

Е. А. ПРИВАЛОВА, О. И. ШМИДТ, О. И. РАНДИН,  
В. В. ТУТУРИНА

### СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КИСЛОТ — ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕЙ ИРКУТСКОГО УГОЛЬНОГО БАСЕЙНА

Известно, что при окислении органического вещества (ОВ) твердых топлив наряду с водорастворимыми продуктами образуются так называемые полифункциональные кислоты (ПФК). Эти твердые высокомолекулярные продукты по многим свойствам аналогичны гуминовым кислотам и являются соединениями промежуточного характера [1].

Целью большей части исследований в этой области было получение максимальных количеств низкомолекулярных растворимых продуктов, что достигалось за счет повышения температуры и увеличения продолжительности процесса [2, 3] или его многостадийности [4].

Публикуемая статья посвящена изучению ПФК, полученных при окислении азотной кислотой сапропелитовых углей Будаговского месторождения и бурых углей Азейского месторождения Иркутского сланцевого бассейна (табл. 1).

Таблица 1

#### Характеристика исходных углей, %

Технический анализ			Элементный анализ, на <i>daf</i>					Выход, на <i>daf</i>	
<i>W<sup>l</sup></i>	<i>A<sup>l</sup></i>	<i>V<sup>daf</sup></i>	C	H	N	S	<i>O<sup>l</sup></i>	битумоидов	гуминовых кислот
Сапропелит									
2,64	18,00	81,82	71,48	9,06	1,27	0,82	17,37	1,50	2,48
Бурый уголь									
18,80	12,18	45,99	70,72	5,44	1,14	0,49	22,21	0,79	6,30

Битумоиды и гуминовые кислоты выделяли из исходных образцов стандартными методами. Использовали азотную кислоту промышленных концентраций (67—68 %); соотношение уголь—кислота 1:20. Окисление проводили в стеклянной колбе вместимостью 0,5 л, снабженной магнитной мешалкой и соединенной с системой поглощения кислых газов. По окончании процесса реакционную смесь разбавляли дистиллированной водой со льдом и далее разделяли по схеме (рис. 1), отличающейся от традиционной тем, что в ней предусмотрена обработка окисленного угля водным раствором щелочи, что позволяет перевести в раствор значительно больше ПФК, чем при экстракции эфиром и ацетоном.

Оптимальные условия окисления подбирали по двум параметрам — по температуре и времени, критерием оптимизации служил выход ПФК (рисунки 2 и 3).

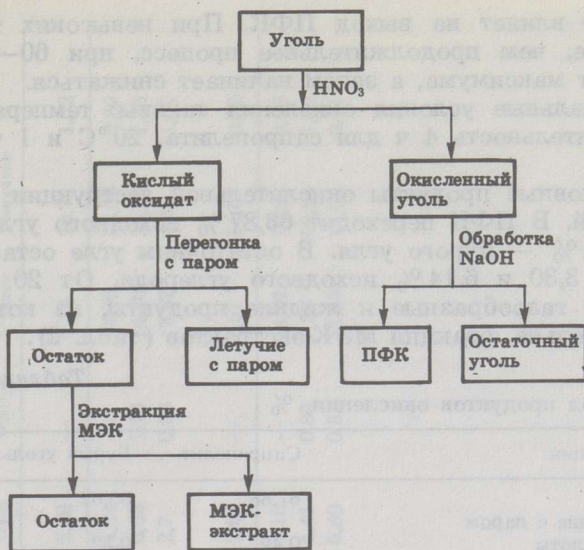


Рис. 1  
Общая схема разделения продуктов реакции

Азейский бурый уголь хорошо окисляется при комнатной температуре и даже при коротком времени реакции (0,5—1 ч) дает высокие выходы ПФК — более 80% на условную органическую массу (УОМ), тогда как повышение температуры и увеличение продолжительности процесса приводит к снижению этого выхода.

Будаговский сапропелитовый уголь окисляется труднее. При комнатной температуре выход из него ПФК составил всего 10—20% на УОМ. Повышение температуры способствовало росту выхода ПФК — максимум до 67,9% при 70°C. Дальнейшее ее повышение, как и в случае азейского угля, приводило к снижению этого выхода. По-видимому, при высоких температурах более энергично протекает процесс деструкции ПФК в низкомолекулярные продукты, о чем свидетельствует повышение выхода метилэтилкетонных (МЭК) экстрактов и газообразных продуктов реакции. Время взаимодействия с азотной

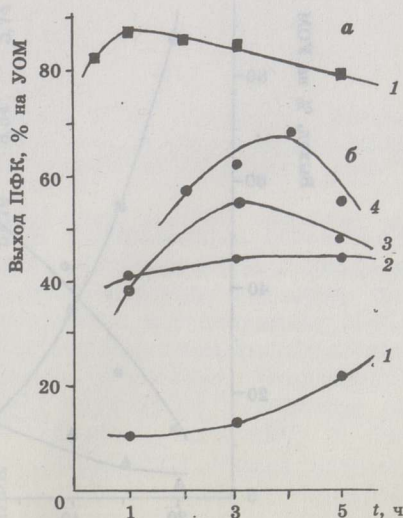


Рис. 2  
Зависимость выхода ПФК от времени окисления  $t$  сапропелита (а) и азейского бурого угля (б) при температуре процесса 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 70°C (4)



кислотой тоже влияет на выход ПФК. При невысоких температурах он тем больше, чем продолжительнее процесс, при 60—70 °С выход ПФК достигает максимума, а затем начинает снижаться.

Итак, оптимальные условия окисления таковы: температура 60—70 °С и продолжительность 4 ч для сапропелита, 20 °С и 1 ч для бурого угля.

ПФК — основные продукты окислительной деструкции обоих исследованных углей. В ПФК переходит 63,87 % исходного углерода сапропелита и 76,67 % — бурого угля. В остаточном угле остается соответственно всего 3,30 и 6,14 % исходного углерода. От 20 до 30 % его приходится на газообразные и жидкие продукты, из которых наиболее представительна фракция МЭК-экстрактов (табл. 2).

Таблица 2

Выход продуктов окисления, %		
Фракция	Сапропелит	Бурый уголь
ПФК	67,88	85,62
Летучие с паром кислоты	0,49	0,32
МЭК-экстракт	23,10	2,40
Газообразные	8,60	0,77
Остаточный уголь	3,82	7,73
Всего	103,89	96,84

ПФК были исследованы методами элементного и функционального анализа, ИК- и ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопией. Функциональные группы определяли методами, описанными в [5—8]. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре „Jeol FX-90Q” по методике, приведенной в [9], ИК-спектры — на спектрометре „Specord-75-IR” в таблетках с KBr.

В табл. 3 приведены данные элементного и функционального анализа как ПФК, так и предварительно выделенных из исходных углей гуминовых кислот, а также самих этих углей. Видно, что в довольно мягких условиях имеет место глубокая окислительная деструкция исследуемых углей: содержание кислорода в продуктах реакции увеличивается. Отметим, что в случае сапропелита содержание водорода и отношение Н/С в исходном образце и его ПФК выше, чем в случае азейского угля.

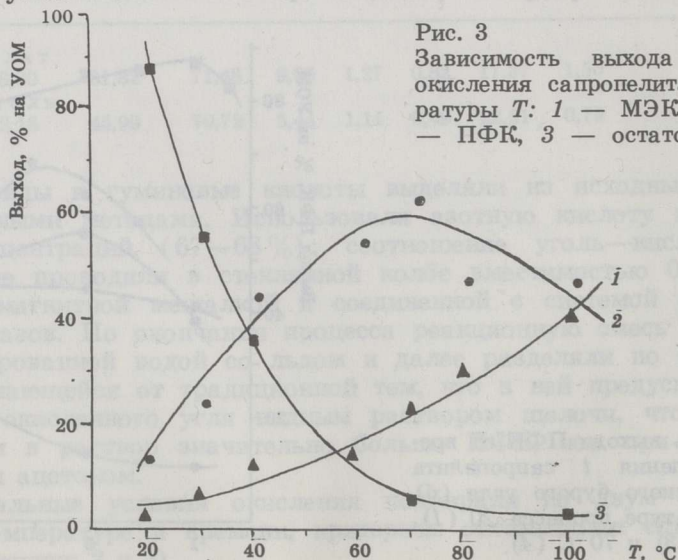


Рис. 3  
Зависимость выхода продуктов окисления сапропелита от температуры  $T$ : 1 — МЭК-экстракт, 2 — ПФК, 3 — остаточный уголь

Характеристика твердых продуктов окисления, % на *daf*

Фракция	Элементный состав							Распределение кислорода по функциональным группам							(Н/С) <sub>ат</sub>
	С	Н	N	S	Od	O <sub>COOH</sub>	O <sub>ОНФ</sub>	O <sub>Общ</sub>	O <sub>CO</sub>	O <sub>NO<sub>2</sub></sub>	O <sub>углеп</sub>	O <sub>неуглеп</sub>			
Сапропелит	71,48	9,06	1,27	0,82	17,37	0,32	1,20	3,90	2,26	—	6,48	10,71	1,52		
Исходный уголь	63,34	4,69	1,95	0,45	29,57	5,89	1,21	4,86	4,24	—	14,99	14,58	0,89		
Гуминовые кислоты	6,87	59,70	2,88	—	30,55	2,19	1,51	4,82	6,03	1,76	14,80	15,75	1,38		
Остаточный уголь	65,07	8,65	4,43	—	21,8	10,30	1,16	3,4	2,7	0,83	17,37	4,48	1,60		
ПФК															
Бурый уголь	70,72	5,44	1,14	0,49	22,21	0,48	3,65	4,46	2,63	—	7,57	14,57	0,92		
Исходный уголь	63,16	5,15	1,22	0,93	29,54	4,99	1,85	5,76	4,16	—	14,91	14,63	0,98		
Гуминовые кислоты	51,24	7,06	3,64	—	38,06	0,35	3,81	1,64	4,41	0,80	7,20	30,86	1,65		
Остаточный уголь	57,79	3,54	5,74	—	32,93	10,02	0,70	2,7	5,80	0,32	18,89	14,04	0,71		
ПФК															



Очевидно, что при окислении угля не происходит кардинальных изменений в основной структуре его ОВ, главные фрагменты ПФК соответствуют фрагментам макромолекул угля и могут быть соответствующим образом оценены. Процесс окисления проходит, по-видимому, с разрывом лабильных химических (в основном сложноефирных) связей в макроструктуре угля, о чем свидетельствует значительное увеличение количества карбоксильных групп в ПФК. Следует отметить, что в ПФК карбоксильных групп вдвое больше, чем в соответствующих гуминовых кислотах.

Содержание гидроксильных групп, равно как и фенольных гидроксидов, в ПФК азейского угля меньше, чем в исходном материале. Видимо, в процессе реакции эти группы могут окисляться в карбоксильные и кетонные (хиноидные). В сапропелите содержание как общего, так и фенольного гидроксидов практически не изменяется и составляет примерно 1%. Возможно, что наряду с окислением имеющихся в угле ОН-групп образуются и новые гидроксиды.

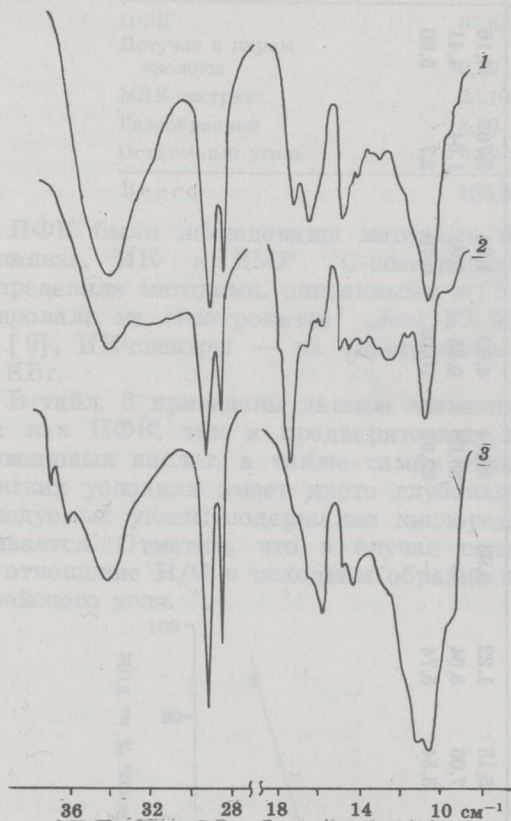


Рис. 4  
ИК-спектры исходного сапропелита (1), его ПФК (2) и остаточного угля (3)

Количество карбонильных групп возрастает при переходе от исходных углей к ПФК, особенно хорошо это увеличение заметно для азейского угля. Это подтверждают и данные ИК-спектроскопии (рис. 4): в ПФК увеличивается полоса поглощения при  $1720 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая карбонильным группам различной природы.

Необходимо отметить и наличие в ПФК и остаточных углях некоторого количества нитрогрупп (табл. 3), не обнаруженных в исходных углях и гуминовых кислотах. В ИК-спектрах ПФК довольно четко выражена полоса поглощения при  $1550 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к поглощению нитрозогрупп [1]. Все это свидетельствует о том, что параллельно с окислением протекает и процесс нитрования ОВ углей,

хотя и в значительно меньшей мере: по содержанию карбоксильные группы превосходят нитрогруппы более чем в десять раз.

Неучтенный кислород составляет примерно половину всего кислорода, вычисленного по результатам элементного анализа. Причем в ПФК учтенного кислорода заметно больше, чем неучтенного, тогда как в исходных углях и — особенно — в остатках, напротив, доля неучтенного кислорода довольно высока. Это может быть кислород сложнотермических, эфирных, лактонных групп и гетероциклических систем, накапливающихся в остаточном угле.

О скелетной структуре ПФК лучше всего можно судить по данным ИК- и ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии (рис. 4).

ИК-спектры ПФК азейского угля характеризуются сравнимой интенсивностью полос поглощения при  $2920\text{--}2860\text{ см}^{-1}$  (поглощение  $\text{—CH}_2\text{—}$  групп) и  $1616\text{ см}^{-1}$  (сопряженные или ароматические системы). В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  много плохо разрешенных сигналов в области резонанса как ароматического, так и алифатического углерода.

В ИК-спектрах ПФК сапропелита присутствуют интенсивные полосы поглощения при  $2920\text{--}2860\text{ см}^{-1}$  и соответствующие им полосы при  $1350$  и  $1465\text{ см}^{-1}$ , отвечающие  $\text{CH}$ -колебаниям метиленовых групп. Полоса поглощения при  $1615\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ , которую относят к сопряженным или ароматическим системам, выражена довольно слабо. Та же картина наблюдается и в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ : при наличии очень интенсивных и хорошо разрешенных сигналов в области резонанса алифатического углерода, а именно при  $30,4$ ,  $39,1$  и  $27,5$  м. д., сигналы в области  $120\text{--}140$  м. д., характерные для ароматических систем, малоинтенсивны. Сигнал при  $30,4$  м. д. соответствует резонансу ядер углерода линейных  $\text{—CH}_2\text{—}$  групп в длинных полиметиленовых цепях. Сигналы при  $39,1$  и  $27,5$  м. д. отвечают резонансу ядер углерода в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положении к карбонильной группе, а сигнал при  $186$  м. д. соответствует углероду карбонильной группы.

Таким образом, ПФК сапропелита в отличие от ПФК азейского угля представляют собой достаточно однородную структуру в виде длинных полиметиленовых цепей, содержащих значительное количество алифатических карбоксильных, карбонильных и гидроксильных групп. Содержание ароматических фрагментов в этих структурах весьма незначительно; в небольших количествах присутствуют азотсодержащие группы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фомина А. С., Дегтерева З. А., Высоцкая В. В., Палу В. А. Химическая структура полифункциональных кислот — промежуточных продуктов окислительной деструкции керогена кукурсита // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 1. С. 87—94.
2. Смирнов Р. Н. Исследование структуры углей методом окисления и нитрования. — М., 1960.
3. Вески Р., Филимонова Н., Бондарь Е. и др. Исследование органического вещества диктионемового сланца окислением азотной кислотой // Изв. АН ЭССР. Хим. 1979. Т. 28, № 1. С. 32—39.
4. Вески Р., Бондарь Е., Кугуев Р., Таал Х. Сравнение состава продуктов ступенчатой окислительной деструкции керогена кукурсита азотной кислотой и озоном // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 3. С. 265—275.
5. Кучер Р. В., Компанец В. А., Бутузова Л. Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. — Киев, 1980.
6. Кухаренко Т. А. Титрометрический полумикрометод определения функциональных групп в гуминовых препаратах // Ж. анал. химии. 1948. Т. 3, № 3. С. 181—185.



7. Григорьева Е. А., Бакирова Е. В. Определение метоксильных групп в угле с применением метода газожидкостной хроматографии // Химия тв. топлива. 1976. № 5. С. 159—162.
8. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М., 1975.
9. Шишков В. Ф., Рандин О. И., Пройдаков А. Г. и др. Структурные особенности гуминовых кислот сапропелитов и бурых углей // Химия тв. топлива. 1986. № 2. С. 32—36.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию

20.06.88

Иркутский политехнический  
институт

E. A. PRIVALOVA, O. I. SCHMIDT, O. I. RANDIN,  
V. V. TUTURINA

### INVESTIGATION OF POLYFUNCTIONAL ACIDS — THE OXIDATIVE DESTRUCTION PRODUCTS OF IRKUTSK SAPROPELIC COAL

Different coal samples from the Irkutsk region (Budagovo sapropelic coal and Aseisk brown coal) were subjected to nitric acid oxidation under mild conditions. Among the oxidation products, polyfunctional acids (PFA) are the major fraction, their yield from sapropelic coal being 68%, and from Aseisk brown coal 86%. The oxidation process is accompanied by nitration. PFA were investigated by elemental and functional analyses, as well as by IR and NMR<sup>13</sup>C spectroscopy.

It was established that the structure of sapropelic PFA is highly homogeneous as compared with that of PFA obtained from Aseisk coal. The former are long polymethylene chains containing the hydroxyl, carbonyl and carboxyl groups. The content of aromatic fragments and nitrogen containing groups is insignificant.

*Irkutsk Polytechnical Institute*