влияние факторов модифицирования александрийского угля на выход спиртобензольного экстракта демонстрирует уравнение (3.7). Наличие отрицательных коэффициентов при x_2^2 (-3,9) и x_3^2 (-3,8) иллюстрирует присоединение части экстрагированных веществ к угольной матрице, а также извлечение (на стадии метанольной обработки) тех веществ смолистой природы, которые могли бы составлять часть спиртобензольного экстракта, что согласуется с приведенными выше выводами.

Выходы экстрактов из итатского бурого угля в зависимости от факторов алкилирования описываются уравнениями (3,3), (3.5), (3.8), (3.10). Здесь x_1 – количество метанола (мл), x_2 – концентрация катализатора в метаноле (%), x_3 – продолжительность обработки (ч).

Интересно проследить изменение коэффициентов при парных взаимодействиях (x_1x_2) по уравнениям, соответствующим выходу определенных экстрактов. Как отмечено выше для уравнений (3.1) и (3.6), взаимодействие x_1x_2 может отражать образование в ходе реакции алкилирования карбкатиона. Коэффициент при x_1x_2 в уравнении (3.3) имеет самое большое положительное значение (2,5); в уравнении (3.5) он уменьшается до 0,1, а в уравнении (3.8) приобретает отрицательное значение (-2,5). Подобная картина объясняется тем, что реакции метилирования имеют большее положительное влияние на выход метанольного экстракта, меньше - на выход гексанового экстракта. Отрицательное влияние данных факторов на выход спиртобензольного экстракта свидетельствует о том, что смолистые компоненты могут экстрагироваться уже на стадии обработки метанолом, что уменьшает их содержание в спиртобензольном экстракте. Коэффициенты при взаимодействии x_1x_3 таковы, что их наибольшее влияние прослеживается при экстрагировании смолистых компонентов метанолом (1,4) в уравнении (3.3) и спиртобензолом (5,8) в уравнении (3.8). В уравнении (3.5) коэффициент при взаи-

модействии x_1x_3 также положителен, хотя и меньше по значению (0,7), т. е. увеличение продолжительности алкилирования x_3 меньше сказывается на выходе гексанового экстракта, видимо, вследствие экстракции части восковых компонентов на стадии метилирования.

Отрицательные коэффициенты при взаимодействии факторов x_2x_3 , как отмечалось для уравнения (3.6), могут отражать процесс сшивания угольных макромолекул. Наибольшее отрицательное влияние эти реакции оказывают на выход спиртобензольного экстракта вследствие большой молекулярной массы и наличия большого числа двойных связей в веществах, экстрагируемых спиртобензолом.

3.2.1. Влияние факторов модифицирования на выход восковых компонентов битумоидов

Битумы бурых углей - перспективный источник широкого ряда веществ и продуктов, имеющих практическую значимость [265, 266]. Наиболее подробно изучены состав и направления применения восковой фракции битумов нативных углей. Считается, что в основном воски бурых углей состоят из смеси жирных кислот, спиртов, их сложных эфиров и парафиновых углеводородов.

Выше было показано, что благодаря каталитическому метилированию углей, удастся кардинально повысить выход растворимых в органических растворителях (метаноле, гексане, спиртобензоле) фракций веществ – битумоидов. Выход гексанового экстракта, соответствующего обессмоленному воску, можно повысить до 8% и более. Растворимые продукты характеризуются значительно большим отношением водорода к углероду, чем в нативном угле. Подобный эффект, видимо, объясняется высокой степенью деполимеризации угольного вещества за счет протекания комплекса реакций как деструкции, так и присоединения – алкилирования углей метанолом.

Данный раздел посвящен изучению изменения выхода восковой фракции битумоидов ряда углей буроугольной стадии диагенеза, происходящего вследствие их предварительного метилирования [267]. В нашем случае к восковой

фракции, согласно существующим взглядам [266], следует относить вещества гексанового экстракта. Изучение поведения алифатических компонентов битумоидов (основы воска) при алкилировании низкосортных твердых горючих ископаемых позволит получать продукты с заданными свойствами и в конечном итоге определять направления комплексной переработки конкретных видов сырья.

В качестве объектов исследования были выбраны типичные угли бурогоугольной стадии катагенеза: землистые бурые угли месторождений Тюльганское (БУТ) и Маячное (БУМ) Южно-Уральского бассейна, плотные бурые угли Александрийского месторождения (БУА) (участок Балаховский) Днепровского бассейна и Тисульского месторождения (БУТС) (участок Кайчакский) Канско-Ачинского бассейна и его форма, окисленная в пласте (БУТСО). Кроме того, в экспериментах был использован сапромиксит Барзасского месторождения (БСМ) Кемеровской области. Характеристика образцов углей представлена в Таблице 3.6.

Образцы углей были модифицированы метанолом при кислотном катализе в жидкой фазе. В качестве катализаторов использовали бензосульфокислоту (БСК), серную и ортофосфорную (ОФК) кислоты. Кодирование факторов в экспериментах, соответствующие условия и выходы экстрагируемых веществ приведены в Таблицах 3.7. и 3.8.

Таблица 3.6 – Данные технического и элементного анализа образцов углей, %

Образец угля	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	(O+N+S) ^{daf} по разности
Бурый уголь Александрийского месторождения	15,5	18,2	40,9	67,0	6,1	26,9
Бурый уголь Тюльганского месторождения	6,5	23,5	67,3	66,2	9,9	23,9
Бурый уголь Маячного месторождения	5,3	20,0	63,6	58,6	6,8	34,6
Бурый уголь Тисульского месторождения	28,4	15,2	46,5	68,3	5,4	26,3
То же, окисленный в пласте	11,1	8,3	52,1	59,4	4,1	36,5
Барзасский сапромиксит	5,5	34,5	61,0	66,4	7,6	26,0

Таблица 3.7 – Кодирование факторов в экспериментах

Уровень фактора	Количество спирта, мл (x ₁)	Концентрация кислоты в спирте, % (x ₂)	Продолжительность, ч (x ₃)	Спирт	Кислота
Александрыйсий уголь					
-1	50	1	0,5	метанол	БСК
0	50	10	3,0		
+1	50	19	5,5		
Тюльганский уголь					
-1	50	1	0,5	бутанол-1	ОФК
0	100	5	3,0		
+1	150	9	5,5		
Маячный уголь					
-1	25	1	0,5	бутанол-1	ОФК
0	50	5	3,5		
+1	75	9	5,5		
Тисульский уголь (в том числе окисленный в пласте) и Барзасский сапромиксит					
-1	25	1	0,5	метанол	Серная, ОФК
0	50	5	3,0		
+1	75	9	5,5		

Экстрагирование модифицированных образцов показало значительное увеличение экстрагируемых веществ алифатического строения – Таблица 3.8.

Таблица 3.8 – Условия проведения экспериментов и выходы экстрактов

Образец	Количество спирта (x ₁)	Концентрация кислоты, % (x ₂)	Продолжительность, ч (x ₃)	Кислота	Выход экстрактов, % на daf			
					восковая фракция (гексановый экстракт)		сумма экстрагируемых	
					исходный	алкилированный	исходный	алкилированный
БУА	50	10	5,5	БСК	3,5	8,2	11,8	27,9
БУТ	100	5	0,5	ОФК	11,8	17,1	14,6	36,3
БУМ	75	5	5,5	ОФК	8,5	23,2	20,7	51,3
БУТС	25	1	0,5	Серная	0,7	3,0	2,3	11,5
	75	5	5,5	ОФК	0,7	3,0	2,3	12,5
БУТСО	100	9	3	Серная	0,2	0,5	2,8	22,8
	25	5	3	ОФК	0,2	0,5	2,8	11,3
БСМ	100	13	5,5	ОФК	0,6	1,1	3,3	22,4

Получен ряд регрессионных зависимостей, количественно отражающих влияние факторов алкилирования на выход гексанового экстракта (Эга), % на daf:

Александрийский уголь, катализ БСК:

$$Y_{1.1} = 4,9 + 0,8x_2 + 1,6x_3 - 1,3x_2^2 + 1,0x_3^2 + 0,8x_2x_3. \quad (3.11)$$

Тисульский уголь, катализ серной кислотой:

$$Y_{2.1} = 0,9 + 0,7x_1 + 2,9x_2 + 0,1x_3 + 0,7x_1^2 + 2,4x_2^2 + 0,6x_3^2 + 1,3x_1x_2 + 0,2x_1x_3 + 1,1x_2x_3. \quad (3.12)$$

Тисульский уголь, катализ ОФК:

$$Y_{3.1} = 0,8 - 0,1x_1^2 + 0,2x_2 + 0,1x_3 - 0,1x_2x_3. \quad (3.13)$$

Тисульский окисленный в пласте, катализ серной кислотой:

$$Y_{4.1} = 0,2 + 0,04x_1^2 + 0,03x_2 + 0,03x_1x_2. \quad (3.14)$$

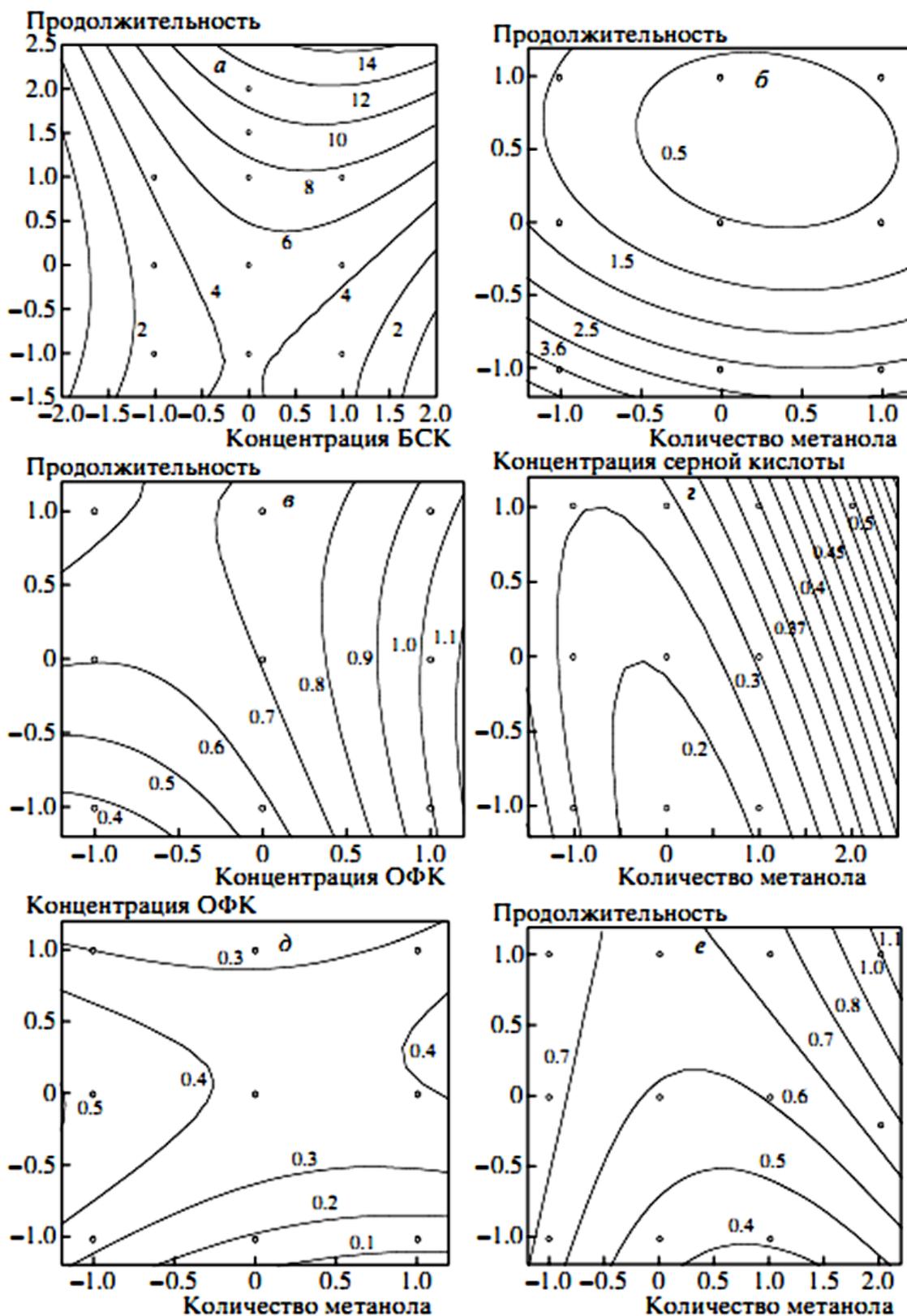
Тисульский окисленный в пласте, катализ ОФК:

$$Y_{5.1} = 0,4 - 0,1x_1 - 0,2x_2^2 + 0,1x_3. \quad (3.15)$$

Барзасский сапромиксит, катализ ОФК:

$$Y_{6.1} = 0,6 - 0,1x_1 + 0,1x_1^2 + 0,1x_3 + 0,1x_1x_3. \quad (3.16)$$

Полученные зависимости адекватны при уровне значимости $\alpha = 0,05$ для уравнений (3.11) и (3.12) и $\alpha = 0,1$ для уравнений (3.13) – (3.16). В целом регрессионные модели подтверждают положительное влияние алкилирующей обработки углей как на общее увеличение битуминозности так и на выход гексанового экстракта. Поддержание концентрации кислоты-катализатора и продолжительности модифицирования на высоких уровнях положительно сказывается на увеличении выхода алифатических компонентов, как показано на Рисунке 3.4.



a – александрийский уголь; *б* – тисульский уголь (катализ серной кислотой); *в* – тисульский уголь (катализ ОФК); *г* – тисульский окисленный уголь (катализ серной кислотой); *д* – тисульский окисленный уголь (катализ ОФК); *е* – Барзасский сапромиксит.

Рисунок 3.4 – Зависимости выходов (цифры на кривых, % на *daf*) гексанового экстракта из алкилированных проб углей от условий модифицирования.

В целях получения нативных продуктов экстракции и их сравнения с модифицированными, пробы углей обрабатывали теми же растворителями в идентичных условиях без применения катализатора. Подробный групповой и компонентный состав гексановых экстрактов модифицированных и исходных ТГИ обсуждается далее.

Среди природных ресурсов, требующих комплексного подхода к освоению, торф занимает особое место по наличию широкого класса химических субстанций, которые возможно использовать в различных отраслях промышленности: для получения сырых и модифицированных восков, ростовых веществ и биостимуляторов, медицинских препаратов, красителей для древесины и картона, стабилизаторов в производстве буровых растворов, бытовой химии [265,266].

Алкилирующее воздействие на органическую массу торфа в условиях кислотного катализа можно отнести к одному из эффективных способов увеличения выхода из торфа растворимых в органических растворителях веществ – битумов (синонимы – сырой торфяной воск, сырой буроугольный воск, монтан - воск). Объектом исследования был выбран верховой торф Крапивинского месторождения Кемеровской области (обменная кислотность $pH=5,0$, степень разложения $R=25\%$). Битуминозность по н-бутанолу исходного торфа составляет 2,6 % на daf , в том числе восковая фракция 1,6 % на daf . Характеристики исходных и модифицированных образцов приведены в Таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Технический и элементный анализ образцов торфа, масс. %

	W^a	A^d	V^{daf*}	C^{daf}	H^{daf}
Исходный торф	11,2	12,3	72,6	46,8	8,1
Торф после экстракции	5,6	13,3	68,7	43,5	9,0
Остаток торфа после алкилирования	0,9	26,1	64,8	42,2	7,9

С целью получения зависимостей, количественно отражающих влияние основных факторов алкилирования торфа на результаты модификации, была приме-

нена методика планирования эксперимента с получением регрессионных уравнений [262,263].

Воздушно-сухой торф измельчали под сито 0,4 и в количестве 5г подвергали алкилированию н-бутанолом в присутствии кислотного катализатора согласно матрице планирования эксперимента. Бутанольный экстракт, выделившийся в ходе алкилирования, отмывали от катализатора водой, затем отгоняли бутанол и получали битум, который затем разделяли на восковую и смоляную части экстракцией н-гептаном. Для сравнения также выделяли бутанольный битум из исходного торфа. Полученные смолы разделяли на три фракции по сродству к растворителям разной полярности: растворимая в гептане (фракция 1), растворимая в ацетоне (фракция 2), нерастворимая в ацетоне (фракция 3) – Таблица 3.10. (данные без учета потерь при фракционировании).

Кодирование факторов в экспериментах, соответствующие условия и выходы экстрагируемых веществ в лучших опытах приведены в Таблицах 3.10., 3.11.

Таблица 3.10 – Кодирование факторов в экспериментах и на Рисунке 3.5

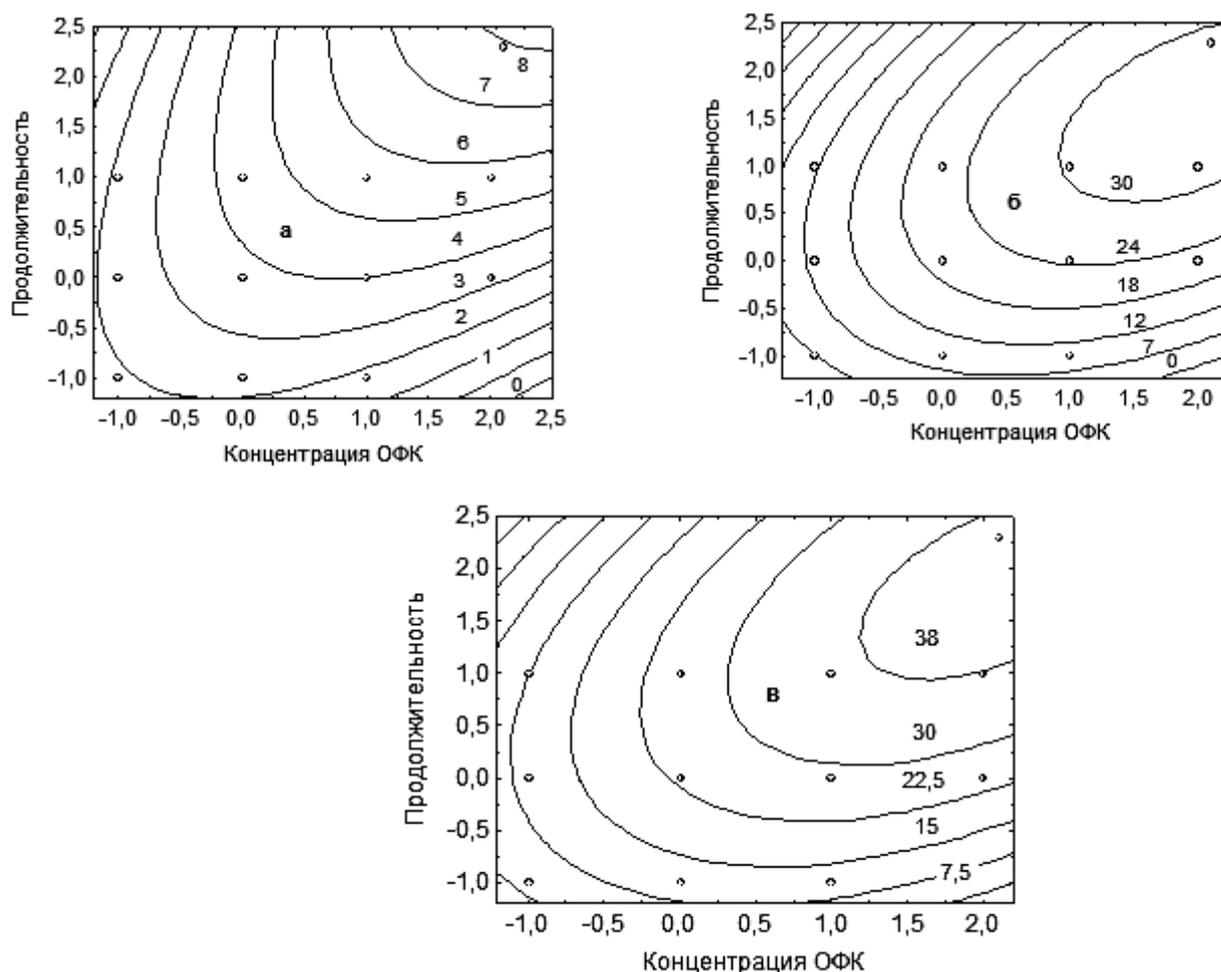
Уровень фактора	Количество бутанола, мл (x_1)	Концентрация ОФК в бутаноле, % (x_2)	Продолжительность, ч (x_3)
+1	70	1	0,5
0	120	5	3
-1	170	9	5,5

Таблица 3.11 – Выход фракций битумоидов торфа, % daf.

Условия опыта	Смоляные фракции			Всего смол	Восковая фракция	Сумма экстрагируемых веществ
	Фракция 1	Фракция 2	Фракция 3			
Торф исходный	0,1	0,2	0,7	1,0	1,6	2,6
Торф алкилированный	1,7	3,7	18,5	24,0	8,2	32,2

С использованием графического приближения поверхностей функций от-

клика, был проведен ряд дополнительных экспериментов, выходящих за рамки матриц планирования в сторону увеличения значений функций отклика, в результате которых удалось повысить выходы экстрактов из модифицированных проб (Рисунок 3.5).



а – восковая фракция; б – смоляная фракция; в – сумма экстрагируемых

Рисунок 3.5 – Зависимости выходов (цифры на кривых, % на daf) экстрагируемых веществ из алкилированных проб торфа от условий модифицирования (Таблица 3.10.).

Получены регрессионные зависимости, количественно отражающие влияние факторов алкилирования на выход экстрагируемых веществ, % на daf:

восковая фракция:

$$Y = 3,8 - 0,2x_1 + 0,05x_1^2 + 1,0x_2 - 0,3x_2^2 + 1,0x_3 - 0,7x_3^2 - 0,2x_1x_2 - 0,2x_1x_3 + 1,0x_2x_3. \quad (3.17)$$

смоляная фракция:

$$Y = 17,8 + 2,1x_1 + 0,1x_1^2 + 7,0x_2 - 3,5x_2^2 + 6,8x_3 - 2,7x_3^2 - 1,0x_1x_2 + 2,0x_1x_3 + 2,6x_2x_3 \quad (3.18)$$

сумма экстрагируемых веществ:

$$Y = 21,6 + 1,9x_1 + 0,15x_1^2 + 8,0x_2 - 3,9x_2^2 + 7,8x_3 - 3,4x_3^2 - 1,2x_1x_2 + 1,8x_1x_3 + 3,6x_2x_3. \quad (3.19)$$

Полученные зависимости адекватны при уровне значимости $\alpha = 0,1$.

Регрессионные модели подтверждают положительное влияние алкилирующей обработки торфа как на общее увеличение битуминозности, так и на выход восковой фракции. Поддержание концентрации кислоты-катализатора (x_2) и продолжительности модифицирования (x_3) на высоких уровнях положительно сказывается на увеличении выхода восков и смол, как показано на Рисунке 3.5. Влияние количества бутанола (x_1) не выражено, видимо вследствие его избытка в реакционной смеси.

Таким образом, разработан 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. Качество моделей оценено по значениям коэффициента детерминации R^2 .

Суммарный выход битумоидов, % на daf:

Караканский уголь, метанол, катализ БСК ($\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,89$):

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

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

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

Александрийский уголь, метанол, катализ БСК ($\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,88$):

$$Y = 28,3 + 7,9x_2 - 3,6x_2^2 + 0,3x_3 - 4,6x_3^2 - 0,7x_2x_3, \text{ (Рисунок 3.6).}$$

Тюльганский уголь, бутанол-1, катализ ОФК ($\alpha = 0,1; R^2 = 0,99$):

$$Y = 31,2 + 3,8x_1 - 4,3x_1^2 + 3,4x_2 - 0,4x_2^2 + 0,1x_3 + 0,2x_3^2 - 0,8x_1x_2 + 3,0x_1x_3 - 0,7x_2x_3;$$

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

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

Барзасский сапромиксит, метанол, катализ ОФК ($\alpha = 0,1; R^2 = 0,72$):

$$Y = 14,8 + 1,4x_1 - 0,8x_1^2 + 3,0x_2 - 1,3x_2^2 + 0,1x_3 - 1,1x_3^2.$$

Выход обессмоленного горного воска (восковой фракции), % на daf:

Итатский естественно-окисленный уголь, метанол, катализ БСК ($\alpha = 0,05$; коэффициент детерминации $R^2 = 0,98$):

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

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

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

Тюльганский уголь, н-бутанол, катализ ОФК ($\alpha = 0,1; R^2 = 0,97$):

$$Y = 13,3 - 0,6x_1 - 1,0x_1^2 + 0,4x_2 + 0,3x_2^2 - 1,8x_3 + 2,0x_3^2 + 0,7x_1x_2.$$

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

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

Барзасский сапромиксит, метанол, катализ ОФК ($\alpha = 0,1; R^2 = 0,89$):

$$Y = 0,6 - 0,1x_1 + 0,1x_1^2 + 0,1x_3.$$

Выход смоляных фракций, % на daf:

Александрыйский уголь, метанол, катализ БСК ($\alpha = 0,05$):

$$Y = 23,4 + 7,1x_2 - 1,3x_3 - 2,3x_2^2 - 5,6x_3^2 - 1,5x_2x_3.$$

Итатский естественно-окисленный уголь, метанол, катализ БСК ($\alpha = 0,05$):

$$Y = 14,8 + 7,6x_1 + 6,9x_2 + 2,3x_3 - 0,3x_1^2 + 12,0x_2^2 - 9,6x_3^2 + 7,9x_1x_3 - 6,7x_2x_3.$$

Маячный уголь, бутанол-1, катализ ОФК ($\alpha = 0,05$):

$$Y = 28,7 + 1,0x_1 - 4,9x_1^2 + 6,1x_2 - 6,6x_2^2 - 3,3x_3 + 6,2x_3^2 + 0,1x_1x_2 + 0,6x_1x_3 - 2,8x_2x_3.$$

Тюльганский уголь, бутанол-1, катализ ОФК ($\alpha = 0,05$):

$$Y = 17,8 + 4,4x_1 - 3,3x_1^2 + 3,0x_2 - 0,6x_2^2 + 1,8x_3 + 3,2x_3^2 - 1,5x_1x_2 + 3,1x_1x_3 - 0,8x_2x_3.$$

Барзасский сапромиксит, метанол, катализ ОФК ($\alpha = 0,1$):

$$Y = 14,2 + 1,5x_1 - 1,0x_1^2 + 3,0x_2 - 1,3x_2^2 - 1,1x_3^2.$$

Торф Крапивинский, бутанол-1, катализ ОФК ($\alpha = 0,1$):

$$Y = 17,8 + 2,1x_1 + 0,1x_1^2 + 7,0x_2 - 3,5x_2^2 + 6,8x_3 - 2,7x_3^2 - 1,0x_1x_2 + 2,0x_1x_3 + 2,6x_2x_3.$$

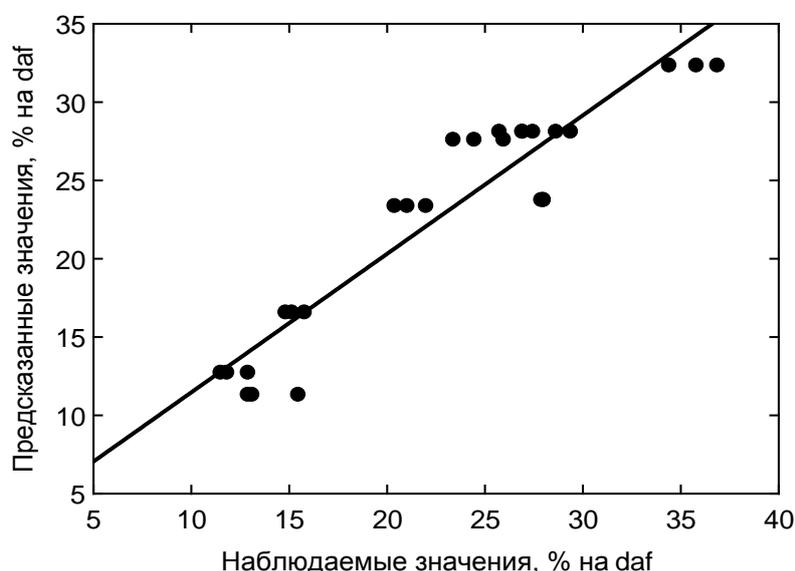


Рисунок 3.6 – Наблюдаемые и предсказанные значения суммарного выхода битумоидов (% на daf) согласно модели для александрийского бурого угля.

3.2.2. Получение регрессионных моделей «состав-свойство»

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 с их реакционной активностью в реакции алкилирования спиртами.

Структурно-групповой состав ОМУ ТГИ в основном определен методом количественной спектроскопии ^{13}C ЯМР (CPMAS) в твердом теле – Таблица 3.12 . Эффективность деполимеризации ТГИ алкилированием определена как максимальные показатели выходов экстрагируемых продуктов из алкилированных проб, достигнутых в сериях экспериментов соответствующего ТГИ.

Таблица 3.12 – Интегральные интенсивности спектральных областей ^{13}C ЯМР (CPMAS) 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 естественно-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

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 коэффициенты значимы) представлены ниже. Модели описывают:

- зависимость выхода обессмоленного горного воска из алкилированных

проб ТГИ от структурно-групповых параметров исходных ТГИ: количества углерода в группах COOH(R) , $C_{\text{Ar-O}}$, $C_{\text{Alk-O}}$.

- зависимость суммарного выхода экстрагируемых веществ 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 вещества.

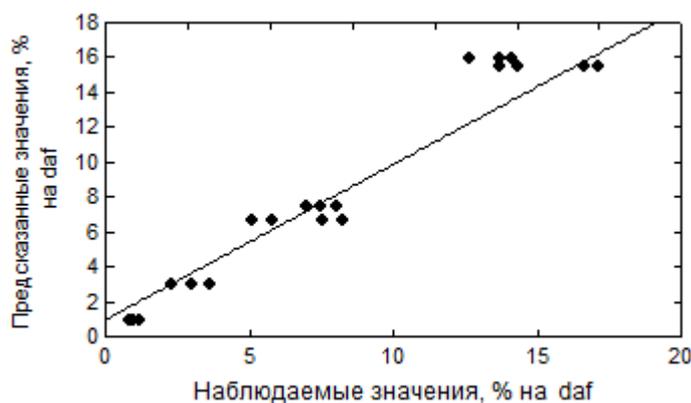
Такие параметры, как «количество карбонильного углерода C=O » и «количество углерода в ароматическом кольце C_{Ar} » не вошли в модели.

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

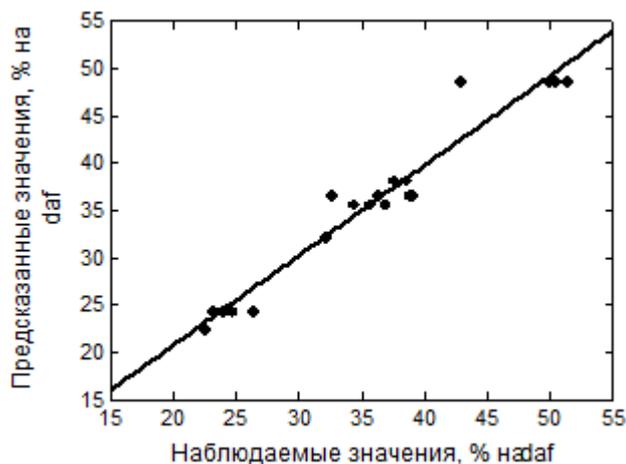
$$Y = -124,7 + 62,6(\text{COOH(R)}) - 5,9(\text{COOH(R)})^2 - 22,9(C_{\text{Ar-O}}) + 2,9(C_{\text{Ar-O}})^2 + 1,0(C_{\text{Alk-O}}), \text{ (Рисунок 3.7).}$$

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

$$Y = -1686,4 - 1206,7(C_{\text{Ar-O}}) + 103,4(C_{\text{Ar-O}})^2 - 286,6(C_{\text{Alk-O}}) + 4,6(C_{\text{Alk-O}})^2 + 530,4(C_{\text{Alk}}) - 7,8(C_{\text{Alk}})^2, \text{ (Рисунок 3.7).}$$



1



2

Рисунок 3.7 – Наблюдаемые и предсказанные значения выхода обессмоленного горного воска (1) и суммарного выхода битумоидов (2) согласно моделям, связывающим выход битумоидов со структурно-групповыми параметрами ТГИ.

Согласно «обобщенной модели» [267] среднестатистической структурной

единицы 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» ($-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{NH}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CA}-$). С другой стороны, 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 закономерно проявившуюся роль кислородсодержащих групп, обозначаемых в результатах ЯМР спектроскопии (Таблица 3.12) параметрами COOH(R) , $\text{C}_{\text{Ar-O}}$, $\text{C}_{\text{Alk-O}}$. Эти группы ответственны за создание «кислородных мостиков» и водородных связей. Особо значимую роль в реакционной способности ТГИ при алкилировании спиртами проявляют карбоксильные и сложноэфирные группы.

Исходя из предположения о превалирующей роли в деполимеризации вещества ТГИ реакции этерификации, были проведены эксперименты по алкилированию ТГИ спиртами с удалением реакционной воды при условиях, соответствующих оптимальным [269].

Исходное сырье обрабатывали не смешивающейся с водой смесью органических растворителей и спиртов $\text{C}_4\text{-C}_5$ в присутствии водорастворимой кислоты (серной, фосфорной, соляной, щавелевой, арилсульфокислоты и т.п.) в качестве катализатора. Компоненты смеси образовывали гетероазетропы с водой, кипящие ниже температуры кипения смеси. Процесс проводили при температуре кипения реакционной массы с отгонкой водно-органического гетероазетропа, его последующей конденсацией, разделением на органическую и водную фазы, возвратом органической фазы в реакционную массу и отводом водной фазы. Постоянное удаление воды из реакционной массы способствовало более полному протеканию реакции за счет сдвига равновесия. В этих условиях выход битумоидов из тюльганского угля достигал 75% на *daf* (21,3% на *daf* восковой фракции и 53,7% на *daf* смолы), выход битумоидов из крапивинского торфа – 53,1% на *daf*

(20,1 % на daf воска и 33,0% на daf смолы).

Алкилирование углей и торфа приводит к общему увеличению органической массы модифицированных образцов, значительному увеличению выхода экстрагируемых веществ (в сумме до 75% на daf). Состав метанольных и спиртобензольных экстрактов, полученных из модифицированных образцов, характеризуется более высоким содержанием суммы кислорода и серы по сравнению с исходным углем. В составе гексановых экстрактов метилированных образцов содержание кислорода ниже, чем в исходном угле, а сера отсутствует. Полученные адекватные регрессионные модели, описывающие выходы экстрагируемых веществ в зависимости от условий алкилирования отражают положительное влияние алкилирующей обработки на увеличение битуминозности ТГИ. Показано положительное влияние жидкофазного алкилирования на увеличение выхода алифатических (восковых) фракций битумоидов бурых углей. Получен ряд регрессионных зависимостей, адекватно отражающих влияние факторов алкилирования на выход восковой фракции битумоидов ТГИ.

По результатам выполненных экспериментов стало возможным решить важную теоретическую и практическую задачу: разработать регрессионные модели, обладающие прогностическими свойствами и связывающие состав и другие характеристики исследованных горючих ископаемых с их реакционной способностью при алкилировании. Это позволит целенаправленно определять ТГИ, обладающие максимальной реакционной способностью при модифицировании алкилированием спиртами. Кроме того, это позволит определять оптимальные условия модифицирования по выходу экстракционных битумов, включая выбор реагентов.

Дальнейшая оптимизация процесса алкилирования с учетом технологических и экономических параметров будет диктоваться теми прикладными задачами, которые возникнут при практической реализации способа.

3.3. Групповые и компонентные составы битумоидов алкилированных ТГИ

Модифицирование ОМУ алкилированием должно определенным образом сказываться на составе экстрагируемых веществ. Исследование состава экстрактов проводилось методами препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ) с привлечением ИК, ЯМР- спектроскопии и хромато-масс-спектроскопии, изложенными в главе 2. Как и предполагалось, алкилирование привело к значительному изменению группового состава экстрактов.

3.3.1. Исследование экстрактов каменного угля

Условия хроматографирования экстрактов Караканского газового угля: стандартные пластинки Silufol - UV 254, элюент – смесь муравьиной кислоты, бутанола, гексана в соотношении 9:9:4. Пластинки проявлялись в парах йода и под кварцевой лампой. Результаты хроматографирования спирто-бензольных экстрактов исходного угля и модифицированных проб представлены на Рисунке 3.8.

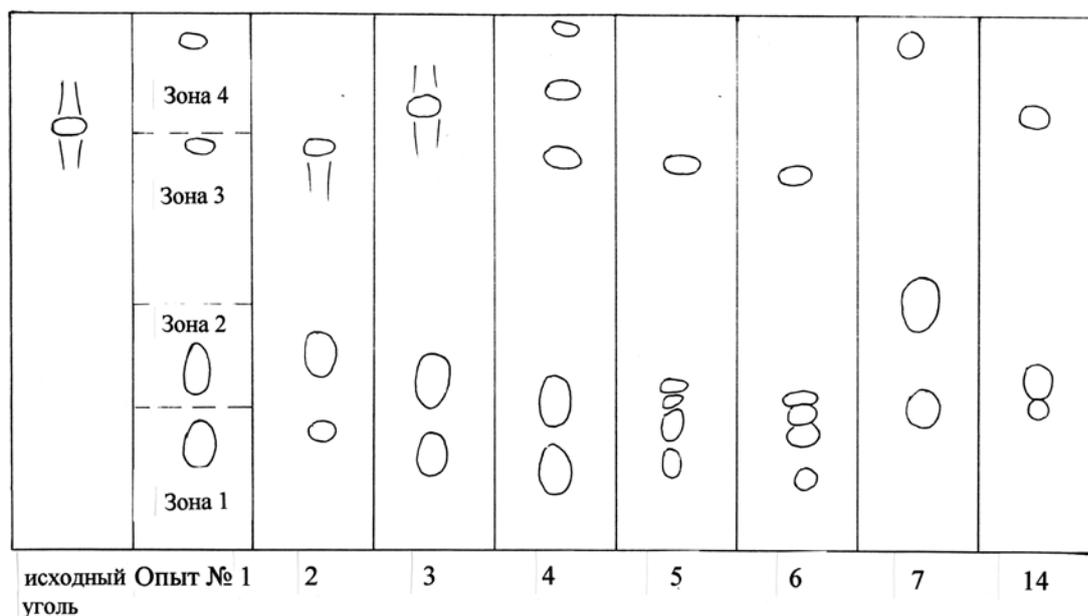


Рисунок 3.8 – ТС-хроматограммы экстрактов караканского угля.

Сравнение состава спирто-бензольных экстрактов из исходного караканского угля и алкилированного при нижних уровнях воздействия (Рисунок 3.8, опыт 1) показывает существенное отличие состава экстрагируемых веществ [270]. Так, если в экстракте исходного угля продукты элюируются широким фронтом с наибольшей концентрацией при $R_f = 0,81$, то в экстракте алкилированного угля наблюдается четкое разделение на ряд групп однотипных соединений, о чем свидетельствует появление по крайней мере двух групп веществ с $R_f = 0,97$ и $R_f = 0,76$ (опыт 1), скорее всего вследствие появления метиловых эфиров. В целом, на хроматограммах достаточно хорошо выделяется до четырех зон, отличающихся по функциональному составу соединений. Интересно проследить характер изменений этих продуктов при варьировании условий алкилирующего воздействия согласно матрице планирования.

Количество метанола оказывает двойственное влияние на состав экстракта. Увеличение количества метанола, при прочих равных условиях, приводит к вымыванию легких алифатических продуктов, расположенных в верхней части хроматограммы (Рисунок 3.8, опыт 2; Таблица 3.3.). Однако при одновременном увеличении концентрации катализатора и малом количестве метанола количество алифатических продуктов возрастает (опыт 3). Максимальный же выход экстрагируемых, в том числе и алифатических, достигнут при одновременном увеличении количества метанола и концентрации катализатора (опыт 4). Следует отметить большое влияние продолжительности процесса на выход и состав экстрагируемых веществ. Длительное воздействие при малой концентрации катализатора снижает количество алифатической части, приводит к развитию вторичных процессов конденсации и взаимодействия катализатора с продуктами деструкции угля. Это отражается расщеплением соответствующих пятен, расположенных в нижней части хроматограмм (опыты 5, 6). Повышенная концентрация катализатора, по-видимому, оказывает аналогичное действие (опыты 7, 14). Данные выводы хорошо согласуются с интерпретацией уравнений (3.1) и (3.6).

В целях идентификации были препаративно выделены вещества из четырех зон соответствующих классов соединений (Рисунок 3.8.), и в соответствии с ме-

тодиками [271-278] сняты ИК-спектры этих веществ, которые представлены на Рисунках 3.9 – 3.13.

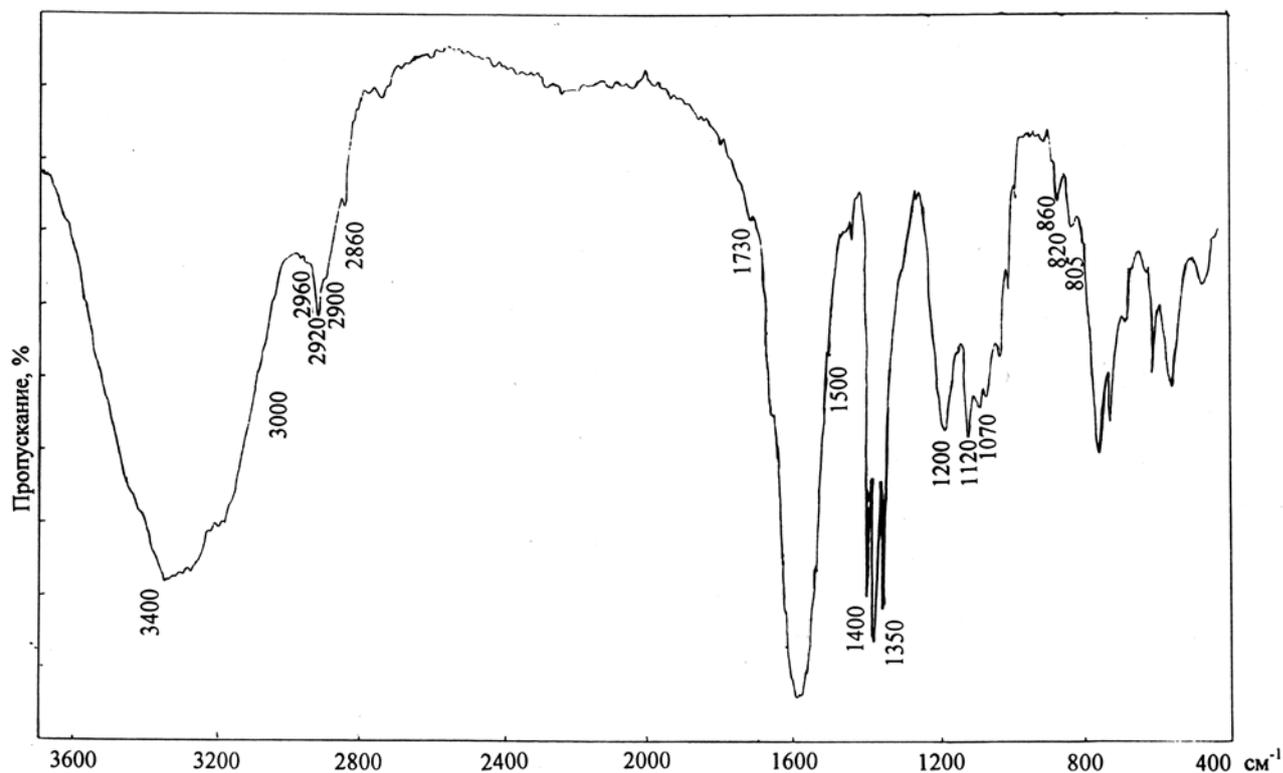


Рисунок 3.9 – ИК-спектр вещества из зоны 1.

Спектр вещества из зоны 1 (Рисунок 3.9) записан в бромиде калия и похож на спектр вещества 2-й зоны (Рисунок 3.10), хотя имеются существенные отличия. В области $805 - 820 \text{ см}^{-1}$ появляются слабые полосы, характерные для пара-замещенного бензольного кольца, что подтверждается сильным поглощением (перегиб) при $1500 - 1505 \text{ см}^{-1}$. Около 860 см^{-1} полоса обнаруживает изолированный атом водорода в ароматической системе. В области $1070 - 1120 \text{ см}^{-1}$ появляются новые полосы $-C-O-C-$ связей. Картина поглощения при 1200 см^{-1} отличается от поглощения как у БСК (Рисунок 3.11), так и вещества из зоны 2 (Рисунок 3.10) конфигурацией полосы. Поглощение в области $3000 - 3400 \text{ см}^{-1}$ сильно отличается от поглощения вещества из зоны 3 (Рисунок 3.12) и от поглощения бензолсульфонокислоты. Полосы при $2860, 2900, 2920, 2960 \text{ см}^{-1}$ обнаруживают алкильные заместители, имеющие CH_2 и CH_3 группы. Характерная группа полос при $1350 - 1400 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие сульфонов (эфиров). Поглощение при 1730 см^{-1}

указывает на сложные эфиры, 1600 см^{-1} - скелетные колебания бензольного кольца.

В целом спектр можно рассматривать как спектр сульфонатов, спиртоэфиров с наложением спектров веществ ароматической природы различной степени замещения. Нельзя исключить и наличие фенолов.

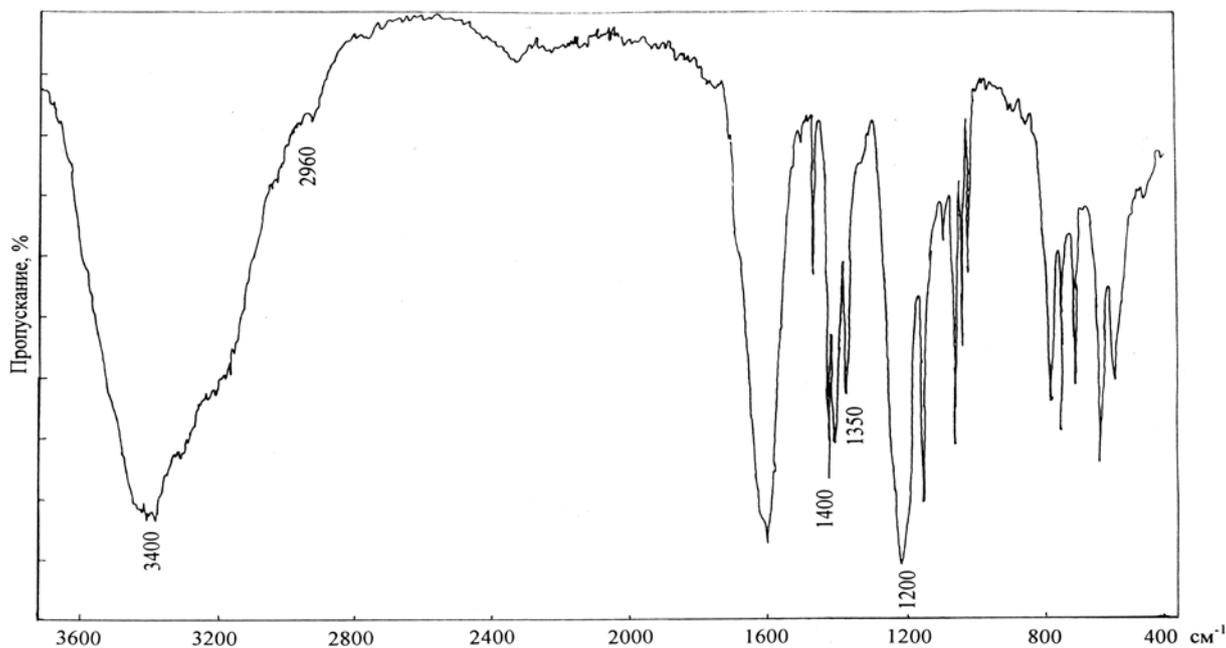


Рисунок 3.10 – ИК-спектр вещества из зоны 2.

Зона 2 на хроматограмме не окрашивается парами йода, что свидетельствует о наличии сильных электроноакцепторных заместителей, препятствующих образованию комплексов с йодом. Вещество из зоны 2 не удалось элюировать ацетоном вследствие сильной адсорбции, что также свидетельствует о сильной полярности вещества. Применение более полярного, чем ацетон, метанола привело к десорбции вещества.

ИК - спектр вещества зоны 2 записан в сухом KBr и представлен на Рисунке 3.8. Наличие сильного поглощения в области 1200 и 3400 см^{-1} вызывает предположение о значительном вкладе в природу вещества фрагментов бензолсульфо-кислоты. Поэтому был записан спектр бензолсульфо-кислоты в идентичных условиях (Рисунок 3.11). Сравнение спектров обнаруживает, что вещество из зоны 2 содержит все полосы, присущие бензолсульфо-кислоте, за исключением группы трех острых полос при $1350 - 1400\text{ см}^{-1}$. Эти полосы относятся к сульфонатам R-

SO₂-OR. Известно, что валентные полосы группы SO₂ как симметричные, так и асимметричные часто расщепляются на несколько полос [271], поэтому эти полосы следует считать проявлением сульфонатов, т.е. эфиров бензолсульфокислоты. Полосы -C-O- в сложном эфире маскируются интенсивными полосами, имеющимися в спектре БСК в области 1000 - 1200 см⁻¹.

В целом, вещество из зоны 2 представляет смесь БСК и ее эфиров, образованных как метанолом, так и продуктами деструкции угля спиртового характера. Наличие метильной группы подтверждается слабой полосой 2960 см⁻¹ на фоне поглощения воды и гидроксила бензолсульфокислоты.

ИК - спектр вещества, выделенного из 3-й зоны, представлен на Рисунке 3.12. Спектр характеризуется слабой интенсивностью (мало вещества), однако представляется возможным сделать определенные выводы о характере вещества. Интенсивны полосы валентных колебаний C-H в области 2800 - 3050 см⁻¹, причем наиболее интенсивна полоса при 2930 см⁻¹ (асимметричное колебание группы -CH₂ [271]). Полоса 2860 см⁻¹ соответствует симметричному колебанию группы -CH₂. Полоса 1455 см⁻¹ также подтверждает наличие -CH₂ группы (асимметричное деформационное колебание [271]).

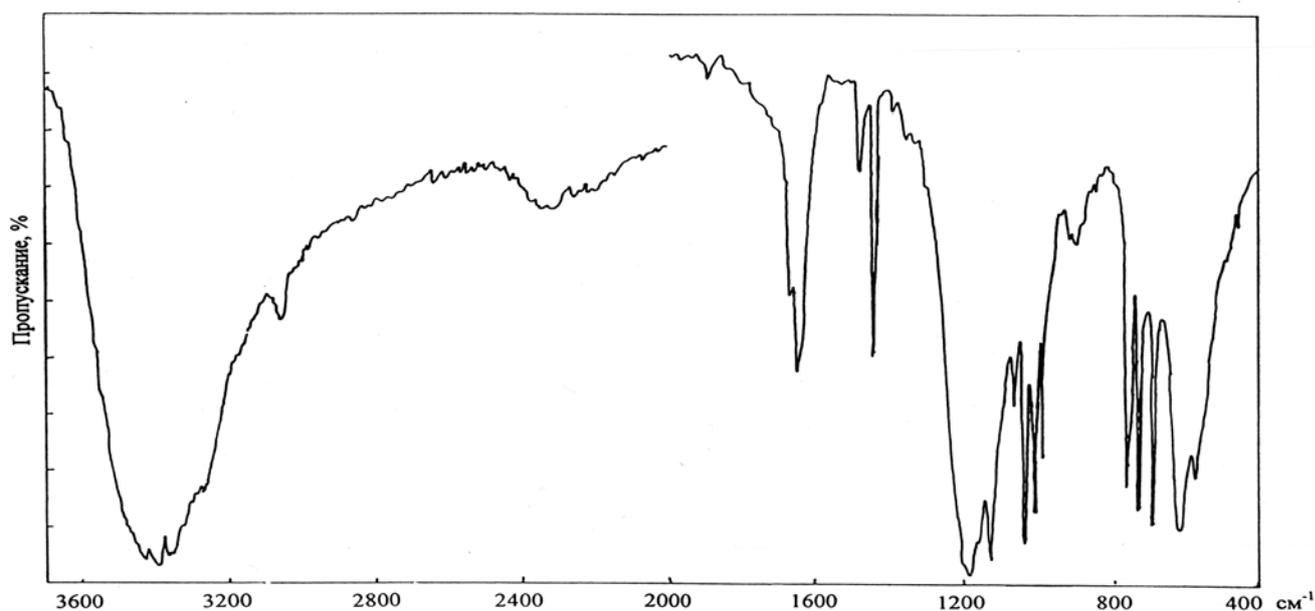


Рисунок 3.11 – ИК-спектр бензолсульфокислоты.

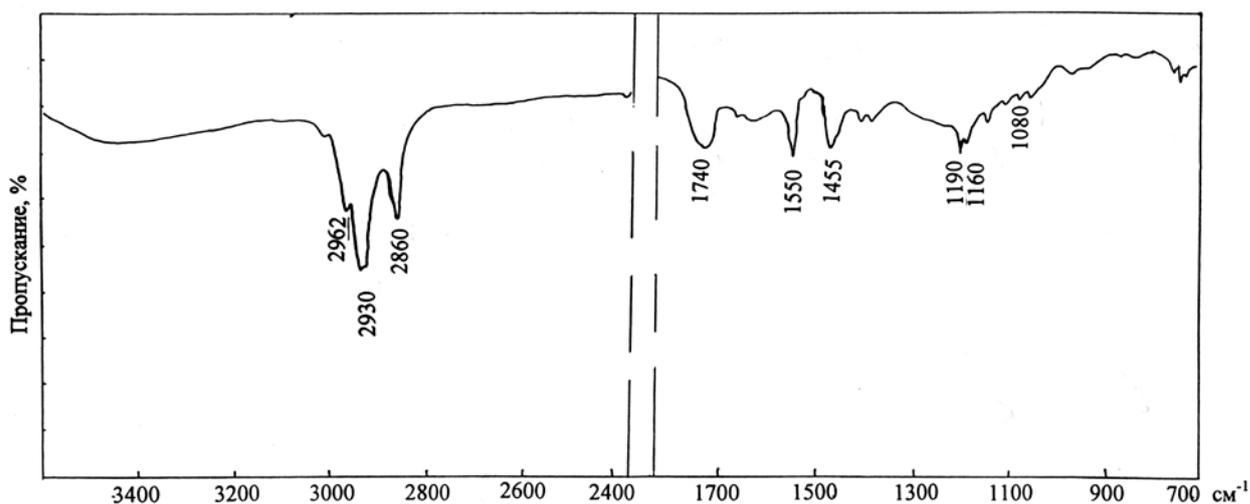


Рисунок 3.12 – ИК-спектр вещества из зоны 3.

Полоса 2962 см^{-1} (асимметричное валентное колебание) обнаруживает группу $-\text{CH}_3$. Перегиб при 2870 см^{-1} (симметричное валентное колебание) также свидетельствует в пользу присутствия группы $-\text{CH}_3$. Перегиб при 1460 см^{-1} (асимметричное деформационное колебание) и очень слабая полоса при 1375 см^{-1} (симметричное деформационное колебание) также указывает на наличие CH_3 групп. Слабое поглощение около 3060 см^{-1} может указывать на наличие ароматических структур, однако обычно присутствующие узкие полосы около 1600 и 1500 см^{-1} (причем последняя более интенсивна, чем первая) отсутствуют. Полоса 1550 см^{-1} соответствует β -дикетону $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}$ в енольной форме. Поглощение в области $700-800\text{ см}^{-1}$ очень слабое для отнесения его к неплоскостным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ ароматической системы. Широкая полоса при $3200-3600\text{ см}^{-1}$ обнаруживает гидроксильную группу. Полоса при 1740 см^{-1} -эфирный карбонил. Полосы при 1080 , 1110 , 1160 и 1190 см^{-1} обнаруживают связи $-\text{C}-\text{O}-$. Полоса 1080 см^{-1} относится, вероятно, ко вторичному спирту. Полоса 1160 см^{-1} обнаруживает, скорее всего, метиловый эфир $\text{R}-\text{COO}-\text{CH}_3$, полоса 1190 см^{-1} обнаруживает другие эфиры. Ассиметричные колебания $-\text{C}-\text{O}-$ представлены группой плохо разрешенных полос при $1250 - 1300\text{ см}^{-1}$. Кроме того, на эти полосы накладываются крутильные и веерные колебания группы $-\text{CH}_2-$.

Анализируя спектральную картину в целом, следует заключить, что спектр вещества из зоны 3 представляет собой спектр смеси алифатических и ароматиче-

ских веществ, причем первые преобладают в подавляющей степени.

Спектр вещества, выделенного из зоны 4, представлен на Рисунке 3.13.

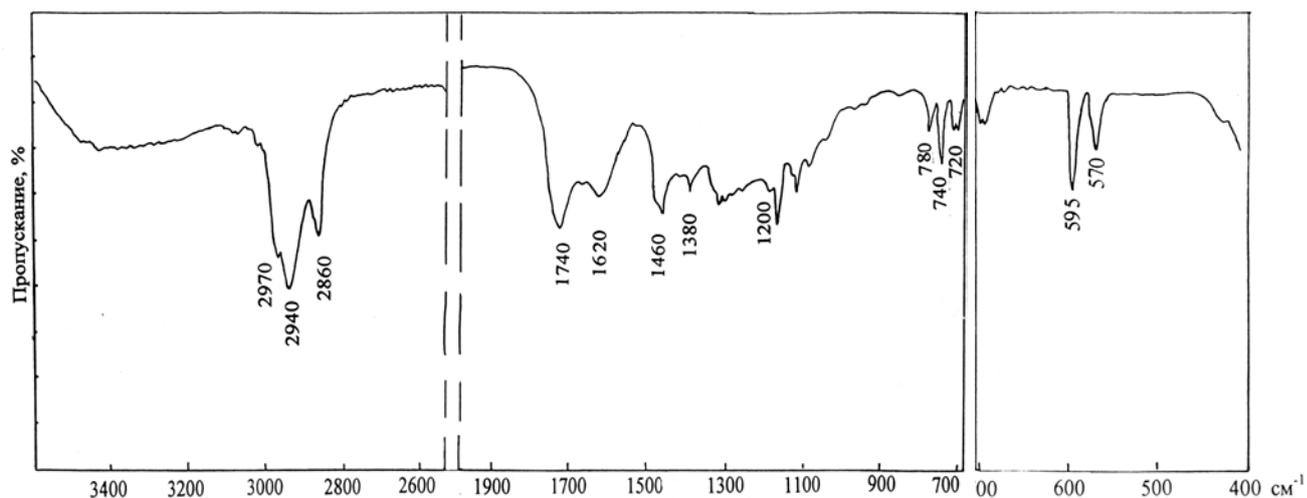


Рисунок 3.13 – ИК-спектр вещества из зоны 4.

Полосы при $1720-1740\text{ см}^{-1}$ соответствуют карбонильной группе в сложном эфире. Слабоинтенсивная широкая полоса поглощения около 1620 см^{-1} может принадлежать как ароматической структуре, так и двойным связям $\text{C}=\text{C}$. В пользу ароматической структуры говорит также полоса небольшой интенсивности около 3030 и 3070 см^{-1} и полоса внеплоскостных колебаний $\text{C}-\text{H}$ при 780 см^{-1} (орто- замещение). Наличие слабой полосы (перегиб) около 1570 см^{-1} подтверждает присутствие бензольного кольца. О наличии полосы 1450 см^{-1} ароматического кольца судить невозможно из-за сильного поглощения относительно длинных ($n = 4$) алифатических групп. Интенсивное поглощение при $2940, 2860\text{ см}^{-1}$ обнаруживает $-\text{CH}_2-$ группы, полоса при 2970 см^{-1} - метильную группу. Наличие этих групп подтверждается также полосами при 1460 и 1380 см^{-1} (CH_3- группа). Полоса 1460 см^{-1} обнаруживает CH_2- группы. Маятниковые колебания $-(\text{CH}_2)_n-$ обнаруживаются по полосе 740 см^{-1} . Верные и крутильные колебания CH_2 - около 1300 см^{-1} . Наличие карбонильной группы - серия перекрывающихся полос при $1720-1760\text{ см}^{-1}$. Кроме этого, в спектре присутствует слабое поглощение ассоциированного гидроксила ($3200-3600\text{ см}^{-1}$), наличие плохо разрешимых полос от 1050 до 1300 см^{-1} свидетельствует о различных связях $\text{C}-\text{O}$. В частности, интенсивные группы

полос при 1200 см^{-1} (асимметричные валентные колебания $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) совместно с полосой 1740 см^{-1} указывают на наличие сложноэфирных групп. Метилловые сложные эфиры идентифицируются по полосе 1165 см^{-1} . Поглощение при $720 - 740\text{ см}^{-1}$ связано с группами $-\text{CH}_2)_n-$, где $n \geq 4$ [91,92]. В дальней ИК- области полосы при $570 - 595\text{ см}^{-1}$ следует отнести к замещенным производным бензола [271, 275, 276].

Таким образом, вещество из зоны 4 аналогично веществу из зоны 3 и представляет собой смесь сложных спирто - эфиров с длинными алифатическими радикалами с невысокой степенью разветвления. Ароматические компоненты присутствуют в незначительном количестве. Образование спирто- эфиров можно объяснить экстракцией из угля компонентов воска, лактонов и продуктов их метанолиза. В частности, лактоны при взаимодействии с метанолом расщепляются и дают метилловые сложные спиртоэфиры.

Запись спектра экстракта исходного угля (Рисунок 3.14) производилась в вазелиновом масле. Исключая алифатическую часть (из-за вазелинового масла) следует отметить наличие гидроксила (широкая полоса от 3200 до 3600 см^{-1}), появление полос $1000 - 1100\text{ см}^{-1}$ ($-\text{C}-\text{O}-$), узкая полоса при 1710 см^{-1} с перегибом при 1730 см^{-1} – кетоны и сложные эфиры. Вероятно наличие ароматических структур $3050-3070$, 820 , 1620 см^{-1} , фенолов – поглощение около 1230 см^{-1} .

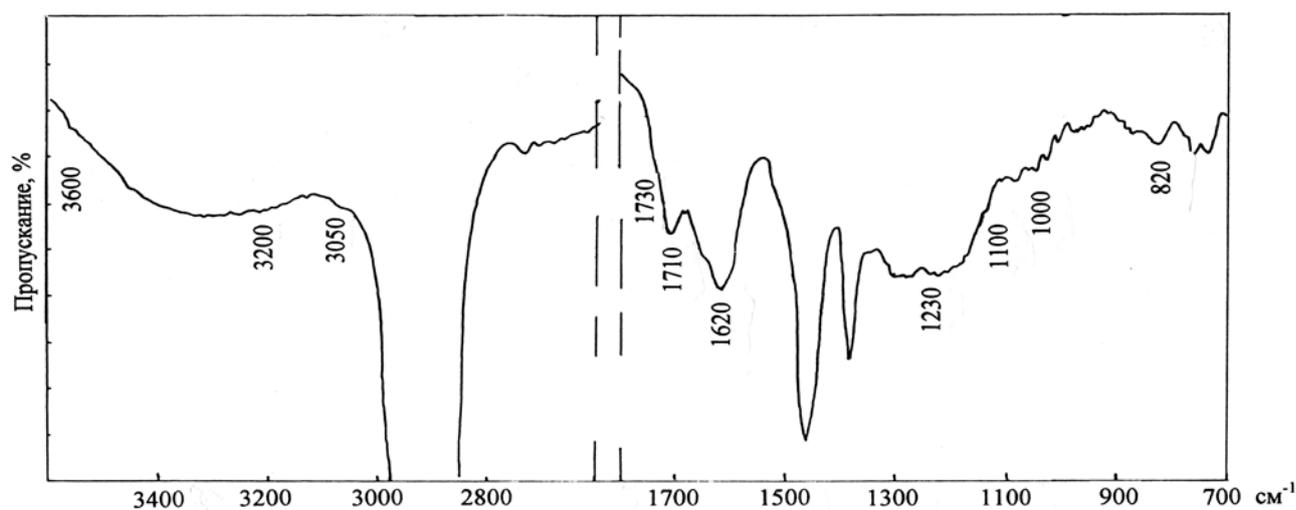


Рисунок 3.14 – ИК-спектр спиртобензольного экстракта исходного караканского угля.

Обобщая результаты ИК-спектроскопических исследований экстрактов караканского угля и продуктов его обработки, можно сказать с достаточно высокой достоверностью о наличии в модифицированных продуктах экстракции большого количества соединений алифатического характера. Присутствуют ароматические структуры в алкилзамещенном состоянии. При препаративной обработке хроматограмм установлено наличие взаимодействия катализатора – бензолсульфокислоты как с продуктами органического вещества угля, так и с метанолом.

Алкилирующее воздействие метанола позволяет повысить выход битумов при использовании этого метода в качестве предварительной стадии перед экстракцией, при этом в составе экстрагируемых продуктов обеспечивается повышенное содержание соединений алифатического и эфирного строения, что имеет определяющее значение для процессов получения горного воска из углей.

3.3.2. Исследование экстрактов бурых углей и торфа

Наиболее ценными компонентами битумов углей в нашем случае являются воски (гексановые экстракты), представляющие из себя смесь длинноцепочечных алифатических кислот, спиртов и их эфиров с небольшим содержанием парафинов и кетонов.

В экспериментах по экстракции модифицированных алкилированием бурых углей и торфа было достигнуто значительное увеличение выхода битумов, в том числе гексанового экстракта, представляющего из себя восковую фракцию битумов.

3.3.2.1. Алифатические соединения (восковая фракция)

Бурые угли [268] . Изменение в групповом и компонентном составе алифатических соединений, происходящие при алкилировании помогут выявить основной механизм модифицирования ТГИ.

Состав гексановых экстрактов модифицированных и исходных углей изучали с привлечением методов ИК-, ^{13}C ЯМР -, ^1H ЯМР - и хромато-масс-спектрологии (Таблица 3.13).

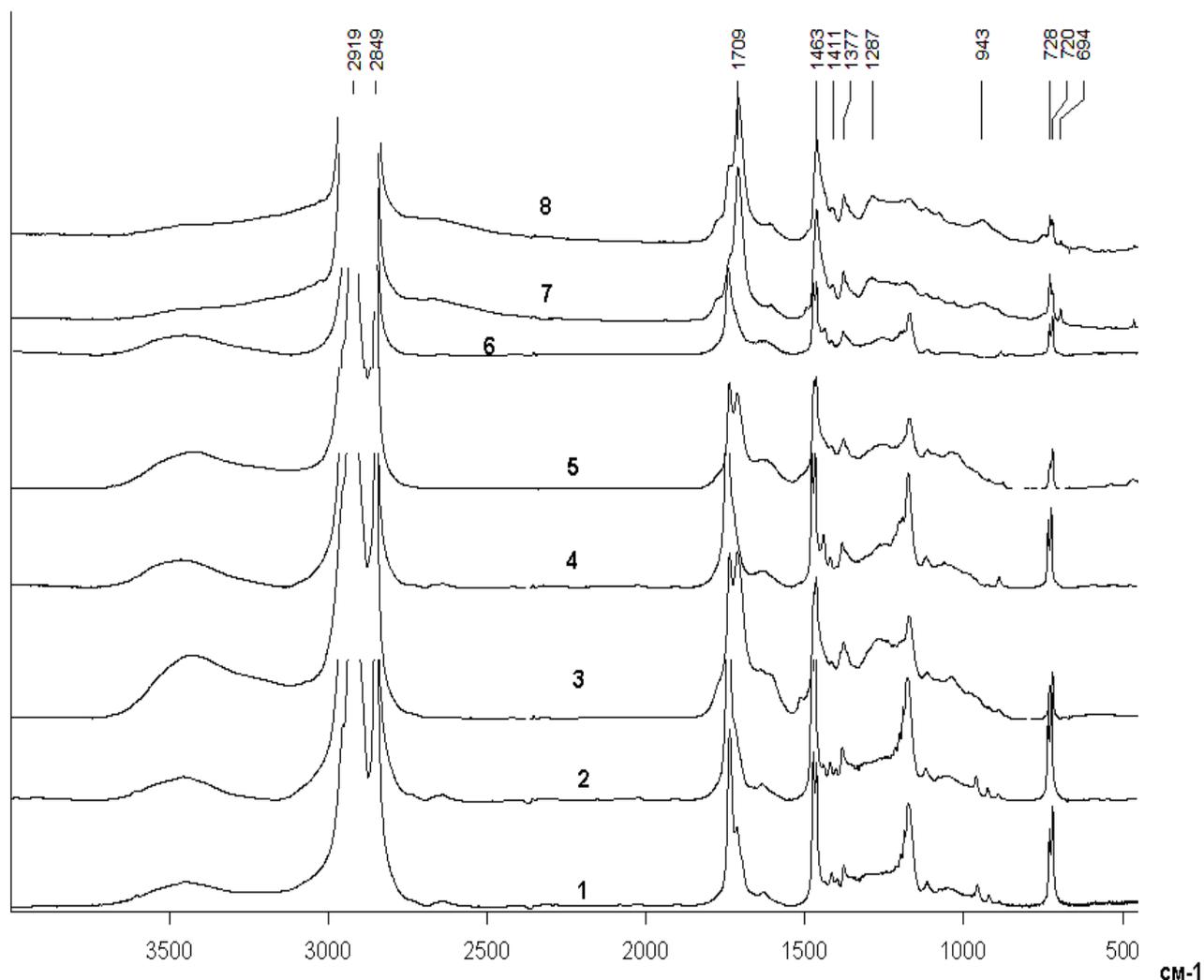
Таблица 3.13 – Выходы экстрактов из исследуемых образцов, % масс. на daf

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 естественно-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 естественно-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

ИК-спектры всех рассматриваемых гексановых экстрактов (Рисунки 3.15 и 3.16) практически идентичны в областях $3000-800$ и $725-720\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания метильных и метиленовых групп и маятниковые колебания метиленовых групп длинных алкановых цепочек соответственно [271, 273]. Полосы ароматики отсутствуют. В области $1750-1710\text{ см}^{-1}$ наблюдаются изменения в относительной интенсивности полос карбонильных групп сложных эфиров: интенсивность полосы в области 1710 см^{-1} (карбоновые кислоты) алкилированных образцов по срав-

нению с исходными уменьшается, а интенсивность полосы в области 1735 см^{-1} (метилловые и другие алкановые сложные эфиры карбоновых кислот) возрастает. Такие изменения свидетельствуют о протекании реакции этерификации.

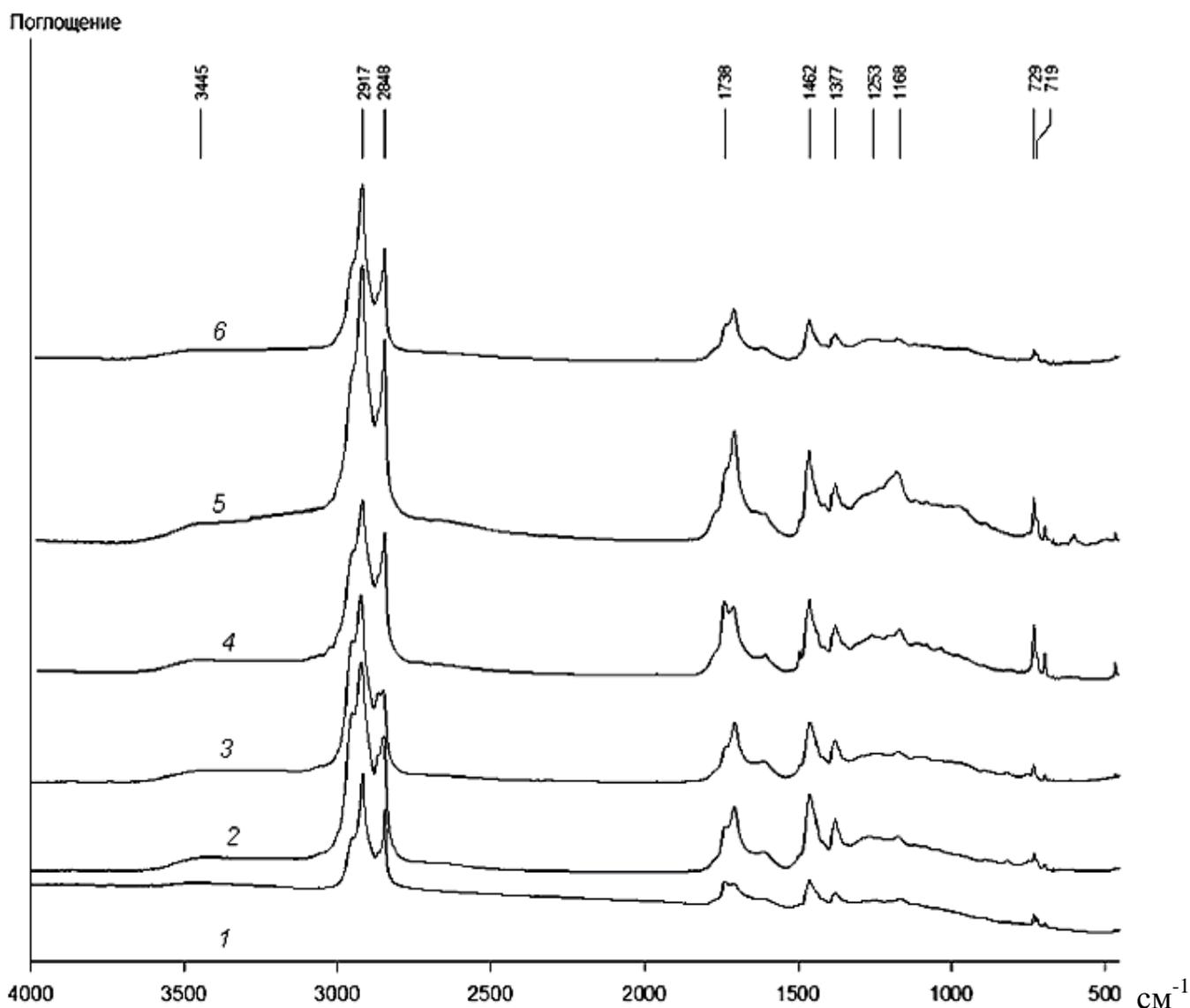
Поглощение



александрийский уголь (1 – исходный, 2 – метилированный в присутствии БСК); тюльганский уголь (3 – исходный, 4 – метилированного); маячный уголь (5 – исходный, 6 – метилированный); Барзасский сапромиксит (7 – исходный; 8 – метилированный присутствии ОФК)

Рисунок 3.15 – ИК- спектры гексановых экстрактов углей.

Гексановые экстракты исходного и модифицированного александрийского угля исследовались также методами ^{13}C - и ^1H ЯМР-спектроскопии (Рисунки 3.17 и 3.18).



тисульский уголь (1 – исходный; 2 – метилированный в присутствии серной кислоты; 3 – метилированный в присутствии ОФК) ; тисульский окисленный уголь (4 – исходного; 5 – метилированного в присутствии ОФК (5%); 6 – метилированного в присутствии ОФК (15%)

Рисунок 3.16 – ИК- спектры гексановых экстрактов тисульского угля.

Отнесения сигналов сделаны на основе литературных данных [275, 280, 281, 282, 283]. Согласно данным спектров ^{13}C ЯМР (Рисунок 3.17) можно заключить, что гексановые экстракты состоят в основном из соединений с длинными алкановыми цепями, принадлежащих в основном сложным эфирам, кислотам и спиртам жирного ряда. В алкановой области спектры указывают на наличие прямых алкановых цепей и алкильных групп. Они проявляются пиками в интервале 14 – 43 ppm . В интервале от 32 до 43 ppm наблюдается резонанс внутренних углерод-

ных атомов – центров разветвления углеродных цепей или близких к ним. В интервале 50 – 80 ppm наблюдаются пики углерода, соседнего с кислородом в эфирах и спиртах ($-\text{O}-\underline{\text{C}}-$). В спектре гексанового экстракта модифицированного угля характерно наличие пика при 51,18 ppm, принадлежащего углероду метоксильной группы ($-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$). Соответствующий пик в спектре того же экстракта нативного угля отсутствует. Это свидетельствует о протекании реакции метилирования по кислороду карбоновых кислот или их сложных эфиров (этерификации и переэтерификации). Сигналов углерода ароматических компонентов в спектрах не наблюдается. Пик при 173,76 ppm характеризует резонанс карбонильного углерода в сложных эфирах ($\text{R}-\underline{\text{C}}\text{O}-\text{R}$).

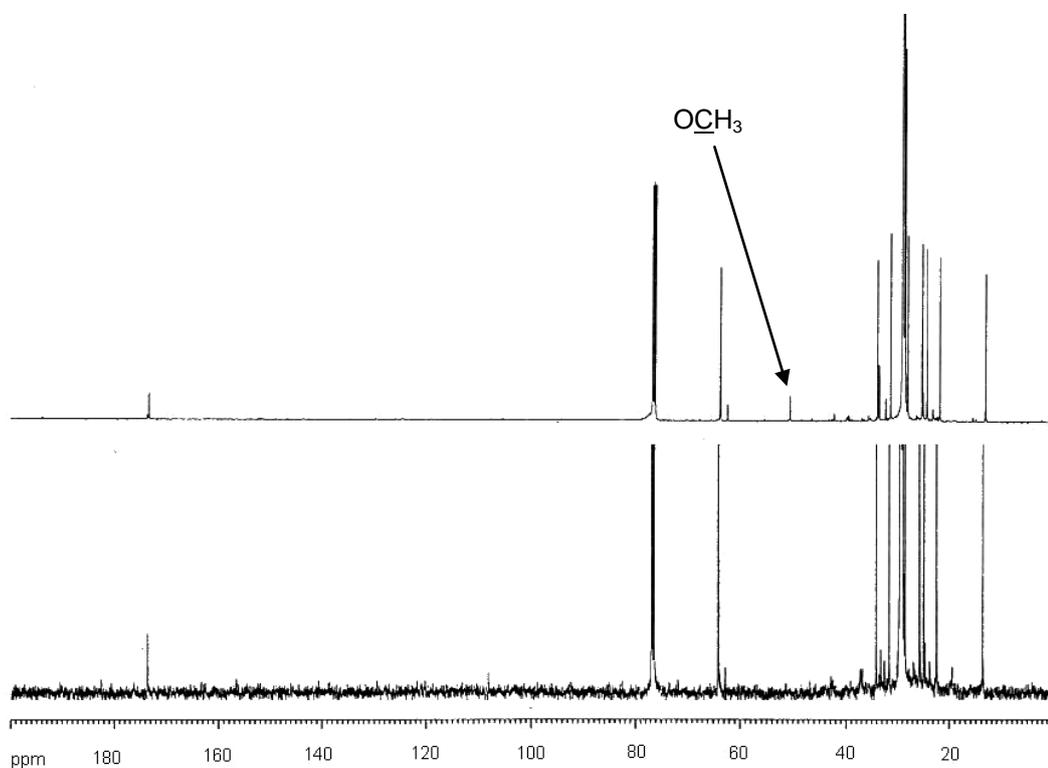


Рисунок 3.17– ^{13}C ЯМР спектр гексанового экстракта александрийского угля, метилированного в присутствии БСК.

Спектры ^1H ЯМР (Рисунок 3.18) этих же экстрактов в целом подтверждают выводы, сделанные выше. В алкановом диапазоне наблюдаются сигналы протонов алкановых цепей и концевых метильных групп. В области 1,6 ppm наблюдаются сигналы протона при двойной связи ($=\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$), в области 2,2 ppm – пики, соответствующие атомам водорода, соседними с карбоксильной группой ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$

COOH и $-\text{CH}_2-\text{COOR}$). Слабые сигналы при 3,6 ppm соответствуют скорее всего водородам, соседним с кислородом в спиртах или простых эфирах ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OR}$). Интенсивный синглет при 3,7 ppm соответствует водородам метильной группы в сложном метиловом эфире (CH_3-OOCR). Этот пик наблюдается только в спектре гексанового экстракта модифицированного угля. Слабый пик при 7,2 ppm соответствует вероятнее всего водородам в сопряженных олефинах ($-\text{CH}=\text{CH}-$).

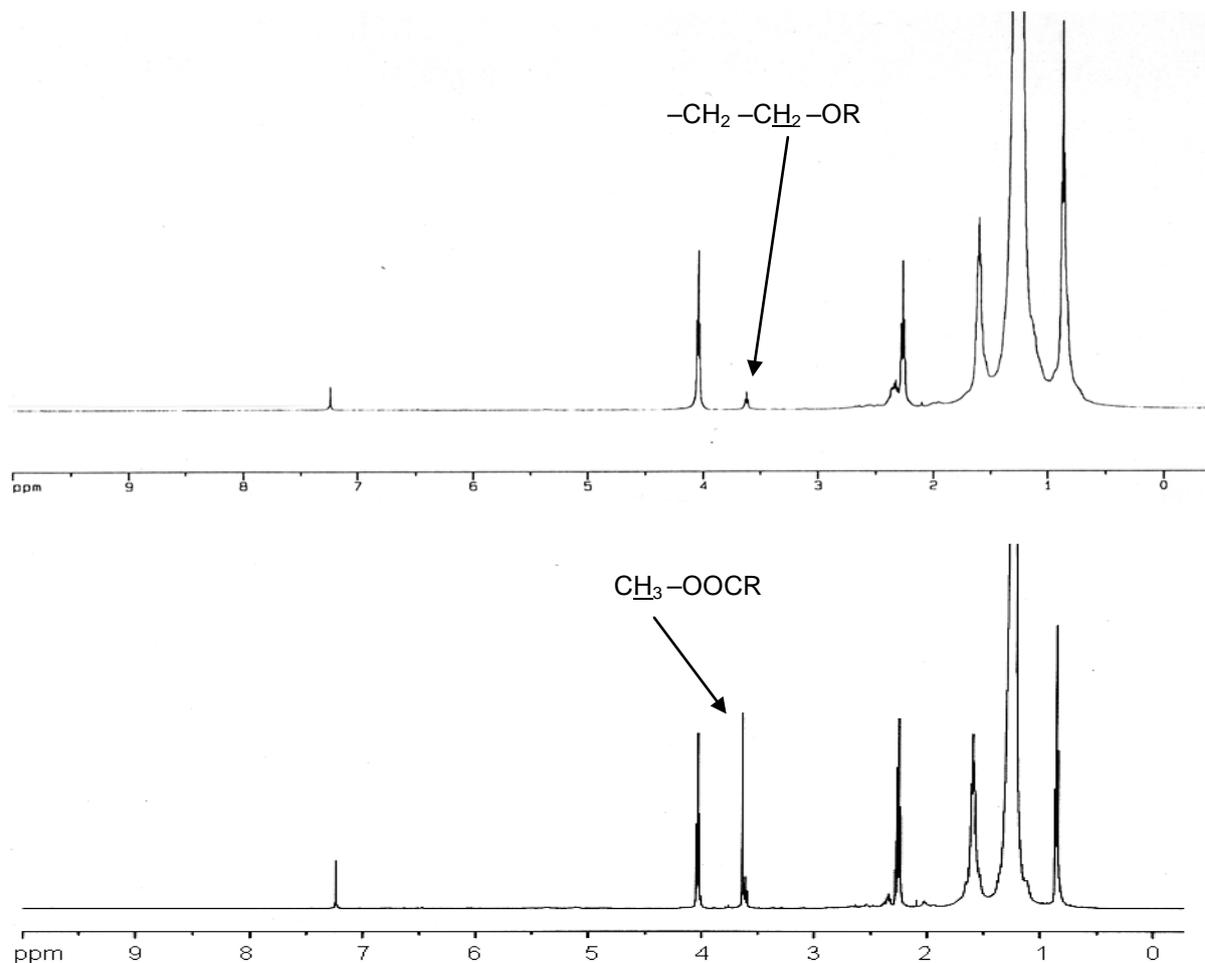


Рисунок 3.18 – ^1H ЯМР спектр гексанового экстракта исходного александрийского угля и метилированного в присутствии БСК.

Групповой и компонентный составы гексанового экстракта Александрийского угля исследовали при помощи количественной и препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ), а также хромато-масс-спектрометрии. Условия хроматографирования: пластинки Silufol-UV 254, элюент – бензол : уксусная кислота в соотношении 99:1. Пятна разделенных веществ регистрировались под

кварцевой лампой и в парах иода.

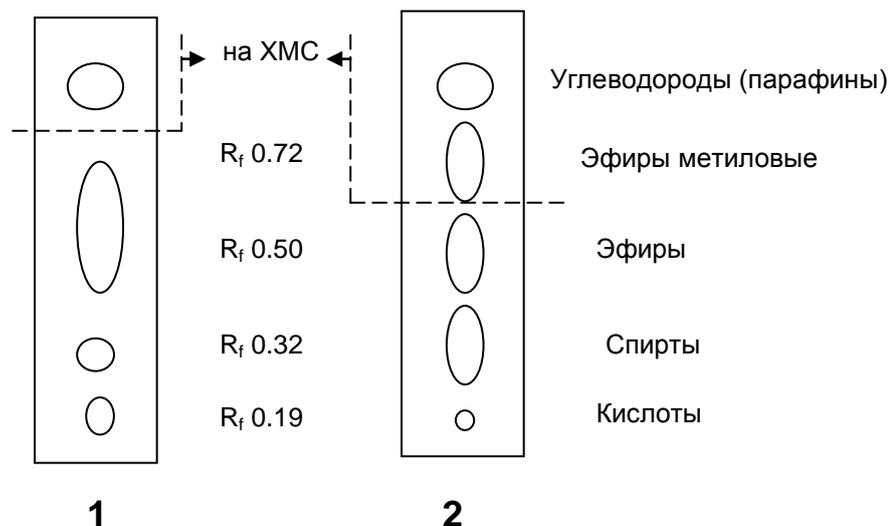


Рисунок 3.19 – Тонкослойные хроматограммы гексановых экстрактов (восков) исходного (1) и метилированного (2) александрийского угля.

Из Рисунка 3.19 видно, хроматограмма гексанового экстракта метилированного угля содержит дополнительное пятно, расположенное в верхней зоне. В целях определения состава веществ в верхней зоне был проведен препаративный сьем сорбента с веществами (не обработанных в парах иода). Элюирование веществ с сорбента проводили смесью бензол : этанол : гексан (1:1:1). Выделенные вещества идентифицированы с помощью хромато-масс-спектрометрии. Результаты ХМС и ТСХ представлены в Таблицах 3.14 и 3.15.

На основании полученных и литературных данных [279] была проведена идентификация разделенных на тонкослойных хроматограммах фракций веществ и их количественное определение. Было отмечено, что гексановый экстракт метилированного угля содержит дополнительно сложные метиловые эфиры жирных кислот $C_{24} - C_{32}$, что нехарактерно для нативного воска.

Таблица 3.14 – Индивидуальные соединения восков Александрийского угля из верхней зоны ТСХ

Исходный уголь		Метилированный уголь	
Соединение	%	Соединение	%
<i>n</i> -Пентакозан	2,3	4-Гидрокси-4-метил-2-пентанон	2,4
2-Трикозанон	9,9	C ₇ -алкен	0,6
<i>n</i> -Гексакозан	1,9	1-Этил-2-пропилциклогексан	0,5
<i>n</i> -Гептакозан	11,8	<i>n</i> -Докозан	0,4
2-Пентакозанон	8,6	<i>n</i> -Трикозан	0,4
<i>n</i> -Октакозан	2,7	2-Генеикозанон	0,6
Сквален	1,8	<i>n</i> -Тетракозан	0,5
<i>n</i> -Нонакозан	13,0	<i>n</i> -Пентакозан	0,8
2-Пентакозанон	3,3	2-Трикозанон	4,1
<i>n</i> -Триконтан	3,0	<i>n</i> -Гексакозан	0,9
<i>n</i> -Гентриаконтан	18,6	<i>n</i> -Гептакозан	2,2
2-Нонакозанон	2,4	2-Пентакозанон	3,3
<i>n</i> -Тритриаконтан	14,2	Метилловый эфир тетракозановой кислоты	1,8
Всего	93,4	<i>n</i> -Октакозан	1,5
		10-Диметилсквален	0,6
		Метилловый эфир пентакозановой кислоты	0,5
		<i>n</i> -Нонакозан	2,8
		2-Гептакозанон	0,8
		Метилловый эфир гексакозановой кислоты	8,8
		<i>n</i> -Триконтан	1,1
		Метилловый эфир гептакозановой кислоты	1,6
		<i>n</i> -Гентриаконтан	2,8
		2-Нонакозанон	0,5
		Метилловый эфир октакозановой кислоты	20,6
		<i>n</i> -Дотриаконтан	0,7
		Метилловый эфир нонакозановой кислоты	2,3
		<i>n</i> -Тритриаконтан	1,9
		Метилловый эфир триакозановой кислоты	14,9
		Метилловый эфир гентриакозановой кислоты	1,1
		Диметилловый эфир двухосновной кислоты	1,5
		Метилловый эфир дотриакозановой кислоты	3,5
		Всего	86,0

Таблица 3.15 – Фракционный состав образцов воска александрийского бурого угля, по данным ТСХ

Фракция воска	Воск обессмоленный исходного угля		Воск обессмоленный модифицированного угля		Литературные данные [279]	
	R _f	%	R _f	%	R _f	%
Кислоты	0,20	8	0,19	5	0,18	13
Спирты	0,27	6	0,32	25	0,26	10
Эфиры природные	0,55	68	0,50	27	0,79	62
Эфиры метиловые	–	–	0,72	25	–	–
Парафины	0,84	18	0,84	18	0,94	15

Присутствие этого нового класса соединений отражается на ТСХ пятном с R_f = 0,72, расположенным выше пятна, соответствующего более тяжелым восковым эфирам с R_f = 0,50 (Рисунок 3.19). Об этом свидетельствуют и результаты масс-спектрометрических исследований веществ, снятых из верхних зон ТСХ-хроматограмм гексановых экстрактов исходного и алкилированного углей (табл. 3.14). Количество жирных кислот, присутствующих в гексановом экстракте алкилированного угля, значительно меньше, чем в нативном воске, что подтверждается малыми площадями соответствующих пятен с R_f = 0,19 на хроматограмме и низким кислотным числом (К.ч. = 1-2 мг КОН/г) воска, полученного из модифицированного угля (Таблица 3.16). Кроме того, на хроматограмме воска, полученного из алкилированного угля, заметно значительное увеличение площади пятна, соответствующего восковым спиртам с R_f = 0,32, что объясняется переэтерификацией метанолом соответствующих восковых эфиров с выделением спиртов. Увеличение количества спиртов в воске, полученном из алкилированного угля, также иллюстрируется относительным уменьшением числа омыления до 53 (Таблица 3.16), так как спирты относятся к неомыляемой части воска.

По своим физико-химическим характеристикам полученный из алкилированного угля воск (Таблица 3.16) представляет собой высококачественный продукт, сравнимый с различными марками этерефицированного или растительного

(карнаубского) воска. Следует отметить, что традиционно в промышленности этерифицированные воски получают в результате многостадийной переработки сырого горного воска.

Таблица 3.16 – 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	темно - коричневый	82	0,3	18,7	26	81
Воск из метилированного Александрийского угля							
То же	8,6	светло-бежевый	78	–	–	1	53
Карнаубский воск [265]							
–	–	желтый	86-88	–	–	2	75-80
Этерифицированный воск марки F фирмы Hoechst, ФРГ [265]							
–	–	–	77-80	–	–	6-10	95-105
Этерифицированный воск марки E фирмы BASF, ФРГ [265]							
–	–	–	82-84	–	–	17-25	158
Этерифицированный воск марки Romonta 751, фирмы Romonta GmbH, ФРГ [284]							
–	–	–	85-105	–	–	15-32	70-95

Групповые составы гексановых экстрактов тюльганского, маячного, тисульского бурых углей и Барзасского сапромиксита, определенные хромато-масс-спектроскопией, показаны в Таблице 3.17.

Восковые фракции битумоидов исходных образцов углей представлены в основном монокарбоновыми кислотами линейного строения преимущественно с четным числом (от 16 до 32) атомов углерода в цепи. Присутствуют алканы, спирты и сложные эфиры жирных кислот природного происхождения. После модифицирования в составе фракций 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 исчезновение сложных эфиров природного происхождения – переэтерификацией.

Таблица 3.17 – Групповой состав восков бурых углей по данным ХМС, % в пробе

Группы соединений	Исходный уголь	Алкилированный уголь
Тисульский уголь		
Алканы	2,74	5,38
Алкены	0,00	8,22
Сложные эфиры природные	1,37	1,13
Сложные эфиры метиловые	0,00	5,95
Карбоновые кислоты	68,49	22,66
Терпены	0,00	11,33
Неидентифицированные	27,40	45,33
Тюльганский уголь		
Алканы	5,10	3,41
Сложные эфиры природные	1,91	0,00
Сложные эфиры метиловые	0,00	80,81
Карбоновые кислоты	73,25	0,85
Кетоны	0,00	4,90
Неидентифицированные	19,75	10,02
Маячный уголь		
Алканы	3,64	3,68
Алкены	0,00	5,22
Сложные эфиры природные	0,91	0,97
Сложные эфиры метиловые	0,00	82,98
Карбоновые кислоты	63,64	0,00
Кетоны	10,91	0,58
Спирты	7,73	1,74
Альдегиды	0,45	1,74
Другие	1,36	0,77
Неидентифицированные	11,36	2,32
Барзасский сапромиксит		
Алканы	24,92	58,18
Сложные эфиры природные	0,00	9,09
Сложные эфиры метиловые	0,00	29,09
Карбоновые кислоты	68,11	0,00
Кетоны	1,99	0,00
Неидентифицированные	4,98	3,64

Последнее особенно наглядно проявилось для образца Тюльганского угля. Появление после модифицирования сложных метиловых эфиров дикарбоновых кислот в случае образца маячного угля объясняется присутствием этих кислот в органоминеральном и полиэфирном комплексах органической массы данного угля. В случае Барзасского сапромиксита модифицирование вызывает четырехкрат-

ное возрастание доли алканов и полное исчезновение карбоновых кислот в восковой фракции модифицированного угля. Появляются в значительном количестве (до 0,32 % на daf) метиловые эфиры алифатических карбоновых кислот – продукты метилирования ОМУ.

Таким образом, определен состав восковых фракций битумоидов ряда исходных и модифицированных бурых углей. Найдено, что эфирная фракция восков метилированных углей содержит кроме нативных сложных эфиров жирных кислот также метиловые эфиры этих кислот, образованные в результате алкилирующей обработки. Показано, что превалирующими реакциями в превращениях компонентов алифатических фракций являются этерификация и переэтерификация.

Торф [285-288]. Условия обработки торфа способствуют увеличению выхода алифатической фракции. При оптимальном сочетании параметров максимальный выход составляет 8,2 % от органической массы, тогда как исчерпывающая экстракция в отсутствие минеральной кислоты дает 1,6%.

Для определения группового состава восковых и смоляных фракций были применены следующие методы: тонкослойная хроматография (ТСХ), ИК-спектроскопия (ИКС) и хромато-масс-спектроскопия (ХМС).

Отнесение веществ к определенным классам соединений проведено при помощи свидетелей, в качестве которых выбраны: из спиртов - н-гексадеканол-1 ($R_f = 0,19$) и бетулин – тритерпеновый диол ($R_f = 0,08$); из жирных кислот - стеариновая ($R_f = 0,44$) и пальмитиновая ($R_f = 0,44$); из сложных эфиров - бутилстеарат ($R_f = 0,67$); из углеводов - октадекан ($R_f = 0,77$).

По данным ТСХ (Таблица 3.18.) в восковых фракциях битумоидов исходного и алкилированного торфа определены следующие классы соединений: спирты ($R_f = 0,08-0,23$), в том числе терпеновые, жирные кислоты ($R_f = 0,37-0,46$), сложные эфиры ($R_f = 0,54-0,69$) и углеводороды ($R_f = 0,75-0,84$). Сравнительный анализ ТСХ восковых фракций исходного и алкилированного торфа (треки №№ 1,2) показал относительное увеличение доли спиртов и появление бутиловых эфиров карбоновых кислот с $R_f = 0,67$ в алкилированных продуктах, а также уменьшение

относительного количества карбоновых кислот.

Таблица 3.18 – Групповой состав фракций битумоидов торфа по данным ТСХ

№ трека	Проба	Значения R _f			
		спирты	кислоты	сложн. эфиры	углеводороды
1	Восковая часть экстракта исходного торфа	0,09; 0,12; 0,23	0,46;	0,54	0,78
2	То же алкилированного торфа	0,09; 0,17; 0,19; 0,23	0,45	0,54; 0,67	0,75
3	Фракция 1 смолистой части алкилированного торфа	0,09; 0,18; 0,22	–	0,69	0,75
4	1-гексадеканол	0,19	–	–	0,84
5	Октадекан				0,77
6	Стеариновая кислота + бутилстеарат	нет	0,44	0,67	–
7	Бетулин	0,08	–	–	–
8	Пальмитиновая кислота	нет	0,44	–	–

По данным ИК-спектроскопии (Рисунок 3.20) [271, 272, 273 275, 276] восковая часть битумоидов торфа представлена смесью алканов - свободных и присутствующих в качестве заместителей (2958, 2916, 2873, 2848 см⁻¹), нормальных насыщенных сложных эфиров (1736 см⁻¹), непредельных углеводородов (1635 см⁻¹), вторичных спиртов (3400, 1243, 1068 см⁻¹), небольшого количества нормальных насыщенных карбоновых кислот (1720 см⁻¹). Восковая фракция битумоидов алкилированного торфа отличается наличием большего количества сложных эфиров жирных кислот (1736 см⁻¹).

Хромато-масс-спектрометрический (ХМС) анализ проводили на хроматографах с масс-селективным детектором Hewlett Packard G 1800 A GCO и Agilent 6890N/5973 Inert . Содержание индивидуальных соединений регистрировали по полному ионному току. Надежность идентификации по библиотеке масс-спектров NIST-2 и NIST-8 превышала 90%. Результаты приведены в табл. 3.19.

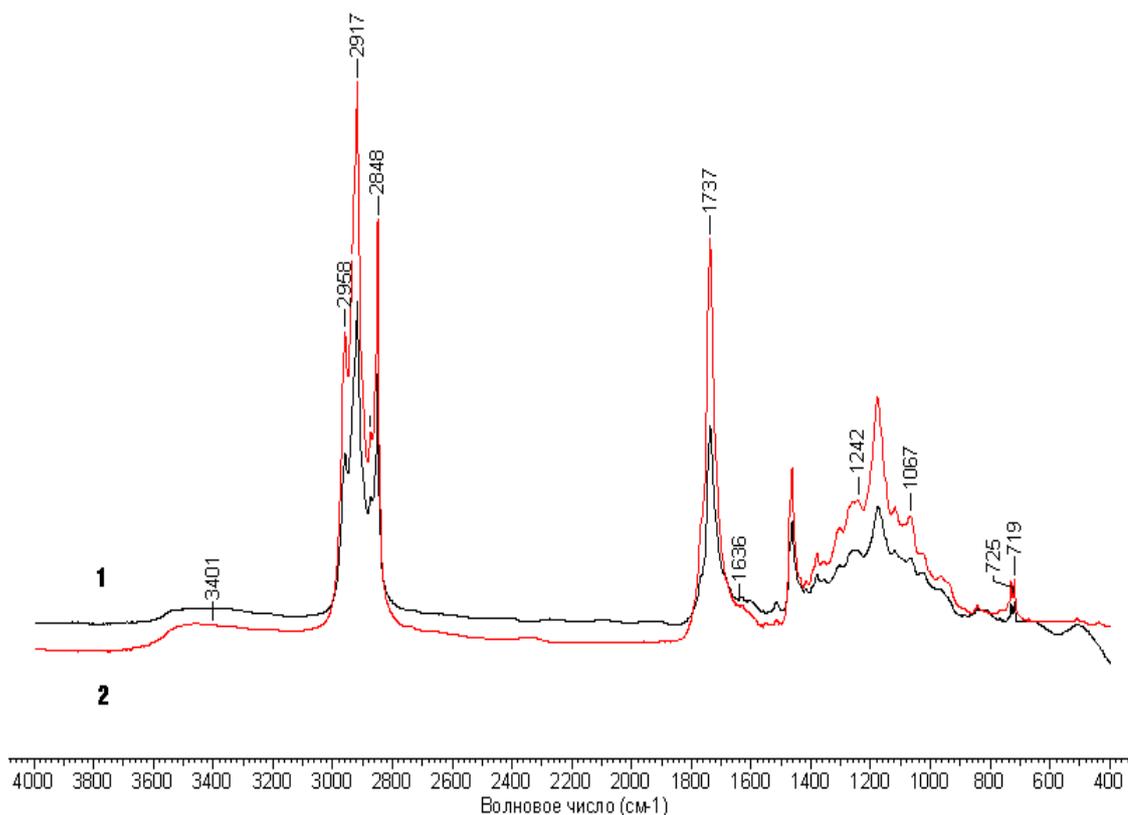


Рисунок 3.20 – ИК-спектры восковых фракций торфа (1– исходного, 2 – алкилированного).

Таблица 3.19 – 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	0,28	2,50	3,41
Алканы	0,10	0,14	6,25	1,71
Сложные эфиры монокарбоновых к-т	0,00	3,40	0,00	41,46
Сложные эфиры дикарбоновых к-т	0,00	1,00	0,00	12,20
Другие (не идентифицированы)	0,36	3,38	22,50	41,22
Всего	1,60	8,20	100,00	100,00

Общий рост выхода восковой фракции модифицированного торфа сопро-

вождается неравномерным увеличением выхода отдельных её составляющих по сравнению с исходным торфом. Так, для монокарбоновых кислот (в виде сложных эфиров) рост выхода составил 3,4 раза, для дикарбоновых кислот (в виде сложных эфиров) 10 раз, для спиртов 7 раз, для алканов 1,4 раза. Алифатическая фракция битумоидов бутилированного торфа представлена в основном бутиловыми эфирами дикарбоновых кислот C_4-C_{30} и монокарбоновых кислот C_{24} , C_{26} , C_{28} , C_{30} , а также следовыми количествами алканов. Эфиры дикарбоновых кислот в заметных количествах появляются только после обработки торфа алкилирующим спиртом (бутанолом) в присутствии минеральной кислоты, что дает основания предположить о наличии связи этих кислот с зольными элементами в органо-минеральном комплексе или в виде полиэфиров (Таблица 3.19).

Увеличение общего выхода восковой части достигается в значительной степени за счет бутиловых эфиров моно- и дикарбоновых кислот, а также спиртов и алканов, что указывает на протекание процессов этерификации и переэтерификации. Рост выхода эфиров монокарбоновых кислот, значительно превышающий увеличение выхода спиртов, указывает на интенсивно протекающие реакции разрушения органо-минеральных комплексов, на что также косвенно указывает высокая зольность исходного торфа (12,3 %) и относительно высокая основность золы (8,3 мг-экв HCl/г).

При экстракции из торфа извлекаются свободные моно- и дикарбоновые кислоты. В процессе алкилирования происходит разрушение органо-минеральных комплексов и сложных эфиров и образование бутиловых эфиров моно- и дикарбоновых кислот, что существенно повышает их выход. Увеличение выхода алифатических спиртов указывает на протекание процессов переэтерификации.

Таким образом, предложен способ получения буроугольного воска с высоким выходом и улучшенным качеством, заключающийся в предварительной обработке бурого угля метанолом в присутствии протонной кислоты и последующем экстрагировании бензином. Алкилирующее воздействие спиртов на ТГИ значительно увеличивает содержание алифатических эфиров в экстрагируемых продуктах.

Алкилирование ТГИ спиртами позволяет получать с высоким выходом из модифицированных ТГИ воск повышенного качества за счет протекания комплекса реакций этерификации и переэтерификации, приводящего к появлению в экстрактах нехарактерных для исходного объекта алкильных эфиров длинноцепочечных алифатических кислот.

В полученном по предлагаемому способу воске отсутствуют нерастворимые в бензине вещества и смолы, поскольку эти соединения извлечены в процессе предварительной обработки. По своим физико-химическим характеристикам полученный воск приближается к растительным воскам (например, к карнаубскому воску) или к высококачественным рафинированным и этерифицированным сортам горного воска.

3.3.2.2. Экстракционные смолы

Смолистые вещества в настоящее время считаются отходом производства обессмоленного воска. Однако, в свою очередь, они могут применяться в производстве антикоррозионных покрытий, антиокислительных и полифункциональных присадок к смазочным маслам, в консервационных составах, в качестве флотореагентов. Привлекает внимание возможность выделения из экстракционных смол торфов и бурых углей фракций углеводородов, обладающих высокой биологической активностью [266,289]. Благодаря своим свойствам смолы могут найти широкое применение в медицине, сельском хозяйстве и парфюмерно-косметической промышленности.

Смоляные компоненты битумов, полученных из образцов Александрийского угля, сосредоточены в метанольном и спирто-бензольном экстрактах [290].

Спиртобензольные экстракты исходного Александрийского (Эспб) и алкилированного (Эспба) углей (Рисунок 3.21) дают похожие ИК- спектры. Полоса поглощения в области 3350 см^{-1} указывает на валентные колебания группы -ОН, характерные для фенолов. Полоса 3080 см^{-1} - обнаруживает валентные колебания - CH_2 - группы. Полоса поглощения 2975 см^{-1} принадлежит группе - CH_3 (ассимет-

ричные валентные колебания).

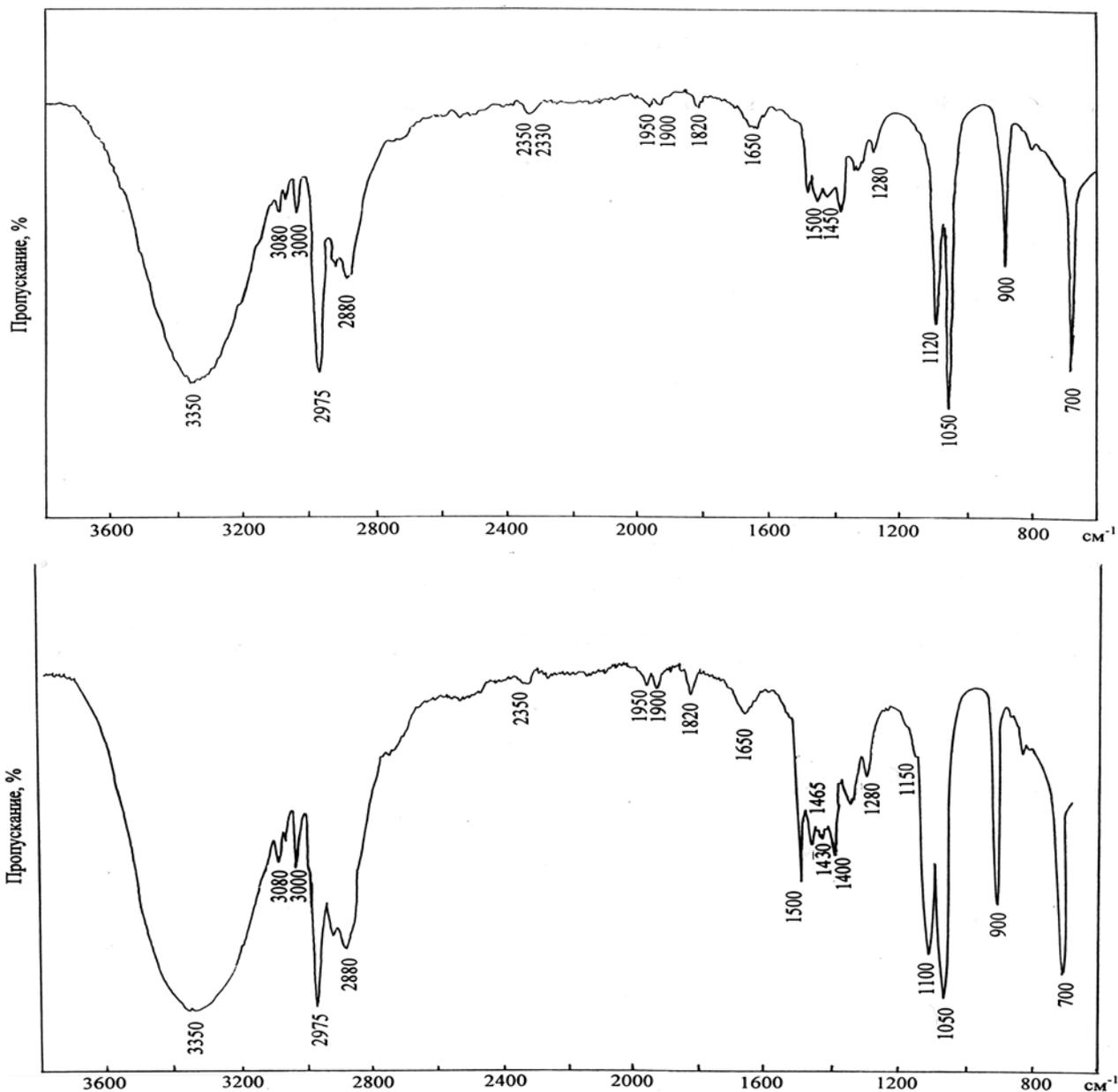


Рисунок 3.21 – ИК-спектры спиртобензольных экстрактов исходного и алкилированного александрийского угля.

Поглощение при 2880 cm^{-1} также относится к метильной группе $-\text{CH}_3$ (симметричные валентные колебания). Интенсивность данных полос в спектре Эспба несколько выше, чем в спектре Эспб. Полосы выше 3000 cm^{-1} указывают на присутствие ненасыщенной $=\text{CH}-$ (ароматические соединения, алкены). Интенсивность данной полосы в спектре экстракта метилированного угля (Эспба) выше, чем в спектре экстракта исходного угля. Обертоны дизамещенных ароматических

систем обнаруживаются двумя пиками 1900-1950 см^{-1} . Полоса поглощения 1820 см^{-1} принадлежит скорее всего алкену $\text{C}=\text{C}-\text{H}_2$ (концевая винильная группа). Полосы поглощения, соответствующие карбонилу, отсутствуют. Полосы в области 1650 см^{-1} характерны для сопряженных двойных связей. Поглощение в области 1500 см^{-1} обнаруживает бензольное кольцо, причем в спектре Эспба полоса более интенсивная. Наличие бензольного кольца подтверждается поглощением при 700 см^{-1} . Поглощение при 1465, 1450 см^{-1} обнаруживает деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ в алканах. Полоса 1280 см^{-1} указывает на наличие сложных эфиров, лактонов. Интенсивные полосы в области 1050-1120 см^{-1} на всех спектрах отражают присутствие простых эфиров. В спектре спирто-бензольного экстракта модифицированного угля полосы на 1150 и 1430 см^{-1} характеризуют колебания группы SO_2 в сульфонатах. Соответствующие полосы в спектре экстракта исходного угля отсутствуют. Поглощение в области 900 см^{-1} , скорее всего, обнаруживает группу $\text{C}=\text{C}-\text{H}_2$ в алкенах, что подтверждается наличием полос при 1650 см^{-1} , характеризующими сопряженные двойные связи [271- 273].

ИК-спектр метанольного экстракта, полученного из исходного угля (Эм), несколько отличается от соответствующих спектров спиртобензольных экстрактов исходного и алкилированного углей (Рисунок 3.22). Прежде всего, заметно гораздо меньшее содержание ароматических компонентов, что иллюстрируется малой интенсивностью полос на 700 и 1500 см^{-1} . Полосы сульфонатов отсутствуют.

ИК-спектр метанольного экстракта, полученного в ходе алкилирующей обработки (Эма), представлен на Рисунке 3.22. Помимо БСК и ее эфиров, присутствующих в большом количестве, он представляет собой спектр смеси длинноцепочечных карбоновых кислот с небольшим количеством алифатических эфиров этих кислот. Присутствуют соединения спиртового характера и в небольших количествах - простые эфиры. Наблюдаются полосы, соответствующие парафинам. Интенсивность полос 2852, 2924 см^{-1} , соответствующим валентным колебаниям $-\text{C}-\text{H}_2$, значительно выше, чем в спектре экстракта исходного угля (Эм). Ароматические фрагменты наблюдаются в незначительных количествах. С большой веро-

яностью присутствуют соединения типа $\text{Ar}(\text{COOR})_2$, где R- алифатический радикал изостроения [289].

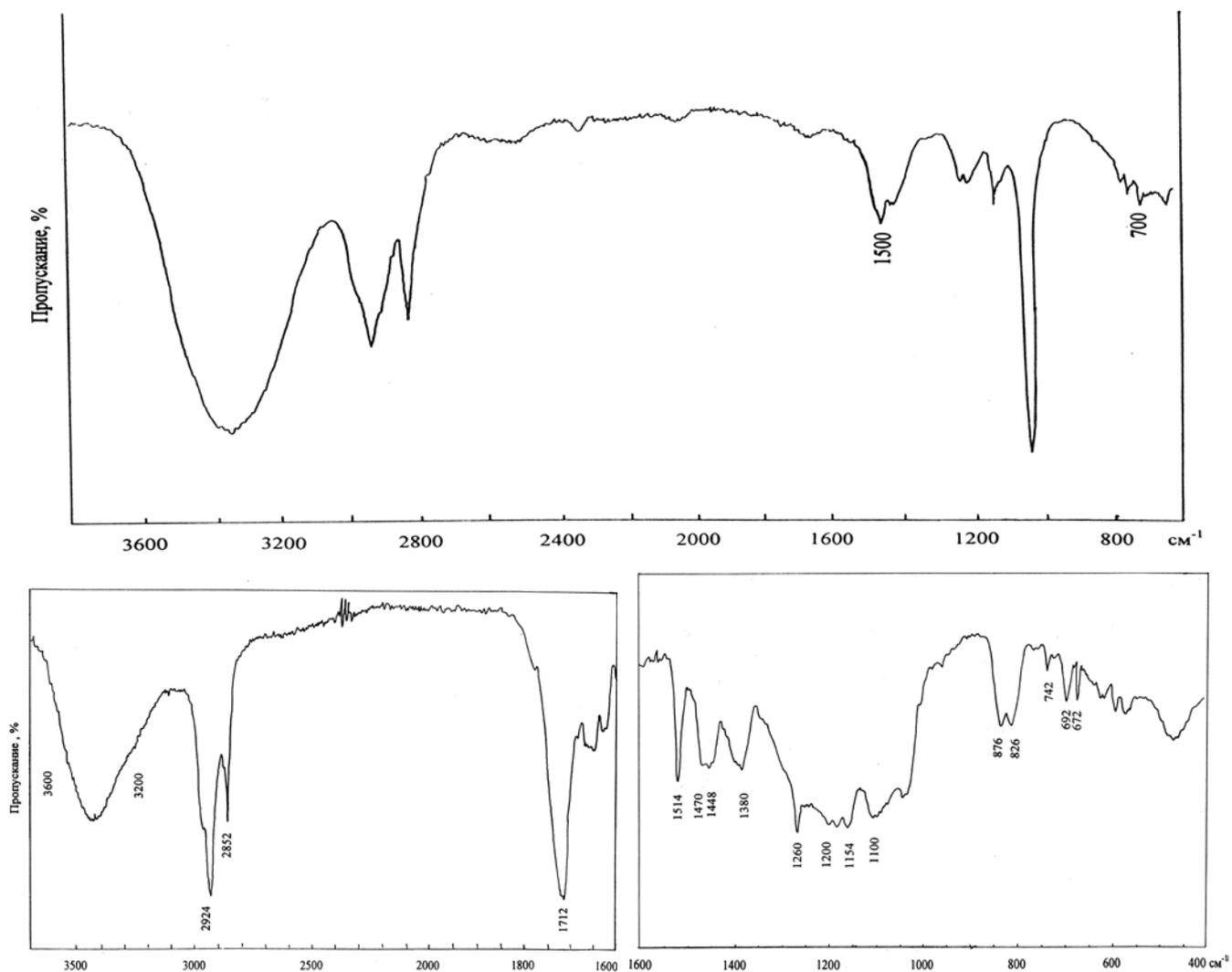


Рисунок 3.22 – ИК-спектр метанольного экстракта исходного и алкилированного александрийского угля.

Спектры ^1H ЯМР спиртобензольных экстрактов (Рисунок 3.23) имеют три диапазона химических сдвигов: 0,9-2,5 ppm - алкановый; 3-4 ppm - кислородсодержащих соединений и 7-8 ppm – ароматический. В алкановой области наблюдаются интенсивные пики, соответствующие водородам метильных и метиленовых групп. Пики невысокой интенсивности при 3,5 ppm соответствуют водородам, присоединенным к углероду, соседнему с кислородом в молекулах алифатических спиртов или простых эфиров. Пик 3,3 ppm соответствует водородам метильной группы в простых эфирах, пик при 3,6 ppm – метильный водород в слож-

ных эфирах, пик при 4 ppm – метильный водород в метилфенолятах. Все пики, соответствующие сигналам водородов метильной группы, присоединенной к кислороду, наблюдаются только в спектре экстракта модифицированного угля (Эспба).

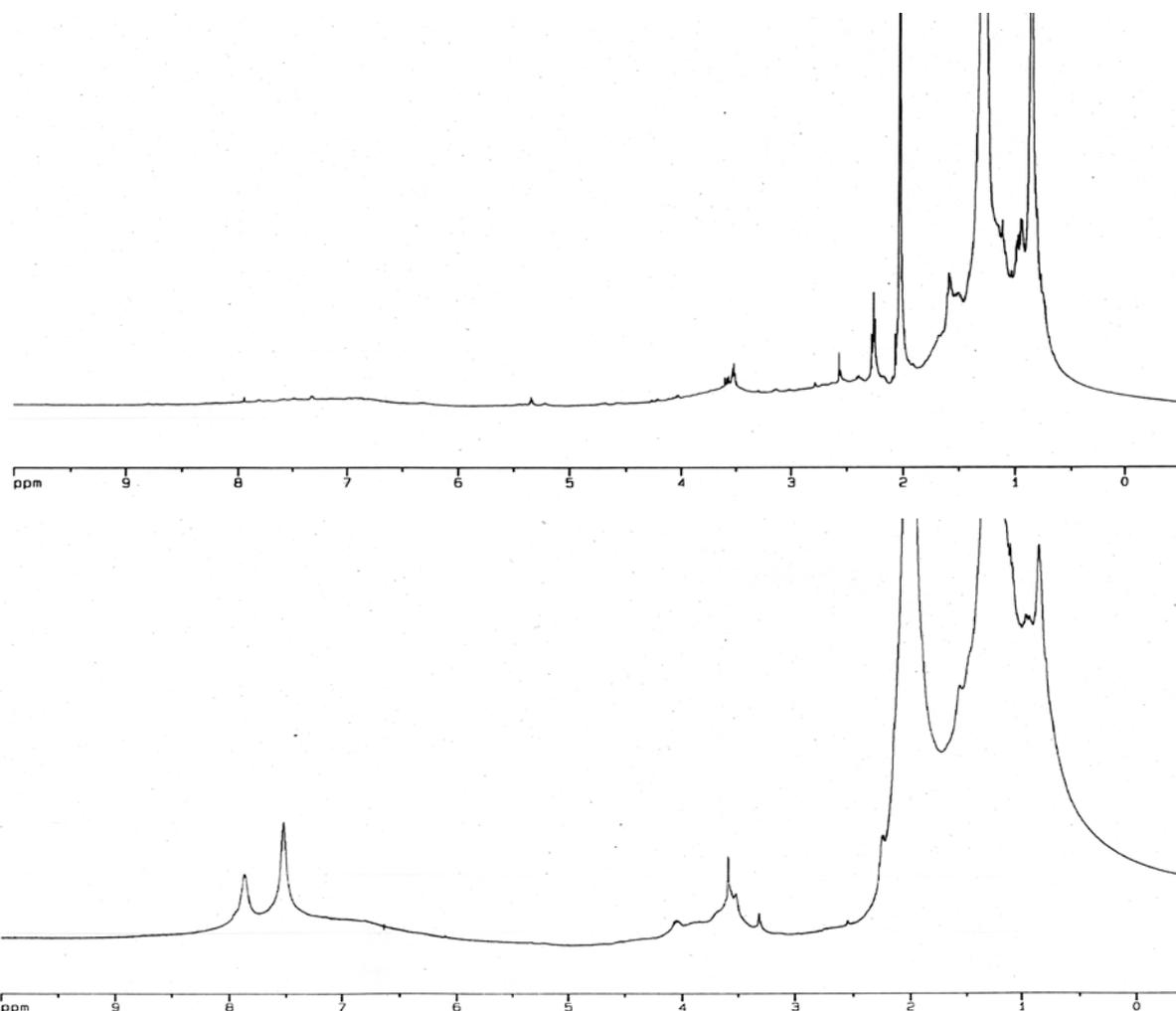


Рисунок 3.23 – ^1H ЯМР спектры спиртобензольного экстракта исходного и алкилированного александрийского угля.

В ароматической области спектра Эспб присутствуют очень слабые сигналы. В той же области спектра Эспба наблюдается сигнал при 7,5 ppm, соответствующий водородам ароматических соединений типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{C-O-R}$ и сигнал водородов ароматического кольца бензолсульфокислоты или ее эфиров – 7,8 ppm.

В спектре ^{13}C ЯМР спирто-бензольного экстракта модифицированного угля (Рисунок 3.24) при 19,5 ppm проявляется слабый сигнал метильного углерода, присоединенного к ароматическому кольцу. Данный сигнал в спектре экстракта

исходного угля отсутствует. Полученные данные ЯМР спектров хорошо согласуются с литературными [273, 275, 276, 282, 283].

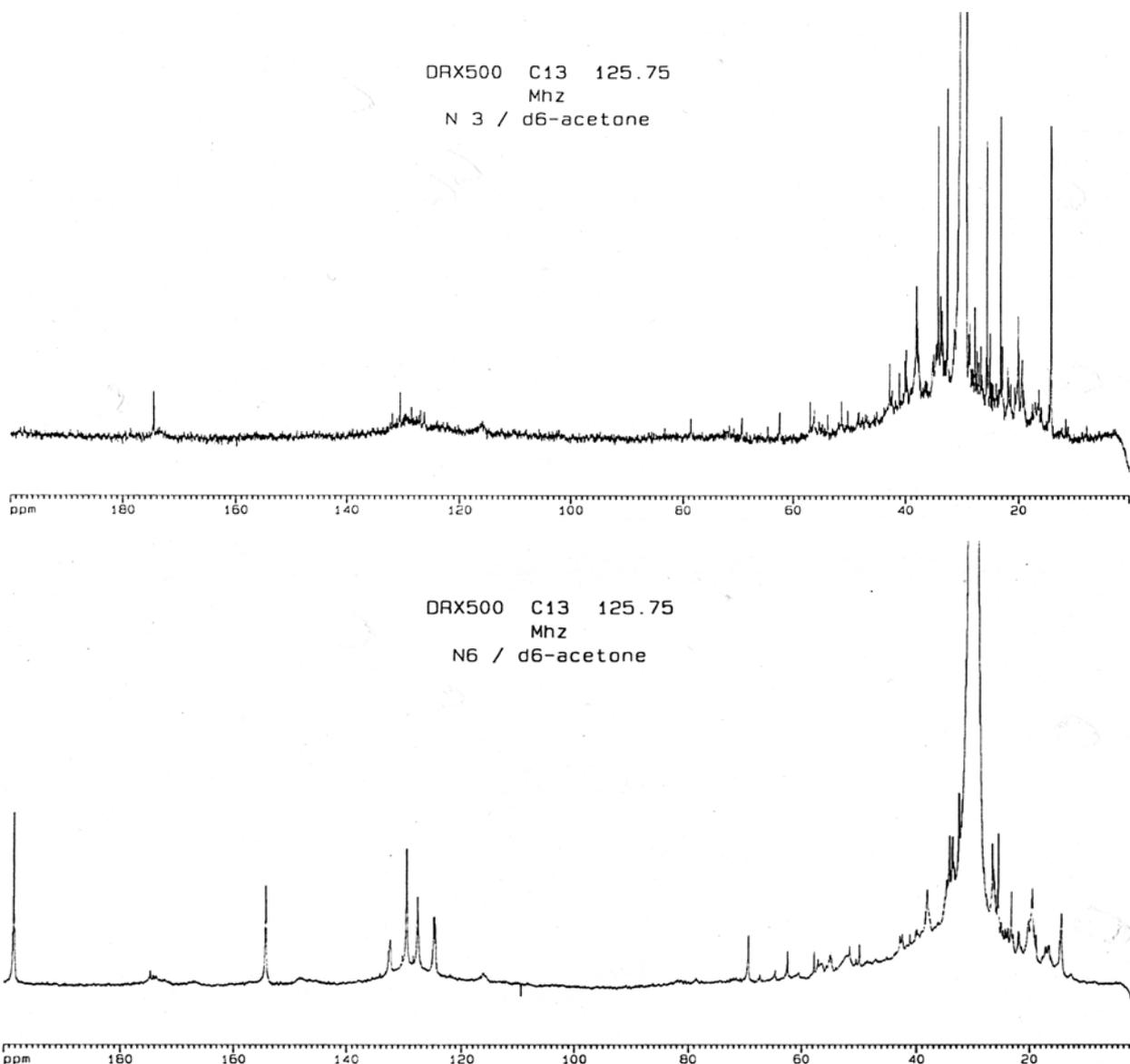


Рисунок 3.24 – ^{13}C ЯМР спектры спиртобензольного экстракта исходного и алкилированного александрийского угля.

По всем спектрам экстрактов модифицированного угля наблюдается тенденция увеличения доли алифатических компонентов. В экстрактах присутствуют продукты О-метилирования – метиловые сложные эфиры карбоновых кислот, в небольшом количестве – простые метиловые эфиры спиртов и фенолов. В значительно меньшем количестве наблюдаются также продукты С-метилирования в ароматическое кольцо. В смоляных экстрактах модифицированного угля присутствуют метиловые и другие эфиры бензолсульфокислоты.

Изучено влияние различных факторов алкилирования бурого угля и торфа на выход экстракционных смол на примере угля Тюльганского месторождения Южноуральского бассейна и торфа Крапивинского месторождения Кемеровской области [286, 288]. В качестве факторов воздействия были выбраны количество спирта (бутанол-1), концентрация кислоты-катализатора (ортофосфорная) и продолжительность алкилирования (Таблицы 3.20, 3.21). Получены адекватные при уровне значимости $\alpha = 0,1$ уравнения регрессии, описывающие выход смол в экстракты:

для бурого угля:

$$Y = 17,8 + 4,4x_1 - 3,3x_1^2 + 3,0x_2 - 0,6x_2^2 + 1,8x_3 + 3,2x_3^2 - 1,5x_1x_2 + 3,1x_1x_3 - 0,8x_2x_3;$$

для торфа:

$$Y = 17,8 + 2,1x_1 + 0,1x_1^2 + 7,0x_2 - 3,5x_2^2 + 6,8x_3 - 2,7x_3^2 - 1,0x_1x_2 + 2,0x_1x_3 + 2,6x_2x_3.$$

Таблица 3.20 – Кодирование факторов в экспериментах с бурым углем

Уровень фактора	x ₁ - количество спирта, мл	x ₂ - концентрация кислоты, %	x ₃ - продолжительность обработки, час
-1	50	1	0,5
0	100	5	3
+1	150	9	5,5

Таблица 3.21 – Кодирование факторов в экспериментах с торфом

Уровень фактора	x ₁ - количество спирта, мл	x ₂ - концентрация кислоты, %	x ₃ - продолжительность обработки, час
-1	70	1	0,5
0	120	5	3
+1	170	9	5,5

Примеры зависимостей выхода смол бурого угля и торфа показаны на Рисунках 3.25 и 3.26. Поддержание на высоких уровнях всех факторов воздействия приводит к значительному возрастанию выхода смол в экстракты бурого угля и торфа – Таблица 3.22.

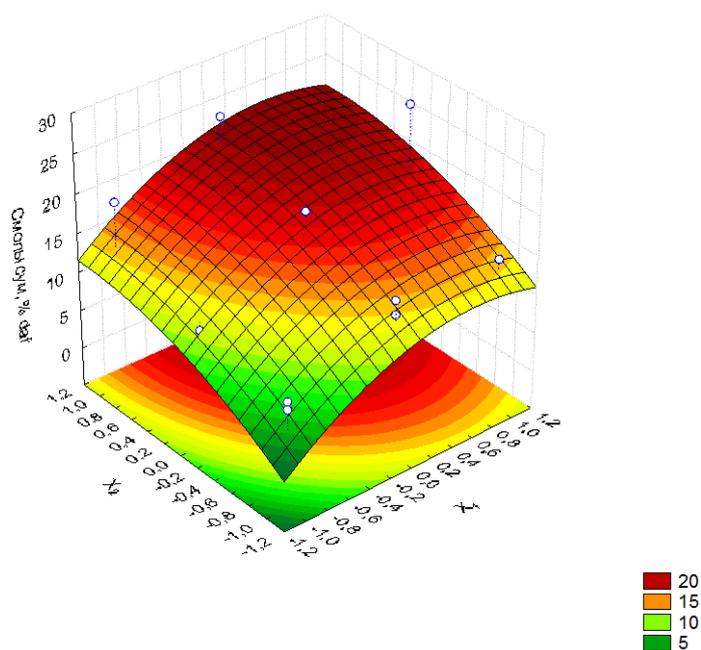


Рисунок 3.25 – Зависимость выхода смол бурого угля от количества спирта (x_1) и концентрации кислоты (x_2).

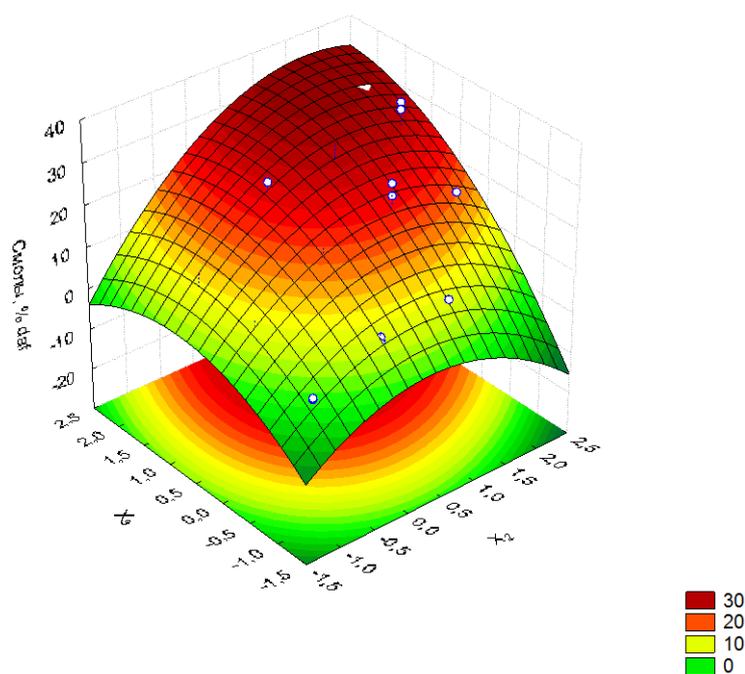


Рисунок 3.26 – Зависимость выхода смол торфа от концентрации кислоты (x_2) и продолжительности алкилирования (x_3).

Полученные смолы разделялись на три фракции по средству к растворите-

лям разной полярности: нерастворимая в ацетоне (фракция 1), растворимая в ацетоне (фракция 2), растворимая в гептане (фракция 3) – Таблица 3.22 (данные без учета потерь при фракционировании).

Таблица 3.22 – Выходы фракций смол бурого угля и торфа, % daf

Вид твердого топлива, условия опыта	Фракция 1	Фракция 2	Фракция 3	Всего смол	Восковая фракция
Бурый уголь, без кислоты	-	2,4	0,4	2,8	11,8
Бурый уголь, 5% кислоты	следы	15,2	4,0	19,2	17,1
Торф, без кислоты	0,7	0,2	0,1	1,0	1,6
Торф, 10% кислоты	18,5	3,7	1,7	24,0	8,2

С использованием данных ИК-спектроскопии фракций смол были сделаны следующие выводы. В смолах алкилированного угля в менее полярную часть (фракция 3) переходят спирты, фенолы с алифатическими заместителями, сложные эфиры карбоновых кислот. Более полярные фракции (1 и 2) представлены ароматическими структурами с сопряженными полярными заместителями типа гидроксила или карбоксила. Кроме того, присутствуют неидентифицированные соединения с полярными заместителями и соединения с длинными парафиновыми цепями.

При разделении смол исходного торфа, в малополярную часть (фракция 3) переходят первичные алифатические спирты, α,β - ненасыщенные карбоновые кислоты и фенолы с длинноцепочечными алифатическими заместителями. В более полярную часть (фракции 1 и 2) переходят третичные спирты, фенолы и полициклические системы с полярными заместителями. При разделении на фракции смол алкилированного торфа в малополярную часть (фракция 3) переходят сложные эфиры карбоновых кислот и фенолы с алифатическими заместителями. В более полярную фракцию (1 и 2) переходят в основном полифенолы с короткими алифатическими заместителями и непредельными C=C связями.

Смолы, полученные при экстракции как исходного угля так и торфа, отли-

чаются главным образом наличием свободных карбоновых кислот и отсутствием их сложных эфиров. Таким образом, преобладающей реакцией, приводящей к возрастанию выхода смол при алкилировании, также является этерификация.

Алкилирование ТГИ бутанолом. В условиях алкилирования ТГИ спиртами с более длинной алифатической частью, чем у метанола, следует ожидать изменения группового и индивидуального состава восковых и смоляных фракций. Бутанол в условиях экстракции, сравнимых с условиями обработки метанолом, дает наибольший выход растворимых продуктов [265, 266]. Исходя из этих соображений, были исследованы экстракционные продукты бурого угля Александрийского месторождения (участок Морозовский) и верхового торфа Крапивинского месторождения, алкилированных бутанолом.

Уголь алкилировали в системе бутанол-1-толуол-ортофосфорная кислота в течение 3 часов. Полученный из угля битум разделяли на восковую и смоляную (смола 1) фракции в соответствии с ГОСТ 10969-91.

Торф алкилировали в системе бутанол-1– ортофосфорная кислота в течение 3 часов, битум также разделяли по методике ГОСТ 10969-91. Кроме того, часть битума торфа разделяли по принципу растворимости в различных средах с постепенным возрастанием их полярности.

Разделение смол бурого угля и торфа

Смола бурого угля. Навеску смолы растворяли в насыщенном водой бутаноле-1, последовательно обрабатывали растворами гидрокарбоната и гидроксида натрия, полученные водные растворы нейтрализовали разбавленной соляной кислотой и реэкстрагировали бутанолом соответственно кислотную и фенольную части смолы. Получили фракции: кислоты, фенолы и фракция 3. Выходы фракций представлены в Таблице 3.23.

На Рисунке 3.27 представлен ИК спектр (FTIR спектрометр «Bruker TENSOR-27»), в соответствии с которым фракция кислот представлена кислотными группами, конденсированными ароматическими системами (ν C=C конденсированных ароматических систем 1621 см^{-1}) с короткими алифатическими заместите-

лями (ν_{as} C–O–C бутоксильных групп непосредственно связанных с ароматическим ядром 1281 см^{-1}).

Таблица 3.23 – Фракционирование смол алкилированных бурого угля и торфа

Фракции	Выход, % на daf	Содержание в смоле, %
Александрйский бурый уголь		
Сумма экстрагируемых	36,3	-
Смола	19,2	100
В том числе в смоле:		
Кислоты	7,7	40,3
Фенолы	6,8	32,6
Фракция 3	4,7	27,1
Торф Крапивинский		
Сумма экстрагируемых	32,3	-
Смола	24,1	100
В том числе в смоле:		
Кислоты 1	3	12,3
Кислоты 2	8,1	33,9
Фенолы	6	24,8
Фракция 3.1	0,8	3,4
Фракция 3.2	0,4	1,3
Потери	5,8	24,3

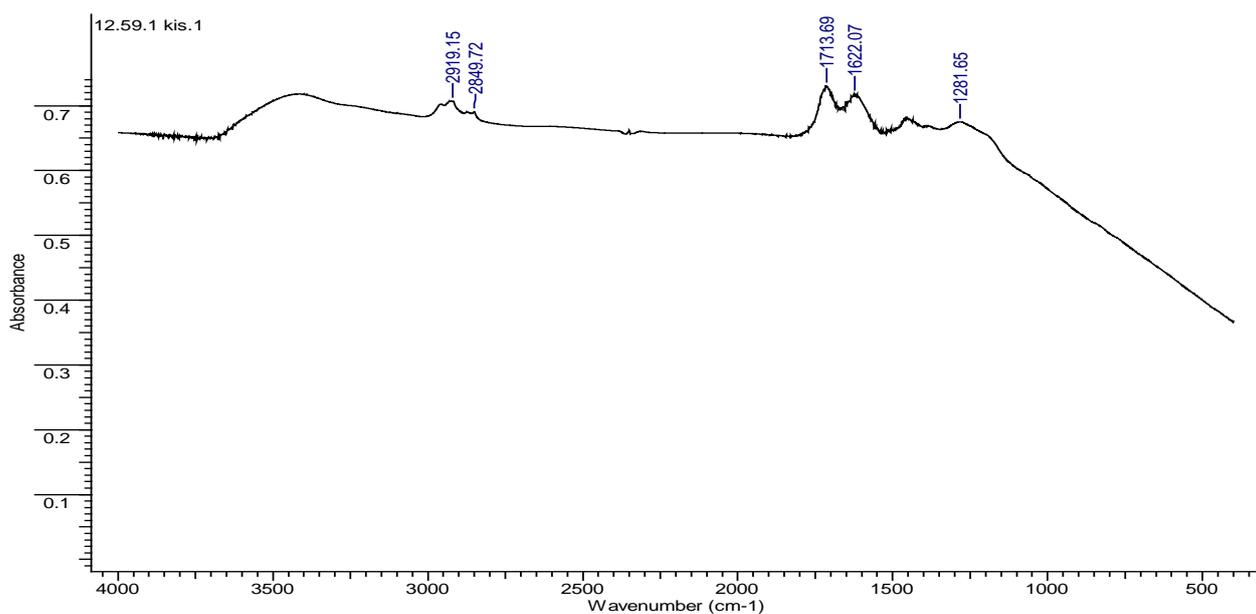
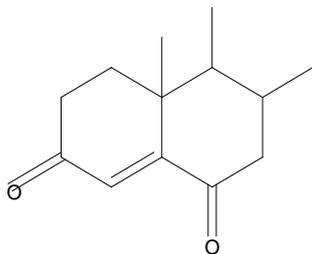


Рисунок 3.27 – ИК-спектр кислотной фракции из смолы бурого угля.

Кроме того, в этой фракции присутствуют стероидные (ν C=O кетона в стероидной структуре 1713 см^{-1} и ν C=O в сопряженной карбонильной и карбоксильной группе)



и циклогексановые структуры, возможно замещенные.

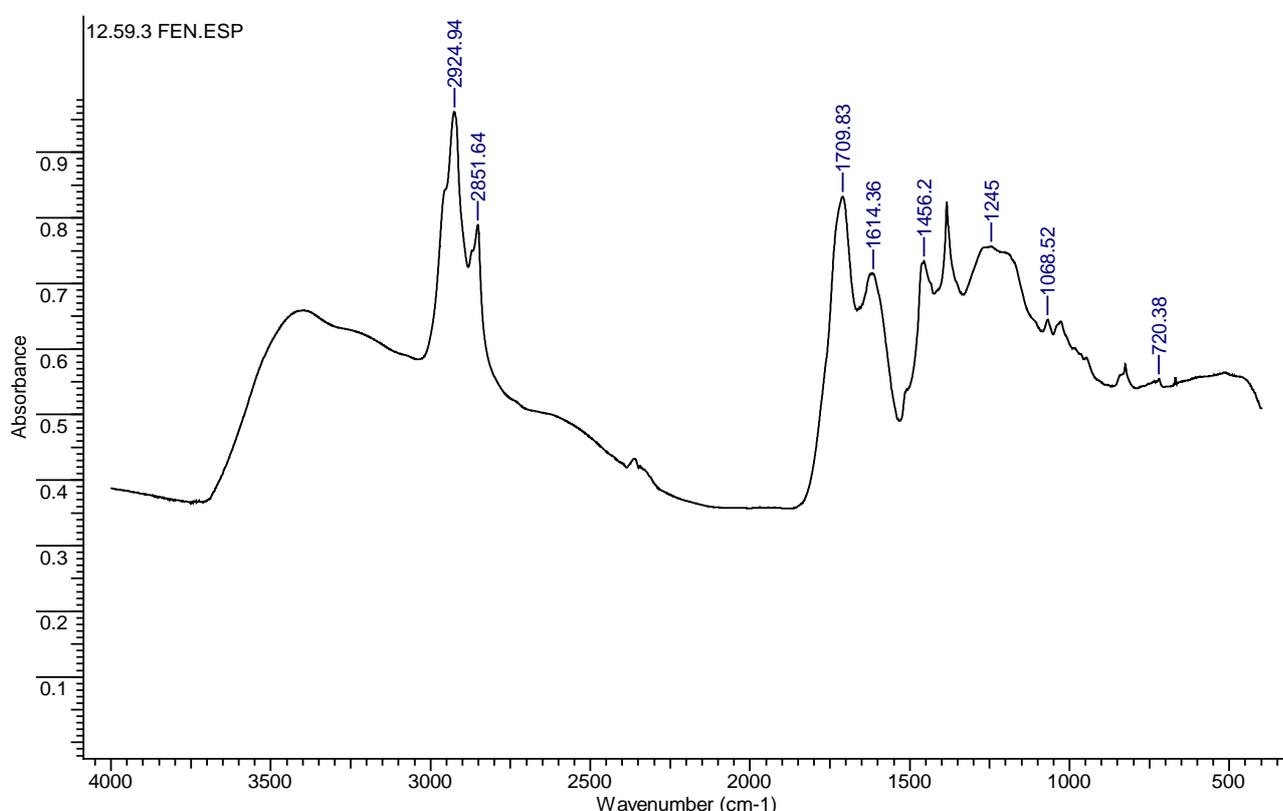


Рисунок 3.28 – ИК-спектр фенольной фракции из смолы бурого угля.

Фенольная фракция (Рисунок 3.28) представлена ароматическими системами (ν C=O диазокетона в ароматических соединениях 1614 см^{-1}) с фенольными гидроксильными группами (ν C-O фенольной OH 1245 см^{-1}) и алифатическими заместителями ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ алканов 2925 см^{-1} ; $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ – 2851 см^{-1} ; $(-\text{CH}_2)_n$, маятниковое, $n \sim 4$ – 720 см^{-1}) с более короткими цепями, чем в кислотной фракции, кетонами (ν C=O в кетонах 1710 см^{-1}), замещенными циклогексанами (δ CH₂ в циклогексанах

– 1455 cm^{-1}) и тритерпенами (ν C-O в тритерпенах – 1068 cm^{-1}).

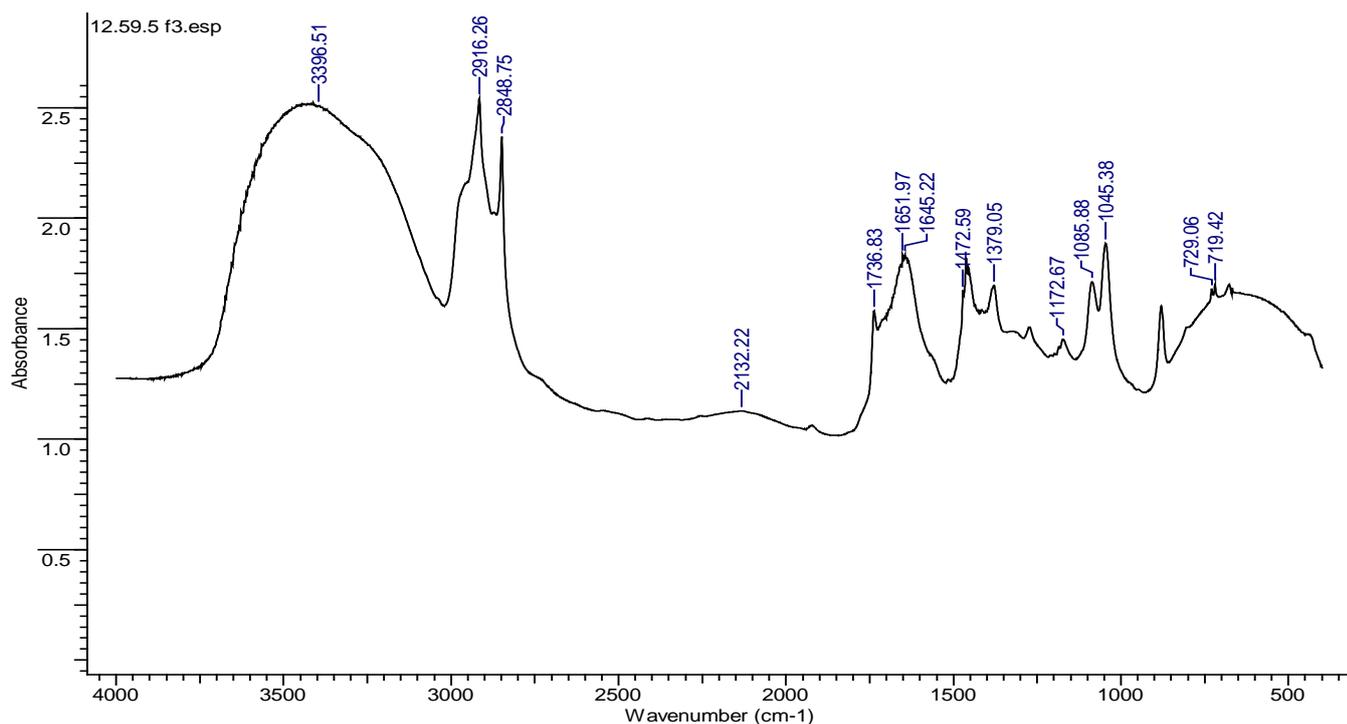


Рисунок 3.29 – ИК-спектр фракции 3 из смолы бурого угля.

Фракция 3 (Рисунок 3.29) представлена сложными и простыми эфирами, парафинами, непредельными, ароматическими – т.е. смесью остаточных количеств восков и смол, в связи с чем может служить ресурсом для увеличения выхода восков и смол.

Смола торфа. Образец смолы торфа обрабатывали по методике, примененной к смоле бурого угля. Часть, свободную от кислот и фенолов, разделяли в системе ацетонитрил – гептан и получили две фракции – 3.1 и 3.2. Выходы фракций представлены в Таблице 3.22.

По данным анализа ИК-спектров (Рисунок 3.30(a)) фракция «кислоты 1» представлена насыщенными алифатическими кислотами ($\nu(\text{с.})$ C=O – 1722 cm^{-1} , ν OH в ВМС – 3380 cm^{-1} , δ OH спиртов и кислот 1420 cm^{-1}), α -пироновыми системами (ν C=O – 1722 cm^{-1} , $\nu(\text{ср.})$ C=C – 1651 и 1539 cm^{-1} , простых эфиров ($\nu_{\text{ас}}$ C-O-C – 1127 cm^{-1}), сопряженных с алифатическими ($\nu_{\text{ас}}\text{CH}_3$ – 2959 cm^{-1} , ν CH₂ – 2918 cm^{-1} , $\nu_{\text{с}}\text{CH}_2$ – 2850 cm^{-1}) и ароматическими структурами (ν C=C конденсированных ароматических систем – 1651, 1515 cm^{-1} ; ν =C-O-C 1245, 1067 cm^{-1}).

«Кислоты 2» (Рисунок 3.30(б)) отличаются от кислотной фракции 1 только более короткими алифатическими заместителями (повышение ν CH_2 с 2918 до 2932 cm^{-1}) и относительно большим содержанием полярных групп.

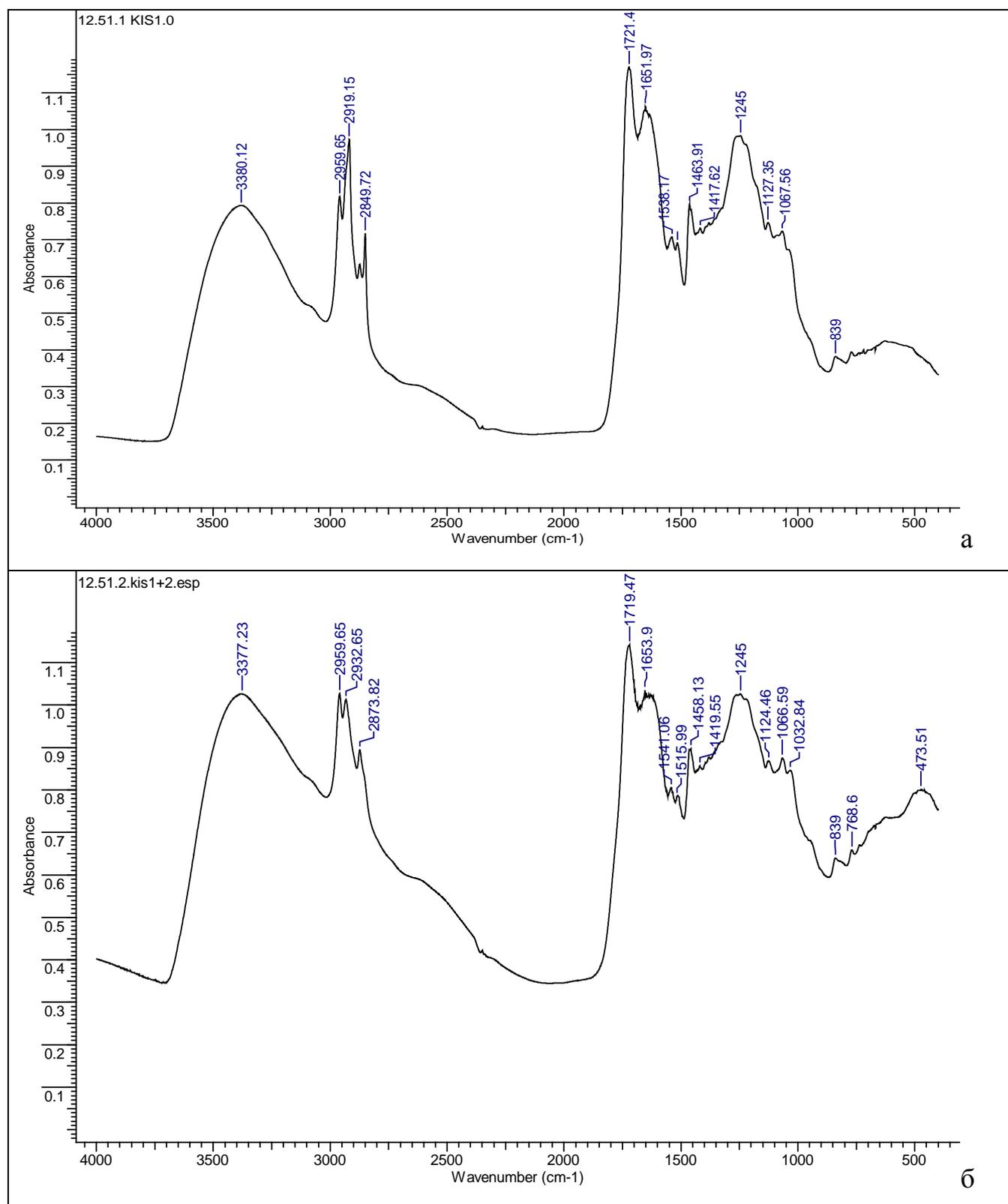


Рисунок 3.30 – ИК-спектры фракций кислот 1(а) и 2 (б) смолы алкилированного торфа.

Фракция фенолов (Рисунок 3.31) [278] представлена конденсированными полифенольными структурами (ν ОН в ВМС – 3373 см^{-1} , ν С-О фенольной ОН – 1258 см^{-1} , колебания ароматических систем – $1645, 1544, 1514, 1463 \text{ см}^{-1}$) с алифатическими и винильными заместителями ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ в $=\text{CH}_2$ – 3081 см^{-1} , $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ алканов – 2959 см^{-1} , ν CH_2 алканов – 2931 см^{-1} , $\nu_s\text{CH}_2$ – 2873 см^{-1} , маятниковые колебания CH_2 в этильном радикале – 771 см^{-1} ; ν СО в $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ – 1258 и 1069 см^{-1}), преимущественно в мета- и пара- положениях (скелетные колебания при $1223, 1128 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, в образце присутствуют кетоны с открытой и замкнутой в 6 и 7 членный циклы (ν $\text{C}=\text{O}$ насыщенных кетонов с открытой цепью и кетонов с 6 и 7 членным циклом 1716 см^{-1}).

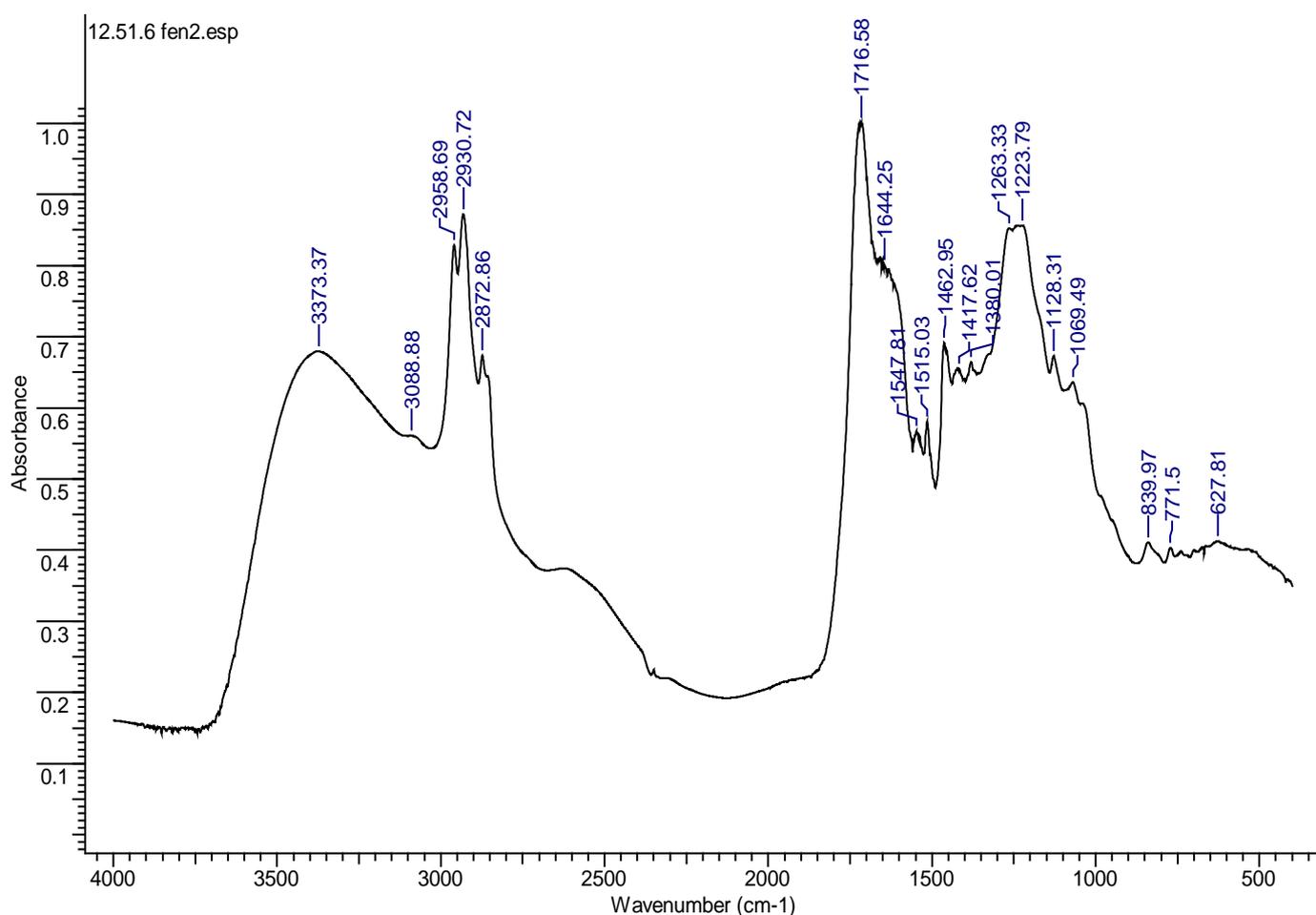
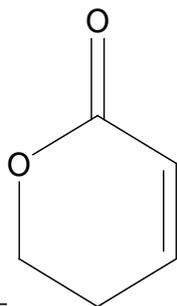


Рисунок 3.31 – ИК-спектр фенольной фракции смолы алкилированного торфа.

Фракция 3.1, растворимая в ацетонитриле (Рисунок. 3.32), представлена

тритерпенами (ν OH 3β -OH(e) тритерпенов 3630 см^{-1} , ν C-O в 3α -OH(a) тритерпенов 1067 см^{-1}), 6-членными циклическими кетонами (ν C=O циклических кетонов



и лактонов – 1718 см^{-1}), полициклическими структурами (колебания конденсированных ароматических систем $1654, 1513, 1458\text{ см}^{-1}$) с заместителями в положении преимущественно 1,2- и 1,4- (1125 и 1050 см^{-1}). Заместители представлены относительно короткими алифатическими радикалами ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ алканов – 2959 см^{-1} , ν – CH_2 - алканов 2932 см^{-1} , $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ 2873 см^{-1}), винильными (ν C-O в =C-O-C – 1269 и 1050 см^{-1}) и спиртовыми группами первичного и вторичного характера (ν OH спиртов – 3630 см^{-1} , ν OH первичных спиртов – 1050 см^{-1}).

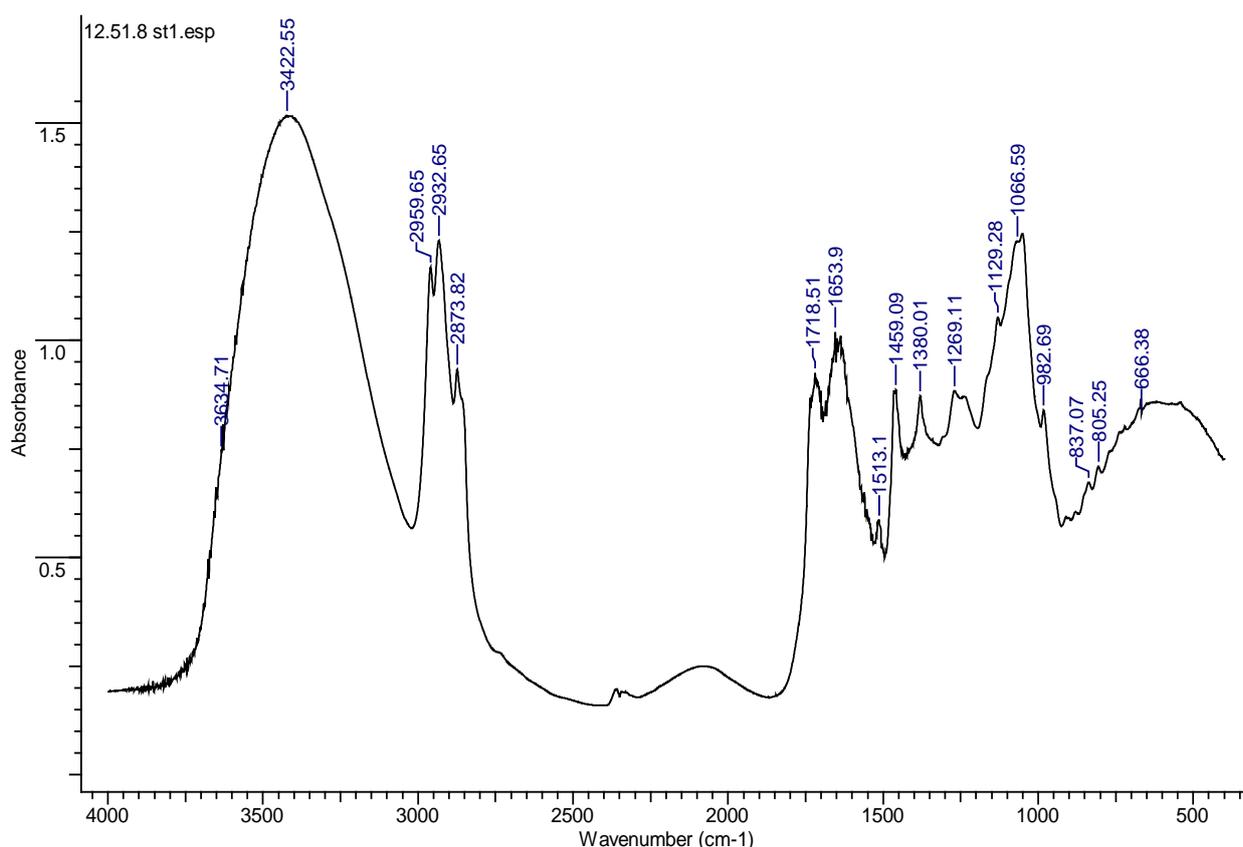


Рисунок 3.32 – ИК-спектр фракции 3.1 смолы алкилированного торфа.

Фракция 3.2, растворимая в гептане, представлена сложными бутиловыми

эфирами карбоновых кислот (ν C=O в сложном эфире 1736 см^{-1}), алифатическими спиртами (ν OH в ВМС 3381 см^{-1}), кетонами (ν C=O кетонов 1710 см^{-1} , ν C-C в –C-CO-C 1271 и 1088 см^{-1}), ароматическими полициклическими системами (ν CH ароматических систем 3037 см^{-1} , ν C=C ароматических систем $1648, 1563, 1472, 1463\text{ см}^{-1}$) с длинноцепочечными алифатическими заместителями ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3 - 2967\text{ см}^{-1}$, ν CH₂ алканов – 2916 см^{-1} , $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2 - 2849\text{ см}^{-1}$, маятниковые колебания (CH₂)_n, где $n > 4$ – дублет 729 и 719 см^{-1}) преимущественно в положениях 1,2-, 1,4-, 1,2,4- (плоскостные деформационные колебания полициклических структур, с заместителями в положениях 1,2-, 1,4-, 1,2,4- ; $1271, 1088\text{ см}^{-1}$) – Рисунок 3.33.

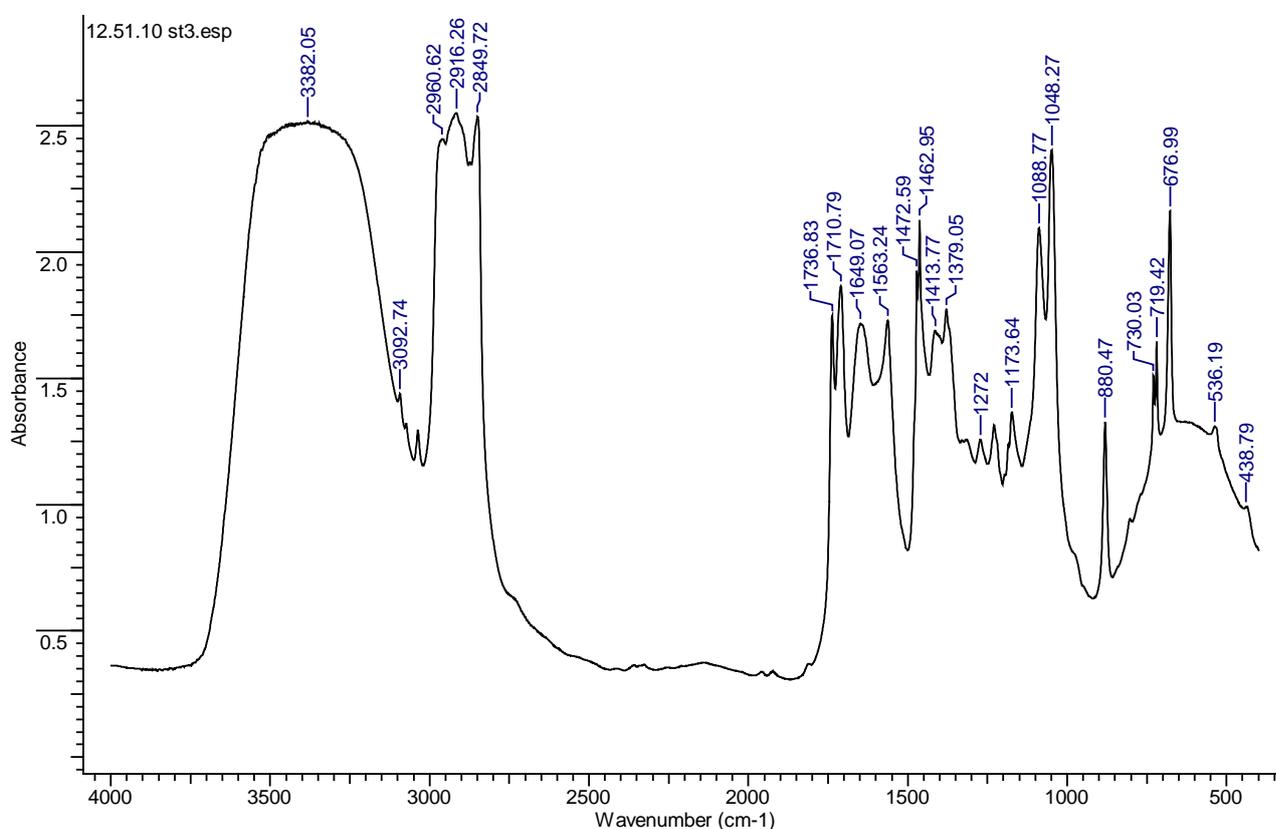


Рисунок 3.33 – ИК-спектр фракции 3.2 смолы алкилированного торфа.

По данным ИК спектров видно, что фракции 3.1 и 3.2 смолы торфа имеют более богатый в групповом отношении состав, чем фракция 3 смолы угля, и также могут служить дополнительным резервом увеличения выхода восков при разделении битума.

При разделении битума торфа по принципу растворимости в различных средах с постепенным возрастанием их полярности было получено 7 фракций: 1 – растворимая в гептане (воски), 2 – растворимые в смеси ацетон : гептан (1:1, об. соотн.), 3 (3.1- 3.4) – 4 – растворимые в смеси ацетон : гептан : вода, с постепенным уменьшением доли гептана и возрастанием долей ацетона (до 80 %) и воды (до 10 %). Выходы фракций представлены в Таблице 3.24.

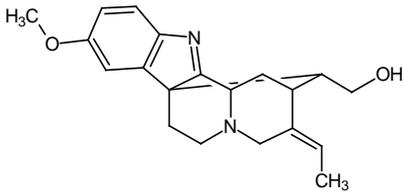
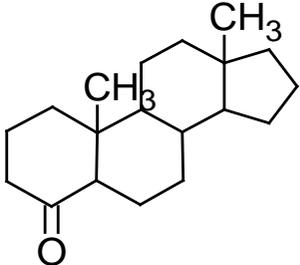
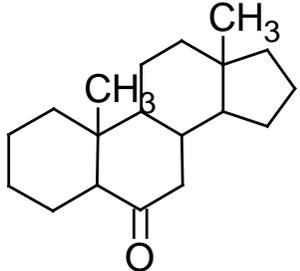
Таблица 3.24 – Выходы фракций битума торфа, алкилированного в системе бутанол-ортофосфорная кислота

Фракция	1	2	3.1	3.2	3.3	3.4	4	Всего
Выход, % daf	3,36	0,72	0,22	6,82	1,12	1,38	2,49	16,11
Содержание в битуме, %	20,87	4,48	1,36	42,32	6,93	8,55	15,49	100,00

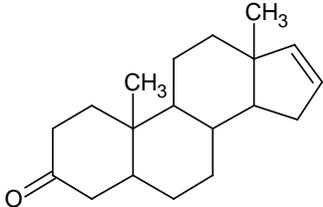
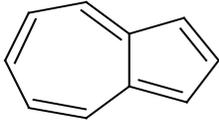
По данным ИК- и хромато-масс-спектров (хромато-масс-спектрометрическая система Agilent 6890N/5973 Inert) спектров фракции имеют близкий состав по функциональным группам и структурным фрагментам: они представлены смесью алканов, нормальных насыщенных простых и сложных эфиров, насыщенных и ненасыщенных кетонов с открытой цепью, вторичных спиртов, ароматических соединений и нормальных насыщенных карбоновых кислот. Однако, при переходе от фракции 1 к фракции 4 возрастает доля непредельных соединений, кетонов, ароматических соединений, содержащих заместители с полярными группами, возрастает доля самих полярных групп (в основном гидроксилы кислот и вторичных спиртов), сокращается длина цепи алифатических заместителей.

Идентифицированные во фракциях соединения и возможные направления их использования приведены в Таблицах 3.25 и 3.26.

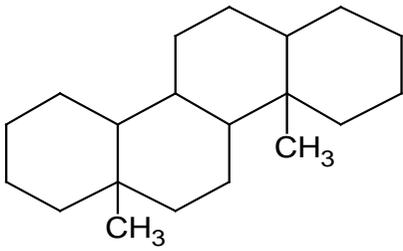
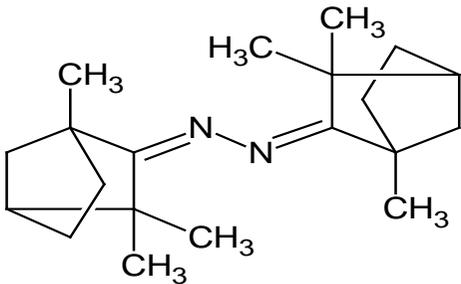
Таблица 3.25 – Некоторые биологически-активные вещества, обнаруженные в битумоидах торфов и бурых углей методом GC/MSD

Название	Структура	Образец угля или торфа	Фракция	Содержание во фракции, %	Соответствие по базе NIST 02-08, %
Акуаммилан (Akuammilan-16-carboxylic acid, 17- (acetyloxy)-10-methoxy-, methyl ester, (16R)-)		Торф Крапивинский	Воск	22,6	27
То же	То же	Тюльганский	Воск	16,0	30
То же	То же	Тюльганский	Смола	36,2	22
Androstan-4-one, (5.β.)-		Тюльганский	Смола из воска исходного угля	2,5	51
		Александрыйский Морозовский	Смола из воска исходного угля	4,1	46
Androstan-6-one, (5.α.)-		Барзасский сапромиксит	Воск алкилированного угля	1,1	50

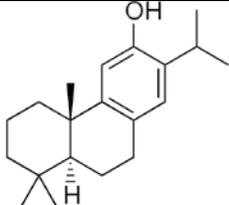
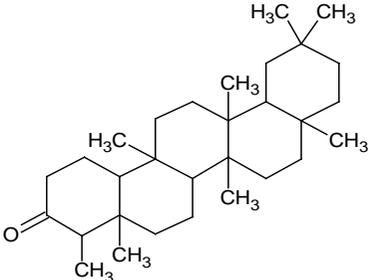
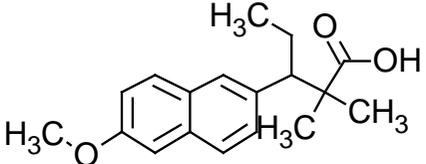
Продолжение Таблицы 3.25

Название	Структура	Образец угля или торфа	Фракция	Содержание во фракции, %	Соответствие по базе NIST 02-08, %
То же	То же	Александрйский Морозовский	Воск исходного угля	4,1	70
То же	То же	Александрйский Морозовский	Воск алкилированного угля	0,7	70
Андрост-16-ен-ол (Androst-16-en-3-ol)		Александрйский Морозовский	Воск алкилированного угля	0,6	53
Азулен (Azulene)		Александрйский Морозовский	Воск алкилированного угля	49,3	95
То же	То же	Александрйский Морозовский	Воск из смолы алкилированного угля	9,5	95
То же	То же	Александрйский Морозовский	Воск из смолы алкилированного угля	32,1	95
То же	То же	Торф Крапивинский	Воск исходного торфа	36,4	91
То же	То же	Торф Крапивинский	Воск алкилированного торфа	15,5	91

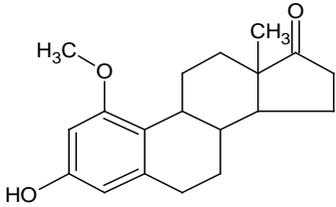
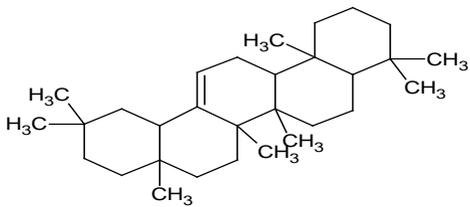
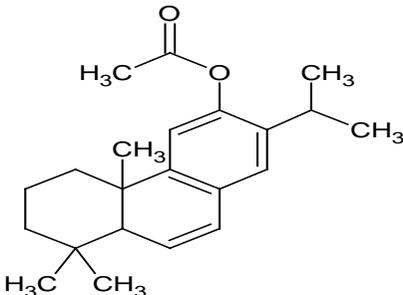
Продолжение Таблицы 3.25

Название	Структура	Образец угля или торфа	Фракция	Содержание во фракции, %	Соответствие по базе NIST 02-08, %
То же	То же	Торф Крапивинский	Воск алкилированного торфа	21,1	91
D-Homoandrostande, (5 α .)-		Тюльганский	Битум алкилированного угля	1,1	70
То же	То же	Александрыйский Морозовский	Воск исходного угля	0,7	70
Фенхоназин (терпен) (Fenchone azine)		Тюльганский	Смола исходного угля	1,3	91
То же	То же	Тюльганский	Битум алкилированного угля	1,5	70

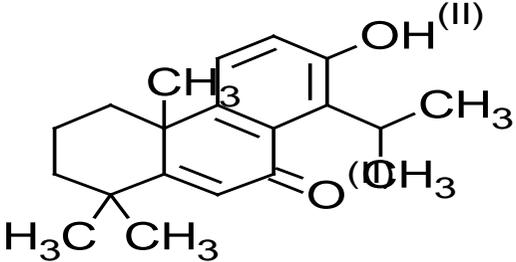
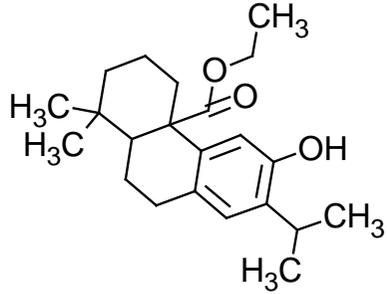
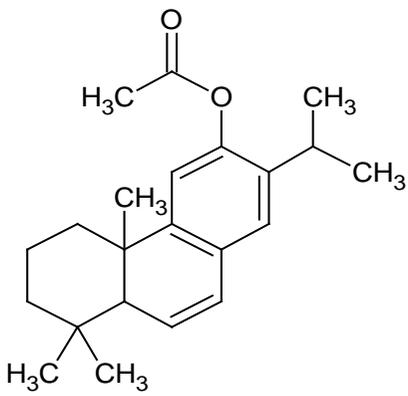
Продолжение Таблицы 3.25

Название	Структура	Образец угля или торфа	Фракция	Содержание во фракции, %	Соответствие по базе NIST 02-08, %
Ferruginol		Тюльганский	Битум алкилированного угля	16,6	93
friedelan-3-one (тритерпеноид)		Александрыйский Морозовский	Смола из воска исходного угля.	1,7	99
То же	То же	Торф Крапивинский	Воск	29,3	99
То же	То же	Александрыйский Морозовский	Смола исходного угля	15,0	98
То же	То же	Тюльганский	Воск алкилированного угля	18,5	99
То же	То же	Тюльганский	Воск	6,4	99
Металленестрил (Methallenestril)		Тюльганский	Воск	3,7	53

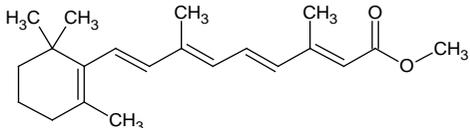
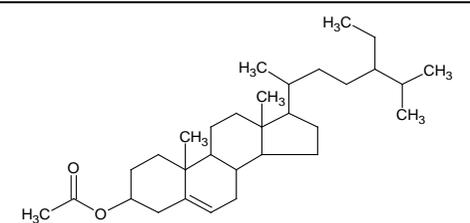
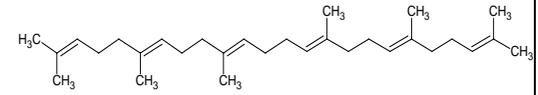
Продолжение Таблицы 3.25

Название	Структура	Образец угля или торфа	Фракция	Содержание во фракции, %	Соответствие по базе NIST 02-08, %
1-methoxyestrone		Тюльганский	Битум алкилированного угля	1,4	38
olean-12-ene		Александровский Морозовский	Смола из воска алкилированного угля	4,1	95
То же	То же	Торф Крапивинский	Воск алкилированного торфа	12,5	83
Podocarpa – 6,8,11,13,-tetraen-12-ol, 13-isopropil acetate		Тюльганский	Смола	46,6	53

Продолжение Таблицы 3.25

Название	Структура	Образец угля или торфа	Фракция	Содержание во фракции, %	Соответствие по базе NIST 02-08, %
Podocarpa-5,8,11,13-tetraen-7-one, 13-hydroxy-14-isopropyl-		Тюльганский	Воск из алкилированного угля	6,3	42
Podocarpa-8,11,13-trien-17-oic acid, 12-hydroxy-13-isopropyl-, ethyl ester		Тюльганский	Воск из алкилированного угля	16,6	47
Podocarpa-6,8,11,13,-tetraen-12-ol, 13-isopropil acetate		Тюльганский	Битум алкилированного угля	23,7	49

Продолжение Таблицы 3.25

Название	Структура	Образец угля или торфа	Фракция	Содержание во фракции, %	Соответствие по базе NIST 02-08, %
То же	То же	Тюльганский	Смола исходного угля	44,8	53
retinoic acid, methyl ester		Тюльганский	Битум алкилированного угля	1,2	93
Ситостерин ацетат (β-Sitosterol acetate)		Тюльганский	Смола битума	2,1	45
То же	То же	Александрийский Морозовский	Воск исходного угля	9,3	56
То же	То же	Александрийский Морозовский	Фракция смолы	29,8	64
То же	То же	Александрийский Морозовский	Фракция воска	7,6	90
Сквален (Squalene)		Тюльганский	Бутанольный экстракт из битума алкилированного угля.	8,0	91
То же	То же	Тисульский	Толуольный экстракт	8,8	91

Продолжение Таблицы 3.25

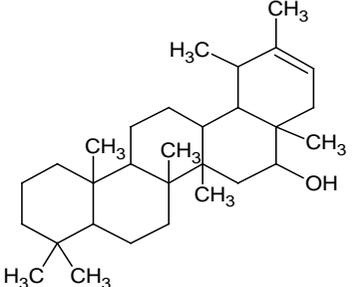
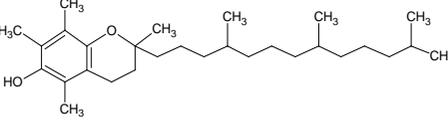
Название	Структура	Образец угля или торфа	Фракция	Содержание во фракции, %	Соответствие по базе NIST 02-08, %
То же	То же	Александрийский Морозовский	Смола исходного угля	6,2	91
То же	То же	Торф Крапивинский	Торфяной битум, фракция 2	2,7	95
То же	То же	Тюльганский	Смола алкилированного угля	4,9	83
Urs-20-en-16-ol (терпен)		Тюльганский	Битум алкилированного угля	9,0	80
Vitamin E (Витамин E)		Александрийский Морозовский	Смола из воска алкилированного угля	0,5	93
То же	То же	Барзасский сапрмиксит	Воск алкилированного угля	6,8	95
То же	То же	Александрийский Морозовский	Воск	3,2	93
То же	То же	Александрийский Морозовский	Фракция 3 смолы алкилированного угля	2,5	70

Таблица 3.26 – Состав фракций экстрагированных продуктов алкилированных бурого угля, торфа и возможные направления их практического применения

	Воски	Кислоты	Фенолы	Фракция 3
Бурый уголь	Алифатические, карбоновые кислоты, алифатические спирты, сложные эфиры, парафины	Ароматические карбоновые кислоты, кетоны, стероидные структуры, циклические соединения	Фенолы, три-терпеноиды, простые эфиры	Алифатические соединения, вторичные спирты, простые эфиры
Торф	Алифатические, карбоновые кислоты, алифатические спирты, сложные эфиры, парафины	Ароматические карбоновые кислоты, непредельные соединения, пироны, три-терпеноиды	Фенолы, алифатические кетоны, кетоны с 6 и 7 членным циклом, простые эфиры	Тритерпеноиды, циклические кетоны, сложные эфиры, лактоны, простые эфиры
Применение	Модельное дело, полирующие и защитные композиции, косметика, медицина, бытовая химия, ПАВ, флоатоагенты	Сырье для получения сложных эфиров, ПАВ, биологически активных субстанций, флоатоагентов, в парфюмерии	Сырье для получения конденсационных высокомолекулярных соединений, биологически активных субстанций	Дополнительный ресурс повышения выхода восковой и смоляной фракций, сырье для получения биологически активных субстанций.

Обобщая данные по исследованиям продуктов алкилирования бурых углей

и торфа, прежде всего необходимо сказать, что воск (гексановый экстракт), полученный из модифицированного угля, близок по данным ИК- и ЯМР- спектров к воску, извлеченному из необработанного угля. Кроме того, гексановый экстракт алкилированного угля, в отличие от спирто-бензольного экстракта, не содержит бензолсульфокислоту или её производные, что подтверждается также данными элементного анализа, изложенными выше.

Во всех экстрактах модифицированных ТГИ наблюдается тенденция увеличения доли алифатических компонентов. В экстрактах присутствуют продукты О-алкилирования – метиловые сложные эфиры карбоновых кислот, в небольшом количестве – простые метиловые эфиры спиртов и фенолов, а в случае бутилирования – соответствующие бутиловые эфиры. В значительно меньшем количестве наблюдаются продукты С-метиляции по ароматическому кольцу. В смоляных экстрактах модифицированных углей присутствуют метиловые и другие эфиры бензолсульфокислоты. При алкилировании ТГИ спиртами преобладающими реакциями в превращениях компонентов битумоидов являются этерификация и переэтерификация.

Перспективными с технологической точки зрения являются восковые фракции алкилированных углей и торфа, а также кислотные фракции смол бурых углей и торфа в качестве сырья для получения восков различного состава и марок, сложных эфиров и промышленных ПАВ, флотореагентов, биологически активных субстанций. Дополнительная обработка может расширить область применения кислотных фракций смол ТГИ – например, окисление кетонов до карбоновых кислот или выделение кетоновых компонентов и их самостоятельное применение как составных частей в парфюмерии. Фенольные фракции могут использоваться в качестве сырья для получения высокомолекулярных продуктов, биологически активных субстанций [269, 291-293].

Таким образом, 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 экстра-

гировании органическими растворителями. 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 в единой малостадийной последовательной схеме.

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 превалирующими 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.

Глава 4. МЕХАНИЗМ АЛКИЛИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ СПИРТАМИ

4.1. Распределение продуктов взаимодействия метанола с угольным веществом в экстрактах и остаточном угле

С целью определения количества алкилирующего агента, идущего на взаимодействие с углем, были проведены радиологические исследования распределения присоединенного метанольного углерода в продуктах алкилирования александрийского бурого угля – экстрактах и твердых остатках, характеристики которых приведены в Таблице 4.1. В опытах использовался метанол, меченый изотопом ^{14}C [293].

Эксперименты выполнены в Лаборатории кинетики и катализа Института нефте- и углехимического синтеза (ИНУС) при Иркутском государственном университете, с учетом данных Calvin [294].

Расчет количества метанола, вступившего во взаимодействие с угольным веществом, проводился по абсолютной радиоактивности продуктов алкилирования (Таблица 4.2). Отношение абсолютной радиоактивности каждого из продуктов к абсолютной радиоактивности исходного метанола есть доля метанольного углерода, присоединенного соответствующим продуктом при обработке. Результаты распределения привнесенного в продукты алкилирования углерода и метанола приведены в Таблицах 4.2 и 4.3.

Таблица 4.1– Характеристика исходного угля и продуктов алкилированного угля, % масс

Образец	W ^a	A ^d	C ^{daf}	H ^{daf}	O+N+S по разности
Уголь (У)	15,53	8,23	67,00	6,15	26,85
Алкилированный уголь (УА)	5,43	15,59	66,06	6,35	27,59
Остаток УАЭмг	4,71	15,35	66,25	5,59	28,16
Остаток УАЭмгспб	5,12	16,05	66,46	5,16	28,38
Экстракт Эма	сл	сл	60,57	7,35	32,08
Экстракт Эга	сл	сл	80,68	14,51	4,81
Экстракт Эспа	сл	сл	60,78	6,95	32,27

Таблица 4.2 – Распределение радиоактивности в продуктах алкилирования угля метанолом ^{14}C

Продукты алкилирования	Органическая масса, г.	Содержание углерода,		Удельная радиоактивность, имп/мин·мг BaCO_3	Удельная радиоактивность на С имп/мин·мг С	Абсолютная радиоактивность имп/мин
		%	г.			
	m_i^*	C_i	m_j	I_i^{**}	I_j	$I_{\text{абс}}^{***}$
У(опыт1)	3,46	67,00	2,32			
Эма	0,220	60,57	0,133	13,40	219,76	$29,2 \cdot 10^3$
Эга	0,120	80,68	0,097	11,3	185,32	$17,98 \cdot 10^3$
Эспба	0,525	60,78	0,319	11,2	183,68	$58,590 \cdot 10^3$
УАЭмгспб	3,262	66,46	2,168	12,0	196,80	$426,66 \cdot 10^3$
Метанол ^{14}C после опыта 1				797,4	13077,40	
У(опыт2)	3,45	67,00	2,31			
Эма	0,257	60,00	0,157	12,1	198,40	$30,95 \cdot 10^3$
Эга	0,140	80,68	0,113	11,2	191,40	$21,68 \cdot 10^3$
Эспба	0,536	60,78	0,326	11,3	185,32	$60,41 \cdot 10^3$
УАЭмгспб	3,204	66,46	2,129	15,5	254,2	$541,19 \cdot 10^3$
Метанол ^{14}C после опыта 2				784,7	12869,10	
Метанол ^{14}C исходный	39,55	37,45	14,81	853,8	14002,30	$207230 \cdot 10^3$

*масса углерода, $m_j = m_i C_i / 100$;

** $I_j = (\text{масса } \text{BaCO}_3 / \text{масса углерода}) \cdot I_i$;

*** $I_{\text{абс}} = I_j \cdot m_j \cdot 10^3$.

Баланс по радиоактивности согласно данным Таблицы 4.2:

Опыт 1. $797,1 + 47,9 = 845$ имп/мин·мг $\text{BaCO}_3 = 98,96$ %;

Опыт 2. $784,7 + 50,6 = 835,5$ имп/мин·мг $\text{BaCO}_3 = 97,83$ %.

Удельная радиоактивность исходного метанола составляла 853,8 имп/мин·мг BaCO_3 или 14002 имп/мин·мг С. После алкилирования радиоактивность метанола уменьшилась до 797,4 (13077) и 784,7 (12869) для опытов 1 и 2 соответственно – Таблица 4.2. Отклонение баланса по радиоактивности продуктов алкилирования составляет 1,04 % и 2,17 %.

Количество метанола, вступившего во взаимодействие с угольным веществом, равно примерно 100 мг на навеску угля. Распределение присоединенного углерода в продуктах алкилирования примерно одинаковое и составляет величину порядка 1,3 – 1,6 % на углерод по каждому продукту. Это дает основание полагать, что алкилированию подвергаются почти в равной степени все структуры угольного вещества (Таблицы 4.4-4.6).

Таблица 4.3 – Результаты алкилирования угля метанолом

Продукты алкилирования	Количество присоединенного углерода		Количество прореагировавшего метанола	
	абсолютное, мг	% к С	абсолютное, мг	мгСН ₃ ОН/г продукта
Опыт 1				
Эма	2,08	1,56	5,55	25,2
Эга	1,28	1,32	3,42	28,5
Эспба	4,18	1,31	11,16	21,3
УАЭмгспб	30,47	1,40	81,36	24,9
Опыт 2				
Эма	2,21	1,42	5,90	23,0
Эга	1,55	1,37	4,14	29,6
Эспба	4,31	1,32	11,51	21,5
УАЭмгспб	38,65	1,80	103,20	32,3

Таблица 4.4 – Количество присоединенного к продуктам алкилирования углерода и метила - среднее по двум опытам

Продукты	Количество углерода, присоединенного к продуктам					Количество присоединенного метила	
	абсолютное, мг	% к С	% к Н	% к (О+N)	% к S	абсолютное, мг	мг СН ₃ /г продукта
Эма	2,14	1,49	13,23	4,28	12,92	2,68	11,28
Эга	1,41	1,34	8,09	23,50	–	1,77	13,60
Эспба	4,24	1,31	11,62	3,53	8,85	5,30	10,02
УАЭгспб	34,56	1,60	20,53	4,61	19,76	43,20	13,39

Таблица 4.5 – Выход продуктов при экстрагировании угля

Обработка угля метанолом	Выход продуктов, % ОМУ			
	Э _{МА}	Э _{ГА}	Э _{СПБА}	Сумма
Опыт 1	6,30	3,47	15,17	24,94
Опыт 2	7,44	4,06	15,53	27,0
Без катализатора	2,68	3,98	5,63	12,29

В то же время значительное увеличение выхода экстрагируемых продуктов на стадии алкилирования, а также при экстракции гексаном и спиртобензолом,

свидетельствует о достаточно глубоких изменениях в угольной структуре.

В экспериментах с Караканским углем было отмечено существенное увеличение органической массы угля при алкилировании метанолом. Одновременное возрастание органической массы и выхода экстракта на стадии алкилирования может быть обусловлено в том числе активным взаимодействием угольного вещества с катализатором (БСК).

Таблица 4.6 – Баланс по органической массе продуктов метилирования

Продукты	Органи- чес- кая масса, г	Внесен- ный ме- тил, г	Внесенная сера, г	Внесенная БСК, г	Органи- чес- кая масса без метила и БСК, г
Опыт 1					
У(исходн.)	3,460	–	–	–	3,460
Эма	0,218	0,0026	0,016	0,081	0,134
Эга	0,120	0,0016	0,0	0,0	0,118
Эспба	0,525	0,0052	0,048	0,237	0,283
УАЭмгспб	3,262	0,0381	0,043	0,213	3,010
Сумма (Эма + Эга + Эспба + УАЭмгспб)					3,546
Опыт 2					
У(исходн.)	3,450	–	–	–	3,450
Эма	0,257	0,0028	0,019	0,096	0,160
Эга	0,140	0,0019	0,0	0,0	0,138
Эспба	0,536	0,0054	0,049	0,242	0,288
УАЭмгспб	3,204	0,0484	0,040	0,198	2,958
Сумма (Эма + Эга + Эспба + УАЭмгспб)					3,544

Как видно из Таблиц 4.4, 4.5, 4.6 с учетом внесенных в продукты алкилирования метила и БСК, наблюдается баланс по органической массе с точностью около 9%.

В конечном итоге, суммарный выход продуктов экстракции – это результат брутто-процесса, включающего экстракцию угля метанолом и многокомпонентными системами, экстрагированными из угля с сильными полярными свойствами и комплекс реакций угольного вещества с этой смесью как на поверхности угля, так и в жидкой фазе.

Количество прореагировавшего метанола с компонентами метанольного экстракта в среднем составляет 24,1 мг на грамм экстракта.

На основе полученных данных выведены расчетные формулы количества присоединенных атомов углерода на 100 атомов углерода фракций битумоидов и твердого остатка.

Для метанольной фракции битумоида (Эма):

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

Следующий компонент - гексановый экстракт (Эга). В отличие от метанольного экстракта, он выделяется чисто экстракционными методами из алкилированного угля и должен отражать характер превращений, происходивших в угольном веществе на стадии алкилирования.

Гексаном из угля экстрагируется комплекс соединений, которые относятся к восковой фракции. Предварительная обработка обеспечивает выделение значительной части смоляных веществ в метанольный экстракт. На основании данных ТСХ и ИКС, изложенных выше, следует считать, что гексановый экстракт (Эга) в нашем случае представляет собой обессмоленный воск.

Количество метанольного углерода, присоединенного к компонентам этой фракции, значительно ниже, чем в продукте Эма. Однако если рассматривать расход метанола или метила на грамм полученного продукта, то оказывается, что с компонентами восковой фракции прореагировало наибольшее количество алкилирующего агента по сравнению с остальными экстрактами – 28,5 мг CH_3OH на грамм продукта (Таблицы 4.3, 4.4). Это связано, прежде всего, с резким отличием элементного и молекулярного состава восковой фракции от других продуктов и подтверждает превалирующую роль реакций этерификации и переэтерификации при метилировании угля.

Опираясь на литературные данные [295,296] и результаты ИКС-, ЯМР-, ХМС- и элементного анализа, можно сделать вывод, что в восковой фракции, полученной в описываемом эксперименте, отсутствует сера, поэтому расчетная **брутто-формула для гексановой фракции битумоида (Эга) имеет вид:**

- C₁₀₀H_{198,8} (O +N)_{4,3} - 1,34 атомов С, присоединенных в результате алкилирования.

Экстракционная обработка алкилированного угля спиртобензолом отражает изменения в органическом веществе угля при алкилировании. Сравнивая выход спиртобензольного экстракта из алкилированного угля (5,63 % на ОМУ) с результатами экстракции исходного угля (15,50 % на ОМУ - табл. 6.5), необходимо обратить внимание на возрастание выхода экстракта почти в 3 раза. В то же время расход метанола на грамм продукта ниже (21,4 мг), чем у рассмотренных выше продуктов Эма и Эга.

Спиртобензольный экстракт по химическому составу отличается высоким содержанием ненасыщенных соединений и кислорода. Комплекс этих веществ принято относить к смолам [297]. По функциональной характеристике в смолах угля Александрийского месторождения до 50% кислых продуктов, выделяемых щелочной обработкой. Наличие значительного количества в продуктах щелочного гидролиза Александрийского угля соединений фенольного характера [298] может свидетельствовать о возможности протекании О-алкилирования по фенольному кислороду, несмотря на то, что в исходном угле фенолы могли находиться только в связанном состоянии в виде простых эфиров. Воздействие бензолсульфокислоты на феноляты должно приводить к расщеплению простой эфирной связи с образованием фенольного гидроксила, а водород фенольного гидроксила может участвовать в реакции обмена с метилом сложного эфира бензолсульфокислоты. Кроме того, присоединение метила может происходить по карбоновым кислотам, молекулярная масса которых выше, чем молекулярная масса алифатических кислот восковой фракции (от C₂₅ до C₄₃ и более), а также за счет реакций переэтерификации, приводящих к уменьшению молекулярной массы сложных эфиров этих кислот.

Высокая молекулярная масса соединений, входящих в смолы, требует для взаимодействия меньшего расхода метанола, что и подтверждается результатами радиометрического эксперимента (Таблицы 4.3, 4.4). В то же время нарушение метилом водородных и эфирных связей этих веществ с угольной матрицей дает

наиболее заметный эффект при последующей экстракции.

Брутто-формула для компонентов спиртобензольного экстракта – смоляной фракции битумоида (Эспба):

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

Количество присоединенного углерода к остаточному углю (УАЭ) по отношению к содержащемуся углероду (1,60%) незначительно превосходит таковое у компонентов экстрактов.

Брутто-формула для остаточного угля (УАЭ) :

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

Полученные результаты алкилирования образца Александрийского угля метанолом показывают низкий расход последнего (32,75 мг на 1г ОМУ или 0,98 ммоль/г ОМУ) при высокой эффективности данного воздействия на угольное вещество. Обнаружено, что с компонентами гексанового экстракта реагирует наибольшее удельное количество метанола.

Рассматривая вещество ТГИ как самоассоциированный мультимер [299], следует что эффективная деполимеризация органической массы ТГИ низких стадий углефикации происходит за счет разрушения сложноэфирных связей, а также нарушения системы водородных связей внутри и между отдельными ассоциатами вещества ТГИ.

Данные радиометрического эксперимента позволяют определить баланс по исходным веществам и конечным продуктам процесса – Таблица 4.7.

Таблица 4.7 – 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 и условий реакции, материальный баланс будет отражать соответствующее иное индивидуальное распределение продуктов алкилирования.

4.2. Динамика изменения группового состава жидкой фазы реакционной смеси в ходе алкилирующей обработки

В целях нахождения наиболее вероятных путей превращения экстрагируемых веществ и ОМУ была исследована динамика изменения группового состава метанольного экстракта в процессе алкилирования александрийского бурого угля метанолом в присутствии БСК.

С этой целью использовался метод препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ) в сочетании с ИК- спектроскопией.

Общая продолжительность алкилирования – 3 часа, концентрация катализатора 10%, количество метанола 50 мл, навеска угля 5г. Отбор проб алкилирующей смеси для хроматографирования производился одним и тем же капилляром через

каждые 15 мин. В результате получено 12 хроматограмм. Методика хроматографирования изложена в главе 2.

С целью идентификации разделенных веществ был произведен препаративный съём сорбента с веществом из средней и верхней зоны хроматограммы 3-дубль, которая не подвергалась проявлению, и снят ИК-спектр выделенного вещества.

При анализе ИК-спектрограммы были отмечены следующие характеристические полосы поглощения. Широкая полоса поглощения $3200-3600\text{ см}^{-1}$ указывает на гидроксилы различной природы, полосы $2852, 2924\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания CH_2 . Карбонил в насыщенных алифатических кислотах и сложных эфирах определяются пиком 1712 см^{-1} ; 1514 см^{-1} – карбоксилат-ион $(\text{RCO}_2)^-$. Деформационные колебания группы $-\text{CH}_3$ иллюстрируются поглощением при $1448, 1470\text{ см}^{-1}$; $\text{C}-(\text{CH}_3)_2$ – 1380 см^{-1} ; $\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ – $1260, 1200\text{ см}^{-1}$. Полоса 1154 см^{-1} – эфирная группировка $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, 1100 см^{-1} – $-\text{CH}_2\text{OH}$ или $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Дублет при 876 и 826 см^{-1} – соответствует поглощению группы CH_2 в алифатических цепочках, полоса 742 см^{-1} соответствует группировке $(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$. Слабые полосы $672, 692\text{ см}^{-1}$ относятся к замещенной ароматике.

В целом, спектрограмма представляет собой спектр смеси длинноцепочечных карбоновых кислот с небольшим количеством алифатических эфиров этих кислот. Присутствуют соединения спиртового характера и, в небольших количествах – простые эфиры. Наблюдаются полосы, соответствующие парафинам. Ароматические фрагменты наблюдаются в незначительных количествах. С большой вероятностью присутствуют соединения типа $\text{Ar}(\text{COOR})_2$, где R- алифатический радикал изостроения [298].

Таким образом, на хроматограмме № 3 пятна надо интерпретировать как принадлежащие следующим группам веществ (снизу вверх): катализатор – БСК и ее эфиры ($R_f = 0,23$), смесь карбоновых, в том числе алифатических, кислот ($R_f = 0,43$), спирты ($R_f = 0,70$), тяжелые сложные эфиры карбоновых кислот ($R_f = 0,79$), метиловые эфиры этих кислот ($R_f = 0,88$), парафиновые углеводороды ($R_f = 0,95$). Данная интерпретация согласуется с результатами хроматографирования экстрак-

тов караканского угля, гексановых экстрактов александрийского угля и литературными данными [301].

Результаты количественных измерений содержания фракций алкилирующей смеси (метанольного экстракта) сведены в Таблицу 4.8 и Рисунок 4.1.

Таблица 4.8 – Содержание групповых компонентов в реакционной смеси по данным ТСХ, % (за вычетом БСК)

Время	Карбоновые кислоты	Спирты	Высокомолекулярные эфиры ОМУ	Метилаты	Углеводороды
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	6,0	5,0	1,0	5,0	3,0
30	7,0	8,0	2,0	7,0	5,0
45	8,0	9,0	3,0	8,0	6,0
60	9,0	9,0	4,0	9,0	8,0
75	7,0	9,0	5,0	8,0	9,0
90	8,0	8,0	4,0	9,0	8,0
105	7,0	8,0	4,0	8,0	9,0
120	6,0	8,0	4,0	9,0	8,0
135	7,0	8,0	3,0	9,0	10,0
150	6,0	8,0	2,0	10,0	11,0
165	5,5	9,0	2,0	14,0	12,0
180	5,0	12,0	1,0	15,0	13,0

Полученные при помощи ТСХ изменения состава метанольного экстракта – реакционной смеси можно описать следующим образом – Рисунок 4.1.

На начальном этапе обработки из угля в раствор экстрагируются спиртовая фракция R^2OH (спирты) и смесь карбоновых кислот R^1COOH (кислоты), причем спиртовая фракция выходит с опережением, как менее полярная. Это согласуется с характером экстрагирующего агента (метанол) и приведенной выше характеристикой спектра вещества из средней и верхней зоны хроматограммы 3. Концентрация спиртов R^2OH падает с начала опыта до времени выдержки 60 мин, затем остается примерно одинаковой до времени 135 мин и вновь значительно возрастает на отрезке 135-180 мин.

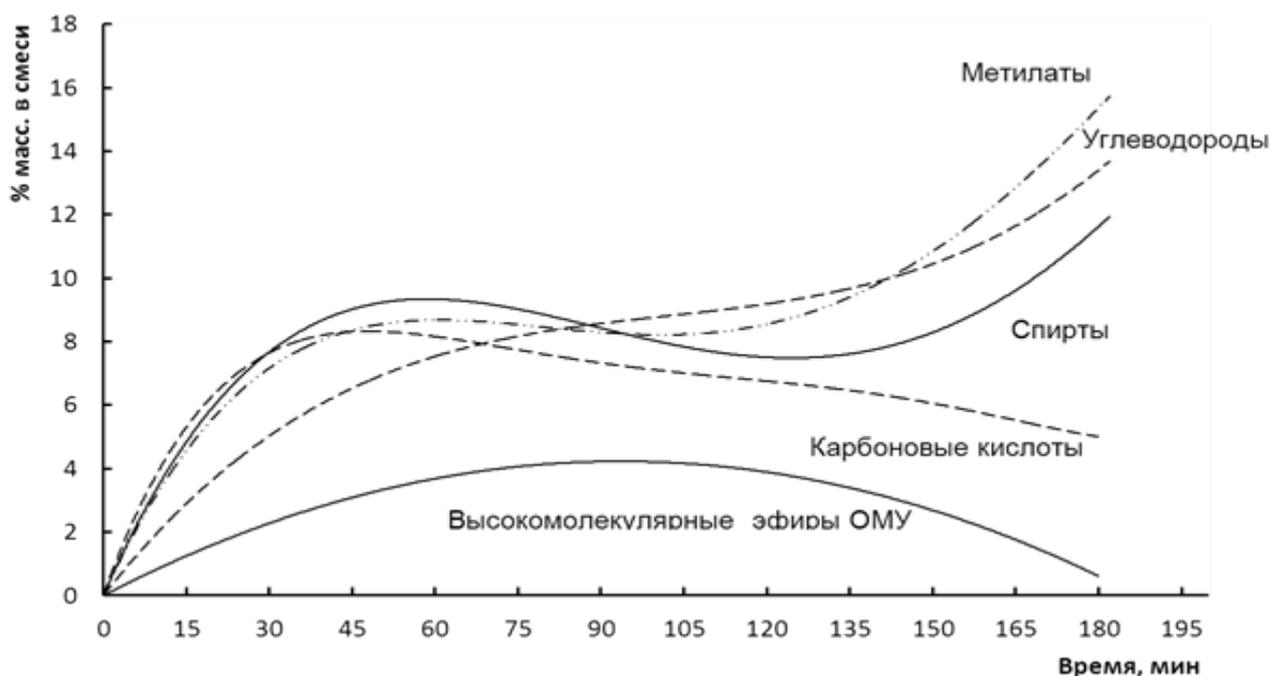


Рисунок 4.1 – Изменение состава реакционной смеси в ходе алкилирующей обработки угля.

Концентрация кислот R^1COOH в реакционной смеси возрастает с начала опыта, достигая максимума при времени выдержки 45 мин, затем падает и остается примерно постоянной до конца опыта. Такое поведение спиртов и кислот объясняется тем, что спирты расходуются на образование эфиров с бензолсульфокислотой и, частично, на образование тяжелых сложных эфиров выделившихся карбоновых кислот, а карбоновые кислоты, находясь в среде метанола, образуют, кроме того, метиловые эфиры R^1COOMe (метилаты).

Параллельно, благодаря деполимеризации ОМУ, из угля экстрагируются тяжелые эфиры карбоновых кислот R^1COOR^2 (высокомолекулярные эфиры). Видно, что концентрация высокомолекулярных эфиров возрастает, достигает максимума при времени обработки 75 мин, затем снижается и на хроматограмме 12 соответствующее пятно вообще исчезает. Это происходит вследствие переэтерификации этих эфиров метанолом, в результате чего концентрация спиртов R^2OH (спирты) - продукта переэтерификации, значительно возрастает на временном отрезке 105-180 мин. Дополнительное количество спиртов R^2OH , возможно, дает переэтерификация метанолом эфиров бензолсульфокислоты. На этом же времен-

ном отрезке сильно возрастает и количество метиловых эфиров R^1COOMe (метилаты) - другого продукта переэтерификации.

Таким образом, в ходе алкилирования метанолом угля происходит комплекс реакций этерификации и переэтерификации, который приводит к появлению в растворе нехарактерных для угля эфиров - метилатов длинноцепочечных карбоновых кислот - R^1COOMe . Кроме того, вследствие переэтерификации метанолом тяжелые эфиры преобразуются в метилаты, выделяя в раствор тяжелые спирты R^2OH . Данные выводы хорошо соотносятся с результатами хроматографических исследований и другими экспериментами, изложенными выше (ЯМР, ХМС гексановых экстрактов).

Рассматривая механизм деполимеризации угля, следует предположить, что подобные метилаты образуются и в самом органическом веществе угля как на поверхности «неподвижной фазы», так и в макромолекулах «подвижной фазы», что уменьшает количество водородных связей в соответствующих структурах и между ними. Кроме того, благодаря переэтерификации происходит разрыв сложноэфирных мостиков в ассоциированных макромолекулах угля. В конечном счете, это способствует повышенному экстрагированию битумов, в том числе и восковых фракций, из угля.

Необходимо заметить, что метанольный экстракт, полученный в процессе метилирования угля, содержит наряду со смоляными компонентами большое количество веществ с длинной алкановой цепью, которые могут пополнить восковую фракцию.

4.3. Влияние кислотности катализатора и строения спирта на алкилирование угля

Выше было показано, что основными реакциями, приводящими к деполимеризации ОМУ ТГИ являются этерификация и переэтерификация. Кинетика реакций этерификации описывается уравнением [302]:

$$r = k_1 [H^+] \left\{ [RCOOH][R'OH] - \frac{1}{K} [RCOOR'][H_2O] \right\},$$

где k_1 – константа скорости прямой реакции, K – константа равновесия, $[H^+]$ – концентрация протонов кислоты катализатора.

Отсюда следует, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации протонов кислоты-катализатора в реакционной системе, то есть ее константе диссоциации и концентрации. Данный тезис был проверен на серии экспериментов алкилирования угля метанолом с использованием кислот-катализаторов, отличающихся показателем рКа. Исследование влияния этих факторов позволило получить ценную информацию, касающуюся механизма алкилирования ОМУ [303, 304].

Эксперименты проводились в двух направлениях.

В качестве катализаторов процесса был испытан ряд кислот – антраниловая (рКа 4,95), муравьиная (рКа 3,75), ортофталевая (рКа 2,95), ортофосфорная (рКа 2,12), щавелевая (рКа 1,27), бензолсульфокислота (рКа 0,70) и серная (рКа –3), отличающихся степенью ионизации. В качестве алкилирующего агента использовался метанол. Условия алкилирующей обработки: термостатированная температура 64,5 °С; продолжительность алкилирующей обработки ограничена во всех случаях 1 час; навеска угля 5 г (александрйский бурый уголь); количество катализатора 0,01 моль; количество метанола 39,55 г (50 мл). Эффективность деполимеризации ОМУ алкилированием оценивалась по суммарному количеству экстрагируемых продуктов, полученных в процессе алкилирующей обработки и затем из этой же пробы последовательной экстракцией гексаном и спиртобензолом (1:1) в идентичных условиях (Таблица 4.9 и Рисунок 4.2).

Наблюдалось увеличение выхода экстрактов в зависимости от повышения силы (степени ионизации) применяемой кислоты-катализатора. Суммарный выход экстрактов составил в случае антраниловой кислоты – 11,9% на daf, в случае БСК – 24,3 % на daf. При обработке угля метанолом без катализатора – 11,78 % на daf.

Таблица 4.9 – Выход экстрагируемых веществ из алкилированного александрийского угля в зависимости от применяемой в качестве катализатора кислоты, % daf

Катализатор	pKa	Выход метанольного экстракта, Э _{МА}	Выход гексанового экстракта, Э _{ГА}	Выход спиртобензольного экстракта, Э _{СПБА}	Сумма
антраниловая	4,95	3,19	2,90	5,80	11,9
муравьиная	3,75	3,48	3,19	7,83	14,5
о-фталевая	2,95	4,35	4,06	11,60	20,0
о-фосфорная	2,12	4,92	3,47	13,01	21,4
щавелевая	1,27	5,50	4,63	14,47	24,6
бензолсульфо- фокислота	0,70	5,79	4,63	13,89	24,3
серная	-3	6,40	5,81	15,01	27,22

*в случае двух- и более основных кислот указан pKa первой ступени [305].

На основе полученных данных построена графическая зависимость количества экстрагируемых продуктов от величины pKa кислот катализаторов.

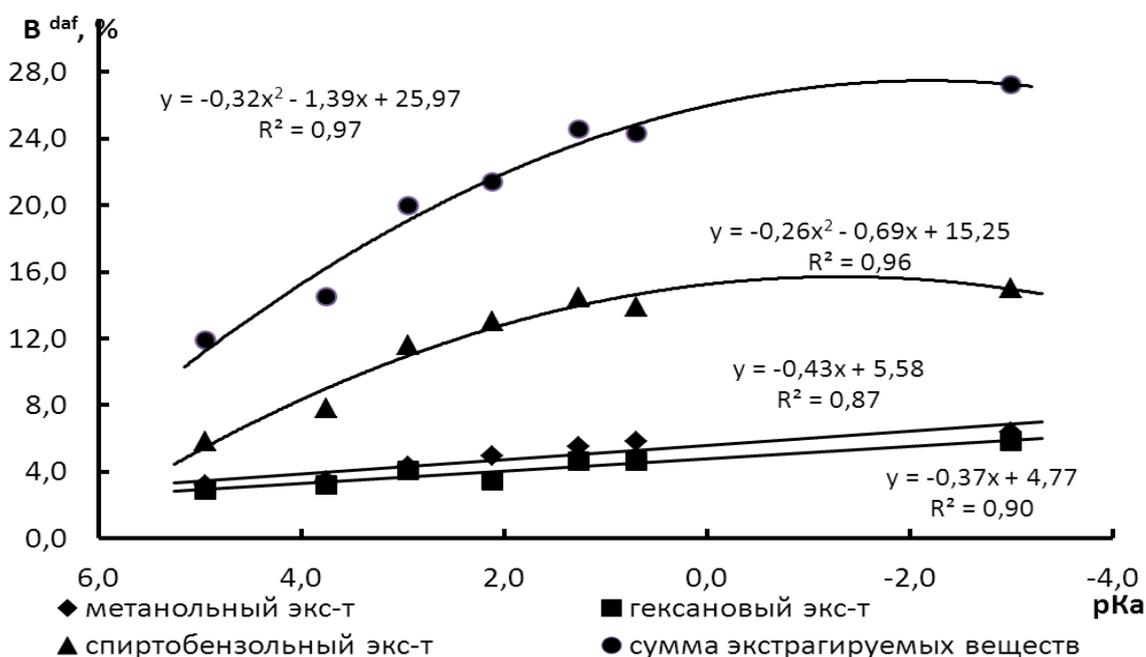
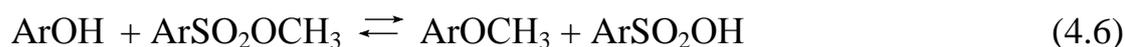
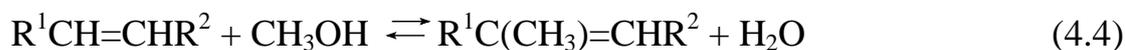
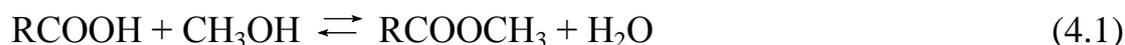


Рисунок 4.2 – Выход экстрагируемых веществ из алкилированного угля в зависимости от pKa применяемой кислоты.

Зависимости выходов метанольного и гексанового экстрактов носят линейный характер, причем выход органических продуктов прямо пропорционален

силе кислоты.

Следует отметить, что метанол в ходе алкилирующей обработки может участвовать в катализируемых кислотами реакциях этерификации карбоксильных групп ОМУ, переэтерификации сложных эфиров, присоединяться по карбонильной группе и двойной связи, замещать водород в ароматическом кольце и у фенольного гидроксила. Помимо этого, метанол может образовывать с кислотой-катализатором эфиры, которые вступают в реакции обмена с карбоксильными группами угля.



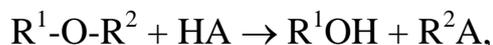
Деполимеризованные фрагменты ОМУ также могут выступать как алкилирующие агенты, вступая в реакцию с углем непосредственно или через образованные ими эфиры бензолсульфокислоты.



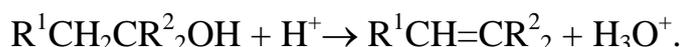
Все указанные реакции катализируются кислотой. Следствием указанных реакций является разрушение структурных ассоциатов угля. Кроме того, метанол является хорошим растворителем для полярных (смолистых) компонентов ОМУ,

то есть его действие одновременно связано и с экстракцией высокомолекулярных веществ из угольного вещества.

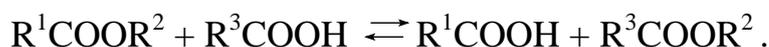
Сильная кислота-катализатор, такая как серная или бензолсульфокислота, может непосредственно участвовать в процессе деполимеризации макромолекулярных фрагментов ОМУ, расщепляя простые эфирные связи [306]



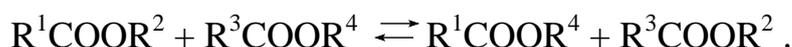
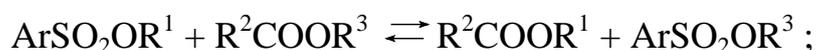
а также катализируя дегидратацию спиртовых гидроксидов с образованием двойной связи [307]:



Кроме того, карбоновые кислоты-катализаторы могут вступать в реакции ацидолиза сложноэфирных групп [308]:



Помимо этого, все использованные кислоты могут образовывать с метанолом и экстрагированными спиртовыми фрагментами ОМУ сложные эфиры, которые, в свою очередь, вступают в реакции перераспределения со сложноэфирными группами угля [308]:



Все перечисленные реакции подвержены кислотному катализу.

Таким образом, с возрастанием силы кислоты-катализатора должна увеличиваться доля деструктивных процессов в ОМУ. Однако, эксперименты по обработке александрийского угля 5% и 30 % раствором БСК в воде при температуре 70-100°C показали, что воздействие бензолсульфокислоты на ОМУ, а также кислотного гидролиза в условиях проведенных экспериментов, не оказывают значительного положительного влияния на выход экстрагируемых веществ. Наоборот, было отмечено некоторое уменьшение выхода гексанового экстракта, видимо вследствие конденсации части восковых кислот и спиртов на угольную матрицу. Основное влияние оказывают указанные выше (4.1- 4.15) реакции этерификации и переэтерификации, эффективность катализа которых прямо пропорциональна силе кислоты-катализатора, то есть концентрации протонов в соответствии с кине-

тическим уравнением.

Сумма данных процессов нашла отражение в повышении выхода битумоидов при увеличении кислотности катализатора, как показано в Таблице 4.9 и на Рисунке 4.2.

Графическая зависимость выхода гексанового экстракта имеет линейный характер и схожа с зависимостью выхода метанольного экстракта. Наклон кривой свидетельствует как о наличии самого процесса алкилирования, так и о претерпевших соответствующие превращения веществах, экстрагированных затем гексаном. К подобным веществам следует отнести составляющие буроугольного воска – жирные кислоты, спирты и их эфиры а также парафины и, в небольшом количестве, кетоны. Эти вещества приобретают повышенную подвижность благодаря деполимеризации угольной матрицы вследствие нарушения системы водородных связей и, в случае кислот и сложных эфиров – этерификации и переэтерификации. Кроме того, при протекании реакций замещения метилом водорода у фенольных гидроксильных групп также происходит разрушение водородных связей между угольной матрицей и кислородсодержащими веществами “подвижной фазы” [310].

Более сложный вид имеет графическая зависимость выхода спиртобензольного экстракта. Это связано, видимо, с повышенным выходом экстрагируемых веществ на более ранних стадиях метилирования и экстракции гексаном.

По второму направлению испытан ряд спиртов: метиловый, изопропиловый, н-бутиловый, изо-бутиловый и амиловый (1-пентанол). Катализатор во всех случаях – БСК. Температура проведения процесса во всех экспериментах этой серии составляла 64,5 °С – и была термостатирована. Методика алкилирования угля и оценка эффективности процесса – те же. Выход экстрагированных органических продуктов составил в случае метанола – 25% на *daf*, н-бутилового и амилового спиртов – около 44% на ОМУ. Для сравнения те же эксперименты были проведены без каталитической обработки. Результаты сведены в Таблицы 4.10, 4.11 и Рисунки 4.3 и 4.4.

Таблица 4.10 – Выход экстрагируемых продуктов из исходного александрийского угля, % на daf

Экстрагирующий спирт	Выход спиртового экстракта, Эм	Выход гексанового экстракта, Эг	Выход спиртобензольного экстракта, Эспб	Сумма
метанол	2,68	3,47	5,63	11,78
изо-пропанол	4,20	6,72	0,84	11,76
н-бутанол	4,00	5,95	0,86	10,81
изо-бутанол	3,95	6,14	0,88	10,97
амиловый спирт	2,16	4,31	0,43	6,90

Таблица 4.11 – Выход экстрагируемых продуктов из алкилированного александрийского угля в зависимости от применяемого алкилирующего агента, % на daf

Алкилирующий агент	Выход спиртового экстракта, Эма	Выход гексанового экстракта, Эга	Выход спиртобензольного экстракта, Эспа	Сумма
метанол	5,79	4,63	13,89	24,3
изо-пропанол	9,85	3,48	22,89	36,2
н-бутанол	20,57	3,48	20,86	44,9
изо-бутанол	21,43	3,76	16,80	42,0
амиловый спирт	22,00	4,34	17,66	44,0

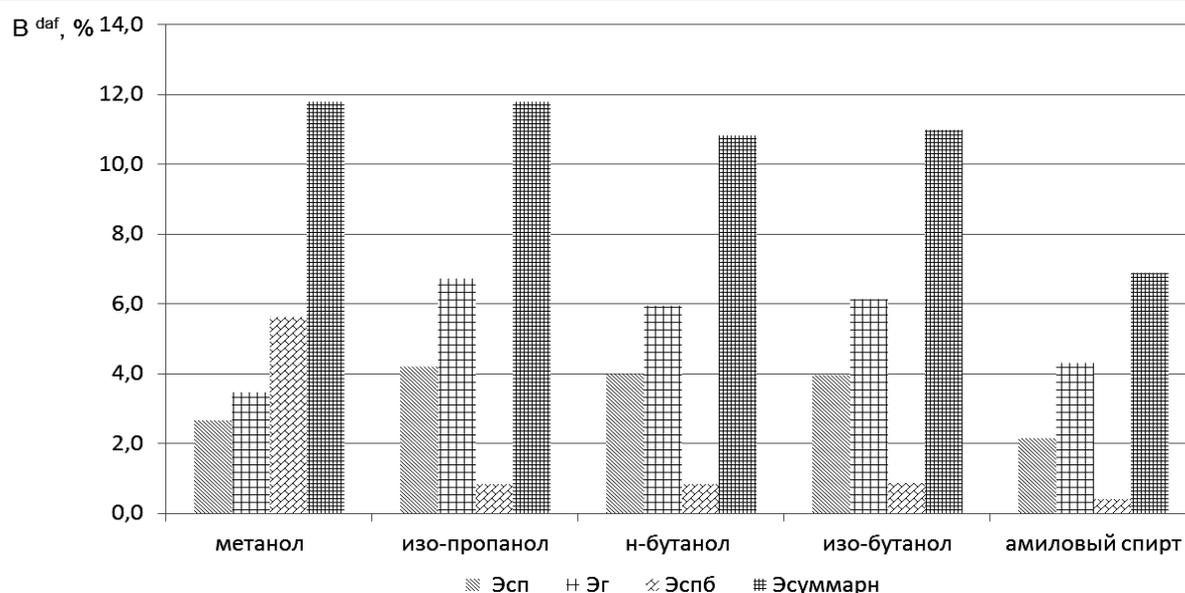


Рисунок 4.3 – Выход экстрагируемых веществ из исходного угля.

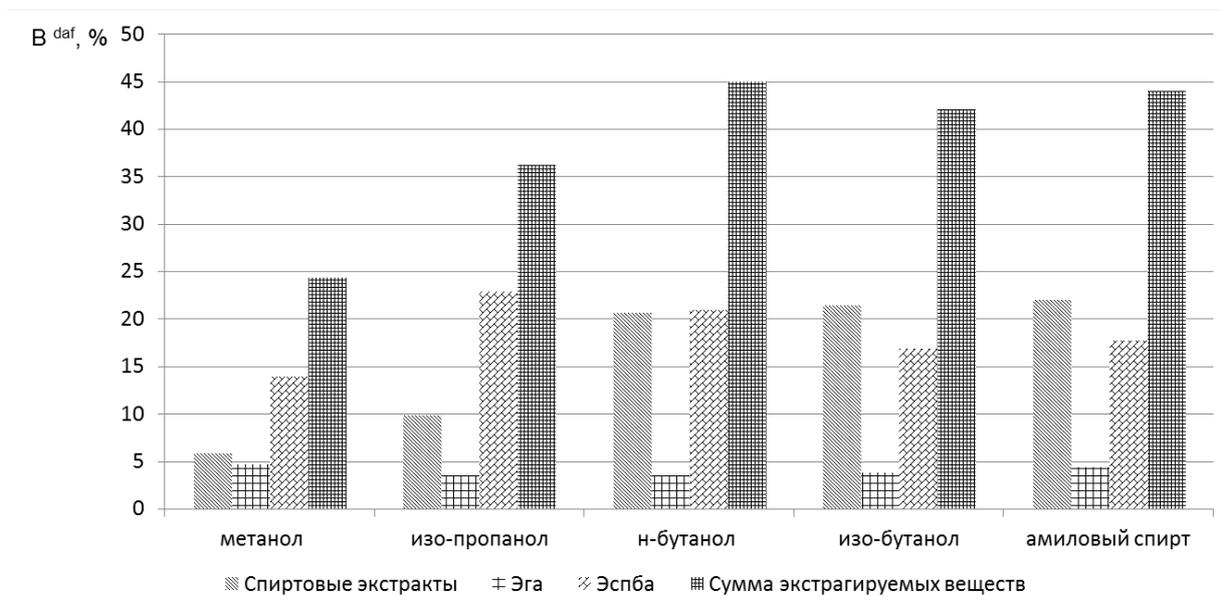


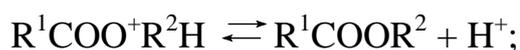
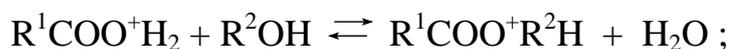
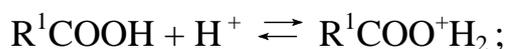
Рисунок 4.4 – Выход экстрагируемых веществ из алкилированного угля.

Эффективность используемых в данном процессе спиртов увеличивается в ряду: метанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, 1-пентанол, то есть согласно увеличению стабильности образуемых ими карбокатионов. При этом вторичные катионы могут образовываться из первичных (в случае н-бутилового и амилового спирта) вследствие перегруппировки, известной как "гидридный сдвиг", а трет-бутильный катион – из изобутильного [307]:

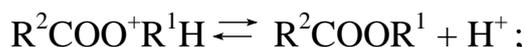
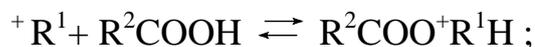
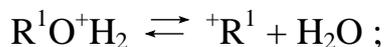
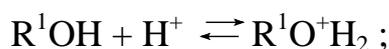


Это четко прослеживается на выходе спиртовых экстрактов – фракций битумоидов, наиболее непосредственно связанных с протеканием алкилирующего воздействия. Нельзя исключить и некоторое повышение выхода битумов за счет увеличения молекулярной массы алкилов, присоединившихся к экстрагируемым веществам, хотя этот вклад, судя по результатам радиометрических исследований, весьма незначителен.

Отметим, что этерификация с участием метанола в условиях проведенного эксперимента может проходить по механизму A_{AC}2 (по номенклатуре Ингольда) без образования карбокатиона [308, 315]:

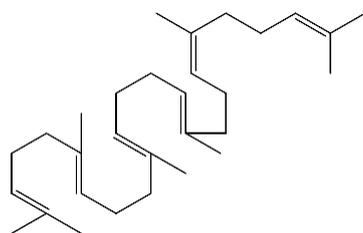


в то время как более тяжелые спирты и экстрагированные вещества спиртового характера, могущие образовывать стабильный карбокатион, скорее всего реагируют через образование карбокатиона по механизму $A_{AL}1$:

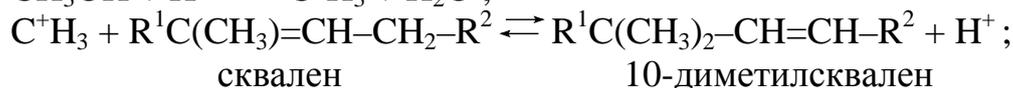
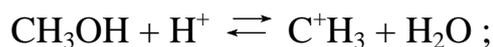


Механизм включает расщепление связи алкил-кислород в спирте.

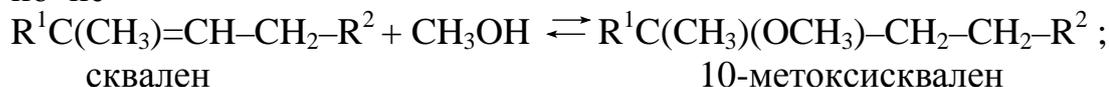
Наличие в гексановом экстракте александрийского угля сквалена,



а в гексановом экстракте того же метилированного угля 10-диметилсквалена (глава 3, Таблица 3.14) свидетельствует о протекании реакции присоединения метилкатиона по двойной связи, а не присоединения метилового спирта. В противном случае в продуктах метилирования присутствовал бы метоксисквален [307].



но не



Кроме того, из Таблицы 3.14 (глава 3) видно, что кетоны исходного угля – 2-трикозанон, 2-пентакозанон, 2-гептакозанон и 2-нонакозанон присутствуют в экстракте метилированного угля в неизменном виде, то есть реакция (4.3) присоединения метанола по карбонилу с образованием кеталей проявляется слабо или не идёт.

Известно, что реакции по алкил-кислородной связи в спирте способствует такое строение спиртовой и кислотной компоненты, которое благоприятствует

поляризации алкил-кислородной связи или стабилизации карбокатиона. Именно поэтому эфиры серной кислоты и арилсульфокислот являются хорошими алкилирующими агентами [308, 309, 311-315]. Учитывая образование в ходе метилирования угля эфиров бензолсульфокислоты и алкилирующего спирта, следует предполагать протекание алкилирующего воздействия как по механизму $A_{AC}2$, так и $A_{AL}1$ (по Ингольду).

Таким образом, 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 .

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.

Глава 5. ВЛИЯНИЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

5.1. Состав кислых групп гуминовых кислот

Одно из важных направлений использования гуминовых кислот – применение их в качестве сорбентов [316, 317]. Основной характеристикой ГК, влияющей на их применимость как сорбента, является количество и состав кислых групп.

В связи с тем, что гуминовые кислоты (ГК) являются веществами нерегулярного строения, содержащими в большом количестве кислород (до 40 %), входящий в состав спиртовых, фенольных, гидроксильных, карбоксильных, хиноидных, лактонных и эфирных групп в различных соотношениях, то предварительное алкилирование угля или торфа должно отразиться на химическом составе гуминовых веществ.

Объектами исследования были выбраны ГК, выделенные из исходного и алкилированного и дебитуминированного верхового торфа Крапивинского месторождения Кемеровской области (обменная кислотность $pH=5,0$; степень разложения $R=25\%$) и бурого угля месторождения Маячное Южно-Уральского бассейна [318, 319]. Данные технического и элементного анализа торфа и бурого угля представлены в Таблице 5.1., характеристики ГК исходных объектов – в Таблице 5.2. в соответствии с [320].

Таблица 5.1 – Технический и элементный анализ торфа и бурого угля, % масс

Объект	W_a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	S_t^a	$(O+N)^{daf}$ по разности
Торф Крапивинский, $R=25\%$	11,2	13,4	72,6	46,77	8,08	2,49	42,66
Бурый уголь Маячный, 1Б	5,3	20,0	63,6	58,51	6,81	5,91	28,77

Таблица 5.2 – Характеристики гуминовых кислот исходных торфа и бурого угля

Источник	Элементный состав, % на daf		Атомные отношения		Выход, % на daf	Функциональный состав, мг-экв/г		
	С	Н	С/Н	Н/С		ОН фенольн.	СООН	СООН + ОН
Торф	45,08	5,49	0,68	1,46	32,4	4,5	2,0	6,5
Бурый уголь	57,33	7,40	0,65	1,55	73,5	2,9	2,1	5,0

Воздушно-сухие образцы торфа и бурого угля крупностью менее 0,2 мм, массой 5г алкилировали бутанолом при температуре кипения суспензии в присутствии фосфорной кислоты в качестве катализатора. Параметры модифицирования (объем бутанола x_1 , концентрация кислоты x_2 в бутаноле, продолжительность модифицирования x_3) варьировали согласно матрице планирования эксперимента (Таблица 5.3) [321]. Алкилированные образцы обрабатывали последовательно гексаном и спиртобензолом. Выделившиеся в ходе алкилирования и отделенные от катализатора экстрагированные вещества суммировали с гексановым и спиртобензольным экстрактами и получали общий выход битумов. В качестве контроля исходный образец подвергали последовательной экстракции бутанолом, гексаном и спиртобензолом. ГК извлекали из последовательно алкилированных и дебитуминированных образцов, а также из исходных объектов. Данные по суммарному выходу битумов и ГК представлены в Таблице 5.4.

Таблица 5.3 – Кодирование параметров алкилирования торфа и 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

Таблица 5.4 – Влияние алкилирования на выход ГК и состав кислых групп

№	Параметры алкилирования			Суммарный выход битумов % на daf	Выход ГК, % на daf источника	Функциональный состав, мг-экв/г			
	X ₁	X ₂	X ₃			ОН фенольн.	COOH	COOH + OH	
Торф									
исходный				2,5	32,4	4,5	2,0	6,5	
1	-1	-1	-1	3,4	35,1	1,9	2,2	4,1	
2	0	-1	0	6,8	45,1	2,3	2,1	4,4	
3	-1	-1	1	6,6	40,9	3,9	2,0	5,9	
4	0	0	-1	9,5	30,7	3,1	2,0	5,1	
5	-1	0	0	19,6	48,4	4,0	2,2	6,2	
6	1	0	1	31,0	47,7	4,5	2,3	6,8	
7	-1	1	-1	12,1	47,1	3,9	2,1	6,0	
8	1	1	0	29,7	46,5	4,1	2,1	6,2	
9	0	1	1	32,2	48,2	2,3	1,8	4,1	
Бурый уголь									
исходный				12,5	73,5	2,9	2,1	5,0	
1	-1	-1	-1	21,3	62,5	6,6	1,9	8,5	
2	0	-1	0	24,4	60,9	4,8	1,8	6,6	
3	-1	-1	1	29,0	55,9	4,6	2,4	7,0	
4	0	0	-1	42,9	81,5	5,2	2,1	7,3	
5	-1	0	0	26,4	49,9	5,3	2,1	7,4	
6	1	0	1	51,3	36,6	5,6	1,7	7,4	
7	-1	1	-1	36,7	45,2	5,0	2,0	7,0	
8	1	1	0	26,7	30,7	5,8	1,5	7,3	
9	0	1	1	34,6	49,3	5,6	1,7	7,3	

По экспериментальным данным был проведен расчет и получены адекватные регрессионные модели содержания *фенольных* (Y_1 , мг-экв/г), *карбоксильных* (Y_2) и *суммы кислых групп* (Y_3) гуминовых кислот в зависимости от параметров алкилирующей обработки.

Для ГК торфа:

фенольные группы ($\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,98$);

$$Y_1 = 3,6 + 0,1x_1 + 0,6x_1^2 + 0,4x_2 - 0,9x_2^2 + 0,2x_3 + 0,2x_1x_2 - 0,8x_2x_3; \quad (5.1)$$

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

$$Y_2 = 1,8 + 0,4x_1^2 - 0,2x_2 - 0,2x_1x_2 + 0,1x_2x_3; \quad (5.2)$$

сумма кислых групп ($\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,98$);

$$Y_3 = 5,4 + 0,2x_1 + 0,9x_1^2 + 0,2x_2 - 0,8x_2^2 + 0,2x_3 - 0,2x_3^2 - 0,7x_2x_3. \quad (5.3)$$

Для ГК бурого угля:

фенольные группы ($\alpha = 0,1$; $R^2 = 0,98$);

$$Y_1 = 4,9 + 0,5x_1^2 + 0,6x_2x_3; \quad (5.4)$$

карбоксильные группы ($\alpha = 0,1$; $R^2 = 0,93$);

$$Y_2 = 1,9 - 0,2x_1 - 0,2x_2^2 + 0,2x_3^2 - 0,1x_1x_3 - 0,1x_2x_3; \quad (5.5)$$

сумма кислых групп ($\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,99$);

$$Y_3 = 6,8 + 0,4x_1^2 + 0,3x_1x_2 + 0,5x_2x_3. \quad (5.6)$$

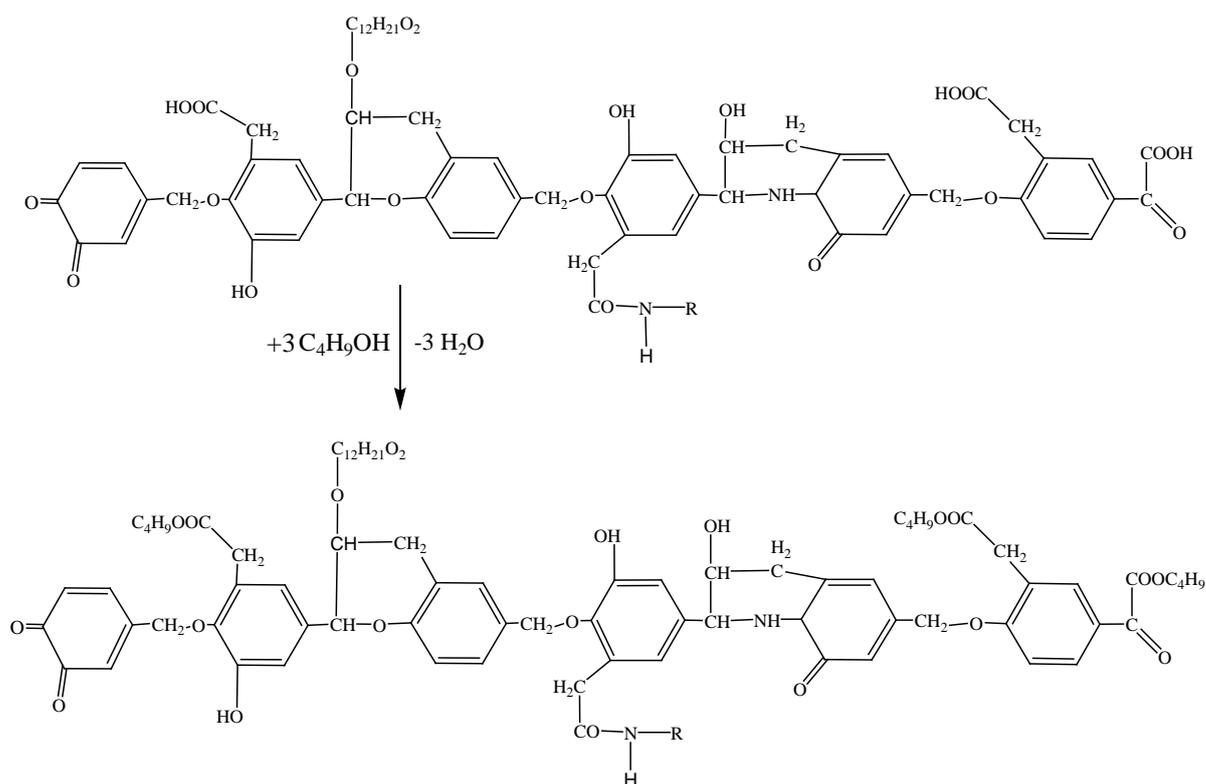
Полученные уравнения адекватны при уровне значимости $\alpha = 0,05$ и $0,01$, коэффициент детерминации R^2 находится в пределах $0,91-0,99$.

Экспериментальные данные показали, что алкилирование неоднозначно влияет на выход ГК и их функциональный состав в случае торфа и бурого угля (Таблица 5.4). При увеличении концентрации кислоты и времени алкилирования торфа происходит более глубокая деполимеризация органического вещества торфа. При этом в структуре ГК, видимо, раскрываются новые карбоксильные группы. Это сопровождается высоким выходом битумов на стадии алкилирования, а также высоким выходом ГК на стадии гидролиза (опыты с торфом 5, 6, 8, 9 – Таблица 5.4). Максимальный выход ГК достигает $48,2\%$ в расчете на *daf* модифицированного торфа, что в $1,5$ раза выше выхода ГК из исходного торфа. ГК, соответствующие максимальному выходу битумов, содержат меньшее количество карбоксильных групп – опыт 9.

Состав кислых групп зависит от условий модифицирования торфа. Наибольшее влияние оказывают концентрация кислоты и время. Это хорошо видно по коэффициентам x_2 и x_3 в уравнениях регрессии (5.1-5.3) для ГК торфа. Наибольшей вариабельностью обладает количество фенольных гидроксильных групп. Эта величина нарастает со временем алкилирования и с увеличением концентрации кислоты и в максимуме приближается к содержанию фенольных гид-

роксильных групп у ГК, полученных из исходного торфа.

Таким образом, алкилирование торфа позволяет увеличить выход гуминовых кислот в 1,5 раза с 32 % до 48 %, при этом содержание в них карбоксильных групп (опыт 9) закономерно уменьшается вследствие протекания реакций этерификации:



Иначе проявляется алкилирование бурого угля на выходе ГК и их функциональном составе (Рисунки 5.1, 5.2). Алкилирование бурого угля повышает выход восков и смол, но уменьшает выход ГК. Максимальному суммарному выходу битумов – 51,3 % на daf соответствует минимальный выход ГК – 36,6 % на daf (опыт с бурым углем 6, Таблица 5.4).

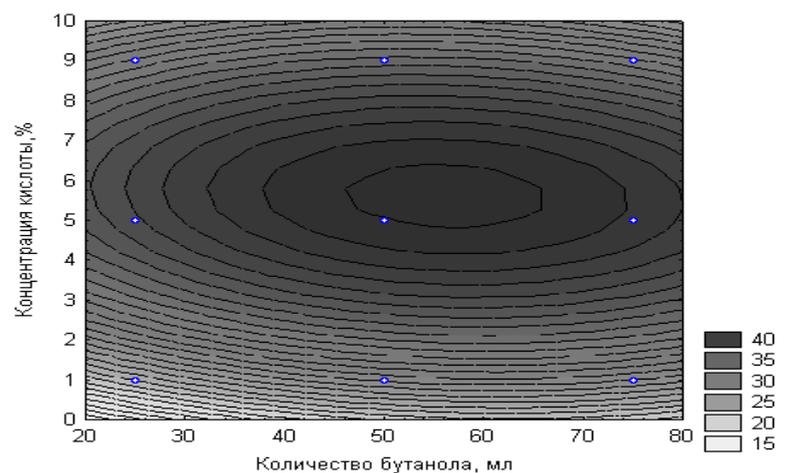


Рисунок 5.1 – Выход суммы экстрагируемых веществ (%) из бурого угля.

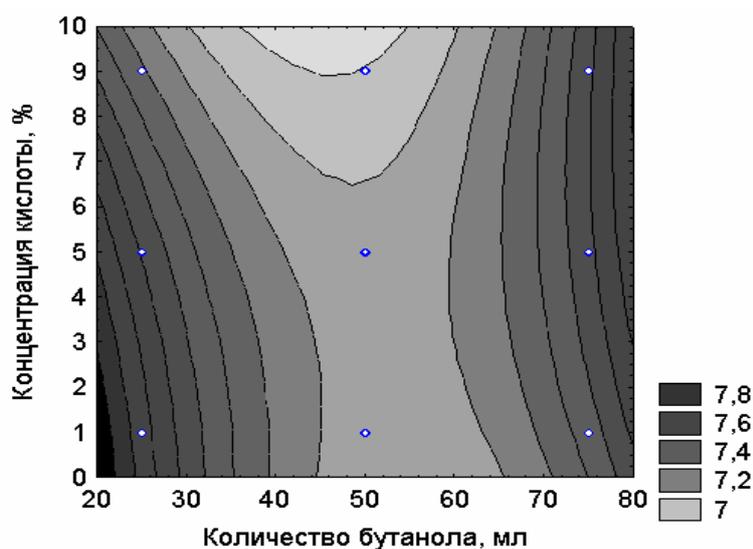


Рисунок 5.2 – Зависимость содержания суммы кислых групп ГК бурого угля (мг-экв/г) от условий алкилирования.

Алкилирование ГК исходных торфа и бурого угля, показало, что они обладают различной растворимостью в бутаноле. Во время алкилирующей обработки гуминовые вещества торфа остаются в твердой фазе, а большая часть гуминовых веществ бурого угля переходит в раствор. Это свойство сказывается на увеличенном выходе ГК из предварительно алкилированного торфа и уменьшении выхода ГК из предварительно алкилированного бурого угля. С увеличением концентрации минеральной кислоты и времени алкилирования бурого угля выход ГК уменьшается с 73,5 % до 30,7 % на *daf* (опыт с бурым углем 8, Таблица 5.4) .

Таким образом, на стадии каталитического алкилирования бурого угля часть ГК переходит в экстракт. В то же время битумы бурого угля (включая часть

выделившихся ГК) имеют преимущественно алифатический характер. По данным хромато-масс-спектрометрии (ХМС) битумоиды алкилированного бурого угля представлены в основном бутиловыми эфирами алифатических монокарбоновых кислот (преимущественно C₂₂, C₂₆, C₂₈, C₃₀). Значительный выход сложных бутиловых эфиров алифатических карбоновых кислот (около 64 %) свидетельствует об относительно большом содержании алифатических кислот в органической массе угля, а также о существенном вкладе реакции этерификации в ходе алкилирования угля (глава 3).

Полуколичественным методом сравнения относительных значений оптических плотностей (D) для частот в максимумах поглощения в ИК-спектрах, описанным в работе Тер-Акопянц [322] показаны отличия в составе образцов ГК. Результаты ИК-спектроскопии подтверждают характерные особенности, описанные выше. ИК - спектры ГК из исходных и алкилированных торфа и бурого угля имеют общий для ГК набор полос поглощения [316, 323].

Установлено присутствие карбоксильных и карбонильных (1720 см⁻¹), гидроксильных групп (3400, 1256 см⁻¹), эфирного кислорода (1650 см⁻¹), CH₃ и CH₂-групп (2930 и 2860, 1465 см⁻¹), ненасыщенных и ароматических C=C связей (1600 см⁻¹). В области 1720-1600 см⁻¹ наблюдаются различия для ГК торфа и бурого угля: для ГК торфа полоса поглощения при 1720 см⁻¹ проявляется в виде плеча при широкой сложной полосе с максимумом при 1600 см⁻¹, а для бурого угля это две отдельные полосы. После алкилирования появляется пик эфирного кислорода в средней части этой области (1650 см⁻¹).

Сопоставление отношений оптических плотностей полос поглощения кислородсодержащих групп при 3400см⁻¹ (связанные водородной связью гидроксильные), 1720см⁻¹ (карбоксильные группы) и при 1256 см⁻¹ (фенольные гидроксильные) показывает, что основной формой активного кислорода во всех образцах ГК являются гидроксильные группы. Полуколичественным методом сравнения относительных значений оптических плотностей (D) для частот в максимумах поглощения показаны отличия в составе ГК торфа и бурого угля и изменения, происходящие в результате алкилирования (Таблица 5.5).

Согласно данным табл. 5.4 выход ГК из исходного бурого угля выше выхода ГК из исходного торфа в два раза. Элементный состав и атомные отношения Н/С различны и указывают на присутствие большого количества алифатических фрагментов в молекулярной структуре ГК бурого угля и ароматических фрагментов в ГК торфа. Данные ИК-спектроскопии также свидетельствуют о меньшем содержании в составе ГК торфа алифатических фрагментов, по сравнению с ГК бурого угля, (ниже интенсивность валентных колебаний метильных и метиленовых групп при 2930 и 2860 см⁻¹) и более значительном содержании ароматических структур (выше интенсивность полос при 1600 см⁻¹) – Таблица 5.5.

Таблица 5.5 – Относительные оптические плотности полос поглощения в ИК-спектрах гуминовых кислот*

Параметры алкилирования				Частоты поглощения, см ⁻¹				
				2930 алифат. CH ₃ –	1720 C=O карбон. кислоты	3400 –ОН в ас- социатах	1600 C=C в аром. кольце	1256 C–O–Н в фенолах
				D частоты поглощения / D ₁₄₆₅				
ГК торфа								
исходного				1,25	1,43	1,86	1,67	1,26
Оп. 3	-1	-1	1	1,29	1,42	1,75	1,71	1,23
Оп. 9	0	1	1	1,08	1,36	2,06	1,86	1,28
Продукт алкилирования ГК исходного торфа								
	-1	-1	-1	1,44	1,24	1,53	1,28	0,97
ГК бурого угля								
исходного				1,61	1,28	1,17	1,21	0,93
Оп. 1	-1	-1	-1	1,5	1,29	1,36	1,32	1,01
Оп. 9	0	1	1	1,34	1,24	1,34	1,22	0,92
Продукт алкилирования ГК исходного бурого угля								
	-1	-1	-1	1,55	1,23	1,08	1,13	0,89

*Оптическая плотность в максимуме полосы при частоте (см⁻¹) отнесена к оптической плотности при 1465 см⁻¹ для связи С-Н.

Суммарное содержание кислых групп ГК торфа составляет 6,5 мг-экв/г, ГК бурого угля – 5 мг-экв/г. Различия обусловлены большим содержанием феноль-

ных гидроксильных групп в ГК торфа. Содержание карбоксильных групп в ГК из этих объектов примерно одинаково. По данным функционального анализа хорошо видно, что при алкилировании бурого угля увеличение общего количества кислых групп в ГК с 5,0 до 8,5 мг-экв/г происходит за счет увеличения содержания фенольных гидроксильных групп с 2,9 до 6,6 мг-экв/г при относительно постоянном содержании карбоксильных групп (Таблица 5.4, опыт 1 с бурым углем).

ИК спектры ГК угля также показывают рост интенсивности полос при 2920, 2850, 1465 см^{-1} , что характеризует большую долю алифатических составляющих, вышедших в экстракт при алкилировании бутанолом. Отношение числа алифатических связей по отношению к ароматическим (D_{2930}/D_{1600}) в ГК из бурого угля уменьшается для образцов, подвергшихся алкилированию. Чем выше концентрация минеральной кислоты и продолжительность алкилирования, тем меньше относительная доля алифатических составляющих в извлекаемых ГК. Возрастает количество ароматических сопряженных С=С связей и соответственно фенольных гидроксидов. Для ГК из алкилированного бурого угля относительное количество фенольных гидроксидов (D_{1256}/D_{1465}) увеличивается. Это согласуется с данными химического функционального анализа. Содержание фенольных групп в два раза выше, чем у ГК исходного угля (Таблица.5.6). Это достигается уже при самом щадящем режиме алкилирования (1% минеральной кислоты, время 30 мин.). Оптическая плотность характеристической полосы поглощения карбоксильных групп и относительная величина D_{1720}/D_{1465} зависят от условий модифицирования и уменьшаются с увеличением продолжительности процесса алкилирования образцов. Локальный минимум содержания суммы кислых групп в ГК алкилированного бурого угля соответствует максимуму выхода битумов (Рисунки 5.1,5.2), что является следствием этерификации наибольшего количества кислых групп в условиях, соответствующих максимальному выходу битумов на стадии алкилирующего воздействия и последующей экстракции.

Таблица 5.6 – 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	COOH	COOH + OH
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

Количественное отношение ароматических компонентов к алифатическим в ГК из модифицированных объектов увеличивается, что объясняется извлечением преимущественно алифатических веществ на стадиях алкилирования и экстрагирования битумов, предшествующих извлечению ГК. Вследствие этого же в ГК увеличивается относительное содержание фенольных гидроксидов (D_{1256}/D_{1465}).

Влияние алкилирующей модификации торфа и бурого угля на состав функциональных групп ГК как торфа, так и бурого угля иллюстрируется уменьшением количества карбоксильных групп в ГК вследствие их этерификации. Алкилирование торфа приводит к увеличению выхода ГК. Содержание кислых функциональных групп в ГК модифицированного торфа уменьшается. Алкилирование бурого угля уменьшает выход ГК, поскольку часть ГК выходит в битумы на стадии алкилирования и экстракции. Содержание кислых функциональных групп в ГК модифицированного бурого угля в отличие от торфа возрастает, главным образом за счет увеличения содержания фенольных групп.

5.2. Биологическая активность гуминовых кислот

Существует точка зрения [324 -328], 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 аро-

матичности $\mathbf{fa} = \mathbf{C_{Ar-OH} + C_{Ar}}$ », определяемого по данным спектроскопии C^{13} ЯМР (CPMAS) – Таблица 5.7.

Алкилирование ТГИ спиртами деполимеризует ОМУ и с одной стороны, увеличивает выход битумоидов преимущественно алифатического характера, с другой – приводит к повышению ароматичности дебитуминированного объекта. ГК, извлекаемые из такого объекта, соответственно более ароматичны, чем извлеченные из исходных ТГИ (Таблица 5.7). Таким образом, существуют предпосылки, что эти ГК должны иметь повышенную биологическую активность.

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. В экспериментах использовали сортовую пшеницу «Ирень» и редис сорта «Смак», опыты проводились в соответствии с ГОСТ 12038-84 «Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести» и по методикам [329,333,336]. Повторность в опытах 4-х кратная [338].

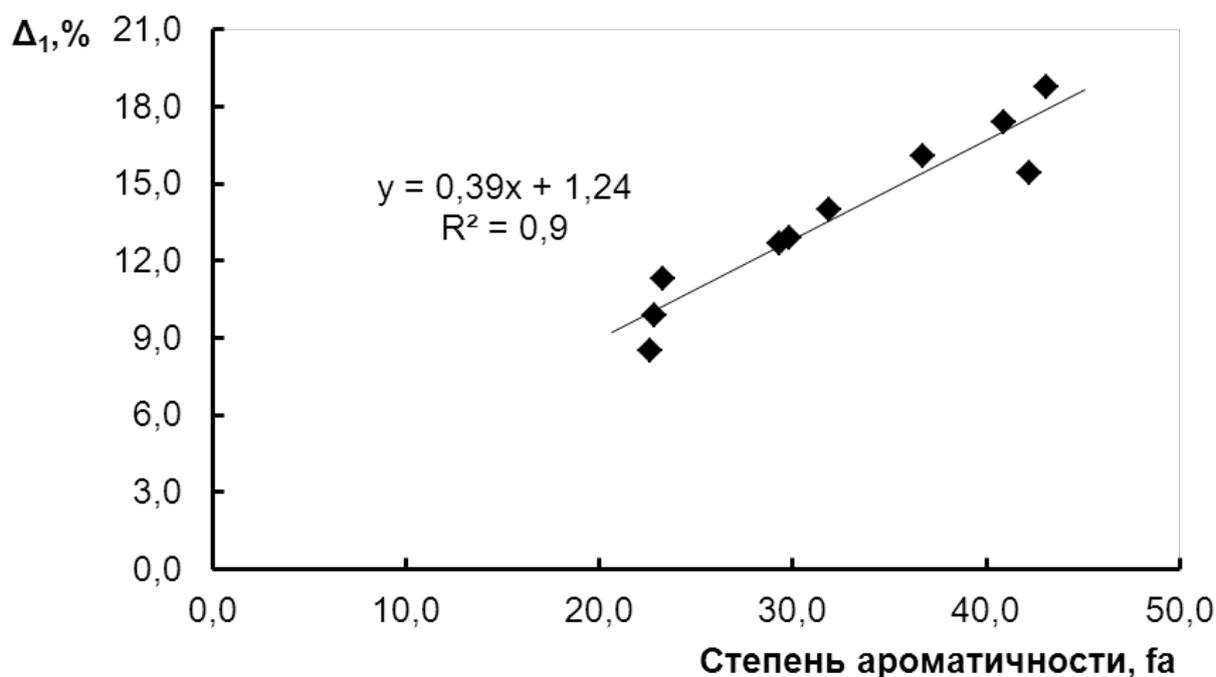


Рисунок 5.3 – Зависимость длины корней пшеницы (превышение над контролем, %) от степени ароматичности \mathbf{fa} образцов ГК.

Результаты экспериментов иллюстрируются Рисунками 5.3 и 5.4. Здесь Δ_1 – превышение длины корней семян пшеницы над контрольным опытом в %, а Δ_2 – индекс фитоактивности (для семян редиса) [333] – среднее от сумм значений (в % от контроля) энергии прорастания, длины корней и величины проростков, деленное на 100.

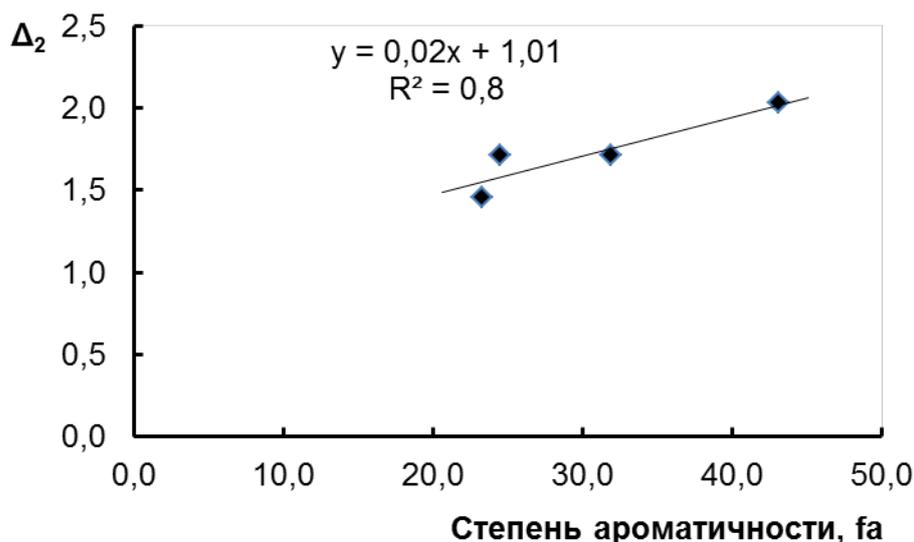


Рисунок 5.4 – Зависимость индекса фитоактивности от степени ароматичности f_a образцов ГК.

Таблица 5.7 – Интегральные интенсивности спектральных областей в ^{13}C ЯМР спектрах образцов, (%)

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

Продолжение Таблицы 5.7

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
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

Данные Таблицы 5.7 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» [319,338]. ГКА в этом отношении близки по составу к высокоактивным природным гуминовым веществам естественно-окисленных углей (строка 7 Таблицы 5.7) буроугольной стадии зрелости и сами проявляют повышенную биологическую активность по сравнению с соответствующими ГК из исходного объекта [345].

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.

5.2.1. Результаты полевых испытаний

Было найдено, что естественно-окисленная форма угля и полученные из нее

гуматы имеют более ароматический характер и большее содержание фенольных гидроксиллов [318, 319]. Это обстоятельство вызвало необходимость проведения сравнительных тестов на биологическую активность гуматов различного структурно-группового состава в полевых условиях.

Исходные лигниты и гуматы охарактеризованы техническим, элементным анализом и инструментальными методами: ^1H , ^{13}C ЯМР- и ИК- спектроскопией – Таблицы 5.8-5.11.

Таблица 5.8 – Данные технического и элементного анализов гуминовых кислот, %

Образец	W ^a	A ^d	V ^{daf*}	C ^{daf}	H ^{daf}	(O+N+S) ^{daf} (по разности)	(HA) _t ^{daf} (HumNa)	(HA) _t ^{daf} (HumK)
Бурый уголь Тисульского месторождения (БУТС)								
ГК HumK	4,97	4,01	–	60,84	4,18	34,98	нет данных	нет данных
ГК HumNa	4,92	9,16	–	59,05	4,88	36,07	21,33	26,88
Бурый уголь Тисульского месторождения естественно-окисленный в пласте (БУТСО)								
ГК HumK	4,58	17,01	–	46,15	3,21	50,64	нет данных	нет данных
ГК HumNa	6,99	15,15	–	61,58	5,35	33,07	60,91	67,98

По результатам FTIR-спектроскопии полуколичественным методом сравнения относительных значений оптических плотностей (D) для частот в максимумах поглощения [322, 323] показаны отличия в составе образцов ГК – Таблица 5.9 и Рисунок 5.5. Исходный тисульский бурый уголь (БУТС) в сравнении с естественно-окисленной формой (БУТСО) характеризуется меньшей ароматичностью – D 1600/2920 соответственно 1,92 и 3,33 (табл.5.9), что отражается на характере полученных ГК. ГК HumK БУТСО более ароматичен (4,76) чем ГК HumK БУТС (0,83). Кроме того, образцы ГК HumK БУТСО и ГК HumNa БУТСО более окислены (D1690/2920 соответственно 1,67 и 6,67), и обладают большим отношением содержания гидроксильных групп к карбонильным. На основании приведенных данных можно сделать вывод о преимущественном содержании в структурах об-

разцов серии БУТСО ароматических группировок и фенолов и меньшем содержании окисленных алифатических соединений.

Таблица 5.9 – Характеристика объектов по данным ИК-спектроскопии

Образец	ароматичность/ алифатичность $D_{1600/2920}$	окисленность/ восстановленность $D_{1690/2920}$	-ОН/ -C=O $D_{3400/1690}$
БУТС	1,92	нет данных	2,27
ГК HumK БУТС	0,83	0,45	1,49
ГК HumNa БУТС	0,08	1,45	2,33
БУТСО	3,33	н.д.	н.д.
ГК HumK БУТСО	4,76	1,67	9,09
ГК HumNa БУТСО	2,86	6,67	3,85

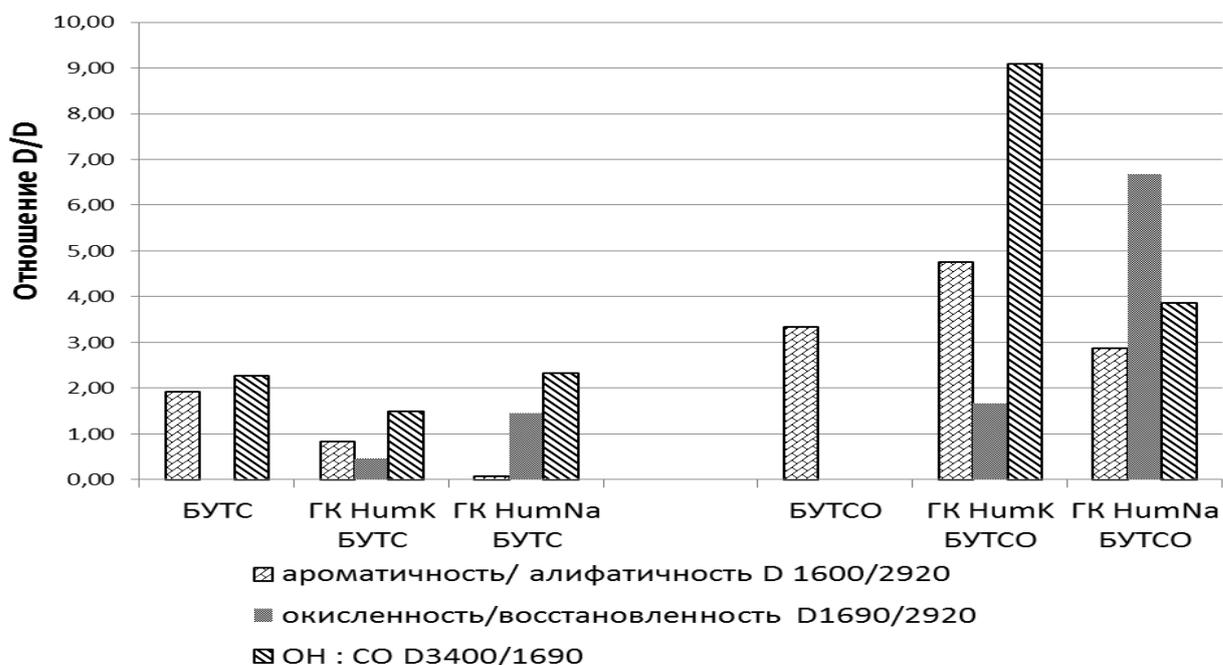


Рисунок 5.5 – Характеристика объектов по данным ИК-спектроскопии.

Данные ^{13}C ЯМР (CPMAS) [327, 339, 340] в твердом теле подтверждают общую картину: БУТСО и ГК из него имеют более ароматический (C_{Ar}) характер, большее содержание фенольных гидроксидов (C_{Ar-O}), кислородсодержащих соединений ($C_{O-alk-O}$; C_{Alk-O}) и меньшее – алифатических соединений (C_{Alk}); выше степень ароматичности – Таблица 5.10.

Таблица 5.10 – Интегральные интенсивности спектральных областей на ^{13}C ЯМР (CPMAS) спектрах бурых углей и гуминовых кислот и степень ароматичности образцов, (%)

Наименование образца	Спектральная область, м.д.							f_a
	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}	
БУТС	4,4	4,7	4,2	19,1	3,5	7,5	55,6	23,3
ГК HumK БУТС	4,4	6,1	5	15,1	4,2	8	55,2	20,1
ГК HumNa БУТС	4,4	7,3	5,4	17,9	3,6	10,8	50,7	23,3
БУТСО	2,6	6	8,9	31,9	5,4	12,7	30,3	40,8
ГК HumK БУТСО	3,8	6,7	9,5	33,1	6,3	14	25,4	42,6
ГК HumNa БУТСО	3,5	7,4	8,2	32,7	6,3	14,8	26,8	40,9

Данные ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР в растворе позволяют сравнить количество функциональных групп по отношению друг к другу по характеристичным областям химических сдвигов.

Таблица 5.11 – Относительные интегральные интенсивности ЯМР ^{13}C и ^1H в растворах

Образец	^{13}C ЯМР			^1H ЯМР
	C_{alk} (0-50 м.д.)	C_{ar} (100-150 м.д.)	COOH (190-170 м.д.)	H_{ar}/H_{alk}
ГК HumK БУТС	1,00	1,20	0,11	0,31
ГК HumNa БУТС	1,00	1,07	0,11	0,30
ГК HumK БУТСО	1,00	4,02	0,90	0,72
ГК HumNa БУТСО	1,00	2,38	0,93	0,63

В спектрах ^{13}C ЯМР присутствуют 3 основных области «алифатическая» (C_{alk} ; 0-50 м.д.), «ароматическая» (C_{ar} ; 100-150 м.д.) и «карбоксильная» (COOH; 190-170 м.д.) – Таблица 5.11. Образцы НА HumK БУТС и НА HumNa БУТС схожи между собой. Соотношение интегральных интенсивностей в соответствующих областях составило: 1,00:1,20:0,11 в первом случае и 1,00:1,07:0,11 во втором. Образцы серии БУТСО имеют заметные отличия от предыдущих: соотношение ин-

тегральных интенсивностей составило для НА NumK БУТСО 1,00:4,02:0,90, и для НА NumNa БУТСО– 1,00:2,38:0,93 соответственно.

В спектрах ^1H ЯМР отношение «ароматической» (6-10 м.д.) к «алифатической» части (0-4 м.д) составляет 0,31-0,30 для образцов серии БУТС и 0,72-0,63 для образцов серии БУТСО.

Таким образом, по данным ЯМР- и FTIR-спектроскопии исходные угли и полученные из них гуматы обладают различным структурно-групповым составом. Естественнo-окисленная форма угля и извлеченные из нее гуматы имеют более ароматический характер и большее содержание фенольных гидроксидов, выше степень ароматичности [341].

С целью определения влияния гуминовых препаратов на продуктивность ряда сельскохозяйственных культур в 2011-2013 гг. проведены серии деляночных опытов на территории Ботанического сада КемНЦ СО РАН, отвалах угольных разрезов «Кедровский», «Листвянский» и Атамановском стационаре ИПА СО РАН, а также лабораторные исследования по всхожести семян сидеральных культур [342-349].

В условиях породного отвала «Южный» ОАО разреза «Кедровский» установлено, что гумат Na и K из БУТС и БУТСО стимулируют у овса (сорт «Ровесник») рост вегетативной массы (в среднем на 60 % в сравнении с контролем). Масса зерен с одного растения превышала контроль на 21-113%, масса 1000 зерен – на 4-81%.

Применение гуматов Na и K в условиях черноземов вызвало стимулирование ростовых процессов и урожая у гороха: количество бобов с 1 растения превосходит контроль на 102 и 84% соответственно, масса бобов с 1 растения – на 49 и 57% соответственно. Внесение гуматов Na и K вызывает на черноземах стимуляцию общей биологической активности почвы [344].

Выявлен стимулирующий эффект действия гуматов K, полученных из БУТС на активность гидролитических ферментов и всхожесть семян некоторых сидератов [346].

Эффективность препаратов более заметна на почвах с выраженным ксеро-

морфизмом. Гумат Na способствует агрегированию частиц субстрата. При использовании препаратов в качестве стимуляторов роста (при замачивании семян пшеницы) наибольший эффект достигается в почвах не испытывающих острый дефицит влаги. Таким образом, особого внимания заслуживают адаптогенные свойства гуматов – они повышают способность сельскохозяйственных культур противостоять неблагоприятным факторам среды.

Образцы гуматов К и Na из БУТСО на 13-17% эффективнее гуматов из БУТС и в то же время характеризуются повышенным содержанием ароматических компонентов и более высоким значением параметра «степень ароматичности fa» (Рисунок 5.6, Таблица 5.10) [342, 343, 347].

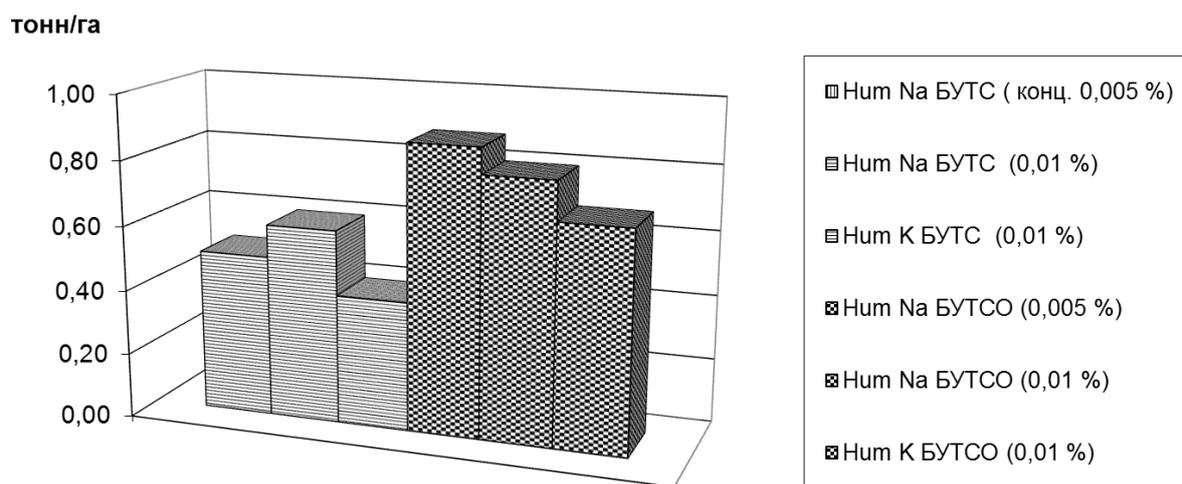


Рисунок 5.6 – Превышение урожайности пшеницы (сорт «Новосибирская 89») над контролем при различных концентрациях гуматов натрия и калия, извлеченных из БУТС и БУТСО.

В результате полевых испытаний установлено, что использование гуматов натрия и калия в различных концентрациях на породных отвалах, представленных лессовидным суглинком и техногенным элювием, стимулирует полевую всхожесть, накопление вегетативной массы, улучшение качества получаемого урожая, сельскохозяйственных культур и многолетних трав, вызывает повышение общей биологической активности почв, и таким образом, является важным фактором общего восстановления почв.

В вегетационные периоды 2011-2013 гг. на опытных полях ГНУ Кемеровский НИИСХ в условиях черноземов Западной Сибири (Кемеровская область) испытание гуматов выявило стимуляцию роста и урожайности голозерного овса сорта Тайдон. Предпосевная обработка семян гуминовыми препаратами оказала положительное влияние на формирование продуктивности овса. Повышение урожайности на 0,36-0,40т/га (в среднем по 2011-2013гг. – на 14-24%) при использовании данного агроприема было обусловлено увеличением количества продуктивных стеблей на 10,5-26,3 %, что зависело от полевой всхожести и выживаемости растений, а также увеличением массы зерна с растения на 8 % и озерненности метелки на 3,5-5,2 % по сравнению с контролем [347- 349].

Установлено, что гуматы с большим содержанием ароматических соединений и большим содержанием фенольных гидроксиллов в среднем проявляют лучшие стимулирующие свойства. Алкилирование бурого угля спиртами и последующее дебитуминирование приводит к относительному повышению содержания фенольных групп в гуминовых кислотах и, как следствие, к увеличению биологической активности гуматных препаратов.

Результаты полевых тестов помогут планировать целенаправленное изменение функционального состава гуминовых препаратов, в том числе с помощью предварительного модифицирования алкилированием, с целью получения субстанций с повышенной биологической активностью.

Таким образом, в результате исследований получены регрессионные модели, описывающие влияние условий алкилирования на выход компонентов битумоидов и состав кислых групп гуминовых кислот.

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.

Глава 6. ВЛИЯНИЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ОСТАТОЧНОГО УГЛЯ

6.1 Изменение функционального состава органической массы алкилированных ТГИ

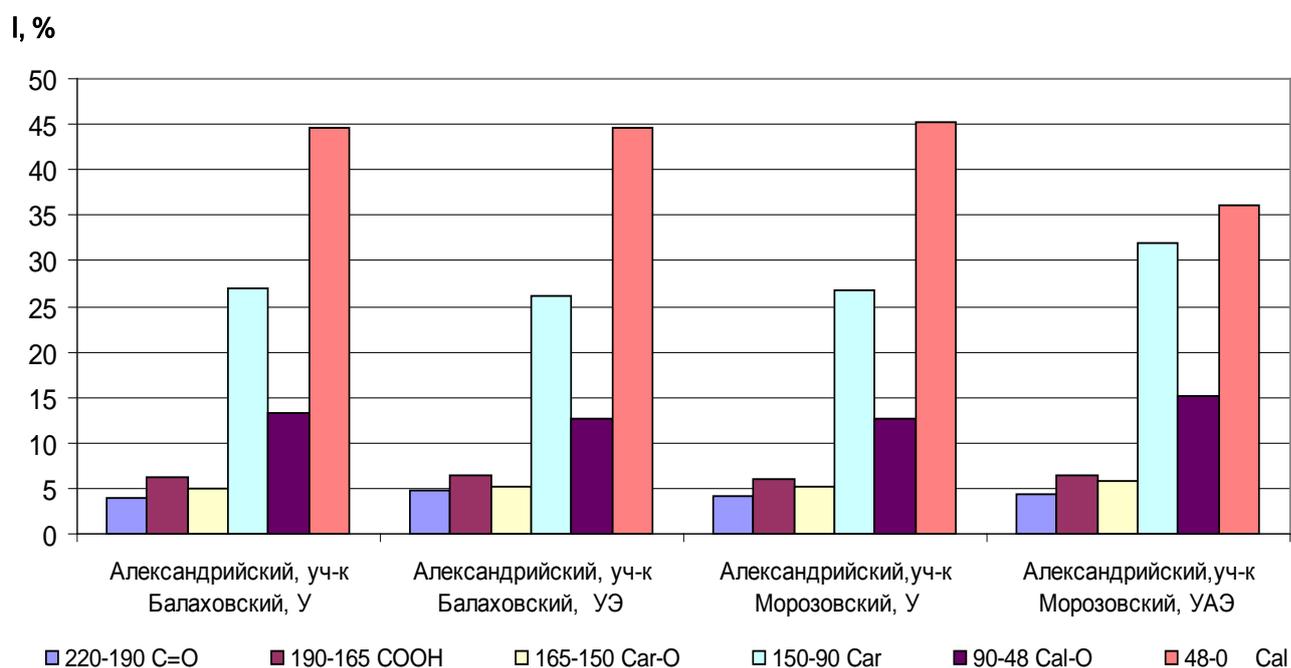
В результате модифицирования органического вещества ТГИ алкилированием в его составе произошли определенные изменения. Методом спектроскопии ^{13}C ЯМР в твердом теле (CPMAS) исследованы функциональные составы образцов ТГИ: исходных углей (У), торфа (Т), освобожденных от битумов (УЭ) без предварительного алкилирования и после предварительного алкилирования (УАЭ, ТАЭ) [350-352]. Сравнительный функциональный состав исходных и модифицированных образцов представлен в Таблицах 6.1, 6.2 и на Рисунках 6.1-6.5.

Таблица 6.1 – Интегральные интенсивности спектральных областей ^{13}C ЯМР в твердом теле образцов углей, %

Образец угля	Спектральная область, м.д.					
	220-190 C=O	190-165 COOH(R)	165-150 C _{Ar-O}	150-90 C _{Ar}	90-48 C _{Al-O}	48-0 C _{Al}
Александрийский, участок Балаховский, У	4,0	6,3	5,0	26,9	13,2	44,6
Александрийский, участок Балаховский, УЭ	4,8	6,5	5,2	26,2	12,6	44,7
Александрийский, участок Морозовский, У	4,1	6	5,2	26,8	12,7	45,3
Александрийский, участок Морозовский, УАЭ	4,3	6,5	5,8	32	15,2	36,2
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
Тюльганский, уч-к 237, У	4,2	5,8	3,6	25,1	19,6	41,6
Тюльганский, уч-к 237, УАЭ	5,5	6,1	5,2	32,5	25,3	25,4
Тюльганский, уч-к 32, У	3,8	5	2,7	19,7	16,7	52,2
Тюльганский, уч-к 32, УАЭ	4,5	6,1	3,8	24,6	19,5	41,6
Барзасский сапромиксит, У	6,2	3,9	2,7	25,2	11,4	50,6
Барзасский сапромиксит, УАЭ	6	3,8	2,7	25,5	11	51,1

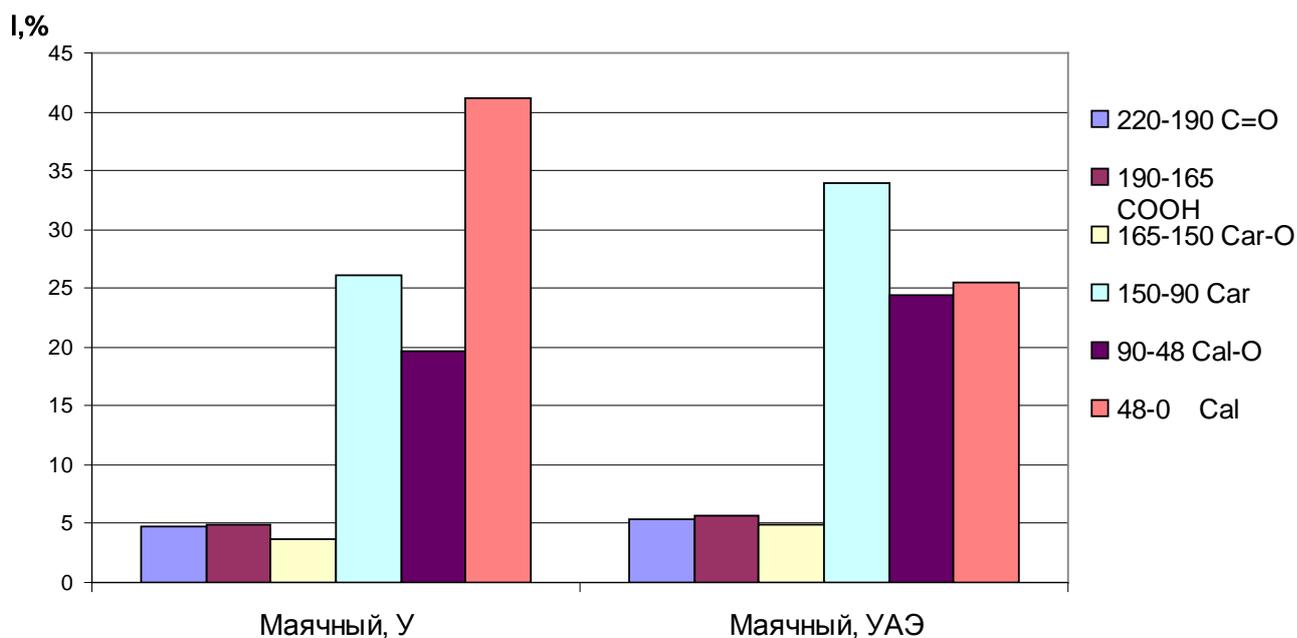
Таблица 6.2 – Интегральные интенсивности спектральных областей ^{13}C ЯМР образцов торфа

Образец торфа	Спектральная область, м.д.							
	220-190 C=O	190-165 COOH(R)	165-144 C _{ar} -O	144-110 C _{ar}	110-95 C _{O-al} -O	95-62 C _{al} -O	62-48 O- CH ₃	48-0 C _{al}
Торф крапивинский, Т	2,7	8,2	4,8	11,4	10,1	37,1	8,7	17,2
Торф крапивинский ТАЭ	3,4	8	7	15,8	9,2	30,1	8,4	18,1



I, % - интегральные интенсивности спектральных областей на спектрах ^{13}C ЯМР

Рисунок 6.1 – Сравнительный функциональный состав исходных (У), дебитуминированного (УЭ) и дебитуминированных после алкилирования (УАЭ) образцов александровского угля



I, % - интегральные интенсивности спектральных областей на спектрах ^{13}C ЯМР

Рисунок 6.2 – Сравнительный функциональный состав исходного (У) и дебитуминированного после алкилирования (УАЭ) образцов маячного угля.

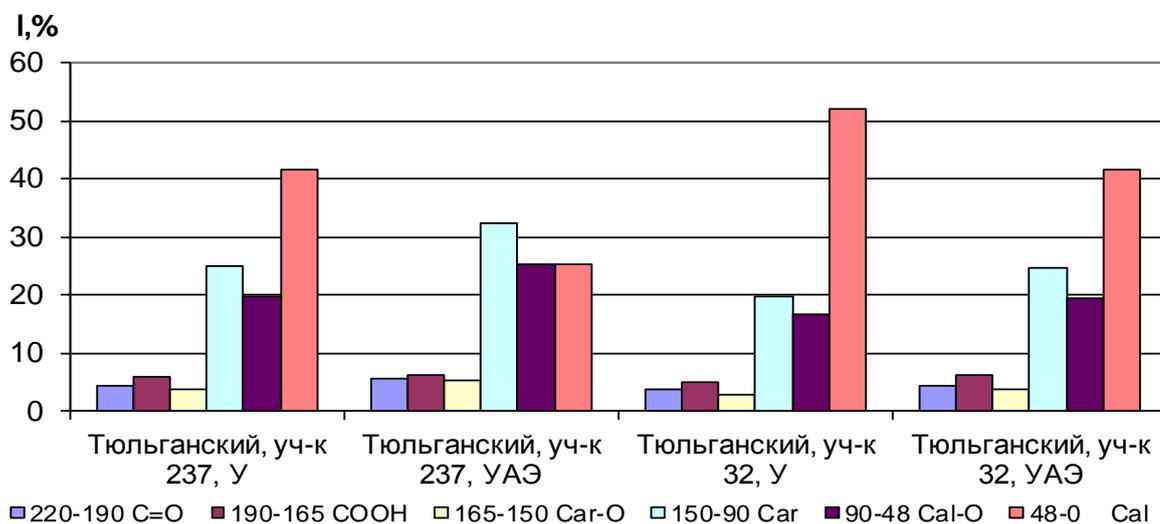


Рисунок 6.3 – Сравнительный функциональный состав исходного (У) и дебитуминированного после алкилирования (УАЭ) образцов тюльганского угля

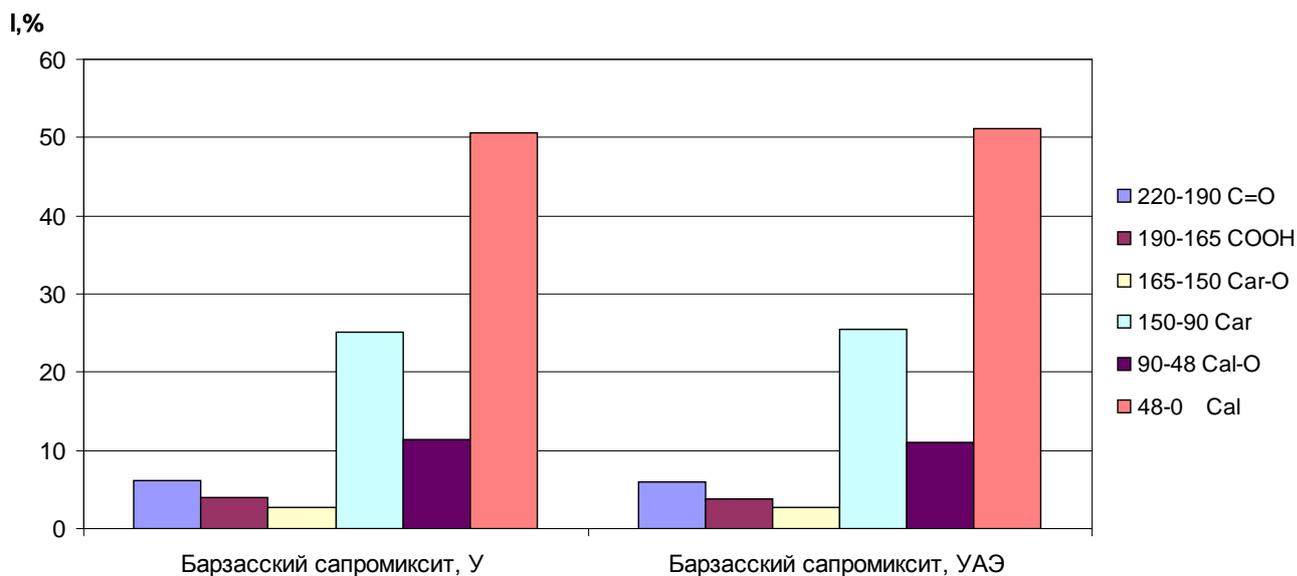


Рисунок 6.4 – Сравнительный функциональный состав исходных (У) и дебитуминированных после алкилирования (УАЭ) образцов Барзасского сапропелита.

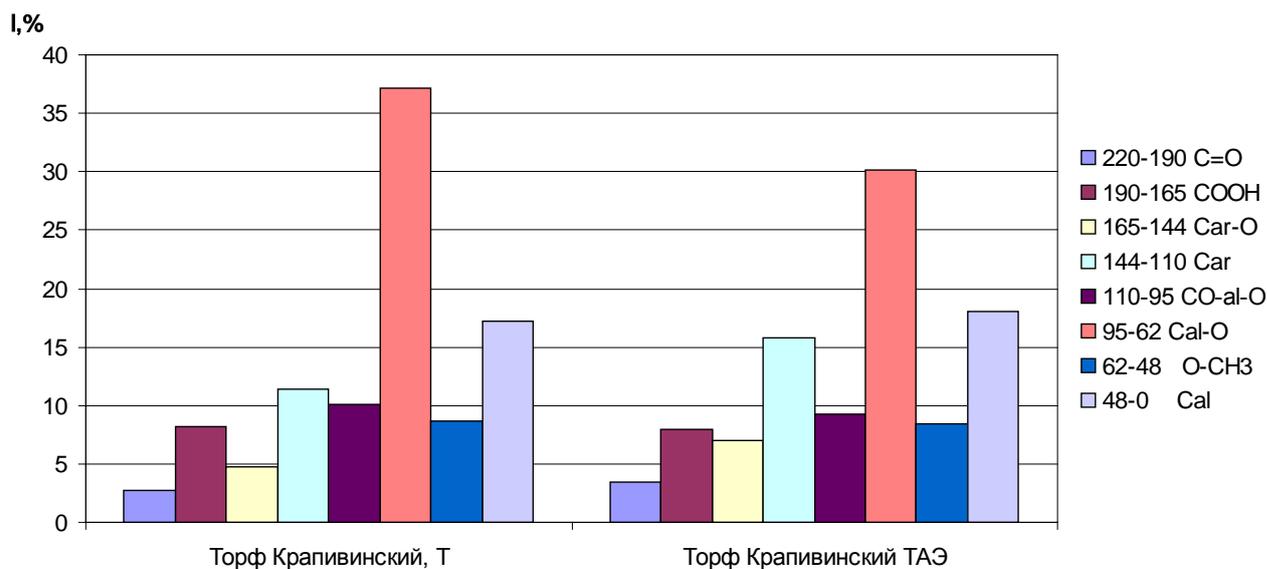


Рисунок 6.5 – Сравнительный функциональный состав исходных и дебитуминированных после алкилирования (ТАЭ) образцов крапивинского торфа

Результаты ^{13}C ЯМР спектроскопии подтверждают ранее сделанные выводы о преимущественном экстрагировании алифатических соединений из алкилированных образцов ТГИ гумусовой природы (глава 3). Следствием этого является относительное увеличение доли ароматических и уменьшение доли алифатических структур в твердых остатках (Рисунки 6.1-6.5). Экстрагирование битума из

исходного александрийского угля без применения алкилирования не изменяет функциональный состав твердого остатка (рис. 6.1, УЭ). Применение алкилирования к Барзасскому сапромикситу (Рисунок 6.4) не приводит к существенному изменению функционального состава твердого остатка, что отражает особенности строения этого угля. Алкилирование вещества органической массы этого угля приводит к частичной деполимеризации с экстрагированием алкилароматических структур.

На примере караканского угля [353] отслежены изменения в технических параметрах и содержании углерода и водорода в алкилированных и исходных пробах (Таблица 6.3). Кодирование факторов представлено в Таблице 6.4, матрица планирования – в Таблице 6.3. В главе 3 было показано, что общее увеличение органической массы ТГИ в результате модифицирования метанолом в присутствии БСК достигает от 5,9 до 19% и свидетельствует об активном протекании реакций присоединения алкила. Увеличение атомного отношения Н/С с 0,8 у исходного угля до 0,9 у алкилированного подтверждает этот тезис.

Таблица 6.3 – Характеристики алкилированных проб Караканского угля

№	Метанол:уголь	БСК, %	Время, час	W ^a , %	A ^d , %	C ^{daf} , %	H ^{daf} , %	(O + N + S) ^{daf} , % по разности	Н/С атомн.
	X ₁	X ₂	X ₃						
1	-1	-1	-1	2,0	6,9	72,8	4,6	22,6	0,8
2	1	-1	-1	1,6	6,5	72,9	4,8	22,3	0,8
3	-1	1	-1	2,1	6,8	73,0	5,2	21,8	0,9
4	1	1	-1	2,9	6,2	71,5	4,8	23,7	0,8
5	-1	-1	1	1,7	6,9	72,7	5,1	22,3	0,8
6	1	-1	1	2,0	6,4	70,5	4,5	25,0	0,8
7	-1	1	1	0,8	5,7	70,4	5,1	24,6	0,9
8	1	1	1	1,0	6,0	71,8	5,1	23,1	0,9
9	-1	0	0	2,2	6,6	72,8	5,2	22,0	0,9
10	1	0	0	1,9	6,5	72,4	5,0	22,7	0,8
11	0	-1	0	1,5	6,2	72,7	4,7	22,7	0,8
12	0	1	0	2,4	6,0	71,3	4,4	24,3	0,7
13	0	0	-1	1,1	5,9	71,0	5,0	24,1	0,9
14	0	0	1	1,2	6,1	71,6	4,8	23,6	0,8
Исходный уголь				5,5	8,7	77,3	5,2	17,5	0,8

Таблица 6.4 – Кодирование факторов в экспериментах

Уровень фактора	Соотношение метанол : уголь, по массе (x_1)	Концентрация БСК в метаноле, % (x_2)	Продолжительность, ч (x_3)
-1	4	5	1
0	7	10	3
+1	10	15	5

На Рисунке 6.6 представлена поверхность зависимости отношения Н/С в алкилированных пробах от условий алкилирования угля.

Линейное уравнение регрессии имеет вид:

$$Y_{\text{Н/С}} = 0,82 - 0,01x_1 + 0,02x_2$$

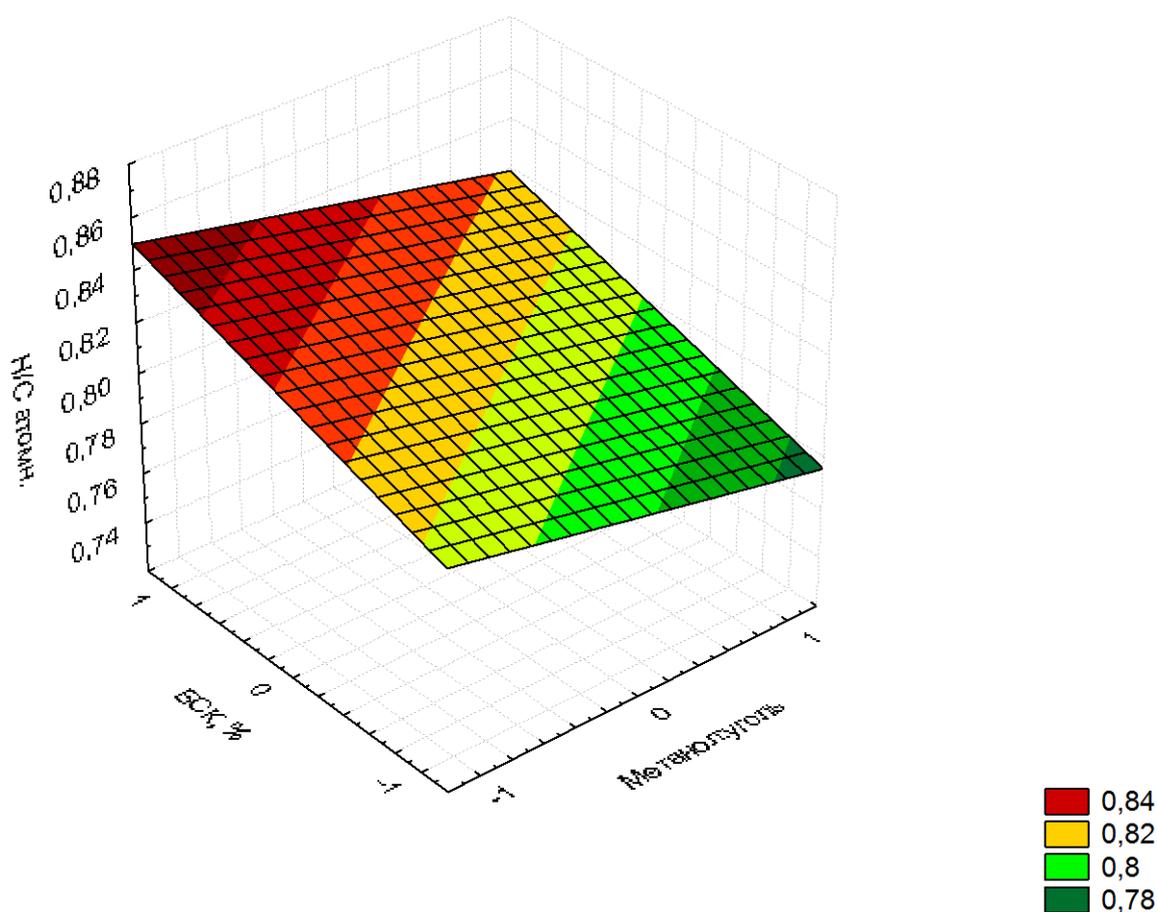


Рисунок 6.6 – Зависимость отношения Н/С в алкилированных пробах от условий алкилирования угля

Анализируя данные Таблиц 3.3. и 6.3. следует предположить, что алкилирование гумусового каменного угля (Караканского месторождения) способствует не

только повышению выхода в экстракт битумоидов, обогащенных алифатическими компонентами, но и присоединению алкилов к неподвижной матрице угля, что находит отражение в увеличении ОМУ и повышении соотношения Н/С, и в свою очередь зависит от природы угля и от условий проведения процесса алкилирования. Увеличение содержания водорода в образцах алкилированных углей является ключевым моментом при последующей переработке твердого остатка углей в процессах ожижения.

Таким образом, установлено, что алкилирование ТГИ спиртами и последующая экстракция увеличивает относительное содержание ароматических и уменьшает содержание алкановых и алифатических структур в угольных остатках.

6.2. Термические характеристики

Результаты термогравиметрических исследований алкилированных образцов угля отражают изменение органического вещества при алкилировании. Термостойкость караканского угля [353] после обработки снижается: максимум скорости разложения сдвигается в сторону низких температур на 60 °С у алкилированного угля по сравнению с исходным. После экстракции битумов этот эффект модифицирования органической массы сохраняется, что нашло отражение в результатах дериватографических испытаний (Рисунок 6.7, Таблицы 6.5 и 6.6). Отмечено также значительное снижение скорости разложения в максимумах. Установлено, что увеличивается выход летучих веществ образцов угля после алкилирующей обработки в интервале температур 200 °С - t_m^o , в отдельных случаях до 18-21 % против 12 % у необработанного угля, в то время как в интервале t_m^o - 600°С отмечено даже некоторое уменьшение выхода летучих веществ (Таблица 6.5, опыты 7,8). Характерно, что дебитуминированный остаток алкилированного угля при термической обработке дает повышенный выход летучих веществ в низкотемпературной области 200 °С - t_m^o , что говорит о сохранении эффекта алкилирования ОМУ (Таблица 6.6.).

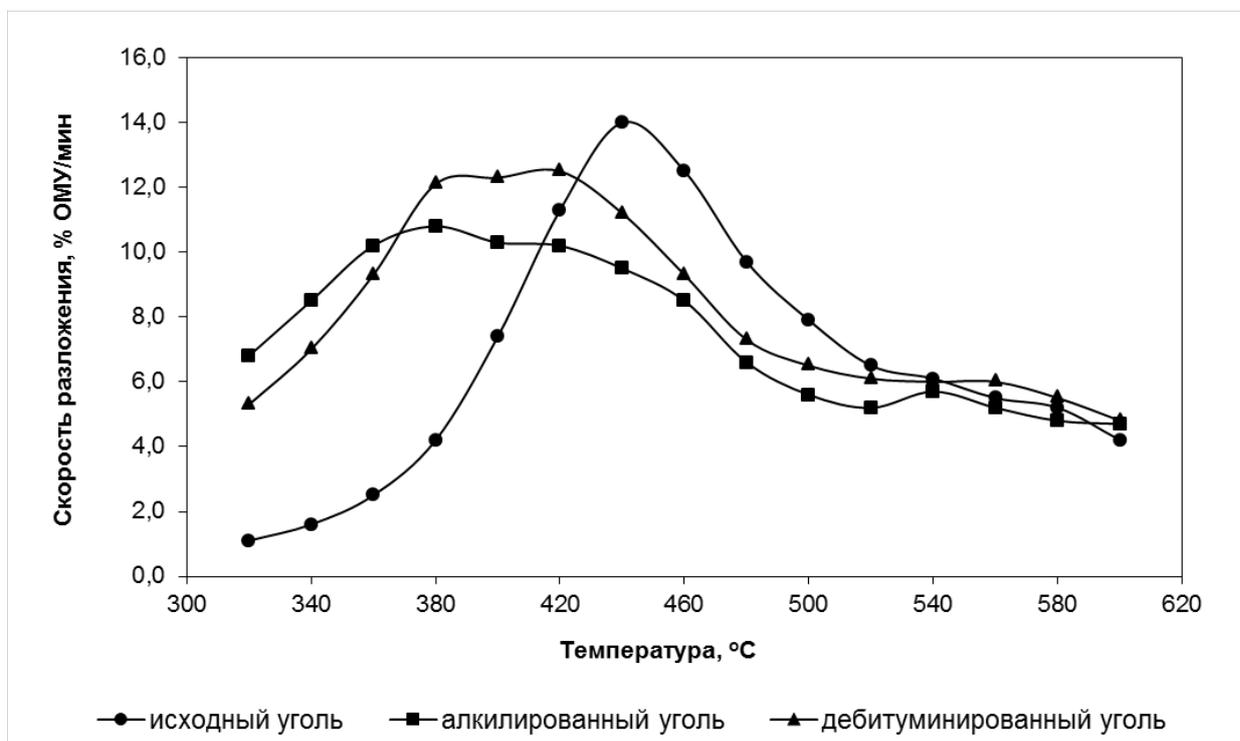


Рисунок 6.7 – Зависимость скорости разложения ОМУ от температуры для исходного, алкилированного и дебитуминированного после алкилирования угля Караканского месторождения.

Таблица 6.5 – Характерные величины, вычисленные по дериватограммам для алкилированных проб угля

№ опыта	Навеска, мг	ОМУ, мг	Потеря массы, % daf в интервале температур			Температура максимума скорости потери массы, t_m °C	Максимальная скорость потери массы, % ОМУ/мин
			200°– t_m °C	t_m °C – 600°С	200 – 600°С		
1	2	3	4	5	6	7	8
1	699,8	637,5	14,8	14,8	29,6	430	12,5
2	701,8	645,3	17,3	14,1	31,4	425	13,8
3	701,2	638,8	16,4	14,1	30,5	422	11,2
4	700,9	637,4	16,4	15,0	31,4	415	12,3
5	700,1	639,7	15,2	14,9	30,1	425	13,1
6	701,6	642,2	15,8	14,6	30,3	420	13,4
7	699,1	651,6	18,4	12,9	31,3	425	10,4
8	700,6	653,6	20,6	13,9	34,3	410	12,2
9	699,4	639,0	17,3	13,8	31,1	425	12,5

Продолжение Таблицы 5.5

1	2	3	4	5	6	7	8
10	700,1	642,3	16,1	15,6	31,6	410	12,1
11	700,9	644,8	15,9	15,0	30,9	412	11,6
12	700,6	642,6	16,3	14,5	30,8	425	13,1
13	699,7	651,1	15,6	14,7	30,3	418	10,7
14	708,0	656,5	15,7	14,5	30,2	418	11,4
Исходный уголь							
	700,7	623,1	11,8	15,4	27,2	430	13,7

Таблица 6.6 – Характерные величины, вычисленные по дериватограммам для дебитуминированных остатков алкилированных проб

№ опыта	Навеска, мг	ОМУ, мг	Потеря массы, % daf в интервале температур			Температура максимума скорости потери массы, t _m °C	Максимальная скорость потери массы, % ОМУ/мин
			200°–t _m °C	t _m ° – 600°C	200 – 600°C		
1	700,0	649,8	14,2	14,0	28,2	428	13,4
2	699,6	638,0	14,3	14,5	28,8	428	11,9
3	700,5	641,3	15,2	15,8	31,0	428	13,2
4	700,2	644,2	15,9	13,1	29,1	433	11,5
5	700,7	639,8	14,0	14,2	28,3	428	11,8
6	699,8	644,8	15,0	14,1	29,3	425	12,4
7	700,0	649,9	15,3	14,6	29,9	415	12,7
8	699,7	647,8	15,4	13,9	29,3	422	11,4
9	699,7	654,1	14,5	13,9	28,4	425	9,7
10	699,8	650,1	16,2	12,2	28,5	440	9,3
11	701,7	653,3	14,4	14,6	29,0	421	11,5
12	700,8	651,3	15,1	14,3	29,4	422	11,8
13	701,4	653,2	14,8	14,4	29,3	428	12,9
14	700,8	654,1	15,1	13,9	29,0	422	12,2
Дебитуминированный остаток исходного угля							
	701,4	604,8	11,5	15,0	26,5	440	14,3

Зависимость потери массы угля при нагреве в интервале 200-600°C от условий алкилирования показана на рис. 6.8. Высокие значения концентрации катализатора – бензолсульфокислоты (БСК) и соотношения алкилирующий спирт:уголь положительно сказываются на выходе продуктов термического разложения.

Для угля Александрийского месторождения снижение термической стойкости модифицированных образцов иллюстрируется повышением выхода летучих компонентов с 41,0 до 49,4 % на daf (Глава 3, Таблица 3.1). Образец модифицированного угля, подвергнутый последовательной экстракции, также показал повышенный выход летучих – 43,2 % на daf. Следовательно, уголь после экстракции битумоидов сохраняет результаты воздействия алкилирования.

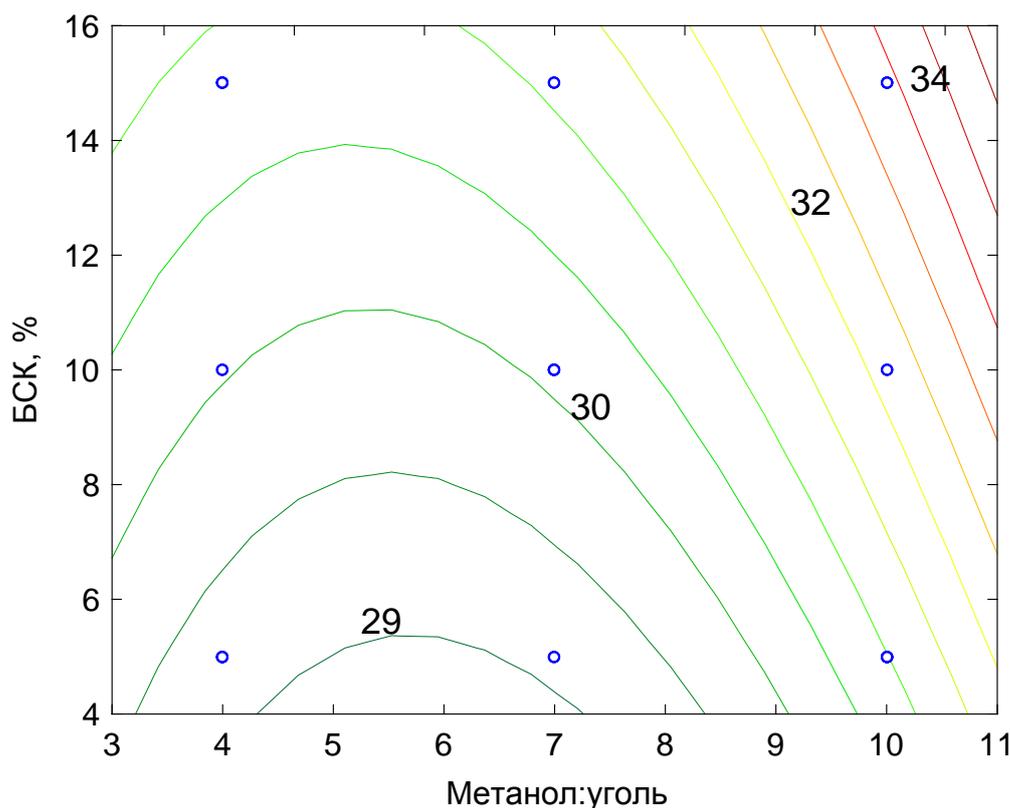


Рисунок 6.8 – Зависимость выхода летучих из пробы угля (цифры на кривых, % на daf) в интервале 200-600°C от условий алкилирования.

Алкилирование ТГИ спиртами приводит к модифицированию органического вещества и к уменьшению термической стабильности и увеличению количества выхода летучих компонентов.

6.3. Влияние алкилирования на спекающие свойства остаточного угля

Алкилирование углей спиртами приводит к разрушению развитой системы

водородных связей в структуре угля, поскольку замещает водород в карбоксилах на алкил, и кроме того, деполимеризует вещество углей благодаря переэтерификации. Далее, алкилирование заметно повышает соотношение Н/С в органической массе угля, то есть обладает некоторым «гидрирующим» действием. И то и другое может приводить к улучшению спекаемости [354]. Известны способы повышения спекаемости угольного остатка после О-алкилирования [355].

В нашем случае изучена возможность и степень влияния алкилирования угля метанолом в присутствии щавелевой кислоты на его способность к спеканию [356,357]. Применение щавелевой кислоты позволяет исключить возможное введение в массу коксового остатка серы при использовании серной или бензолсульфокислоты как катализаторов, в то же время это достаточно сильная кислота, способная проявить каталитические свойства. Метанол обладает высокой активностью в широком ряду реакций, составляющих суть «алкилирования» угля. В этих условиях характерен низкий расход метанола – менее 3 % от органической массы угля (ОМУ) при высокоэффективном модифицировании угля О-алкилированием в кислой среде [356].

Объектом исследования послужил уголь Кузнецкого бассейна Караканского месторождения, который после измельчения менее 0,2 мм имел характеристики, представленные в Таблице 6.7.

Таблица 6.7 – Характеристика исходного угля, % масс

W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	(O+N+S) ^{daf}	Н/С атомн.	Индекс Рога RI, ед.
1,8	6,9	37,9	78,4	5,1	16,5	0,78	10

В целях получения зависимостей, количественно отражающих влияние основных факторов процесса алкилирования угля метанолом на спекаемость, был выбран композиционный трехуровневый план второго порядка для двух факторов: концентрация кислоты-катализатора (x_1) и продолжительность обработки (x_2) [358- 360]. Значения параметров, матрица плана и результаты экспериментов приведены в Таблицах 6.8 и 6.9.

Таблица 6.8 – Кодирование факторов

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

Таблица 6.9 – Данные технического и элементного анализа алкилированных проб угля

№ опыта	Матрица плана		% масс. объединенных проб						Индекс Рога RI, ед.
	x_1	x_2	W^a	A^d	C^{daf}	H^{daf}	$(O+N+S)^{daf}$	H/C атомн.	
1	-1	-1	4,5	7,2	83,9	5,5	10,6	0,79	14,6
2	-1	-1							15,0
3	1	-1	16,0	7,2	89,2	4,1	6,7	0,55	14,2
4	1	-1							14,4
5	-1	1	3,8	6,7	81,0	5,3	13,7	0,79	10,3
6	-1	1							10,7
7	1	1	18,2	6,8	89,5	4,1	6,4	0,55	17,0
8	1	1							17,0
9	-1	0	6,7	6,7	84,4	5,6	10,0	0,80	14,0
10	-1	0							14,2
11	1	0	19,7	6,1	89,4	2,5	8,2	0,34	14,3
12	1	0							14,7
13	0	-1	10,9	6,6	86,3	4,8	8,9	0,67	12,3
14	0	-1							12,7
15	0	1	12,2	6,3	83,4	3,2	13,4	0,46	18,7
16	0	1							18,9
17	0	0	12,6	6,0	84,2	4,4	11,4	0,63	12,8
18	0	0							13,2

Полученные результаты показывают значительное увеличение спекаемости – индекс Рога изменяется от 10 для исходного угля до 18 у модифицированного.

Анализируя данные элементного анализа, можно отметить заметное снижение относительного содержания кислорода в пробах, показавших лучшую спекаемость (оп. 3,4 и 15,16). Данный факт объясняется как метилированием ОМУ, так и экстрагированием кислородсодержащих веществ на стадии метилирования. Как отмечалось выше [354], снижение содержания кислорода в углях низких стадий

метаморфизма повышает их спекаемость.

Ранее при алкилировании того же угля в аналогичных условиях при катализе бензолсульфокислотой было отмечено увеличение отношения Н/С в остатке после алкилирования [353]. В данном случае в модифицированных пробах наблюдается уменьшение отношения Н/С. Однако, как отражено в табл. 6.9, данный факт не приводит к снижению спекаемости остатков, даже наоборот (оп.15,16).

После обычной процедуры математической обработки экспериментальных результатов [358- 360] было получено адекватное уравнение регрессии, описывающее зависимость величины индекса Рога алкилированного угля от условий модифицирования для уровня значимости 0,1:

$$Y(RI) = 14,4 + 1,1 x_1 + 1,8x_1x_2 \quad (6.1)$$

Контурный график поверхности отклика в кодированных переменных показан на рис. 6.9.

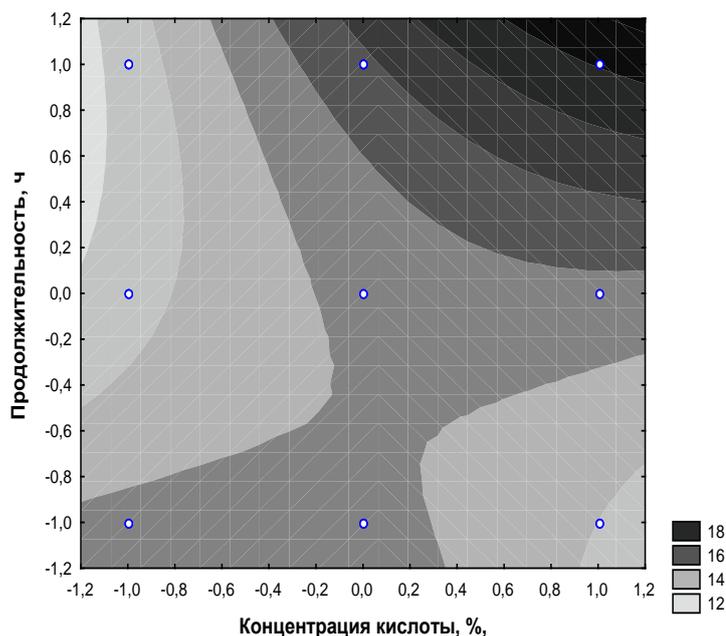
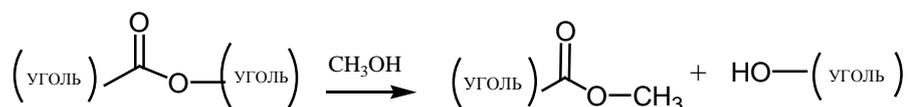


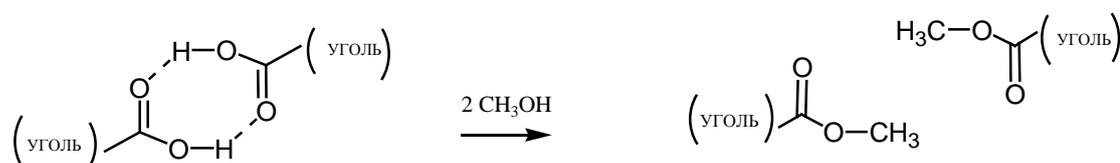
Рисунок 6.9 – Контурный график зависимости индекса Рога (RI) метилированных образцов угля от концентрации кислоты (x_1) и продолжительности обработки (x_2), выраженных в кодированных переменных.

Интерпретация регрессионной зависимости приводит к следующим выводам. Прежде всего надо отметить наличие положительных коэффициентов при x_1 (концентрация щавелевой кислоты) и парном взаимодействии x_1x_2 (концентрация

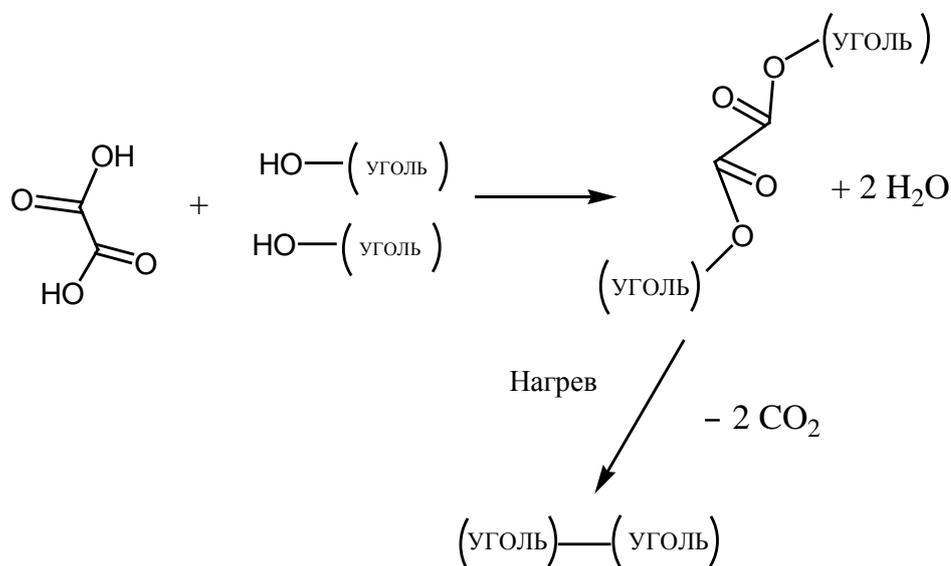
кислоты – продолжительность). Поддержание концентрации кислоты и продолжительности обработки на высоком уровне увеличивает индекс Рога модифицированного угля. В условиях избытка метанола это указывает как на каталитическое метилирование,



приводящее к деполимеризации угольного вещества и нарушению системы водородных связей,



так и на возможное присоединение щавелевой кислоты к ОМУ с образованием сложноэфирных "мостиков" между макромолекулами угля. При нагреве происходит декарбоксилирование "мостиков" с образованием прочных углерод-углеродных связей между макромолекулами:



В целом регрессионная модель показывает положительное влияние каталитического метилирования караканского угля на его спекаемость.

Таким образом, в результате экспериментов показано благоприятное влияние метилирования газового угля в присутствии щавелевой кислоты на его спека-

емость и получена адекватная регрессионная зависимость индекса Рога метилированных образцов от концентрации кислоты-катализатора и продолжительности процесса. Вероятно позитивное действие щавелевой кислоты на реакции конденсации органической массы угля при нагреве. Метилирование газового угля в присутствии щавелевой кислоты благоприятно влияет на повышение его спекающих свойств. Данное свойство может найти применение для утилизации остаточного угля в качестве добавки при термобрикетировании углей.

Таким образом, 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе на основе выполненных автором исследований разработаны научные основы модифицирования ТГИ низкой степени углефикации алкилированием алифатическими спиртами в условиях кислотного катализа, что позволяет значительно увеличивать выход битумоидов из ТГИ; получать с высоким выходом буроугольный воск улучшенного качества; компоненты экстракционных смол, имеющие важное значение в качестве сырья для альтернативного получения сложных эфиров и биологически активных субстанций; гуминовые вещества, обладающие повышенной биологической активностью; использовать модифицированные ТГИ в процессах термической переработки. Результаты работы имеют важное значение для развития химической технологии топлива.

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 деполи-

меризации 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ямпольский А.Л. Экономика комплексного использования торфяных ресурсов СССР. М.: Недра. 1979. 135 с.
2. Головин Г.С., Зырянова Е.В., Гюльмалиев А.М. и др. Предпосылки создания в России производства горного воска // Российский химический журнал. т. XXXVIII. 1994. № 5. С. 80-82.
3. Родэ В.В., Новаковский Е.М. Получение горного воска из битуминозных бурых углей // Химия твердого топлива. 1995. № 3. 43-50 С.
4. Fischer F., Presting W. Laboratorium buch fur die Untersuchung technischer Wachs. : Halle, 1958. 715 S.
5. Vcelak V. Chemie und Technologie des Montanwaxes. Praga. 1959. 475 S.
6. Белькевич П.И., Голованов Н.И. Воск и его технические аналоги. Мн.: Наука и техника, 1980. 176 с.
7. Жарова М.Н., Покровская Л.С., Лукичева В.П. и др. Битуминозность некоторых углей Южного Урала, Сибири и Дальнего Востока // Химия твердого топлива. 1977. № 4. С. 33-36.
8. Покровская Л.С., Лукичева В.П., Дуброва С.Н. и др . Битуминозность углей Бабаевского и Тюльганского месторождений Южно-Уральского бассейна // Химия твердого топлива. 1978. № 3. С. 57-60.
9. Химические вещества из угля. Пер. с нем. / Под ред. И.В. Калечица. М.: Химия, 1980. 616 с.
10. Уайтхерст Д.Д., Митчел Т.О., Фаркаши М. Ожижение угля: Химия и технология термических процессов. Пер. с англ. / Под ред. В.Г. Липовича. М.: Химия, 1986. 256 с.
11. Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В. и др. Химия и переработка угля. М.: Химия, 1988. 336 с.
12. Мур Р.Х., Мартин Е.С., Кокс Дж.Л., Эллиот Д.С. Ожижение каменных углей при их взаимодействии с фенолом. В кн.: Алкилирование. Исследования и

- промышленное оформление процесса. М.: Химия, 1982. 432 с.
13. Екатеринина Л.М., Мотовилова Л.В., Долматова А.Г. и др. Экстракция углей активными растворителями в связи со склонностью их к восстановлению // Химия твердого топлива. 1978. №5. С. 42-43.
 14. Кричко А.А., Гагарин С.Г., Макарьев С.С. Мультимерная теория строения высокомолекулярного органического топлива // Химия твердого топлива. 1993. № 6. С. 27-41.
 15. Jurkiewicz A., Marzec A., Idziak S. Immobile and mobile phases of bituminous coal detectable by pulse nuclear magnetic resonance and their chemical nature // Fuel. 1981. V. 60. № 12. P.1167-1168.
 16. Derbyshire F., Marzec A., Schulten H.R. et al. Molecular structure of coal: a debate. Fuel, 1989, V. 68. № 9. P. 1091-1106.
 17. Iino M., Takanohashi T., Liu H. et al. Supramolecular (aggregated) structure of coal : solvent extraction study // Proc. International Coal Science Conference. Germany. 1997. V.1. P. 203-206 .
 18. Киблер М.В. Действие растворителей на угли. В сб. Химия твердого топлива. Сборник I. Пер. с англ. / Под ред. Н.М. Караваева. М.: Изд-во иностранной литературы, 1951. 407 с.
 19. Русьянова Н.Д. Представления о химическом строении каменных углей // Химия твердого топлива. 1978. № 6. С. 3-15.
 20. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во Московского государственного горного университета. 2003. 556 с.
 21. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г., Скопенко С.М. Обобщенная модель структуры органической массы углей // Химия твердого топлива. 1994. № 4-5. С.14-27.
 22. Гюльмалиев А.М., Гладун Т.Г., Бровенко А.Л., Головин Г.С. Математическое моделирование структуры и свойств углей// Химия твердого топлива. 1996. № 3. С.45-54.

23. Гюльмалиев А.М., Гладун Т.Г., Головин Г.С. Структурные параметры и свойства углей // Химия твердого топлива. 1999. №5. С.3-17.
24. Sternberg H. W, Delle Donne C. Solubilization of coals by reductive alkylation // Fuel. 1974. V. 53. I.3. P. 172-175.
25. Abbot J.M., Erbatur O., Gains A.F. Reductive ethylation in etheral solvents // Fuel. 1984. V.63. I.10. P. 1441-1449.
26. King Hsiang-Hui, Stock L.M. Aspects of the chemistry of donor solvent coal dissolution. The hydrogen-deuterium exchange reaction of tetralin-d₁₂ with Illinois N6 coals, coals products and related compounds. Fuel. 1982. V.61. I. 3. P. 257-264.
27. Bimer J. // Koks, Smola, Gas. 1976. V. 21. I. 3. P. 78-80.
28. Alemany L.B., Stock L.M. The reductive alkylation of Illinois N6 coal. Factors governing the reductive alkylation reaction in etheral solvents // Fuel. 1982. V.61. № 3. P. 250-256.
29. Larsen J. W., Urban L.O. Incorporation of Naphthalene and Tetrahydrofuran during the Reductive Alkylation of Illinois No. 6 Coal // Journal of Organic Chemistry. V. 44. № 18. 1979. P. 3219-3222.
30. Alemany L. B., Stock L.M. The reductive alkylation of Illinois No. 6 coal. Factors governing the reductive alkylation reaction in ethereal solvents // Fuel. Vol. 61. I.3. 1982. P. 250-256 .
31. Евстафьев С.Н., Шмелев В.В., Тутурина В.В. Восстановительное алкилирование буроугольных асфальтенов // Химия твердого топлива. № 1. 1993. С. 43-47.
32. Wachowska H., Kozlowski M. Reductive alkylation of coals in ether solvents // Fuel. 1994. V. 73. I. P. 880-885.
33. Kozlowski M., Wachowska H. // Reduction and reductive alkylation of coals using deuterium containing compounds // Fuel. 1998. V. 77. I. 6. P. 591-599.
34. Handy C.I., Stock L.M. Reductive alkylation of Illinois N6 coal in liquid ammonia // Fuel. 1982. V.61. I. 8. P. 700-706.
35. Wachowska H., Andrzejak A. Reductive alkylation of coals in liquid ammonia //

- Fuel. 1988. V.67. I. 3. P. 215-217.
36. Wachowska H., Kozlowski M. Studies of reduction and reductive alkylation of coals in the potassium/liquid ammonia system. 1. The influence of demineralization on the course of reduction and reductive alkylation of coals // Fuel. 1995. Vol. 74. I. 9. P. 1319-1327.
 37. Wachowska H., Kozlowski M. Studies of reduction and reductive alkylation of coals in the potassium / liquid ammonia system. 2. Characterization of coal extracts // Fuel. 1995. V. 74. I. 9. P. 1328-1332.
 38. Miyake M., Sukigara M., Nomura M. et al. Structural characterization of soluble products from a series of reductively butylated coals prepared in refluxing tetrahydrofuran // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1984. V.57. № 3. P. 840-843.
 39. Alemany L. B., Stock L.M. Reductive alkylation of illinois No. 6 coal. ^1H and ^{13}C NMR spectra of the ^{13}C -enriched alkylation products // Fuel. 1982. V. 61. I. 11. P. 1088-1094.
 40. Stock L.M., Willis R.S. Reductive Alkylation of Illinois No. 6 Coal. Chemical and Spectroscopic Evidence Concerning the Principal Oxygen-Containing Groups in the Coal // Journal Organic Chemistry. 1985. V. 19. № 19. P. 3566-3573.
 41. Pilawa B., Wieckowski A., Wachowska H., Kozlowski M. E.p.r. searches of correlation between paramagnetic centre behaviour and chemical structure of reductively alkylated flame coal // Fuel. 1998. V. 77. I.14. P. 1561-1567.
 42. Stefanova M.D., Lang I. Fractionation of soluble portion of reductively alkylated bituminous coals // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 1986. V.51. № 5. P. 1071-1082.
 43. Носырев И.Е., Кочканян Р.О., Луганская А.И. и др. Происхождение высокомолекулярной части восстановительно-алкилированных углей // Доклады АН УССР, сер. Б. 1985. № 5. С. 59-63.
 44. Баранов С.Н., Кочканян Р.О., Носырев И.Е. Восстановительная деполимеризация углей // Химия твердого топлива. 1980. № 6. С.83- 90.

45. Носырев И.Е., Кочкян Р.О., Кузаев А.И. и др. Молекулярно-массовый состав экстрактов восстановительно-алкилированных углей // Доклады АН УССР, сер. Б. 1982. № 5. С. 66-69.
46. Кочкян Р.О., Жданов В.С., Носырев И.Е. и др. Парамагнетизм и ассоциативное взаимодействие продуктов восстановительного алкилирования углей // Доклады АН УССР, сер. Б, 1984, № 7.- С. 36 - 39.
47. Кочкян Р.О., Баранов С.Н., Носырев И.Е. и др. Эффективность методов восстановительного алкилирования углей // Химия твердого топлива. 1984. №1. С. 69-74.
48. Miyake M., Iamamoto S., Nomura M. Reductive alkylation of coal with short anionization time by using molten potassium under ultrasonic radiation // Fuel. 1988. V. 67. I. 4. P. 589-590.
49. Гагаринова Л.М., Бутакова В.И., Русьянова Н.Д. Восстановительное алкилирование каменных углей // Химия твердого топлива. 1998. № 3. С.11-18.
50. Kozlowski M., Wachowska H., Adriaensens P., Gelan J. IR and NMR characterization of extraction products of reductively deuteromethylated coals // Fuel. 1999. V. 78. I.15. P. 1881-1884.
51. Kozlowski M. Two-stage reduction and reductive alkylation of coal using deuterium-labelled modifying agents // Fuel. 2001. V. 80. P. 937-943.
52. Kozlowski M. XPS study of reductively and non-reductively modified coals // Fuel. 2004. V. 83. P. 259-265.
53. Kozlowski M., Wachowska H., J.Yperman Reductive and non-reductive methylation of high-sulphur coals studied by atmospheric pressure-temperature programmed reduction technique // Fuel. 2003. V. 82. P. 1041-1047.
54. Sabino R. Moinelo, Garcia A. Study of the changes in IR spectra bands of coal after reductive alkylation // Fuel. 1987. V. 66. I. 12. P. 1715-1719.
55. Kikkawa S., Miyake M., Sukigara M., Nomura M.. Солублизация угля Юбари в расплавленном калии // Nippon Kagaku Kaishi. Journal of Chemical

- Society of Japan. Chemistry and Industrial Chemistry. 1980. I.6. P. 939-944.
56. Haenel M.W., Richter U.B., Hiller H., Reductive alkylierung von steinkohl: kohlenpropansulfonsauren mit bemerkenswerten Löslichkeiten // Angewandte Chemie mit Beiheften. 1985. V.97. № 4. P. 340-341.
57. Kato T., Koumishi F., Ohkawa H. et al. Растворение угля с помощью алкилирования. Многократное восстановительное метилирование углей в диглиме // Нэнре кекайси. Journal of Fuel Society of Japan. 1985. V.64. № 5. P.321-328.
58. Vassallo A.M. Fate of C¹³-labelled alkyl groups on reductively alkylated Liddell coal during hydrogenation at 400°C // Fuel. 1984. V.63. № 9. P. 1236-1240.
59. Miyake M., Stock L.M. Coal Solubilization. Factors Governing Successful Solubilization through C-Alkylation // Energy and Fuels. 1988. V. 2. I. 6. P. 815-818.
60. Chatterjee Kuntal, Miyake M., Stock Leon M. Coal Solubilization. Promotion of the C-Alkylation Reaction by n-Butyllithium and Potassium tert-Butoxide // Energy and Fuels. 1990. V. 4. P. 242-248.
61. Ouchi K., Hirano Y., Makabe M., Itoh H. Reduction of coal in hexamethylphosphoramide-Na-t-BuOH and the molecular weight distribution of pyridine-soluble material // Fuel. 1980. V. 59. P. 751-756.
62. Лазаров Л., Ангелова Г. Структура и реакции углей. София: Издательство БАН. 1990. 197 с.
63. Kumagai H., Yokono T., Sanada Y. Carbonization behavior of transalkylated Taiheiyo coal // Fuel. 1988. V.67. P. 515-520.
64. Sasaki M., Kotanigawa T., Yoshida T. Liquefaction Reactivity of Methylated Illinois No. 6 Coal // Energy and Fuels. 2000. V.14. I.1. P. 76-82.
65. Kozłowski M. The influence of reduction and reductive alkylation on thermal properties of coals // Fuel Processing Technology. 2002. V. 77-78. P. 61– 66.
66. Липович В.Г., Полубенцева М.Ф. Алкилирование ароматических углеводородов. М.: Химия, 1985. 272 с.

67. Newman D.S., Winans R.E., McBeth R.L. Reaction of coal and model coal compounds in room temperature molten salt mixtures. 3-rd International Symposium Molten Salts. : Hollywood. 1980. Pennington. N. J. 1981. P. 238- 425.
68. Sharma D.K., Mirsa Z.B., Sarkar M.K. Solvolytic extraction of coal through acylation and amidomethylation // Fuel. 1983. V.62. I. 3. P. 292-294.
69. Schlosberg H., Maa S., Neavel C. Treatment of coal by alkylation or acylation to increase liquid products from coal liquefaction: Exxon Research and Engineering Company. пат. 4092235 США. № 635706; заявл. 26.11.75; опубл. 30.05.78. Бюл. «Изобретения в СССР и за рубежом». 1979. вып. 85. № 3. С. 36.
70. Sharma D.K. Mishra S. Chemical reactivity of coal under Friedel-Crafts reaction condition. Effect of nature of solvent, alkylation agent and catalyst on extractability of coal through a complex series reaction (ATD³ reaction) // Fuel. 1995. V.74. I. 6. P. 913-916.
71. Sharma D. K. Mishra S. Enhancement of coal extraction by series reaction (ATD³ reaction): optimization of reaction conditions // Fuel. 1995. V. 74. I. 6. P. 917-921.
72. Durlubh K. Sharma, Manoj K. Sarkar, Zulfikar B. Mirza Coal extraction: enhancement through novel prior alkylation procedures at atmospheric pressure // Fuel. 1985. V. 64. I. 4. P. 449-453.
73. Liotta R., Rose K., Hippo E. O-Alkylation Chemistry of Coal and Its Implication for the Chemical and Physical Structure of Coal // Journal of Organic Chemistry. 1981. № 46. P.277-283.
74. Liotta R., Brons G. Coal. Kinetics of O-Alkylation // Journal of the American Chemical Society. 1981. V.103. P. 1735-1742.
75. Liotta R. Treatment of coal to increase yields and improve physical characteristics of coal liquefaction distillates and bottoms: Пат. 4259168 США. № US 19790069064; заявл. 23.08.79; опубл. 31.03.81. 10 с.
76. Liotta R., Gorbaty M.L. O-Alkylated/O-acylated coal liquids. Exxon Research and Engineering Company: пат. 4363714 США. № US19800216627; заявл.15.12.80 , опубл. 14.12.82; 5 с.; Бюл. «Изобретения в СССР и за

- рубежом». 1983. вып.60. № 9. С. 38.
77. Liotta R. O-Alkylated/O-Acylated coal and coal bottoms. Exxon Research and Engineering Company: пат. 4372750 США. № US 19800213749; заявл.08.12.80; опубл. 08.02.83, 8 с.; Бюл. «Изобретения в СССР и за рубежом». 1983. вып.60. № 11. С. 55.
78. Date A.C., Johns R.B. A study of reductive alkylation on a rank range of Australian coals // Fuel. 1988. V.68. I. 6. P.56-62.
79. Wachowska H., Kozlowski M., Thiel J., Dunaiska-Sropka I. Studies of the effect of O-Alkylation on the extractability of demineralized and reduced Polish coals // Fuel Processing and Technology. 1991. V.29. № 1-2. P. 143-151.
80. Botto E.R., Chol-yoo Choi, Muntean J.V., Stock L.M. Evidence for C-alkylation in Higher Rank Coals under Mildly Basic Conditions // Energy and Fuels. 1987. V.1. I.3. P. 270-273.
81. Green T.K., Ball J.E., Conkright K. Rate of Benzene Sorption by O-Alkylated Illinois No. 6 Coal // Energy and Fuels. 1991. V.5. I.4. P. 609-610.
82. Hayashi J., Kawakami T., Kusakabe K., Morooka S. Physical and Chemical Modification of Low-Rank Coals with Alkyl Chains and the roles of Incorporated Groups in Pyrolysis // Energy and Fuels. 1993. V.7 (6). P. 1118-1122.
83. Wachowska H., Ignasiak T., Strausz O.P., Carson D., Ignasiak B. Application of non-reductive alkylation in liquid ammonia to studies on macromolecular structure of coals and bitumen-derived asphaltene // Fuel. 1986. V. 65. I. 8. P. 1081-1084.
84. Ono S., Shiba T., Sanada Y. Нихон кагаку кайси. Journal of Chemical Society of Japan. Chemistry and Industrial Chemistry. 1980. № 6. P. 874-879.
85. Shimomura M., Makino E., Sanada Y. Растворение угля путем алкилирования с олефинами. Ненре кекайси. Journal of Fuel Society of Japan. 1981. V.60, I. 656. P. 987-993.
86. Mondragon F., Itoh H., Ouchi K. Solubility increase of coal by alkylation with various alcohols // Fuel. 1982. V. 61. I.11. P. 1131-1134.
87. Тарабанько В.Е. Береговцова Н.Г. Иванченко Н.М. Корниец Е.Д., Кузнецов

- П.Н. Исследование влияния метанола на процесс каталитической гидрогенизации угля // Химия твердого топлива. 1985. № 4. С. 76-81.
88. Шарыпов В.И., Кузнецов П.Н., Егорова О.Д., Павленко Н.И., Селина В.П., Скворцова Г.П., Трухачева В.А., Рубайло А.И. Изучение термического превращения бурого угля под действием низших алифатических спиртов // Изв. СО АН СССР. Сер. "Химические науки". 1986. № 11. вып. 46. С. 122-127.
89. Kuznetsov P.N., Sukhova G.I. Bimer J. et al. Coal characterization for liquefaction in tetralin and alcohols // Fuel. 1991. Vol. 70. I. 9. P. 1031-1038.
90. Кузнецов П.Н., Снэйп К.Е., Гарсия Р. Природа синергизма смеси тетралин-спирт при ожижении бурого угля. Влияние набухания угля // Химия твердого топлива. 1995. № 3. С.51-61.
91. Kuznetsov P.N., Bimer J., Salbut P.D. et al. Chemical alteration of coals and their reactivity with tetralin and methanol under liquefaction conditions // Fuel. 1994. V.73. I. 6. P. 901-906.
92. Sharma D. K., Mishra S. Alkylation reaction on Assam coal using alkenes and alcohols in liquid paraffin in the absence of external catalyst under atmospheric pressure condition aided by the disintegration of coal // Fuel Science and technology of Intreatment. 1992. V.10. № 10. P. 1601-1623.
93. Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. Харьков: Издательство Харьковского Гос. Университета, 1960. 371 с.
94. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Долидович Е.Ф. Битумы торфа и бурого угля. Мн.: Наука и техника, 1989. 125 с.
95. Белькевич П.И., Гайдук К.А., Зуев Т.Т. и др. Торфяной воск и сопутствующие продукты. Мн.: Наука и техника. 1977. 232 с.
96. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Долидович Е.Ф. Химия экстракционных смол торфа и бурого угля. Мн.: Наука и техника. 1985. 168 с.
97. Белькевич П.И., Долидович Е.Ф., Шеремет Л.С., Юркевич Е.А. Химический

- состав и фармакологические свойства экстракта торфа // Химия твердого топлива. 1988. № 4. С. 35-40.
98. Белькевич П.И., Шеремет Л.С., Иванова Л.А. и др. // Химия твердого топлива. 1985. № 2. С. 96-104.
99. Наумова Г.В. Торф в биотехнологии / Под ред. Лиштвана И.И. Мн.: Наука и техника. 1987. 151 с.
100. Лиштван И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Терентьев А.А. Физика и химия торфа: Учебное пособие для вузов. М.: Недра. 1989. 304 с.
101. Reilly J., Kelly D.F., Duffy J. Improvements in and relating to the Extraction of Wax from Peat: пат. 525696 Великобритания. № GB19390006320; заявл 25.02.39; опубл. 03.09.1940; 7с.
102. Белькевич П.И., Иванова Л.А., Церлюкевич Я.В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1974. № 4. С.121.
103. Белькевич П.И., Церлюкевич Я.В., Иванова Л.А., Юркевич Е.А. // Весці АН БССР. Сер. хім навук. 1976. №5. С. 61-66.
104. Иванова Л.А., Церлюкевич Я.В., Пискунова Т.А. Химический состав торфяных восков // Химия твердого топлива. 1975. № 6. С. 56-59.
105. Белькевич П. И., Кадач М. В., Раковский В. Е. / В кн.: Химия и генезис торфа и сапропелей. Мн. 1962. 168 с.
106. Голованов Н.Г. ДАН СССР. 1951. 59. № 1. С.113.
107. Голованов Н.Г. Способ извлечения битумов из бурых углей: А.с. 76372 СССР. № 387017; заявл. 05.11.48; опубл. 30.09.49, Бюл. № 11. 1 с.
108. Зинчук И.Ф., Новичкова Е.А. / В кн.: Химия и химическая технология. Калинин. 1972. с. 28.
109. Зинчук И.Ф. Исследование бурых углей Александрийского месторождения как сырья для получения битумов. Автореф. дис. канд. техн. наук. Калинин. 1972. 34 с.
110. Стадников Г.Л. Химия угля. М.-Л. 1933. 299 с.
111. Warth A.H. The chemistry and technology of Waxes. New-York. 1956. 940 P.

112. Fischer E.G., Presting W.E. Laboratoriumsbuch für die Untersuchung technischer Wachs-, Harz- und Ölgemenge. Halle. 1958. 715 S.
113. Vcelak V. Chemie und Technologie des Montanwachses. Praha. 1959. 818 S.
114. Голованов Н.Г. Бурый уголь как химическое сырье для промышленности. М. 1955. 58 с.
115. Тер-Акопянц Л.Д. Исследование некоторых направлений химической переработки землистых бурых углей Грачевского месторождения. Автореф. канд. дисс. Л., 1974. 26 с.
116. Родэ В.В., Папинова Е.А. Исследование строения и состава восковой части буроугольных битумов // Химия твердого топлива. 1981. № 6. С. 52-66.
117. Tiwari K. K., Banerji S. N., Vandopadhyay and Bhattacharya R.N. Recovery of wax from Neyveli lignite tar and its structural characterization // Fuel. 1995. V. 74, I. 4. P. 517-521.
118. Корзенева Ю. И., Умник Н. Н., Комарова В. К. и др. Исследование буроугольной смолы // Промышленные товары бытовой химии. 1976. № 4. С. 17-20.
119. Боброва А. О. Смола бітуму з олександрійського бурого вугілля. Київ. 1959. 68 с.
120. Левин И. С., Свиренко В. Д. Южно-уральский угольный бассейн. Оренбург. 1962. 100 с.
121. Тер-Акопянц Л. Д., Половникова И. А. О составе буроугольного воска, полученного из углей Грачевского месторождения // Химия твердого топлива. 1976. № 4. С. 60-68.
122. Голованов Н. Г. , Борисоглебский В. В., Кузьменко Е. А., Мазыра Л. Н. О составе смоляной части экстрактов бурого угля // Химия твердого топлива. 1967. № 4. С. 3-10.
123. Голованов Н. Г. Исследование смоляной части битумов твердых горючих ископаемых. Автореф. докт. дисс.: М. 1969. 32 с.
124. Зубко С. В., Жуков В. К., Юркевич Е.А. Исследование химического состава

- смолистой части буроугольного воска // Химия твердого топлива. 1981. № 6. С .67-71.
125. Karabon B. Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeit von Montanharz. Fette-Seifen-Anstrichmittel. 1981. Bd. 3. S. 113-122.
126. Jarolim V. et al. Chemistry and Industry. London. 1958. 1142 p.
127. Wolrab V., Streibl M., Sorm F. // Collective Czechoslovak Chemistry Communique. 1963. V. 28. S. 1316.
128. Jarolim V., Hejno K., Sorm F. // Collective Czechoslovak Chemistry Communique. 1963. V. 28. S. 2318.
129. Jarolim V., Hejno Hemmert F., Sorm F. // Collective Czechoslovak Chemistry Communique. 1965. V. 30. S. 873.
130. Streibl M., Jarolim V., Konecny Ubik U., Trika A. // Fette-Seifen-Anstrichmittel. 1973. V. 75. № 5. S. 314.
131. Боброва А. О. Смола бітуму з олександрійського бурого вугілля. Київ. 1959. 68 с.
132. Теревенина А. В. // Химия твердого топлива. 1971. № 6. с. 40
133. Голованов Н.Г. Исследование смоляной части ... 32 с.
134. Новаковский Е. М., Щербак Л. К., Севериновский С. Э., Казиник Е. М., Сучков В. В. // Химия твердого топлива. 1974. № 2. С. 63.
135. Hayatsu R., McBeth R.L., Neill P.H., Xia Y., Winans R.E. Terpenoid biomarkers in Argonne premium coal samples and their role during coalification // Energy and Fuels. 1990. V.4. I.5. P. 456-463.
136. Коберидзе Л.В. Исследование высокомолекулярных кислород-содержащих соединений и природных восков в качестве присадок при разработке канатных смазок. Автореф. дис. канд. техн. наук. М., 1980. 23 с.
137. Зеленин Н.И., Никитин Е.Е., Тер-Акопянц Л.Д. и др. Экстракционные смолы твердых топлив как присадки к маслам. // Тезисы докладов Республиканского научно-технического совещания. Мн. 1980. С.136-137.
138. Голованов Н.Г., Борисоглебский В.В., Кузьменко Е.А. // Хімічна

- промисловість. Київ. 1964. №2 (18).
139. Шнапер Б. И. Исследование основных закономерностей процесса экстракции александрийских бурых углей с целью повышения его эффективности: Автореф. дис. канд. техн. наук. М., 1969. 30с.
140. Шнапер Б. П., Святец И. Е. // Химия твердого топлива. 1968. № 4. С. 86-91.
141. Шнапер Б.И., Ткаченко П.В., Хачай С.Е., Рокос И.Д., Скляр В.Т. Способ получения буроугольного воска: А.с. 1286619 СССР. № .3876258/23-04; заявл. 29.01.85; опубл. 30.01.87, Бюл. № 4. 4с.
142. Севериновский С. Э. Исследование закономерностей обессмоливания с целью создания высокопроизводительного процесса извлечения смолы из буроугольного воска. Автореф. дис. канд. техн. наук. М. 1975. 26 с.
143. Колосков О.С. Физико-химические и технологические основы процесса обессмоливания буроугольных восков кристаллизацией из растворов. Автореф. дисс. канд. техн. наук. Мн. 1978. 22 с.
144. Колосков О. С., Новаковский Е. М., Острая З. А., Набережная В. М. // Химия твердого топлива. 1975. № 6. С. 34-36.
145. Костюк В. А., Зырянова Е. В., Фонская Я. Г., Родэ В. В. // Химия твердого топлива. 1977. № 4. С. 135-136.
146. Костюк В. А., Волгина И. В., Зырянова Е. В. // Журнал прикладной химии. 1977. Т. 51. вып. 6. С. 1331-1335.
147. Введенский В.А. Горизонтальный экстрактор многократного погружения: А.с. 152872 СССР. № 763351/23-4; заявл. 05.01.1962; опубл. Бюл. № 3. 4с.
148. Баранов С.Н., Самойленко Г.В., Неронин Н.К., Багаева Н.И., Шнапер Б.И., Ткаченко П.В. Способ получения буроугольного воска: А.с. 1068465 СССР. № 3388147/23-4; заявл. 05.02.1982; опубл. 23.01.84, Бюл. № 3. 4 с.
149. Джемилев У.М., Толстиков Г.А., Яруллин М.М., Прохоров Г.М. Способ получения воска из бурого угля или торфа: А.с. 1221228 СССР. № 3759423/28-13; заявл. 30.05.1984; опубл. 30.03.86, Бюл. № 12. 14 с.
150. Белов А.П., Соколик В.М. Применение петлевого экстрактора для добычи из

- твердого полезного ископаемого (бурого угля) буроугольного (горного) воска: пат. 21284 Украина. № u200608751, заявл. 04.08.2006; опубл.15.03.2007, Бюл. № 3. 6 с.
151. Белов А.П., Соколик В.М. Применение ковшового экстрактора для добычи из твердого полезного ископаемого (бурого угля) буроугольного (горного) воска: пат. 21285 Украина. № u200608753; заявл. 04.08.2006; опубл. 15.03.2007, Бюл. № 3. 6 с.
152. Севериновский С.Э., Макаровский Я.И., Умник Н.Н., Шнапер Б.И. Способ получения обессмоленного воска: А.с. 507617 СССР. № 2013119/23-4; заявл. 08.04.74; опубл. 25.03.76, Бюл. №11. 3 с.
153. Колосков О.С. Новаковский Е.М., Белькевич П.И., Петрищев К.П., Острая З.А., Клевицкий Б.А. Способ получения обессмоленного воска: А.с. 568672 СССР. № 2140180/04; заявл. 02.02.75; опубл. 15.08.77, Бюл. № 30. 2 с.
154. Ткаченко П.В., Шнапер Б.И., Злобин В.П. Способ получения обессмоленного буроугольного воска: А.с. 1038358 СССР. № 2816342/23-4; заявл. 16.07.79; опубл. 30.08.83, Бюл. № 32. 4 с.
155. Инвестиции BASF: синтетические воски // POLYMERY.RU. [Электронный ресурс]. URL: http://www.polymer.ru/letter.php?n_id=2572&sword=%E2%EE%F1%EA (дата обращения: 11.02.2010).
156. РОМОНТА подтвердила заинтересованность в строительстве // Главные новости. [Электронный ресурс], URL: <http://m-ns.org/economy/romonta-.00115> (дата обращения 11.06.2010).
157. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ, 1974. 287 с.
158. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
159. Камнева Л. И. Химия горючих ископаемых. М.: Химия, 1974. 272 с.
160. Стадников Г.Л. происхождение углей и нефти. М.: Изд-во АН СССР, 1937. 611с.

161. Раковский В.Е., Пигулевская Л.В. Химия и генезис торфа. М.: Недра, 1978. 231 с.
162. Кононова М. М. Органическое вещество почвы. М: Изд-во МГУ, 1963. 315 с.
163. Драгунов С.С. Методы исследования гумусовых веществ. Труды почв. инст. им. Докучаева. 1951. т. 38. С. 86-98.
164. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. // Труды Тюменского СХИ. 1970. т. XIV. С. 131.
165. Ковалевский Д. В. Исследование структуры гумусовых кислот методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Дисс. канд. хим. наук. Москва. 1998. 140 с.
166. Кухаренко Т. А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. М.: Недра, 1972. 214 с.
167. Stefanova M., Velinova D., Marinov S.P. and Nikolova R. The composition of lignite humic acids // Fuel. 1993. V. 72. I. 5. P. 681-684.
168. Русьянова Н.Д. Углекислотная химия. М.: Наука, 2000. 316 с.
169. Stevenson F.J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. Second Edition. New York.: John Wiley & Sons, Inc., 1994. 496 p.
170. Чухарева Н.И., Шишмина Л.В., Новиков А.А. Исследование гуминовых кислот исходных и термообработанных торфов Томской области. Томск.: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. 192 с.
171. Kleinhempel D. // Albrecht-Thaer-Archiv. 1970. Bd. 14. H. 1. S. 3-14.
172. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины. М.: Лесн. пром-ть, 1975. 629 с.
173. Gonsales-Vila F.J., del Rio J.C., Almendros G. and Martin F. Structural relationship between humic fraction from peat and lignites from the Miocene Granada basin // Fuel. 1994. V. 73. I. 2. P. 215-221.
174. Камнева А.И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. М. Химия, 1990. 288 с.
175. Зубкова Ю.Н., Бутюгин А.В. и др. Природные гуминовые вещества: взаимосвязь природы, способов выделения, физико-химических и биоактивных свойств. (Изд. 2, исправленное и дополненное). Донецк.:

- Центр інф. комп. технологій ДонНУ, 2010. 205 с.
- 176.Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Дис. докт. хим. наук. Москва. 2000. 359 с.
- 177.Орлов Д. С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1992. 259 с.
- 178.Janos P., Tokarova V. Characterization of coal-derived humic substanses with the aid of low pressure gel permeation chromatography // Fuel. 2002. V. 81. I. 8. P. 1025-1031.
- 179.Данченко Н.Н. Функциональный состав гумусовых кислот: определение и взаимосвязь с реакционной способностью. Дис. канд. хим. наук. Москва. 1997. 137с.
- 180.Жилин Д.М. Исследование реакционной способности и детоксицирующих свойств гумусовых кислот по отношению к соединениям ртути (II). Автореф. дис. канд. хим. наук. Москва. 1998. 24 с.
- 181.Электронный ресурс. http://www.humate.spb.ru/about_gumat/info/humate.php. (дата обращения: 10.07.2011).
- 182.Драгунов С.С. Химическая характеристика гуминовых кислот и их физиологическая активность // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. 1980. Т. 7. С. 5-21.
- 183.Фокин А.Д., Бобырь Л.Ф., Епишина Л.А., Кравцова Л.В. О проникновении гумусовых веществ в клетки растений // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. 1975. Т. 5. С.57-59.
- 184.Христева Л.А. Действие физиологически активных гуминовых кислот на растения при неблагоприятных внешних условиях // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. 1973. Т.4. С. 5-23.
- 185.Горовая А.И., Кулик А.Ф. Клеточные механизмы природной и модифицированной физиологически активными веществами сопротивляемости сельскохозяйственных растений к повреждающему действию пестицидов // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. 1980. Т.7. С. 74-106.

- 186.Александрова И.В. О физиологической активности гумусовых веществ и продуктов метаболизма микроорганизмов // Органическое вещество целинных и освоенных почв. М.: Наука, 1972. С. 30-69.
- 187.Александрова И.В. Органическое вещество почвы и азотное питание растений // Почвоведение. 1977. №5. С. 31-38.
- 188.Александрова И.В. О физиологической активности органических веществ специфической и индивидуальной природы// Почвоведение. 1983. №11. С. 22-32.
- 189.Христева Л.А. Физиологическая функция гуминовой кислоты в процессах обмена высших растений // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. 1957. Т.1. С.97.
- 190.Апраксина С.М., Думбай И.Н., Дуленко В.И. Гуматы бурых углей различных месторождений, их получение и свойства // Пути переработки углей Украины. Киев: Наук. думка, 1988. С. 98-106.
- 191.Кухаренко Т.А. Структура гуминовых кислот, их биологическая активность и последствие гуминовых удобрений // Химия твердого топлива. 1976. № 2. С. 24-31.
- 192.Dobbs L.B., Canellas L.P., Olivares F.L. at al. Bioactivity of Chemically Transformed Humic Matter from Vermicompost on Plant Root Growth // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2010. V. 58. № 6. P. 3681-3688.
- 193.Piccolo . P. Conte . A. F. Patti. O-Alkylation of a lignite humic acid by phase-transfer catalysis // Analitical Bioanalitical Chemistry. 2006. V. 384. № 4. P. 994–1001.
- 194.Тишкович А.В., Наумова Г.В., Вирясов Г.П. и др. Использование продуктов химической переработки бурых углей и торфа в сельском хозяйстве // Сб. Химия и переработка угля. Киев: Наукова думка, 1987. С. 26 - 36.
195. Лиштван И.И., Наумова Г.В., Томсон А.Э. и др. Новый гуминовый препарат ростостимулирующего действия на основе неогеновых бурых углей Беларуси // Химия твердого топлива. 2011. № 4. С. 13-19.

196. Белькевич П.И., Лиштван И.И., Прохоров Г.М., Толстикова Г.А. Способ переработки торфа или бурого угля // А.с. 1018961 СССР; № 3396375/23-04; заявл. 15.02.82; опубл. 23.05.83. Бюл. № 19. 7 с.
197. Бутаков В.И., Бутаков Ю.В., Макушев Ю.В. Способ получения гуматов щелочных металлов: пат. 2275348 Рос. Федерация. № 2004112108/15; заявл. 20.04.2004; опубл. 27.04.2006. Бюл. № 12. 9с.
198. Калинин Ю.А., Вашурина И.Ю., Кирдей Т.А. Способ получения жидких торфяных гуматов: пат. 2310633 Рос. Федерация; № 2006120883; действие восстановлено 10.12.10; опубл. 10.12.10. Бюл. № 34.
199. Левинский Б.В., Курченко С.М.; Левинский Б.В., Курченко М.С. Способ получения гуматов щелочных металлов: пат. 2243194 Рос. Федерация. № 2002120570/12; заявл. 02.08.2002; опубл. 27.12.2004., Бюл. № 17.
200. Ломовский О.И., Юдина Н.В., Зверева А.В. Способ получения биостимулятора из торфа и биостимулятор из торфа: пат. 2242445 Рос. Федерация. № 2002101758/12; заявл. 17.01.2002; опубл. 20.12.2004.
201. Новопашин М.Д., Бычев М.И., Петрова Г.И., Михеев В.А., Москаленко Т.В. Способ получения гуминовых веществ: пат. 2174529 Рос. Федерация. № 99122182/04; заявл. 22.10.1999; опубл. 10.10.2001. 6 с.
202. Разумов В.И., Гусев К.К.; Разумов В.И., Гусев К.К. Способ получения гумата натрия: пат. 2150484 Рос. Федерация. № 99108141/13; заявл. 21.04.1999; опубл. 10.06.2000. 6 с.
203. Сырченков А.Я., Левин Б.В., Гришаев И.Г., Резенков М.И., Ковалёв С.И., Назаров Ю.В., Бостон С.В., Яровая Т.Г., Латина Н.В. Способ получения гранулированного фосфорного удобрения, содержащего гумат: пат. 2279417 Рос. Федерация; № 2005112944/15; заявл. 29.04.2005; опубл. 10.07.2006. Бюл. № 19. 5 с.
204. Швецов С.Г. Способ получения комплексного гуминового удобрения: пат. 2378235 Рос. Федерация. № 2007133777/15; заявл. 10.09.2007; опубл. 10.01.2010. Бюл. №1. 7 с.

205. Покуль Т.В., Крюкова В.Н., Комарова Т.Н. и др. Битуминозные бурые угли Хандинского месторождения западного региона БАМа // Химия твердого топлива. 1988. №1. С. 3-8.
206. Ольферт А.И., Тайц Е.М., Фесенко Ю.А. Мезофаза, спекание углей и формирование структуры кокса // Кокс и химия. 1987. № 1. С. 9-13.
207. Еремин А.Я., Глянченко В.Д., Чевлытко Н.К. и др. О механизме действия спекающих органических добавок // Кокс и химия. 1985. № 12. С. 5-7.
208. Климовицкая А.Б., Бородина Г.Е., Пивень Г.И. и др. Угольные шихты для коксования и добавки к ним (Обзор) // Кокс и химия. 1989. № 6. С. 9-11.
209. Гагарин С.Г. Регрессионный анализ взаимодействия спекающей добавки с компонентами угольных смесей при коксовании // Кокс и химия. 2003. № 2. С. 16-20.
210. Тесаловская Т.М., Карпин Г.М., Андрейков Е.И., Грабовский А.Э., Егоров В.Н., Тверсков А.А., Слепова В.М., Дмитриева Н.С., Мочалов В.В., Аникин Г.Я. Способ получения пека-связующего для электродных материалов: пат. 2119522 Рос. Федерация. № 96104171/04; заявл. 04.03.1996; опубл. 27.09.1998. 8 с.
211. Андрейков Е.И., Куркин В.В., Пистрова П.Д., Цаур А.Г. Способ получения пека-связующего для электродных материалов: пат. 2241016 Рос. Федерация. № 2002132059/04; заявл. 28.11.2002; опубл. 27.11.2004. 5 с.
212. Русьянова Н.Д., Максимова Н.Е., Игнашин В.П. и др. Развитие представлений о структуре углей и механизме пиролиза // Кокс и химия. 1991. №3. С. 8-12.
213. Liotta R. Formation of caking coals. Exxon Research and Engineering Co: пат. 4259167 США. № US19790069059. заявл. 23.08.79; опубл. 31.03.81. 7 с.
214. Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. 1960. С. 180.
215. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей. М.: Недра, 1983. 301 с.
216. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений.

- М.: Химия, 1967. 101 с.
217. Карамышева Ф.Н., Жучкова А.Н. Методические рекомендации по планированию эксперимента в технологии стройматериалов. (Планы II порядка на "кубе" размерности 2 и 3). Челябинск: УралНИИСтромпроект, 1973. 41 с.
218. Vox M.J., Draper N.R. Factorial designs the $|X'X|$ criterion and some related matters. *Technometrics*. 1971. V. 13. № 4. P.731-742.
219. Драйпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. Пер. с англ. М.: Статистика, 1973. 392 с.
220. Пустыльник Е.И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1968. 288 с.
221. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. Киев: Вища школа, 1973. 280 с.
222. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технике: Учеб. пособие для хим.-технол. вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1985. 327 с.
223. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. Пер. с англ. т. 2. М.: Мир, 1981. 523 с.
224. Ахрем А.А., Кузнецова А.И. Тонкослойная хроматография. М.: Наука, 1964. 174 с.
225. Шеллард Э. Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое. М.: Мир, 1971. 192 с.
226. Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерошичева Н.Л. Практикум по биохимии гумуса. М.: Из-во Моск. Университета, 1969. 156 с.
227. Фролов Ю.Т., Федосеев А.С., Авруцкая С.Г. Работка методов исследования поверхности углеродных материалов. М.: ВИНТИ, 1987. 14 с. Деп. в ВИНТИ 17.07.87. №6161-В87.
228. Практикум по растениеводству. Под ред. П.П.Вавилова, В.В.Грищенко, В.С.Кузнецова. М.: Колос, 1983. 352 с.

- 229.ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Издательство стандартов, 1984. 30 с.
- 230.Воронина Л.П., Якименко О.С., Терехова В.А. Оценка биологической активности промышленных гуминовых препаратов // Агрохимия. 2012. № 6. С. 50-57.
- 231.Calvin M. Isotopic Carbon. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1949. 392 p.
- 232.Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 216 с.
- 233.Кендалл Д. Прикладная инфракрасная спектроскопия. Пер. с англ. М.: Мир, 1970. 376 с.
- 234.Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. Пер с англ. М.: Мир, 1971. 318 с.
- 235.Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение. Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 328 с.
- 236.Nyquist R.A. Interpreting Infrared, Raman, and NMR Spectra. V. 1. San Diego: Academic press, 2001. 448 p.
- 237.Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. Spectrometric identification of organic compounds. Seventh edition. Hoboken: John Wiley & Sons. Inc. 2005. 502 p.
- 238.Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.
- 239.Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. М.: Мир, 1977. 239 с.
- 240.Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Хромато-масс-спектрометрия (Методы аналитической химии). М.: Химия, 1984. 216 с.
- 241.Карасек Ф. Клемент Р. Введение в хромато-масс-спектрометрию: Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 237 с.
242. McMaster Marvin C. GC/MS: A Practical User's Guide. 2nd. ed.: John Wiley & Sons, 2008. 180 p.

243. Hübschmann H.-J. Handbook of GC/MS: Fundamentals and Applications. Second Edition. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 719 p.
244. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
245. Kalaitzidis S., Georgakopoulos A., Christanis K., Iordanidis A. Early coalification features as approached by solid state ^{13}C CPMAS NMR spectroscopy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006. vol. 70. P. 947- 959.
246. Mao J-D., Schimmelmann A., Mastalerz M., Hatcher P. G., Li Y. Structural Features of a Bituminous Coal and Their Changes during Low-Temperature Oxidation and Loss of Volatiles Investigated by Advanced Solid-State NMR Spectroscopy // *Energy and Fuels*. 2010. № 24. P. 2536-2544.
247. Глущенко И.М. Термический анализ твёрдых топлив. М.: Metallurgia, 1968. 192 с.
248. Броновец Т.М., Тайц Е.М. Исследование процесса термического разложения углей низкой стадии метаморфизма // Сб. Химия и переработка топлив. Т. 30. Вып. 1. Москва. 1974. С. 59-68.
249. Смольянинов С.И., Лозбин В.И., Икрин В.М., Белихмаер Я.А. Определение кинетических параметров процесса термического разложения торфа по дериватографическим данным // *Химия твердого топлива*. 1973. № 4. С. 50-56.
250. Лыгина Е.С., Дмитрук А.Ф., Любчик С.Б., Третьяков В.Ф. Применение термогравиметрического анализа для изучения термодеструкции твердых и жидких органических отходов // *Химия твердого топлива*. 2009. № 4. С. 60-80.
251. Уэндланд У. Термические методы анализа. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 528 с.
252. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 456 с.
253. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
254. Химия и переработка угля. С. 266.

255. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического синтеза. М.: Химия, 1975. 608 с .
256. Жеребцов С.И. Модифицирование бурого угля метанолом. // Химия твердого топлива. 1997. № 4. С. 32-34.
257. Жеребцов С.И. Взаимодействие углей низких стадий метаморфизма с метанолом // Химия твердого топлива. 2007. №3. С. 60-70.
258. Zherebtsov S. I., Ismagilov Z.R. Catalytic Alkylation of Brown Coal and Peat // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2012. V.14. № 1. P. 45-53.
259. Abbot J.M., Erbatur O., Gains A.F. Reductive ethylation in etheral solvents. P. 1441.
260. Alemany L.B., Stock L.M. The reductive alkylation of Illinois N6 coal. Factors governing the reductive alkylation reaction in etheral solvents. P. 250.
261. Liotta R., Rose K., Hippo E. O-Alkylation Chemistry of Coal and Its Implication for the Chemical and Physical Structure of Coal. P. 277.
262. Карамышева Ф.Н., Жучкова А.Н. Методические рекомендации по планированию эксперимента в технологии стройматериалов. С. 14.
263. Драйпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. 392 с.
264. Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. С. 180.
265. Белькевич П.И., Голованов Н.И. Воск и его технические аналоги. С. 128.
266. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Долидович Е.Ф. Битумы торфа и бурого угля. С. 80.
267. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во Московского государственного горного университета. 2003. 556 с.
268. Жеребцов С.И., Моисеев А.И. Состав восковой фракции битумоидов метилированных бурых углей // Химия твердого топлива. 2009. №2. С. 12-21.
269. 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.

270. 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-B90.
271. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. С. 21.
272. Кендалл Д. Прикладная инфракрасная спектроскопия. С. 164.
273. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. С. 185, 190.
274. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение. С. 185.
275. Nyquist R.A. Factor Affecting Molecular Vibration and Chemical Shifts of Infrared, Raman and Magnetic Resonance Spectra. V.2. San Diego: Academic press, 2001. 621 p.
276. Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. Spectrometric identification of organic compounds. Seventh edition. Hoboken: John Wiley & Sons. Inc. 2005. P.72.
277. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. С. 297.
278. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. 239 с.
279. Родэ В.В., Папирова Е.А. Исследование строения и состава восковой части ... С. 52.
280. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья ... С. 363.
281. Breitmaier E., Voelter W. Carbon-13 NMR Spectroscopy High-resolution Methods and Applications in Organic Chemistry and Biochemistry. Third, completely revised edition. Weinheim, New York: VCH, 1990. 515 p.
282. Early coalification features as approached by solid state ^{13}C CPMAS NMR spectroscopy. P. 947.
283. Structural Features of a Bituminous Coal and Their Changes during Low-

Temperature Oxidation and Loss of Volatiles Investigated by Advanced Solid-State NMR Spectroscopy. P. 2536.

284. Электронный ресурс. URL: <http://www.wachs-und-mehr.de/index.php/en/produkte>. (дата обращения: 15.02.2014).
285. Жеребцов С.И., Мусин Ю.В., Моисеев А.И. Состав восков в битумоидах алкилированного торфа // Химия твердого топлива. 2009. № 1. С 20-21.
286. 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.
287. Жеребцов С.И., Мусин Ю.В., Моисеев А.И. Состав битумов алкилированного торфа // Химия твердого топлива. 2009. №4. С. 12-14.
288. Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Алкилирование углей и торфа спиртами // Химия твердого топлива. 2012. № 4. С. 39-52.
289. Зубко С.В., Белькевич П.И., Михненко А.Ф. Химический состав и биологическая активность этанольных экстрактов верхового торфа и растений-торфообразователей // Химия твердого топлива. 2002. № 1. С. 29 – 31.
290. Жеребцов С.И. Модификация углей низких стадий метаморфизма алкилированием метанолом. Дис. канд. хим. наук. Кемерово. 2002. 171с.
291. Лозбин В.И., Липович В.Г., Жеребцов С.И., Ткаченко П.В. Способ получения буроугольного воска // А.с. 1675321 СССР. № 4695515/04; заявл. 26.05.89; опубл. 07.09.91, Бюл. № 33. 2 с.
292. 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.
293. Жеребцов С.И., Лозбин В.И., Полубенцева М.Ф. Взаимодействие бурого угля Александрийского месторождения с метанолом // Химия твердого топлива. 2003. № 2. С. 8-13.
294. Calvin M. Isotopic Carbon. Ed.I. Wiley and Sons. N.Y., 1949. 166 p.

295. Белькевич П.И., Голованов Н.И. Воск и его технические аналоги. С. 53.
296. Родэ В.В., Папинова Е.А. Исследование строения и состава восковой части буроугольных битумов. С. 52-66.
297. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Долидович Е.Ф. Химия экстракционных смол торфа и бурого угля. С. 56-67.
298. О составе смоляной части экстрактов бурого угля. С. 3-10.
299. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. С. 167.
300. Зубко С. В., Жуков В. К., Юркевич Е.А. Исследование химического состава смолистой части буроугольного воска. С. 67-71.
301. Родэ В.В., Папинова Е.А. Исследование строения и состава восковой части буроугольных битумов. С. 52-66.
302. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического синтеза. М.: Химия, 1975. 608 с .
303. 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.
304. Жеребцов С.И. Модификация углей низких стадий метаморфизма алкилированием метанолом. С. 139.
305. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп. Л.: Химия, 1978. 392 с.
306. Общая органическая химия. Под ред. Д.Бартона и В.Д. Оллиса. Т.2. Кислородсодержащие соединения. Пер. с англ. М.: Химия, 1982. 856 с.
307. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Пер с англ. М.: Химия, 1991. 448 с.
308. Общая органическая химия. Под ред. Д.Бартона и В.Д. Оллиса. Т.4. Карбоновые кислоты и их производные. Соединения фосфора. Пер с англ. М.: Химия, 1983. 728 с.

309. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. 608 с.
310. Jurkiewicz A., Marzec A., Idziak S. // Fuel. 1981. V. 60. P. 1167-1168.
311. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. В двух книгах. М.: Химия, 1974.
312. Химия и переработка угля. М.: Химия, 1988. С. 265.
313. Липович В.Г., Полубенцева М.Ф. Алкилирование ароматических углеводородов. 272 с.
314. Свириденко Ф.Б., Стась Д.В., Молин Ю.Н. Регистрация реакций алкановых катион-радикалов со спиртами в растворах методом МАРИ-спектроскопии // Доклады Академии наук. 2001. т. 377. № 3. С. 356-358.
315. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 1055 с.
316. Камнева Л. И. Химия горючих ископаемых. М.: Химия, 1974. 272 с.
317. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. Мн.: Наука и техника, 1975. 320 с.
318. Сивакова Л.Г., Жеребцов С.И., Смотрина О.В. Влияние алкилирования торфа и бурого угля на состав кислых групп гуминовых кислот // Химия твердого топлива. 2005. № 5. С. 24-30.
319. Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Влияние алкилирования бурого угля и торфа на состав извлекаемых из них гуминовых кислот // Химия твердого топлива. 2012. № 6. С. 7-19.
320. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей. С. 44-104.
321. Карамышева Ф.Н., Жучкова А.Н. Методические рекомендации по планированию эксперимента в технологии стройматериалов. С. 14.
322. Тер-Акопянц Л.Д., Половникова И.А. О составе гуминовых кислот бурых углей Грачевского месторождения // Химия твердого топлива. 1980. №1. С. 49-53.
323. Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. Spectrometric identification of organic

- compounds. С. 83, 88.
324. Кухаренко Т.А. Структура гуминовых кислот, их биологическая активность и последствие гуминовых удобрений. С. 26.
325. Апраксина С.М., Думбай И.Н., Дуленко В.И. Гуматы бурых углей различных месторождений, их получение и свойства. С. 101.
326. Наумова Г.В., Стригуцкий В.П., Жмакова Н.А. и др. Связь молекулярной структуры гуминовых кислот и их биологической активности // Химия твердого топлива. 2001. № 2. С. 3-13.
327. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья ... С. 360.
328. Dobbs L.V., Canellas L.P., Olivares F.L. et al. Bioactivity of Chemically Transformed Humic Matter ... P. 3683.
329. Зубкова Ю.Н., Бутюгин А.В. и др. Природные гуминовые вещества: взаимосвязь природы, способов выделения, физико-химических и биоактивных свойств. С. 22.
330. Piccolo A., Conte P., Patti A. F. O-Alkylation of a lignite humic acid ... P. 998.
331. Liotta R., Rose K., Hippo E. O-Alkylation Chemistry of Coal ... P. 277.
332. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Издательство стандартов, 1984. 30 с.
333. Воронина Л.П., Якименко О.С., Терехова В.А. Оценка биологической активности промышленных гуминовых препаратов // Агрохимия. 2012. № 6. С. 50-57.
334. Чуков С.Н., Талашкина В.Д., Надпорожня М.А. Физиологическая активность ростовых стимуляторов и гуминовых кислот почв // Почвоведение. 1995. № 2. С. 169-174.
335. Юдина Н.В., Писарева С.И., Сарабикова А.С. Оценка биологической активности гуминовых кислот торфов // Химия твердого топлива. 1996. № 5. С. 31-34.

336. Практикум по растениеводству. Под ред. П.П.Вавилова, В.В.Гриценко, В.С.Кузнецова. М.: Колос, 1983. 352 с.
337. Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерошичева Н.Л. Практикум по биохимии гумуса. Изд-во МГУ, 1969. 156 с.
338. С.И. Жеребцов, Малышенко Н.В., Смотрина О.В., Лыршиков 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.
339. Kalaitzidis S. Early coalification features as approached by solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy / Georgakopoulos A., Christanis K., Iordanidis A. // *Geochemical et Cosmochimica Acta.* – 2006. – V. 70. – P. 947–959.
340. Mao J.-D. Structural Features of a Bituminous Coal and Their Changes during Low-Temperature Oxidation and Loss of Volatiles Investigated by Advanced Solid-State NMR Spectroscopy / Schimmelmann A., Mastalerz M., Hatcher P. G., Li Y. // *Energy Fuels.* – 2010. – V.24. – P. 2536-2544.
341. Zhrebtsov S. I. The results of advanced agricultural field test experiments of sodium and potassium humates derived from lignite / Ismagilov Z.R. // Turkey I. National Humic Substance Congress –Sakarya. – 2012. – P. 719-724.
342. 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.
343. Быкова С.Л., Соколов Д.А., Нечаева Т.В., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Агроэкологическая оценка применения гуматов при мелиорации техногенно нарушенных ландшафтов // Вестник КузГТУ. 2013. №5. С.58-61.
344. Неверова О.А., Мосиячина Н.Н., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Оценка влияния гуминовых препаратов на рост и урожай гороха на черноземах Кузбасса // Современные проблемы науки и образования (электронный журнал). 2012. № 6. URL: <http://www.science-education.ru/106-7519>; (дата

обращения: 26.11.2012).

345. 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. 103-109.
346. 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).
347. 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.
348. Olga A. Isachkova, Boris L. Ganichev, Nikolay A. Lapshinov; Vera N. Pakul, Sergey I. Zherebtsov, Zinfer R. Ismagilov Forming Elements of Productivity Naked Oats for Treatment of Humic Preparations Seed // Eastern European Scientific Journal. № 3. 2014. P. 20- 27.
349. Чуманова Н.Н., Анохина О.В., Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Исмагилов З.Р. Влияние гуминовых препаратов на ростовые показатели и урожайность ячменя и картофеля в лесостепи Кемеровской области // Альтернативная энергетика и экология. 2014. № 3. С. 32-40.
350. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья ... С. 346.
351. Early coalification features as approached by solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy. P. 949.

352. Structural Features of a Bituminous Coal and Their Changes during Low-Temperature Oxidation ... P. 2538.
353. Жеребцов С.И. Модификация углей низких стадий метаморфизма алкилированием метанолом. С. 65.
354. Русьянова Н.Д., Максимова Н.Е., Игнашин В.П. и др. Развитие представлений о структуре углей и механизме пиролиза. С. 10.
355. Liotta R. Formation of coking coals. пат. 4259167 США.
356. Жеребцов С.И., Лозбин В.И. Влияние алкилирования угля метанолом на спекаемость // Вестн. КузГТУ. 2004. № 5. С.66-69.
357. Жеребцов С.И., Заостровский А.Н. Повышение спекаемости газового угля // Кокс и химия. 2008. № 6. С.25-28.
358. Карамышева Ф.Н., Жучкова А.Н. Методические рекомендации по планированию эксперимента ... С. 14.
359. Драйпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. С. 139.
360. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. С. 215.