

УДК 662.73 + 665.7.032.56 + 547.91

DOI: 10.15372/KhUR20150206

Механизм алкилирования спиртами твердых горючих ископаемых низкой стадии углефикации

С. И. ЖЕРЕБЦОВ¹, Н. В. МАЛЫШЕНКО¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}¹Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: sizh@yandex.ru

²Кузбасский государственный технический университет, ул. Д. Бедного, 4, Кемерово 650000 (Россия)

Аннотация

Проведен ряд экспериментов по низкотемпературному алкилированию спиртами твердых горючих ископаемых (ТГИ) низкой стадии углефикации – бурых углей и торфа. На основании результатов исследований с привлечением аналитических методов (ИК-, ЯМР-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия) и экспериментов с применением метанола, меченного изотопом ¹⁴C, количественно установлено распределение присоединенного углерода спирта в растворимых и нерастворимых продуктах алкилирования бурого угля. Найдено, что эффективность алкилирования бурых углей и торфов спиртами при катализе протонными кислотами прямо пропорциональна силе кислоты и увеличивается в ряду спиртов: метанол < изопропанол < *n*-бутанол < изобутанол < *n*-амиловый спирт. Показано, что этерификация и переэтерификация карбоксильных и сложноэфирных групп органической массы ТГИ низкой стадии углефикации в присутствии сильных протонных кислот реализуются по механизмам A_{AC}2 и A_{AL}1 (по Ингольду).

Ключевые слова: бурый уголь, алкилирование спиртами, битумоиды, механизм, этерификация, переэтерификация

ВВЕДЕНИЕ

Рациональное использование твердых горючих ископаемых (ТГИ) напрямую связано с решением задачи по увеличению глубины переработки сырьевых ресурсов. С другой стороны, ТГИ низкой стадии углефикации (торфы и бурые угли) содержат экстракционные битумы и гуминовые вещества, которые можно использовать в различных отраслях промышленности. Один из главных технологических приемов для получения этих веществ из ТГИ – экстракция.

В настоящее время при экстракционной переработке ТГИ получают в основном горный воск и соли гуминовых кислот (гуматы). 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 малопригодны для этих целей из-за сравнительно высокой плотности сшивания органической массы угля (ОМУ). Частичная деполимеризация ОМУ путем химического модифицирования функциональных групп позволяет повысить растворимость и вовлечь в экстракционную переработку низкобитуминозные формы ТГИ либо кардинально улучшить существующие технологии.

Исходя из концепции о надмолекулярном строении ОМУ как самоассоциированного мультимера, химическое воздействие с целью разрушения структуры угля должно быть направлено на систему водородных связей, на “мостиковые” функциональные кислородсодержащие группы и полисопряженные ненасыщенные связи [1–6]. Один из способов химической модификации ОМУ – алкили-

рование угля, которое позволяет значительно повысить растворимость ОМУ и выделить из угля продукты с повышенным содержанием водорода. Наиболее реакционноспособные объекты для такого вида модифицирования – торфы, бурые угли, каменные угли низких стадий углефикации и их окисленные формы, которые могут стать основой для получения горного воска, алифатических карбоновых кислот, гуминовых веществ и других ценных продуктов. Отказ от применения высоких температур в процессах переработки такого рода позволяет сохранить набор ценных соединений, присутствующих в продуктах экстракции модифицированных ТГИ. Практическое решение проблемы лежит в поисках крупнотоннажных, легкодоступных и активных реагентов и катализаторов, а также способов химического воздействия на угольное вещество при минимальных энергетических затратах.

Алкилирование спиртами кислородсодержащих функциональных групп обеспечивает наиболее эффективное разрушение межмолекулярных взаимодействий в органической массе углей и повышение их растворимости в мягких условиях.

Ранее [7–29] нами был предложен способ повысить выход растворимых фракций из бурых углей и торфов путем их алкилирования спиртами C_1 – C_5 при кислотном катализе в мягких условиях; показана высокая эффективность данного подхода. Из алкилированных бурых углей различных месторождений получены воски повышенного качества, причем их выход в 2–3 раза превышал выход при обычной экстракции растворителями. Алкилирование ТГИ спиртами при кислотном катализе способствует значительному увеличению выхода суммы экстрагируемых веществ (до 75 % на *daf* [8]). Получен ряд регрессионных уравнений, которые адекватно отражают влияние условий алкилирования на выход экстрагируемых веществ из углей и торфа и позволяют управлять технологическим процессом [13, 14, 17, 19, 23, 26–28]. Гуминовые вещества алкилированных ТГИ обладают повышенной биологической активностью [18, 28]. Алкилирование каменного угля низкой стадии углефикации позволяет улучшить его спекающие свойства [16, 17]. При алкилиро-

вании ТГИ спиртами вместе с компонентами битумоидов из вещества угля наблюдается селективный выход некоторых микроэлементов [29].

Универсальность данного подхода к предварительному химическому модифицированию вещества бурых углей с целью увеличения выхода растворимых продуктов подтверждена рядом экспериментов независимых исследователей на буром угле Сергеевского месторождения [30, 31].

При алкилировании ТГИ спиртами в превращениях компонентов органической массы углей и битумоидов превалируют реакции этерификации и переэтерификации, которые и приводят к описанным эффектам [14, 19, 22–24, 27]. Конкретные особенности механизма алкилирования ТГИ спиртами описаны в данной работе.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАНОЛА С УГОЛЬНЫМ ВЕЩЕСТВОМ ВО ФРАКЦИЯХ БИТУМОИДОВ И В ОСТАТОЧНОМ УГЛЕ

Для определения расхода алкилирующего агента на взаимодействие с угольным веществом при алкилировании проведены радиометрические исследования с применением метанола, меченого изотопом ^{14}C [15].

На основе полученных данных выведены расчетные формулы количества присоединенных в результате алкилирования атомов углерода на 100 атомов углерода фракций битумоидов и твердого остатка. Для спиртовой фракции битумоида $C_{100}H_{134.2}(O + N)_{26}S_{4.3}$ оно составило 1.49 атомов С.

По данным ЯМР, ИКС, ХМС и элементного анализа, в восковой фракции, полученной в описываемом эксперименте, отсутствует сера, поэтому расчетная формула для гексановой фракции битумоида (воска) имеет вид $C_{100}H_{198.8}(O + N)_{4.3}$. Отсюда следует, что число атомов С, присоединенных в результате алкилирования, равно 1.34.

Из-за высокой молекулярной массы соединений, входящих в смоляную фракцию, для взаимодействия требуется относительно меньший расход метанола. В то же время нарушение метанолом водородных и эфирных связей этих веществ с угольной матрицей дает наиболее заметный эффект при последующей экстракции спиртобензольной

смесью, что и подтверждается результатами эксперимента.

Расчетная формула для смоляной фракции битумоида: $C_{100}H_{135.4}(O + N)_{27.8}S_{5.5}$ – 1.31 атомов С, присоединенных в результате алкилирования.

Количество присоединенного углерода к твердому остатку по отношению к содержащемуся углероду незначительно превосходит этот показатель для фракций битумоидов.

Расчетная формула для остаточного угля: $C_{100}H_{93.4}(O + N)_{26.1}S_3$ – 1.6 атомов С, присоединенных в результате алкилирования.

Согласно результатам алкилирования образца бурого угля метанолом, расход алкилирующего агента низкий (32.7 мг CH_3OH на 1 г ОМУ) при высокой эффективности этого воздействия на угольное вещество.

Если рассматривать вещество ТГИ как самоассоциированный мультимер, то эффективная деполимеризация органической массы ТГИ низких стадий углефикации происходит вследствие разрушения сложноэфирных связей и нарушения системы водородных связей внутри и между отдельными ассоциатами вещества ТГИ за счет превращения полярных карбоновых кислот в менее полярные сложные эфиры.

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ ГРУППОВОГО СОСТАВА МЕТАНОЛЬНОГО ЭКСТРАКТА В ХОДЕ АЛКИЛИРУЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ

С целью определения комплекса реакций, преобладающих в процессе алкилирования угля метанолом, исследована динамика изменения состава реакционной смеси с использованием тонкослойной хроматографии и ИК-спектроскопии [10, 11, 14]. На рис. 1 показано изменение концентрации основных групп веществ реакционной смеси в зависимости от времени.

При алкилировании бурого угля метанолом осуществляется комплекс реакций этерификации и переэтерификации, в ходе которого в растворе появляются не характерные для угля эфиры – метилаты длинноцепочечных карбоновых кислот (см. рис. 1). Кроме того, вследствие переэтерификации метанолом высокомолекулярные сложные эфиры ОМУ преобразуются в метилаты, выделяя в раствор спирты. Это подтверждается результатами ис-

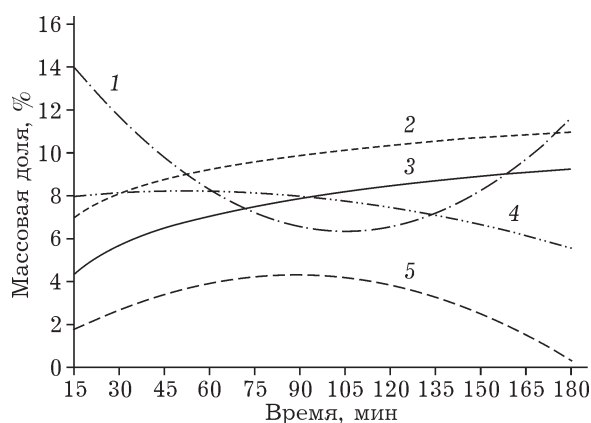


Рис. 1. Изменение состава реакционной смеси в ходе метилирующей обработки угля: 1 – спирты, 2 – метилаты, 3 – углеводороды, 4 – карбоновые кислоты, 5 – высокомолекулярные эфиры.

следований компонентного состава битумоидов алкилированных ТГИ [14, 22, 25–27].

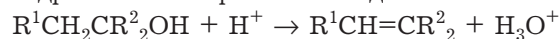
ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА И СТРОЕНИЯ СПИРТА НА АЛКИЛИРОВАНИЕ УГЛЯ

В качестве катализаторов процесса испытан ряд кислот – антралиловая ($pK_a = 4.95$), муравьиная ($pK_a = 3.75$), ортофталевая ($pK_a = 2.95$), ортофосфорная ($pK_a = 2.12$), щавелевая ($pK_a = 1.27$), бензолсульфокислота ($pK_a = 0.70$) и серная ($pK_a = -3$) – с разной степенью ионизации. В качестве алкилирующего спирта использован метанол. Температура процесса во всех случаях составляла $64.5^\circ C$. Эффективность алкилирования оценивалась по количеству экстрагируемых продуктов, получаемых из алкилированного угля последовательной экстракцией: метанолом во время алкилирования, затем гексаном, далее спиртобензольной смесью [12, 14].

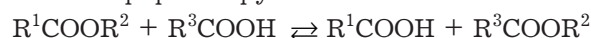
Сильная кислота-катализатор, такая как серная или бензолсульфокислота (БСК), может непосредственно участвовать в процессе деполимеризации макромолекулярных фрагментов ОМУ, расцепляя простые эфирные связи

$$R^1-O-R^2 + HA \rightarrow R^1OH + R^2A$$

а также катализируя дегидратацию спиртовых гидроксидов с образованием двойной связи:



Кроме того, карбоновые кислоты-катализаторы могут вступать в реакции ацидолиза сложноэфирных групп:



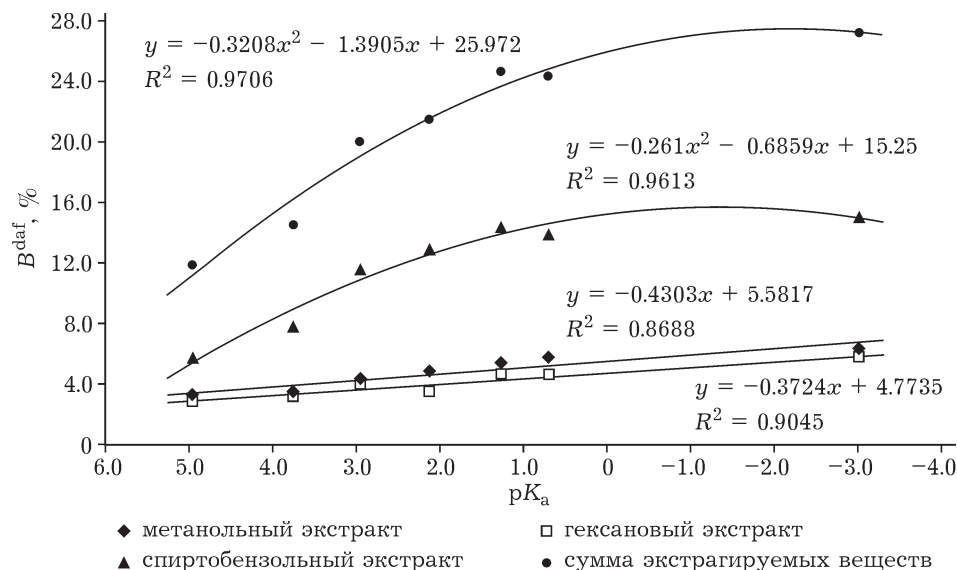
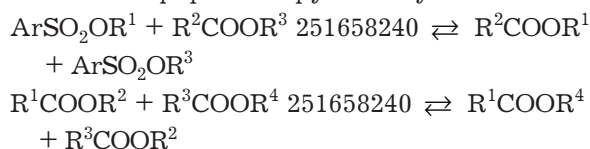


Рис. 2. Выход экстрагируемых веществ из метилированного угля в зависимости от величины pK_a применяемой кислоты. Здесь и на рис. 3: B^{daf} – битуминозность, % на daf.

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:



Все перечисленные реакции подвержены кислотному катализу.

Таким образом, с ростом силы кислоты-катализатора должна повышаться доля деструктивных процессов в ОМУ, что обусловлено присутствием самой кислоты [32, 33]. Однако эксперименты по обработке угля 5 и 30 % раствором БСК в воде при температуре 70–100 °С показали, что кислотный гидролиз в условиях проведенных экспериментов не оказывает значительного влияния на выход экстрагируемых веществ.

Основное влияние принадлежит указанным выше реакциям этерификации и переэтерификации. Эффективность катализа их прямо пропорциональна степени ионизации кислоты-катализатора, т. е. концентрации протонов, в соответствии с кинетическим уравнением:

$$r = k_1[\text{H}^+]\{\text{[RCOON][R'OH]} - 1 / K[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]\}$$

где k_1 – константа скорости прямой реакции; K – константа равновесия; $[\text{H}^+]$ – концентрация протонов [34].

Сумма данных процессов нашла отражение в повышении выхода битумоидов из алкилированного (метилированного) угля с увеличением кислотности катализатора при последовательном экстрагировании: метанолом в процессе алкилирования, затем гексаном, далее спиртобензольной смесью (рис. 2).

В качестве алкилирующих агентов испытан ряд спиртов: метиловый, изопропиловый, *n*-бутиловый, изобутиловый и амиловый (1-пентанол). Температура реакционной смеси равна 64.5 °С. Катализатором во всех случаях служил БСК. Для сравнения проведен эксперимент по экстрагированию фракций битумоида из необработанного (исходного) угля при той же температуре (рис. 3, а). Эффективность алкилирования оценивалась по последовательному выходу фракций битумоида (спиртовой, гексановой, спиртобензольной) и сумме экстрагированных веществ из алкилированного угля (см. рис. 3, б).

Обнаружено, что эффективность алкилирования увеличивается в ряду: метанол < изопропанол < *n*-бутанол < изобутанол < *n*-амиловый спирт, т. е. согласно увеличению стабильности образуемых ими карбокатионов. При этом вторичные катионы могут образо-

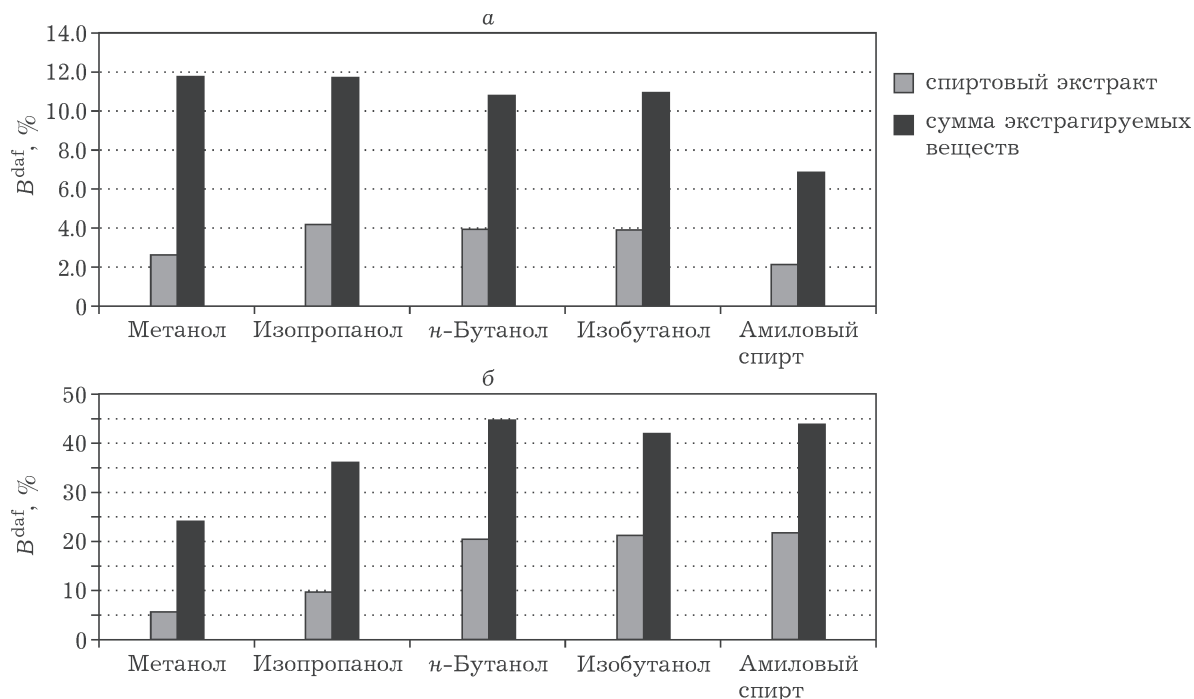


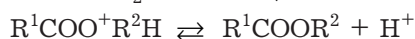
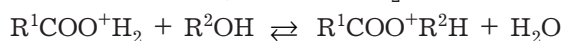
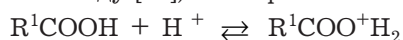
Рис. 3. Выход спиртовых экстрактов и суммы экстрагируемых веществ из исходного (а) и алкилированного (б) бурого угля в зависимости от применяемого спирта.

ываться из первичных (в случае *n*-бутилового и *n*-амилового спиртов) вследствие перегруппировки, известной как “гидридный сдвиг”, а *трет*-бутильный катион – из изобутильно-го: ${}^+\text{CH}_3 < \text{CH}_3-{}^+\text{CH}-\text{CH}_3 < \text{CH}_3-\text{CH}_2-{}^+\text{CH}-\text{CH}_3 < (\text{CH}_3)_3\text{C}^+, \text{CH}_3-\text{CH}_2-{}^+\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

Кроме того, в качестве устойчивых карбокатионов могут выступать фрагменты деполимеризованной органической массы угля.

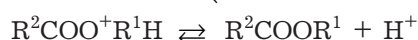
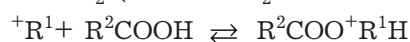
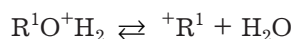
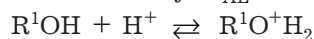
Данная зависимость четко прослеживается на картине выхода спиртовых экстрактов – фракций битумоидов, непосредственно связанных с протеканием алкилирующего воздействия, а также суммы экстрагируемых веществ (см. рис. 3).

Отметим, что этерификация с участием метанола в условиях проведенного эксперимента может проходить по механизму $A_{AC}2$ (по Ингольду [35]) без образования карбокатиона:



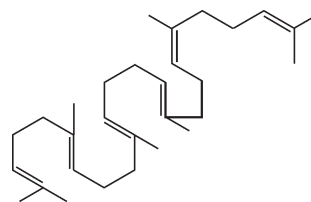
В то же время более тяжелые спирты и экстрагированные вещества спиртового характера, способные образовывать стабильный

карбокатион, наиболее вероятно, реагируют по механизму $A_{AL}1$:

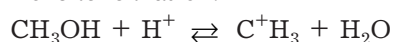


Механизм включает расщепление связи алкил – кислород в спирте.

В воске александрийского угля присутствует сквален



а в воске метилированного угля – 10-диметилсквален [14, 19, 22]. Это свидетельствует о том, что протекает реакция присоединения метилкатиона по двойной связи, а не метилового спирта. В противном случае в продуктах метилирования присутствовал бы метоксисквален:





скавален



10-Диметилскавален

но не



скавален



10-метоксискавален

Кроме того, в работах [14, 19, 22] показано, что кетоны исходного угля – 2-трикозанон, 2-пентакозанон, 2-гептакозанон и 2-нонакозанон присутствуют в экстракте метилированного угля в неизменном виде, т. е. реакция присоединения метанола по карбонилу с образованием кеталей проявляется слабо или не идет. Учитывая вышесказанное, следует предположить, что алкилирование ТГИ спиртами протекает по механизмам $A_{AC}2$ и $A_{AL}1$.

На основе разработанных научных основ можно создавать комплексные экстракционные технологии переработки бурых углей и торфа с получением широкого ряда продуктов на базе восков, смол, гуминовых веществ и остаточного органического материала в единой последовательной технологической линии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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. Определено, что в результате алкилирования во фракции битумоидов в расчете на 100 атомов углерода в веществах спиртовой фракции битумоида введено 1.49 атома углерода, в гексановой фракции (воске) – 1.34, в спиртобензольной фракции – 1.31, в остаточном угле – 1.6. Показано, что к 1 г ОМУ в результате алкилирования присоединяется 32.7 мг CH_3OH .

Найдено, что эффективность алкилирования ТГИ спиртами при катализе протонными кислотами прямо пропорциональна силе кислоты и увеличивается в ряду спиртов: мета-

нол < изопропанол < *n*-бутанол < изобутанол < *n*-амиловый спирт.

Показано, что этерификация и переэтерификация карбоксильных и сложноэфирных групп органической массы ТГИ низкой стадии углефикации в присутствии сильных протонных кислот протекают по механизмам $A_{AC}2$ и $A_{AL}1$ (по Ингольду).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Русьянова Н. Д. // ХТТ. 1978. № 6. С. 3–15.
- 2 Кричко А. А., Гагарин С. Г., Макарьев С. С. // ХТТ. 1993. № 6. С. 27–41.
- 3 Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г., Скопенко С. М. // ХТТ. 1994. № 4–5. С. 14–27.
- 4 Гюльмалиев А. М., Гладун Т. Г., Бровенко А. Л., Головин Г. С. // ХТТ. 1996. № 3. С. 45–54.
- 5 Гюльмалиев А. М., Гладун Т. Г., Головин Г. С. // ХТТ. 1999. № 5. С. 3–17.
- 6 Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во Моск. гос. горн. ун-та. 2003. 556 с.
- 7 А. с. 1675321 СССР, 1991.
- 8 Пат. 2339681 РФ, 2008.
- 9 Пат. 2468067 РФ, 2012.
- 10 Лозбин В. И., Жеребцов С. И. // Материалы Всесоюз. науч.-практ. конф. “Создание высокоэффективных процессов переработки и использования твердых горючих ископаемых, получение альтернативных моторных топлив и нефтехимических продуктов из угля”. Донецк, 1989. С. 153.
- 11 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. № 1523-В90.
- 12 Жеребцов С. И., Бодоев Н. В., Павлов В. В. // Материалы III Междунар. симп. “Катализ в превращениях угля”. Новосибирск, 1997. С. 208.
- 13 Жеребцов С. И. // ХТТ. 1997. № 4. С. 32–34.
- 14 Жеребцов С. И. Модификация углей низких стадий метаморфизма алкилированием метанолом: Дис. ... канд. хим. наук. Кемерово, 2002. 171 с.
- 15 Жеребцов С. И., Лозбин В. И., Полубенцева М. Ф. // ХТТ. 2003. № 2. С. 8–13.
- 16 Жеребцов С. И., Лозбин В. И. // Вестн. КузГТУ. 2004. № 5. С. 66–69.
- 17 Жеребцов С. И., Заостровский А. Н. // Кокс и химия. 2008. № 6. С. 25.
- 18 Сивакова Л. Г., Жеребцов С. И., Смотрина О. В. // ХТТ. 2005. № 5. С. 24–30.
- 19 Жеребцов С. И. // ХТТ. 2007. № 3. С. 60–70.
- 20 Жеребцов С. И. // Уголь. 2007. № 9. С. 30–32.
- 21 Жеребцов С. И., Мусин Ю. В., Моисеев А. И. // ХТТ. 2009. № 1. С. 20–21.
- 22 Жеребцов С. И., Моисеев А. И. // ХТТ. 2009. № 2. С. 12–21.
- 23 Жеребцов С. И., Мусин Ю. В., Моисеев А. И. // Химия раст. сырья. 2009. № 2. С. 125–130.
- 24 Жеребцов С. И., Мусин Ю. В., Моисеев А. И. // ХТТ. 2009. № 4. С. 12–14.

- 25 Zherebtsov S. I. and Ismagilov Z. R. // 28th Ann. Int. Pittsburgh Coal Conf., PCC 2011. 2011. Vol. 3. P. 1545–1560.
- 26 Zherebtsov S. I., Ismagilov Z. R. // The Euras. Chem.-Techn. J. 2012. Vol. 14, No. 1. P. 45–53.
- 27 Жеребцов С. И., Исмагилов З. Р. // ХТТ. 2012. № 4. С. 39–52.
- 28 Жеребцов С. И., Исмагилов З. Р. // ХТТ. 2012. № 6. С. 7–19.
- 29 Жеребцов С. И., Климович М. Ю., Моисеев А. И. // ХТТ. 2008. № 3. С. 56.
- 30 Носкова Л. П., Савченко И. Ф. // Химия уст. разв. 2012. Т. 20, № 5. С. 581–587.
- 31 Носкова Л. П., Сорокин А. П. // ХТТ. 2014. № 5. С. 3.
- 32 Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И. // ХТТ. 2010. № 4. С. 14–18.
- 33 Кузнецов П. Н. // ХТТ. 2013. № 6. С. 19–23.
- 34 Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. 608 с.
- 35 Ингольд К. Теоретические основы органической химии. Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 1055 с.