

УДК 665.7.032.54:662.73

## Модификация угля Сергеевского месторождения методом жидкофазного каталитического алкилирования изопропиловым спиртом

Л. П. НОСКОВА, И. Ф. САВЧЕНКО

*Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения РАН,  
пер. Релочный, 1, Благовещенск 675000 (Россия)**E-mail: noskova@ascnet.ru*

(Поступила 07.06.12 )

### Аннотация

Проведена модификация низкокалорийного бурого угля Сергеевского месторождения методом жидкофазного каталитического алкилирования изопропиловым спиртом. Описаны основные процессы, протекающие при взаимодействии исследуемого угля с изопропиловым спиртом. Установлено положительное воздействие алкилирующей обработки на повышение битуминозности угля, компонентный состав и физико-химические характеристики полученных модифицированных продуктов.

**Ключевые слова:** алкилирование, изопропиловый спирт, экстракция, битумы, воски, бурый уголь

### ВВЕДЕНИЕ

Получение растворимых продуктов из твердых топлив, отличающихся сложным многокомпонентным составом, имеет большое значение для изучения и практического использования огромных запасов природного органического сырья. Один из способов повышения эффективности экстракционной переработки углей – их предварительное алкилирование низкомолекулярными спиртами [1, 2]. Образующиеся модифицированные продукты обладают улучшенными химико-технологическими характеристиками и наряду с широким применением в качестве целевых продуктов служат перспективным сырьем для дальнейшей химической переработки методами экстракции, гидрирования, получения обеззоленных топлив и др. Данная работа посвящена применению метода алкилирования для получения модифицированных восков из бурого угля Сергеевского месторождения. Исследованы превращения органического вещества угля при взаимодействии с изо-

пропиловым спиртом и влияние его алкилирующего воздействия на выход и состав продуктов экстракции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил уголь Сергеевского месторождения (Амурская обл.), представляющий интерес для химической переработки [3, 4]. Характеристики угля:  $W^a = 8.1\%$ ,  $A^a = 22.3\%$ , массовая доля бензолного битума 15.1, гуминовых кислот – 69.7% на daf; элементный состав, % на daf: С 66.1, Н 5.5, N 0.7, S 0.4, O 27.3; атомное отношение Н/С = 1.0. В качестве алкилирующего агента использовали изопропиловый спирт (ИПС). Не обладая высокой активностью в реакциях этерификации, изопропанол находит применение для получения синтетических сложных эфиров высокомолекулярных жирных кислот [5–8] и модифицированных восков из твердых топлив [9].

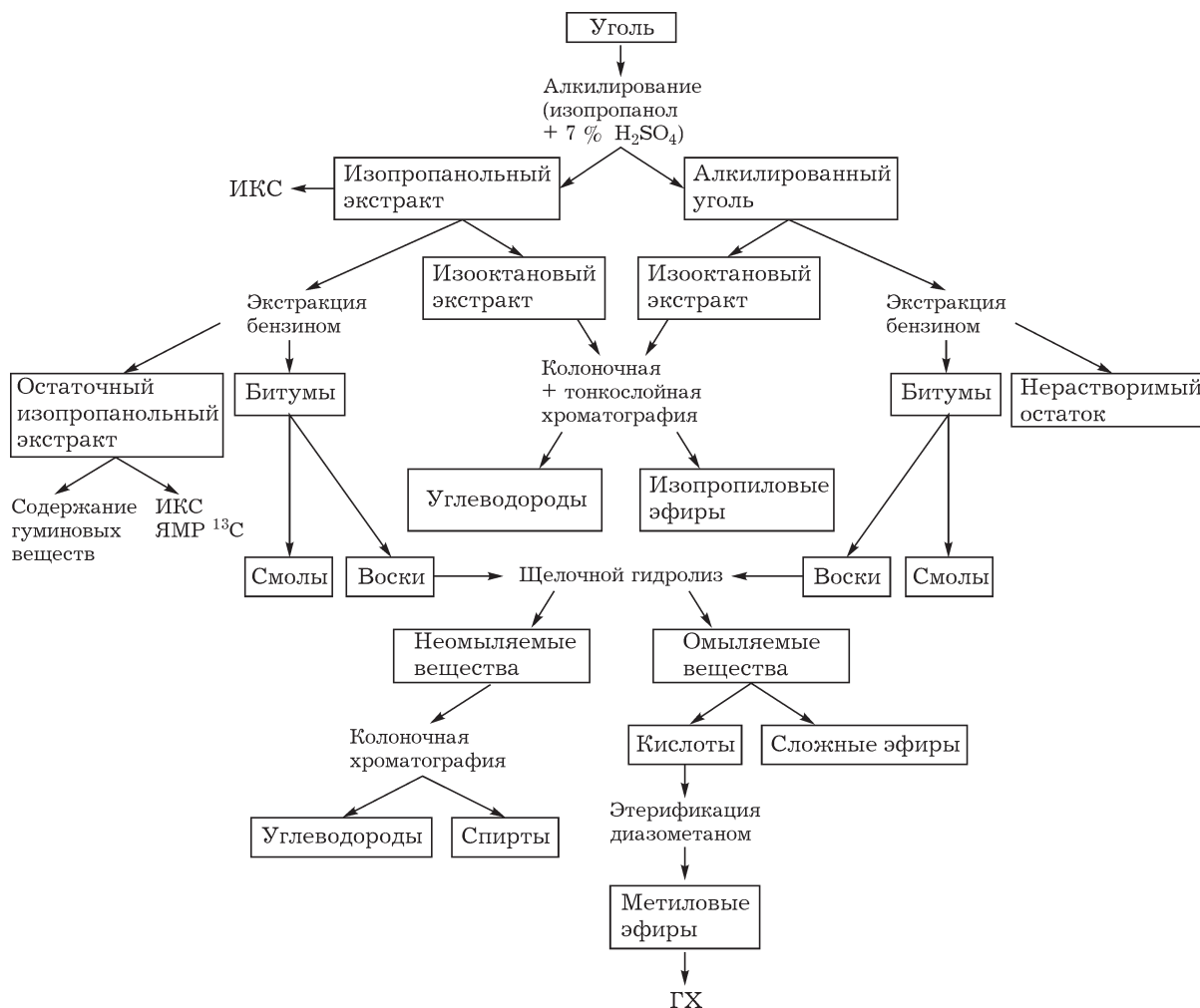


Рис. 1. Схема переработки и исследования угля методом алкилирования.

Алкилирование осуществляли на водяной бане в течение 4 ч при соотношении уголь/растворитель = 1 : 20; катализатор – раствор 7 %  $H_2SO_4$ , растворенной в изопропиловом спирте. Схема разделения и исследования продуктов приведена на рис. 1. По окончании реакции образующую смесь охлаждали и подвергали центрифугированию. Твердую и жидкую фазы отмывали водой от катализатора и сушили в вакуумном шкафу при температуре 70 °С до постоянной массы. Из алкилированного угля (АУ) и изопропанольного экстракта (ИПЭ-А) методом Грефе извлекали растворимые в бензине битумы, которые разделяли многократной экстракцией серным эфиром на воски и смолы при охлаждении. В остаточном (без битумов) изопропанольном экстракте (ОИПЭ-А) определяли содержание гуминовых веществ по ГОСТ 9517–76. В ана-

логичных условиях проводили экстракцию угля изопропиловым спиртом без катализатора, получая следующие продукты: экстракт (ИПЭ), остаточный уголь (ОУ) и остаточный (после извлечения битумов) изопропанольный экстракт (ОИПЭ).

Групповой состав обессмоленного воска определяли методом щелочного гидролиза спиртовым раствором 1 М КОН. Неомыляемые компоненты разделяли на углеводородную и спиртовую фракции методом колоночной хроматографии на силикагеле марки “Дюрасил Н” (диаметр колонки 1 см, высота слоя адсорбента 80 см). Отбор фракций проводили последовательным элюированием октаном и хлороформом, остаточные компоненты снимали бензолом. Омыляемые фракции переводили в метиловые эфиры путем этерификации с использованием диазометана, выделяя

соединения нормального строения аддутированием с карбамидом.

Анализ индивидуального состава метиловых эфиров жирных кислот осуществляли методом газовой хроматографии (ГХ) на хроматографе Agilent 6890N с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке HP-5 (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) в условиях программирования температуры от 100 °С (выдержка в течение 2 мин) со скоростью 10 °С/мин до 340 °С (выдержка в течение 2 мин). Температура испарителя 320 °С, детектора – 360 °С. Газ-носитель – гелий, постоянный поток 2 мл/мин. Ввод проб объемом 1 мкл без деления потока. Стандартом служила 37-компонентная смесь метиловых эфиров жирных кислот (Supelco 47885-U).

Твердые (АУ) и жидкие продукты (ИПЭ-А) модификации подвергали обработке изооктаном в аппарате Сокслета, а полученные экстракты разделяли методом колоночной хроматографии на углеводородную и сложноэфирную фракции. В качестве адсорбента использовали силикагель марки “Дюрасил Н”, элюентами служили циклогексан и 5 %-й раствор серного эфира в циклогексане соответственно. Идентификацию углеводородов и сложных эфиров осуществляли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках Sorbfil UV-254 в системе растворителей бензол/этилацетат (95 : 5), используя в качестве эталонов смесь *n*-алканов C<sub>14</sub>–C<sub>16</sub> ( $R_f$  0.86) и изопропилмиририлат ( $R_f$  0.70). Проявление хроматограмм осуществляли путем опрыскивания 10 %-м раствором серной кислоты в этиловом спирте и последующего отжига пластин. Установлено, что циклогексановые фракции жидких и твердых продуктов алкилирования представлены углеводородами ( $R_f$  0.86), а в составе фракций, элюированных смесью циклогексана и 5 % диэтилового эфира, содержатся изопропиловые эфиры жирных кислот ( $R_f$  0.70) и, вероятно, природные сложные эфиры ( $R_f$  0.50). При этом на хроматограммах аналогичных продуктов, полученных без катализатора, изопропиловые эфиры не идентифицированы.

Количественные спектры ЯМР <sup>13</sup>С регистрировали на спектрометре Varian-VXR500S с рабочей частотой 125.6 МГц в 1 % растворе NaOD.

Инфракрасные спектры снимали на приборе Perkin-Elmer Spectrum One с пристав-

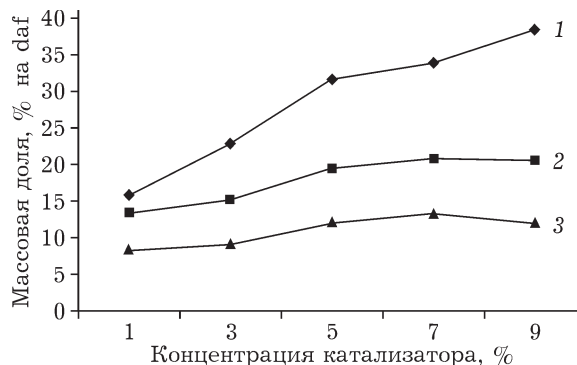


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов алкилирования от концентрации катализатора: 1 – изопропиловый экстракт, 2 – битум, 3 – воски.

кой нарушенного полного внутреннего отражения в таблетках с KBr.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В основе каталитического алкилирования твердых топлив низкомолекулярными спиртами лежит реакция этерификации – образование сложных эфиров в присутствии сильных кислот. В ходе предварительных испытаний по оптимизации концентрации катализатора алкилирование сергеевского угля осуществляли в присутствии 1, 3, 5, 7 и 9 % растворов серной кислоты в изопропиловом спирте. Согласно полученным данным (рис. 2), по мере увеличения количества катализатора до 7 % наблюдается рост растворимости угля, содержания битумов и восков в продуктах реакции. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к незначительному повышению выхода битумов, уменьшению содержания восков, снижению их температуры кап-

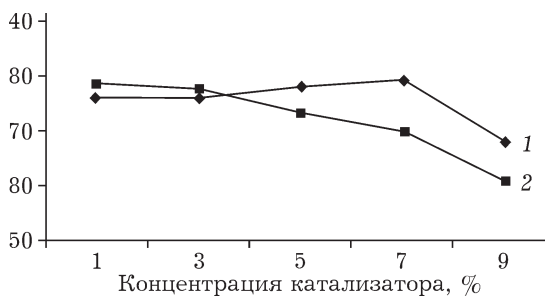


Рис. 3. Зависимость физико-химических характеристик восков от концентрации катализатора: 1 – температура каплепадения, °С; 2 – число омыления, мг KOH/г.

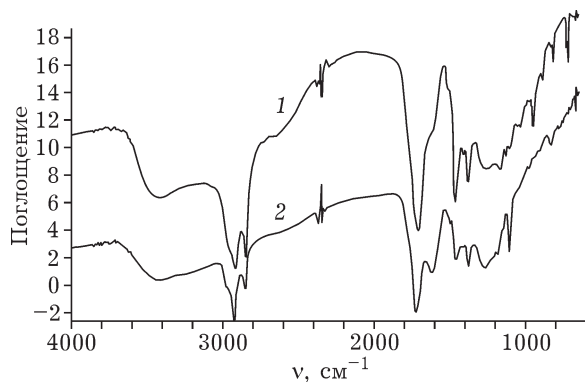


Рис. 4. ИК-спектры растворимых продуктов, полученных без катализатора (1) и в его присутствии (2).

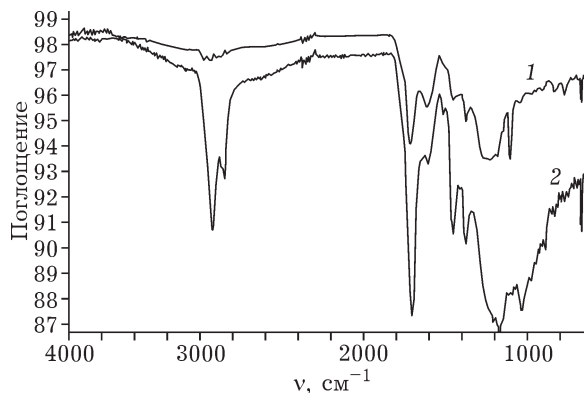


Рис. 5. ИК-спектры остаточных (без битумов) изопропанольных экстрактов, полученных в присутствии катализатора (1) и без него (2).

лепедения и числа омыления (рис. 3). При этом возможно нежелательное окисление ненасыщенных компонентов угля. В этой связи для алкилирования сергеевского угля изопропиловым спиртом оптимальным признан интервал концентраций катализатора 5–7 %, а дальнейшие исследования проводили в присутствии 7 %-го раствора серной кислоты, что обеспечивает более высокий выход жидких продуктов.

В условиях экстракции без катализатора с использованием изопропилового спирта из сергеевского угля извлекаются природные компоненты, представленные (рис. 4, кривая 1) алифатическими структурами (2920, 2860, 1460, 1380, 720  $\text{см}^{-1}$ ), которые связаны с различными функциональными группами в составе жирных кислот (1710, 1270  $\text{см}^{-1}$ ), спиртов (3420, 1030  $\text{см}^{-1}$ ), сложных эфиров (1165  $\text{см}^{-1}$ ), а также ароматическими соединениями (950, 820  $\text{см}^{-1}$ ). Растворимые продукты алкилирования (см. рис. 4, кривая 2) обогащены карбоксильными (1720, 910  $\text{см}^{-1}$ ), карбонильными

(1275, 1220  $\text{см}^{-1}$ ), фенольными (1250  $\text{см}^{-1}$ ) группами, связанными с ненасыщенными (1615  $\text{см}^{-1}$ ), ароматическими (825, 770, 690  $\text{см}^{-1}$ ) и короткими насыщенными группами (преобладает полоса 1380  $\text{см}^{-1}$ ). В присутствии катализатора (в условиях алкилирования) наряду с ростом растворимости угля (табл. 1) достигается более полное извлечение битумов. На это указывает резкое снижение поглощения алифатических групп в области 2920–2860 и 1460  $\text{см}^{-1}$  на ИК-спектре остаточного (после удаления битумов) изопропанольного экстракта (рис. 5, кривая 1) по сравнению с таковым, полученным без катализатора (см. рис. 5, кривая 2). На основании данных о полифункциональном составе ОИПЭ-А, подтвержденных результатами  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии (табл. 2), и его полной растворимости в 1 %-м растворе гидроксида натрия и в этиловом спирте можно предположить, что, наряду с битумами, источником увеличения содержания жидких продуктов при взаимодействии сергеев-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика продуктов алкилирования

Образцы	Выход, % на daf	Содержание, % на daf				Групповой состав восков, %			
		Битумы	Воски	Смолы	Гуминовые кислоты	Неомыляемые УВ	Спирты	Омыляемые	Сложные эфиры
<i>Уголь, обработанный ИПС без катализатора</i>									
ИПЭ	15.4	8.5	4.5	4.0	–	7.3	5.2	41.6	45.9
ОУ	85.4	4.8	3.4	1.4	70.5	3.8	3.2	33.6	59.4
<i>Уголь, обработанный ИПС в присутствии 5 % <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></i>									
ИПЭ-А	33.9	12.9	5.5	7.4	–	9.1	16.9	55.2	17.8
АУ	71.1	8.0	7.8	0.2	76.1	5.2	7.0	9.6	78.2

ТАБЛИЦА 2

Параметры фрагментного состава остаточных изопропанольных экстрактов (ОИПЭ) из  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров

ОИПЭ	Содержание углерода в структурных фрагментах, отн. %								$f_a$
	C=O	C <sub>хин</sub>	COOH	C <sub>ар</sub> O	C <sub>ар</sub> + CH <sub>ар</sub>	C <sub>алк</sub> O	CH <sub>3</sub> O	C <sub>алк</sub>	
Без катализатора	1.02	1.12	3.87	5.27	20.45	4.51	1.97	58.80	25.72
С катализатором	8.21	2.19	9.90	7.74	28.93	9.65	2.75	30.63	34.60

ТАБЛИЦА 3

Физико-химические характеристики продуктов алкилирования

Показатели	Исходный уголь				Модифицированный уголь			
	ИПЭ		ОУ		ИПЭ-А		АУ	
	Воски	Смолы	Воски	Смолы	Воски	Смолы	Воски	Смолы
Кислотное число, мг КОН/г	35.3	52.5	30.8	–	41.6	63.9	25.7	–
Число омыления, мг КОН/г	78.5	73.4	119.3	–	69.6	80.1	128.1	–
Температура каплепадения, °С	76	–	80	–	79	–	83	–

кого угля с изопропанолом служат водорастворимые фракции гуминовых веществ. Вероятно, присутствие катализатора способствует деминерализации угля и освобождению связанных в виде солей кислот различной химической природы (гуминовых, смоляных, восковых и др.), что подтверждается увеличением концентрации гуминовых кислот в алкилированном угле, ростом кислотного числа и выхода смол, повышением содержания омыляемых компонентов в составе воска (см. табл. 1, 3). Протекающая при этом деструкция органоминеральных связей сопровождается извлечением дополнительного количества восковых углеводородов.

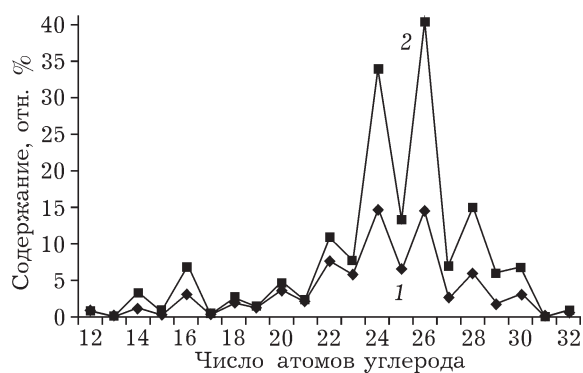


Рис. 6. Распределение по числу атомов углерода омыляемых кислот изопропанольного экстракта, полученного без катализатора (1) и в его присутствии (2).

Под воздействием катализатора освобожденные в результате деминерализации кислоты, наряду со свободными кислотами исходного угля, подвергаются этерификации изопропанолом. Об этом свидетельствует увеличение числа связей O-alk (рост поглощения в области 1270–1240 и при 1100  $\text{cm}^{-1}$ ) и образование изопропиловых эфиров, установленное методом ТСХ. Вместе с тем в выбранных условиях изопропиловые эфиры преимущественно образуются в ходе реакции перэтерификации, на что указывают уменьшение концентрации трудно омыляемых сложных эфиров и образование значительного количества спиртов (см. табл. 1) в резуль-

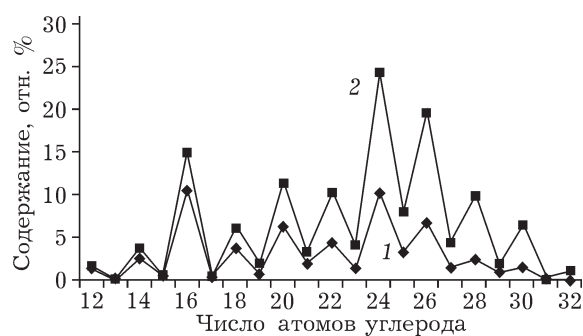


Рис. 7. Распределение по числу атомов углерода омыляемых кислот: 1 – остаточного угля после экстракции без катализатора; 2 – алкилированного угля в присутствии катализатора.

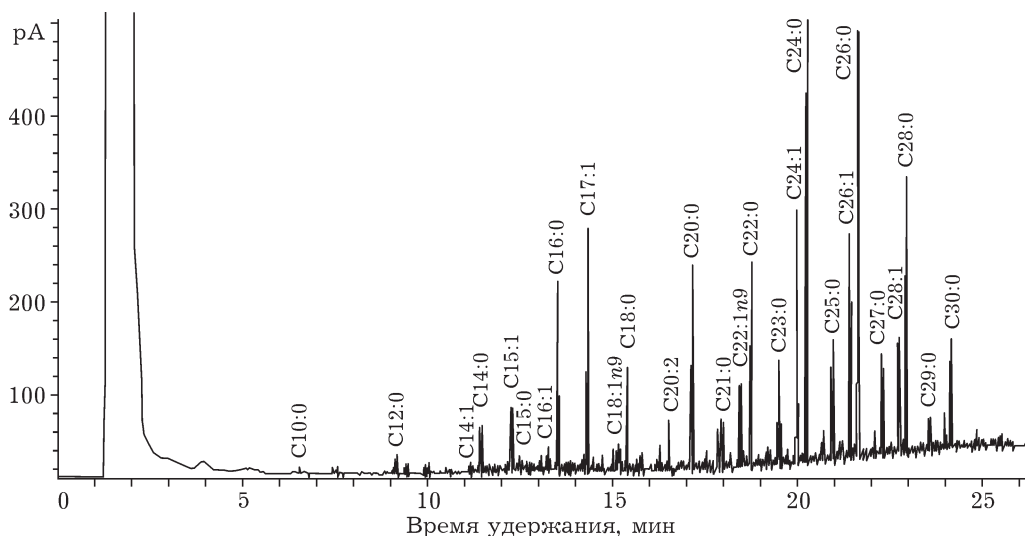


Рис. 8. Хроматограмма омыляемых кислот алкилированного угля.

тате замещения высокомолекулярного спиртового радикала природного происхождения на радикал изопропилового спирта. Это подтверждается смещением на ИК-спектрах полосы при  $1710\text{ см}^{-1}$ , соответствующей карбонильным группам природных сложных эфиров высокомолекулярных карбоновых кислот и длинноцепочечных спиртов, в область  $1735\text{ см}^{-1}$ , характерную для эфиров с короткими спиртовыми заместителями (см. рис. 4, кривая 2). В ходе определения группового состава восков полученные эфиры гидролизуются легче нативных сложных эфиров и служат источником пополнения омыляемой фракции. Распределение по длине цепи омыляемых кислот, содержащихся в жидких (рис. 6) и твердых продуктах алкилирования (рис. 7, 8), свидетельствует о том, что участие катализатора способствует вовлечению в процесс значительного количества высокомолекулярных соединений.

Рост выхода жидких продуктов при алкилировании угля, концентрирование в них смолистых веществ и увеличение доли легко гидролизуемых сложных эфиров (см. табл. 1) приводит к обогащению алкилированного угля высокомолекулярными сложными эфирами, устойчивыми к омылению, и к улучшению физико-химических характеристик полученного воска: росту температуры каплепадения и числа омыления (см. табл. 3). Таким образом, битумы, извлекаемые из АУ, на 97.5 % пред-

ставлены восковыми компонентами и не требуют дополнительного обессмоливания.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модификация угля Сергеевского месторождения методом жидкофазного каталитического алкилирования изопропиловым спиртом представляет собой эффективный способ повышения выхода растворимых продуктов и увеличения битуминозности угля. Присутствие катализатора инициирует деминерализацию угля, которая сопровождается деструкцией органоминеральных связей и освобождением связанных кислот. Процессы этерификации и переэтерификации приводят к образованию изопропиловых эфиров, способствующих увеличению выхода восковых фракций наряду с углеводородами, спиртами и кислотами. Характерная особенность взаимодействия исследуемого угля с изопропанолом состоит в том, что основной вклад в образование изопропиловых эфиров вносит реакция переэтерификации. Алкилированный уголь уже на стадии извлечения сырого воска служит перспективным сырьем для получения продукта, практически не содержащего смолистых веществ. Воски алкилированного угля обогащены устойчивыми к омылению сложными эфирами и имеют улучшенные физико-химические характеристики.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1 Жеребцов С. И. // ХТТ. 2007. № 3. С. 60.
- 2 Жеребцов С. И., Мусин Ю. В., Моисеев А. И. // ХТТ. 2009. № 4. С. 12.
- 3 Носкова Л. П., Рохин А. В., Сорокин А. П. // ХТТ. 2007. № 3. С. 9.
- 4 Носкова Л. П. // Химия уст. разв. 2009. Т. 17, № 1. С. 61.
- 5 Rogozinski M. J. // Gas Chromatogr. 1964. Vol. 2. P. 136.
- 6 Пат. 2165408 РФ, 2001.
- 7 Yalçinyuva T., Deligöz H., Boz I., Gürkaynak M. // Int. J. Chem. Kinetics. 2008. Vol. 40, No. 3. P. 136–144.
- 8 Peuchant E., Wolff R., Salles C. and Jensen R. // Anal. Biochem. 1989. Vol. 181. P. 341.
- 9 А. с. 1675321 СССР, 1991.