

УДК 541.124:552.574.123

С.А. Семенова, Ю.Ф. Патраков, Г.С. Певнева, Е.А. Макаревич

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЗОНОЛИТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ СТРУКТУРЫ ВИТРИНИТОВ

Исследование взаимодействия озона с органической массой угля (ОМУ) и углеродсодержащих веществ посвящен ряд работ [1-5]. Отмечено, что действие озона сопровождается образованием газообразных окислов углерода, поверхностных кислородсодержащих групп [1, 2, 5], низкомолекулярных растворимых продуктов [2-4, 6], а также изменением структурных характеристик ОМУ горючих ископаемых [1, 2].

Трудности обобщения литературных данных связаны с тем, что озонолиз проводят в разных условиях (в растворителе [3, 4] или в потоке озоновоздушной смеси [1, 2, 5, 6]; при различных концентрациях озона и продолжительности озонирования [1 – 6]). При этом исследуются горючие ископаемые из различных районов залегания, без учета влияния петрографического состава и возрастных категорий. Сложность строения ОВ угля и его закономерное преобразование в ряду химической зрелости

предопределяет возможность протекания различных реакций под действием озона.

Ранее нами была исследована зависимость влияния озона на изменение рентгеноструктурных характеристик витринитов ряда метаморфизма Кузнецкого бассейна [7]. Показано, что изменения надмолекулярной организации витринитов связаны с деструктивными озонолитическими преобразованиями аморфной фазы с формированием в ней новых «кристаллических» образований.

Цель данной работы – установить различия химического состава и строения витринитов углей Кузнецкого бассейна при их озонировании, используя методы ИК-спектроскопии, низкотемпературной экстракции, ТСХ и КГЖХ.

Концентраты витринитов (содержание основного мацерала 95-98 %) выделялись из углей технологических марок, представляющих ряд метаморфизма, последовательно ручной выборкой и расслаиванием по

плотности в смеси четыреххлористый углерод – бензол.

Озонирование витринитов осуществляли по методике [2] во взвешенном слое угольных частиц (фракция 0,1-0,2 мм) в токе озонокислородной смеси с концентрацией озона 2-2,5 % при комнатной температуре в течение 1 часа. Процесс продолжали до прекращения интенсивного поглощения углем озона.

ИК-спектры регистрировали на инфракрасном фурье-спектрометре System-2000 фирмы «Perkin-Elmer» с использованием фотоакустического детектора MTEC Model 200.

Концентрацию кислородсодержащих групп определяли: суммарное содержание фенольных гидроксильных и карбоксильных групп – ионным обменом с NaOH; карбоксильных – по реакции с NaHCO₃.

Низкотемпературную экстракцию осуществляли методом Грефе (относительная ошибка 2-3 %). Углеводородную часть экстрактов анализи-

Таблица

Характеристика исследуемых витринитов*

Марка угля	Показат. отражен. витринита, R ₀ , %	Зольность, A ^d , %	Выход экстрактов, %		Активная группа, мг-экв/г		Суммарный кислород, %	
			спирто-бензольных	пиридиновых	-COOH	-OH	в кислотных группах, O _K ^{daf}	в нейтральных группах, O _H ^{daf}
Д	0,63	2,2	3,1	15,8	0,19	0,30	1,1	13,4
			5,4	16,5	0,25	0,15	1,0	14,0
Г	0,73	1,9	1,2	19,5	0,17	0,32	1,0	10,8
			3,6	20,8	0,20	0,14	0,8	12,1
Ж	0,98	2,5	0,6	19,2	0,18	0,35	1,1	3,2
			2,2	22,9	0,24	0,12	0,9	5,3
К	1,25	1,8	0,2	1,7	0,20	0,18	0,9	3,2
			1,8	4,1	0,34	0,20	1,4	3,4
ОС	1,45	1,3	0,2	0,9	0,13	0,17	0,7	3,0
			2,1	2,7	0,25	0,33	1,3	3,1
Т	1,84	2,3	0,1	0,7	0,11	0,16	0,6	2,3
			1,5	1,9	0,28	0,28	1,3	2,4

* Верхнее значение ячейки столбца соответствует исходным, нижнее – озонированным образцам.

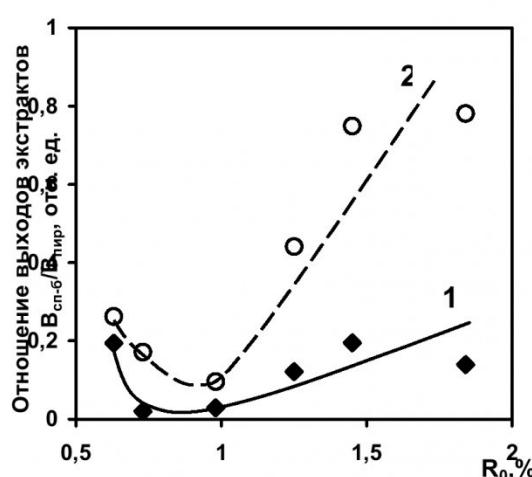


Рис. 1. Отношение выхода спиртобензольного и пиридинового экстрактов для исходных (1) и озонированных (2) витринитов

ровали методом ТСХ на активированных пластинах Silufol. Хроматографирование проводили в смеси гексан-хлороформ (95:5).

Характеристика исходных и озонированных образцов представлена в таблице.

Учитывая поверхностный характер окисления угольных частиц в газовой фазе, логично предположить, что более высокая концентрация продуктов мягкой окислительной деструкции содержится в угольном экстракте. При этом целенаправленный подбор растворителя позволяет получить экстракты, содержащие в своем составе преимущественно те или иные фрагменты ОМУ.

Для выявления изменений в растворимой и нерастворимой модифицированной части ОМУ использовались этанольно-бензольная смесь и пиридин. Первая извлекает относительно низкомолекулярные, сорбиционные в угольных порах углеводороды и полярные кислородсодержащие соединения (фенолы, карбоновые кислоты, спирты, сложные эфиры), образующие во внутриматричном пространстве ОМУ комплексы за счет водородных и донорно-акцепторных связей [8]. Пиридин, как специфический растворитель, способен разрушать более прочные, чем дисперсионные связи и частично дест-

руктиировать макромолекулярный каркас, экстрагируя соединения с сопряженными связями,

содержащими в том числе карбонильные (хиноидные) группы [9].

Данные низкотемпературной экстракции (табл.) показывают, что степень относительного влияния процесса озонирования на выход экстрагируемых из угля продуктов возрастает в ряду метаморфизма. Например, увеличение выхода спиртобензольных экстрактов из озонированных проб составило от 1,8 до 15 раз. Выход пиридинового экстракта возрастает соответственно с 1,1 до 2,8 раз.

Для характеристики влияния озонолиза на растворимую часть ОМУ и нерастворимую угольную матрицу по аналогии с [9] использовался параметр в виде отношения выхода спиртобензольного экстракта к вы-

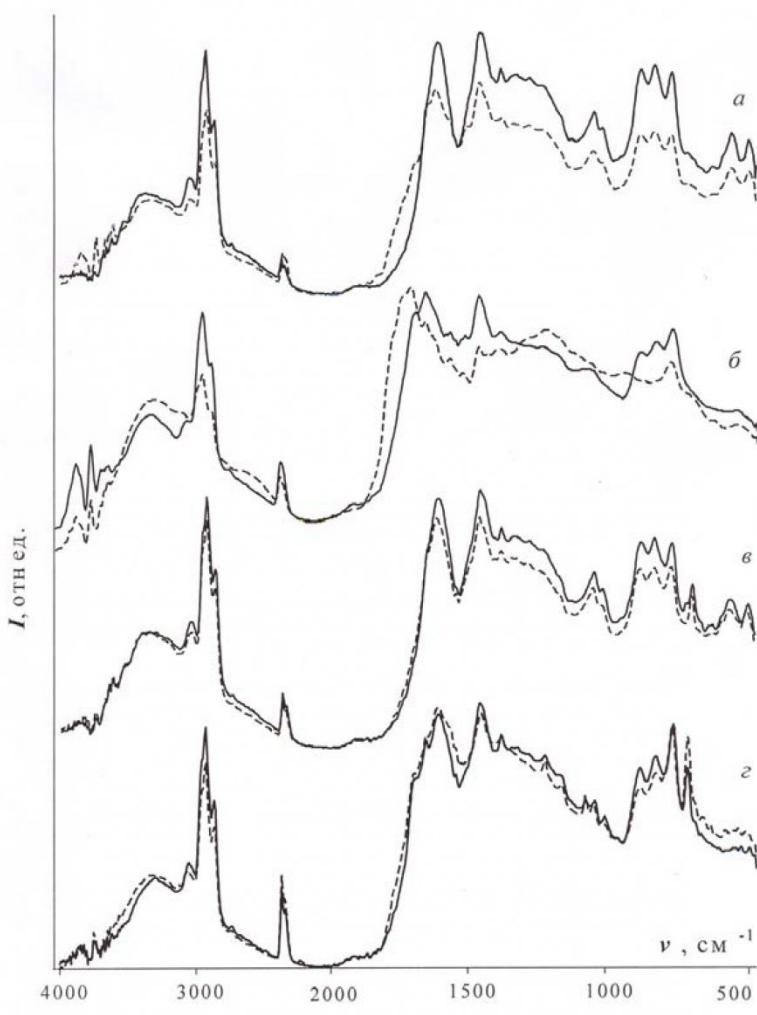


Рис. 2. ИК-спектры: а – витринита Ж; б – спиртобензольного экстракта; в - остаточного после экстракции спиртобензолом угля; г – пиридинового экстракта (— исходных; --- озонированных образцов)

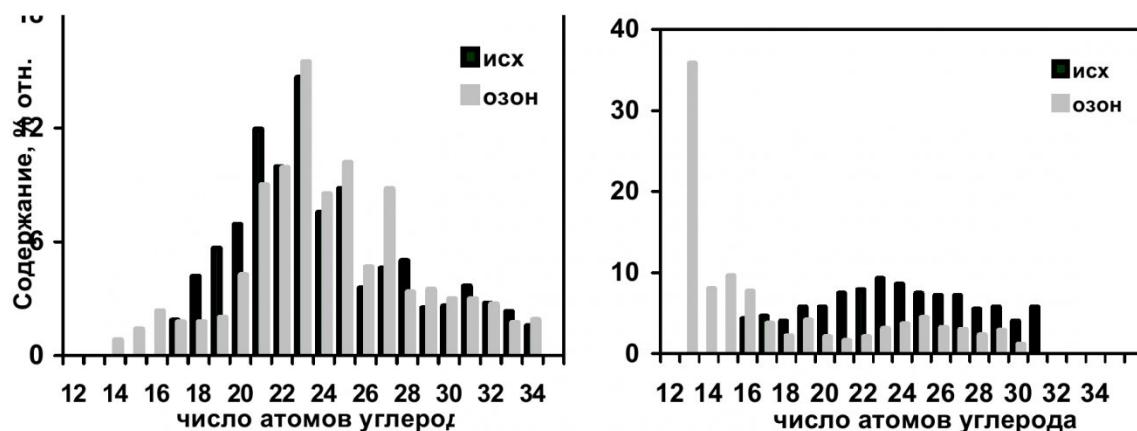


Рис. 3. Распределение н-алканов в спиртобензольных экстрактах витринитов Д и Т

ходу пиридинового ($B_{\text{сп-б}}/B_{\text{пир}}$).

Характер изменения параметра $B_{\text{сп-б}}/B_{\text{пир}}$ для исходных витринитов (рис. 1) показывает, что малометаморфизованные угли, в отличие от углей средней стадии метаморфизма, содержат относительно больше низкомолекулярных сорбированных углеводородов и кислородсодержащих фрагментов ОМУ, способных в мягких условиях спиртобензольной экстракции переходить в растворенное состояние. Увеличение величины $B_{\text{сп-б}}/B_{\text{пир}}$ при переходе к более метаморфизованным углям возможно вследствие конденсации ароматических структур и уменьшения роли донорно-акцепторных взаимодействий между макромолекулами ОМУ, вследствие чего выход пиридинового экстракта резко понижается.

Для озонированных образцов отношение $B_{\text{сп-б}}/B_{\text{пир}}$ изменяется симбатно с исходными с заметным увеличением для витринитов с $R_0 > 1,2 \%$ (рис. 1). Из этого следует, что озонолитическая деструкция углей всего метаморфического ряда сопровождается разрушением крупных макромолекулярных ассоциатов ОМУ с увеличением доли низкомолекулярных фрагментов, растворимых в спиртобензольной смеси. Высокие скорости взаимодействия озона с полиароматическими структурами [10], слагающими основу органического вещества высо-

кометаморфизованных углей, по-видимому, обеспечивают относительное увеличение деструктивных озонолитических преобразований последних. Данное предположение находит свое подтверждение в относительном увеличении выхода спиртобензольного экстракта и, соответственно, отношения $B_{\text{сп-б}}/B_{\text{пир}}$ для высокометаморфизованных углей с развитой системой π -сопряжения.

В ИК-спектрах спиртобензольных экстрактов модифицированных образцов отмечено уменьшение интенсивности полос поглощения следующих структурных фрагментов: ароматических циклов ($3040, 1600, 1510, 770-900 \text{ cm}^{-1}$) с преобладанием моно- и близлежащих ($690, 720 \text{ cm}^{-1}$); алифатических CH_x - ($2920, 2850, 1440, 1380 \text{ cm}^{-1}$); алcoxильных групп ($1000-1300 \text{ cm}^{-1}$). Выявлено увеличение интенсивностей имеющихся и появление новых полос поглощения: гидроксильных групп фенолов и спиртов ($3500, 3300, 1330-1420, 1220 \text{ cm}^{-1}$), карбоксильных ($2500-3000, 3400, 1700-1750, 1220-1320 \text{ cm}^{-1}$), карбонильных групп кетонов ($1690, 1710 \text{ cm}^{-1}$), хинонов ($1630-1690 \text{ cm}^{-1}$), сложных эфиров ($1730-1780, 1160 \text{ cm}^{-1}$) [11] (рис. 2, б).

В спектрах низкометаморфизованных озонированных витринитов и их спиртобензольных экстрактов в большей степени уменьшаются полосы

поглощения, соответствующие ОН-группам фенольных структур ($3300-3500, 1260-1310 \text{ cm}^{-1}$), а увеличиваются - отвечающие C=O -хиноидным группам ($1630-1690 \text{ cm}^{-1}$). Уменьшение содержания фенольных групп зарегистрировано также химическим методом (табл.) и согласно [10] может свидетельствовать об их преобразовании при озонолизе в хиноидные.

Для более метаморфизованных озонированных витринитов наиболее характерно уменьшение полос, принадлежащих CH_x -алифатическим ($2920, 2850 \text{ cm}^{-1}$) и ароматическим ($3040, 1600, 700-900 \text{ cm}^{-1}$) фрагментам ОМУ и увеличение - относящихся к карбоксильным ($3400, 2500-3000, 1700-1750 \text{ cm}^{-1}$) и фенольным группам ($3300-3500, 1260-1310 \text{ cm}^{-1}$), что также коррелирует с данными функционального анализа (см. табл.). Увеличение доли кислых групп при озонолизе высокометаморфизованных витринитов, по-видимому, связано с преобладающей деструкцией C=C -связей полиароматических структур ОМУ и короткоцепных алкильных заместителей [10].

ИК-спектры остатков после спиртобензольной экстракции (рис. 2, в) и пиридиновых экстрактов (рис. 2, г) исходных и модифицированных образцов изменяются значительно в меньшей степени. Следовательно, образующиеся при озоноли-

зе продукты преимущественно растворяются в спиртобензольной смеси. Незначительные изменения качественного и количественного состава пиридиновых экстрактов могут свидетельствовать о том, что макромолекулярная структура угля в результате озонирования претерпевает существенно меньшие преобразования.

Хроматографический анализ углеводородной части спиртобензольных экстрактов показал, что обработка витринитов озоном приводит к обогащению н-алкановой фракции короткоцепными углеводородами состава C_{12} - C_{16} (рис. 3). Содержание нафталина уменьшается в экстрактах озонированных витринитов с $R_0 < 1\%$. Для более метаморфизованных образцов, напротив, отмечается его некоторое относительное увеличение, связанное, по-видимому, с преимущественной деструкцией

более конденсированных полиарomaticких фрагментов ОМУ. Для полиаренов с ростом степени метаморфизма угля уменьшается доля алкильного замещения и содержание незамещенных антрацена и фенантрена, что подтверждает возможность окисления по атомам заместителей и разрушения π -связей в ароматических кольцах с раскрытием цикла.

ВЫВОДЫ.

1. Озонирование витринитов сопровождается мягкой окислительной деструкцией ОМУ с образованием дополнительного количества экстрагируемых продуктов, в составе которых возрастает содержание низкомолекулярных кислородсодержащих веществ.

2. Относительное увеличение доли модифицированного угольного вещества в спиртобензольном экстракте обусловлено разрушением в

процессе озонолиза крупных макромолекулярных фрагментов ОМУ с большей долей деструктивных озонолитических преобразований для высокометаморфизованных витринитов.

3. В составе углеводородной части увеличивается доля короткоцепных н-алканов C_{12} - C_{16} , уменьшается степень замещенности ароматических углеводородов и содержание незамещенных конденсированных аренов.

4. При озонолизе низкометаморфизованных витринитов преобладают процессы окисления фенольных групп с образованием хиноидных. С ростом степени метаморфизма возрастает доля деструктивных озонолитических преобразований полиарomaticких структур ОМУ с раскрытием цикла и отрывом алкильных заместителей с накоплением фенольных и карбоксильных групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атяшева Л.Ф., Емельянова Г.И.. // ЖФХ. 1982. Т. 56. С. 2627.
2. Камынов В.Ф., Лебедев А.К., Сивирилов П.П. Озонолиз нефтяного сырья. Томск: Раско, 1997. – 271 с.
3. Егорьев А.Н., Мостецкий И., Яковлев В.И., Прокуряков В.А. // ХТТ. 1977. № 2. С. 53-56.
4. Передникова З.М., Румянцева З.А., Гарциман Б.Б. и др. // ХТТ. 1986. № 1. С.33-39.
5. Компанец В.А., Зайковский А.В., Аркушина В.И. // Химия и физика угля. – Киев, 1991. С. 49-52.
6. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Камынов В.Ф. // ХТТ. 2002. № 1. С. 32-39.
7. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Федяева О.Н., Кухаренко О.А. // ХТТ. 2002. № 6. С. 43-49.
8. Платонов В.В., Клявина О.А., Окушко В.Д. и др. // ХТТ. 1990. № 4. С. 74-78.
9. Гагаринова П.М., Русыниова Н.Д., Бутакова В.И. // ХТТ. 1986. № 1. С. 3-6.
10. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. –322 с.
11. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.:Изд-во иностр. лит-ры, 1963. – 516 с.

□ Авторы статьи:

Семенова Светлана Александровна - канд.хим.наук, м.н.с. лаб. химии и химической тех- нологии углей (Институт угля и углехимии СО РАН, Кемерово)	Патраков Юрий Федорович - канд.техн.наук , зав. лаб. химии и химической тех- нологии углей (Институт угля и углехимии СО РАН, Кемерово)	Певнева Галина Сергеевна - канд.хим.наук, с.н.с. (Институт химии нефти СО РАН, г. Томск)	Макаревич Евгения Анатольевна - ассистент. каф. химиче- ской технологии твердого топлива и экологии
---	---	--	---