

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

2 (70)

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

Ж. Т. ЕШОВА, Ж. К. КАИРБЕКОВ, А. М. МАНАБАЕВА

Казахский национальный университет им. ал-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ БУРОГО УГЛЯ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

Аннотация. Приведены результаты исследования процесса превращения бурого угля Кияктинского месторождения при температурах кипения растворителей, в средах, содержащих бензол, толуол, гексан, гептан, хлороформ. Выявлены особенности химического состава экстрактов бурого угля с привлечением ИК-Фурье спектроскопии. В ИК-спектре бензольного экстракта обнаружены алифатические, ароматические, кислородсодержащие, азотистые соединения углеводов. ИК-спектр толуольного экстракта отличается по интенсивности полос поглощения анализируемых функциональных групп. В ИК-спектрах гексанового и гептанового экстрактов в основном обнаружены полосы поглощения углеводов парафинового ряда. Таким образом, благодаря наличию в экстрактах бурого угля месторождения «Киякты» таких функциональных групп, как карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, аминогруппы, способные активировать или ингибировать различные биологические процессы, бурый уголь может служить сырьем для производства комплексных органоминеральных удобрений, а также может стать основой для разработки эффективных процессов по производству ценной химической продукции.

Ключевые слова: бурый уголь, органические растворители, экстракция, экстракт, ИК-спектр, функциональные группы.

Введение. В будущем в отрасли нефтепереработки и энергетике одно из важнейших направлений – получение из угля жидких топлив и химических продуктов. В целях получения жидких продуктов из угля в проводимых исследованиях определяют его состав и практическую проблему – стремление использовать богатых запасов природного органического сырья. В целях растворения угля можно разделить органические растворители на следующие классы.

Растворители класса А. У таких растворителей низкая температура кипения, к ним относятся ацетон, гексан, спирты, сероуглерод, хлороформ, растворители с замкнутыми цепями (бензол, диоксан, тиофен, толуол, ксилол). К растворителям класса Б относятся ароматические и алифатические соединения с первичными аминогруппами и азот, фенол содержащие гетероциклические соединения, которые обладают средней температурой кипения. *Растворители класса В* – это вещества высокой температурой кипения. К ним относятся антрацен, нафталин, пирен, ретен, тетралин, антраценовое масло. При обработке угля растворителями классов Б и В идет набухание угля, а при использовании растворителями класса А набухание не происходит [1].

Использование новых концепций, а также практических методов имеет большое значение для более эффективного использования угля. В работе [2]

уделено особое внимание новым методам пиролиза: окислению жидкой фазы при низких температурах и экстракции, как средства извлечения из сырья ценных химических веществ, чистых топлив и углеродных материалов.

В работе [3] исследованы бурые угли Лой Ян внутренней Монголии и Юннан гидротермальным методом при 350 °С и 20 МПа в течение 90 минут. Выход экстракта достигал 30% для всех бурых углей, что указывает на то, что гидротермальная экстракция применима для бурых углей с различным содержанием золы и серы. Масс-спектрометрический анализ полученных экстрактов показал, что независимо от исходного состава угля, жидкие продукты характеризуются соединениями со сходным молекулярным составом.

Термическая экстракция с применением ряда органических растворителей позволяет получать беззольные угли, так называемые «гиперугли». Благоприятствует процессу экстракции также наличие в молекуле экстрагента аминогрупп, которые могут разрушать водородные связи в угле [4-6].

При терморастворении углей в первую очередь идут процессы деструкции полимерного угольного вещества с разрывом межмолекулярных связей. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии определен качественный и количественный состав индивидуальных представителей класса полициклических ароматических углеводородов в органических экстрактах каменных углей [7-11].

Ранее нами были проведены исследования по экстракционной переработке бурого угля органическими растворителями [12, 13]. В настоящей работе исследован уголь месторождения «Киякты», с целью выявления вещественного состава органической массы угля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырьем для исследования выбран уголь Кияктинского месторождения Центрального Казахстана. По качественным показателям уголь относится к гумусовым углям технологической группы 3Б и имеет следующие характеристики (масс. %): W^{daf} 9,5; A^{daf} 11,1; V^{daf} 41,2; C^{daf} 74,3; H^{daf} 4,7; O^{daf} 19,3; N^{daf} 0,8; S^{daf} 0,9.

Для проведения экспериментов уголь усредняли, измельчали до размера частиц > 200 меш. Пробы угля тщательно хранились с соблюдением мер предосторожности с целью предохранения от окисления, возможных источников загрязнения, которыми могут быть реактивы, атмосфера, пыль.

Экстрагирование угля проводили в экстракторе Сокслета при температуре кипения следующих растворителей: бензол, толуол, гексан, гептан, хлороформ. Продолжительность процесса экстракции составила 6-8 часов.

Регистрацию спектров проводили на ИК-Фурье спектрофотометре модели Spektrum 65 (фирма «Perkin Elmer») в области спектра 4000-450 см⁻¹. В качестве таблетки использовался KBr диаметром 3мм. Соотношение уголь и KBr 1 : 200. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах проводилось в соответствии с литературным данным [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-Фурье спектр бензольного экстракта представлен на рисунке 1. Широкая интенсивная полоса поглощения со сложным контуром и четко выраженным максимумом при 3447 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями NH-групп слабой интенсивности.

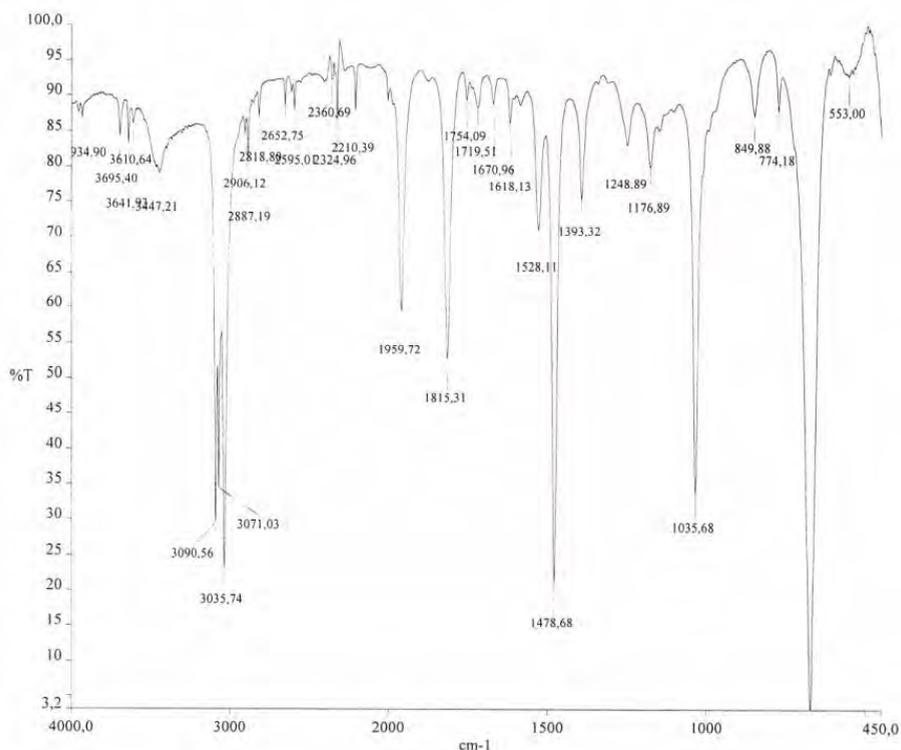


Рисунок 1 – ИК-Фурье спектр бензольного экстракта

Полосы поглощения при $1478, 1393\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям CH -, CH_2 -, CH_3 - группы алкановых и циклоалкановых структур, которые замещены алкильными цепями различной длины, включающими двойные связи. На поглощение в области $1719\text{--}1670, 1810\text{--}1820 (1815)\text{ см}^{-1}$ оказывают влияние валентные колебания карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$, возможно, представленные кетонами, альдегидами, карбоновыми кислотами и их функциональными производными. Полоса поглощения с максимумом при 1176 см^{-1} – деформационные плоскостные колебания связей -OH спиртов и фенолов. Присутствие бензоидных структур $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ определяется наличием полос поглощения при $1618, 3035$ и 3071 см^{-1} . В ароматических соединениях также были обнаружены алкильные заместители (849 и 774 см^{-1}). Полоса поглощения при 1035 см^{-1} характерна первичным спиртам. Алкенам соот-

ветствуют максимумы 3090 и 1754 cm^{-1} . 1528 cm^{-1} – это максимум, характерный амидовым структурам. Полоса поглощения при 2595, 2652 cm^{-1} амины, 2818, 2324, 2210, и 2360 cm^{-1} азотсодержащие, валентные колебания при 3641, 3610 cm^{-1} характеризуют свободные группы OH в спиртах, 1248 эфиры, 553 галоген органические соединения, 2906 и 2887 свободные группы OH в карбоновых кислотах.

ИК-спектр толуольного экстракта бурого угля отличается по интенсивности полос поглощения анализируемых функциональных групп (рисунок 2).

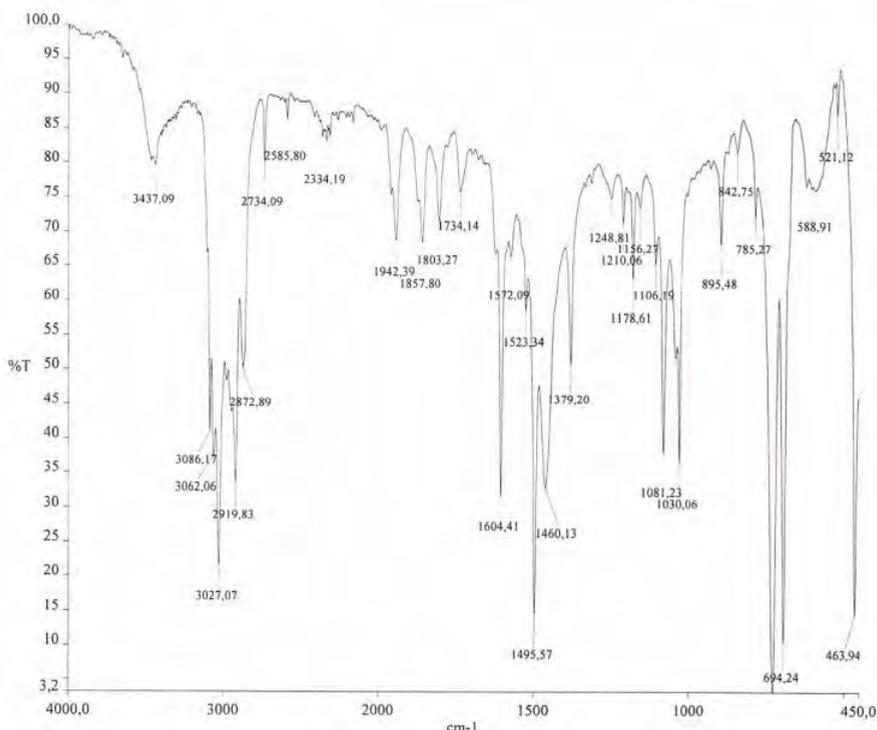


Рисунок 2 – ИК-Фурье спектр толуольного экстракта

Полосы поглощения при 2872, 1460 cm^{-1} вероятнее всего соответствуют метиленовым группам, 1379 cm^{-1} характеризует валентные колебания метиленовых групп с сильной интенсивностью. Интенсивность полос поглощения валентных колебаний метиленовых групп (CH_2) в области 2919, обусловлена антисимметричными (vas CH_2) и симметричными (vs CH_2) валентными колебаниями. Обращает на себя внимание увеличение относительных высот полос поглощения в областях 1650–1500 cm^{-1} (1604, 1523, 1572), что может служить косвенным доказательством преобладания в составе экстракта карбоксильных групп. О присутствии в экстракте аминосоединений в виде аминов, амидов и аминокислот подтверждают полосы поглощения в области

1450–1500 (1495) и 900–650 cm^{-1} (785), что свидетельствует об увеличении в составе органического вещества экстракта азотсодержащих веществ. Полосы, проявляющиеся в длинноволновой области спектра, при 1156, 1030, 895 cm^{-1} характеризуют колебания фрагментов ароматического ядра. Полосы поглощения в области 3095-3010 (3086, 3062, 3027) cm^{-1} указывают на наличие алкенов. Для алкенов характерны полосы поглощения в области 1850-1800 (1803) cm^{-1} , 694 цис-алкены, 1175-1225 (1178, 1210) монозамещенные в аренах, дизамещенные 895 cm^{-1} и 842, 770-800 (785) тризамещенные, 1410-1310 (1379) фенолы, 1030 и 1081 cm^{-1} спирты первичные либо вторичные, 1106 третичные спирты, 1260-1240 (1248) циклические эфиры и эпоксисоединения или ароматические и винильные эфиры. 1734 предельные алифатические альдегиды, 1706 cm^{-1} непредельные альдегиды, 3437 вторичные амиды, 2734, 2585 аминокислоты, 2334, 1942, 1857 соли аминов, первичные амины 694, 521 органические галогены.

ИК-Фурье спектроскопическое исследование гексанового экстракта бурого угля показало, что он состоит, в основном, из углеводородов парафинового ряда, что выражается высокой интенсивностью полос групп $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ (рисунок 3).

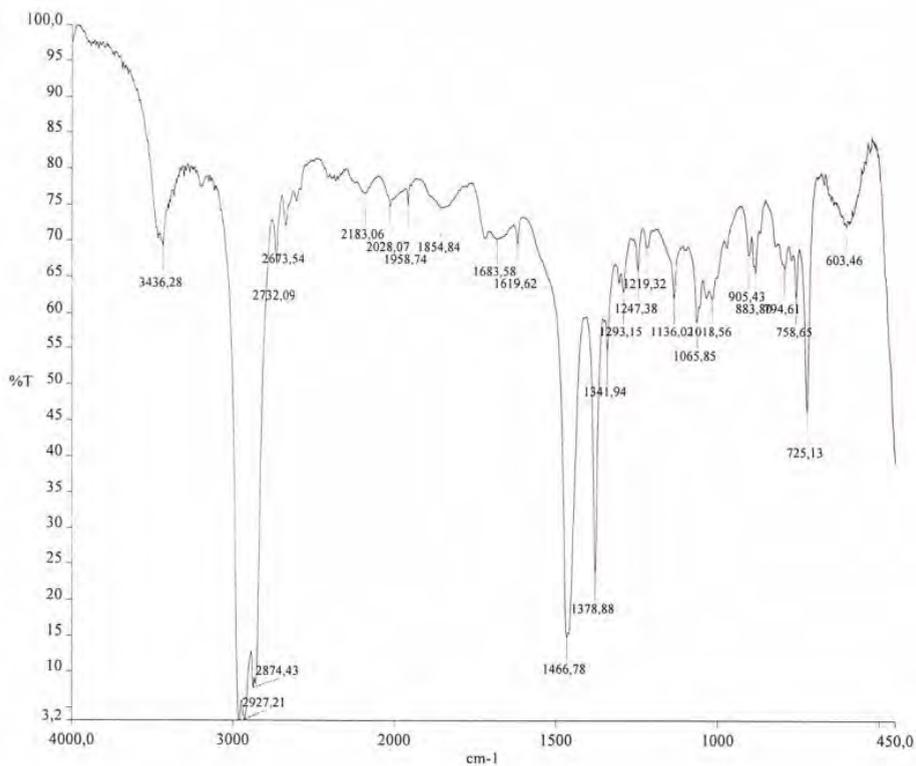


Рисунок 3 – ИК-Фурье спектр гексанового экстракта

Хорошо видны полосы высокой интенсивности при 2927, 2874, 1466, 1378, и 725 см^{-1} . Интенсивность полос (725 см^{-1}) и (1378 см^{-1}) свидетельствует о наличии длинных алкильных цепей $(\text{CH}_2)_n$, где $n \geq 4$; (1466, 1378, 725 см^{-1}) до C_{21} , а также о преимущественном связывании CH_3 -групп с неароматическими фрагментами. Валентные колебания двойных связей и ароматических соединений не идентифицированы. За поглощение излучения в коротковолновой области спектра 1175–1000 см^{-1} (1136, 1065, 1018) ответственны валентные колебания спиртовых и углеводных гидроксильных групп. 1293, 905 – транс-алкены, 1683 – тетразамещение при двойной связи, 1958 – аллены, 1247 – эфиры, 603 – алкины, 1341 – первичные или вторичные спирты, 794, 2673, 2732 – альдегиды, 1619 – дикетоны, 1219 – С-О связи в карбонильной группе, 3436, 758 – первичные амины, 2183, 2028, 1854 – соли аминов.

ИК-Фурье спектроскопическое исследование гептанового экстракта бурого угля показало, что он состоит, в основном, из углеводородов парафинового ряда, что выражается высокой интенсивностью полос групп $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ (рисунок 4). Хорошо видны полосы высокой интенсивности при 2959, 2858, 1466, 1378, и 875 см^{-1} . Интенсивность полос (875 см^{-1}) и (1378 см^{-1}) свидетельствует о наличии длинных алкильных цепей $(\text{CH}_2)_n$, где $n \geq 4$; (1466,

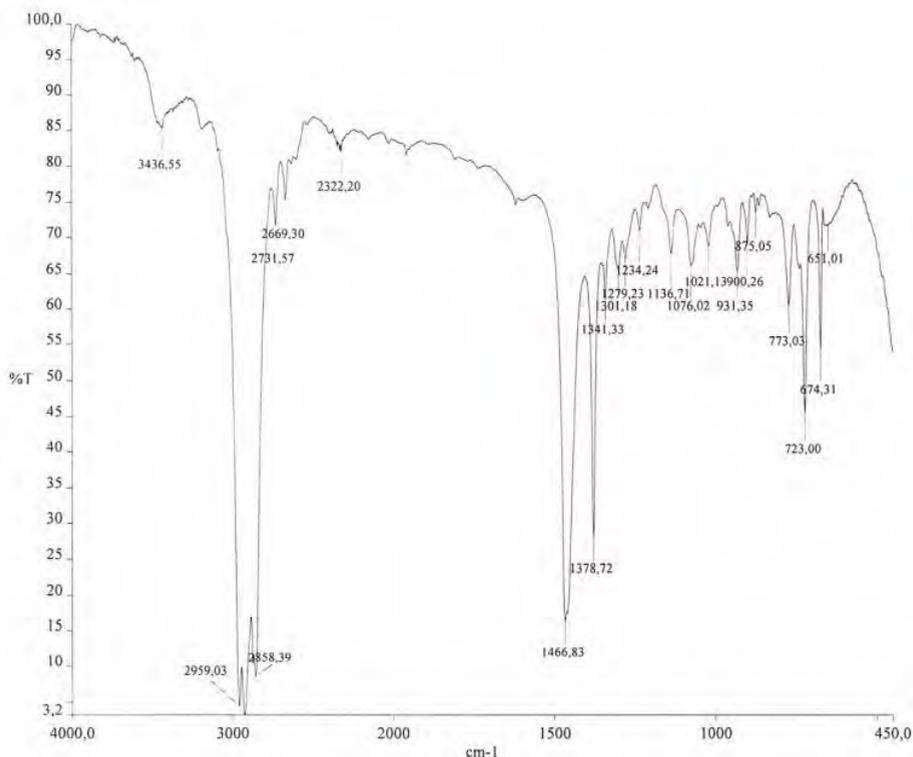


Рисунок 4 – ИК-Фурье спектр гептанового экстракта

1378, 875 cm^{-1}) до C_{21} , а также о преимущественном связывании CH_3 -групп с неароматическими фрагментами. Валентные колебания двойных связей и ароматических соединений не идентифицированы. За поглощение излучения в коротковолновой области спектра 1175–1000 cm^{-1} (1136, 1076, 1021) ответственны валентные колебания спиртовых и углеводных гидроксильных групп. 1301 транс-алкены, тетразамещение при двойной связи отсутствует, 674 и 723 cm^{-1} цис-алкены, 651 cm^{-1} алкины, 1341 первичные или вторичные спирты, 2669 и 2731 cm^{-1} альдегиды, 3436 первичные амины, 1234 cm^{-1} свободные гидроксильные группы, 931 cm^{-1} циклические эфиры.

Относительная интенсивность и положение полос поглощения хлороформного экстракта напоминает предыдущие спектры (рисунок 5).

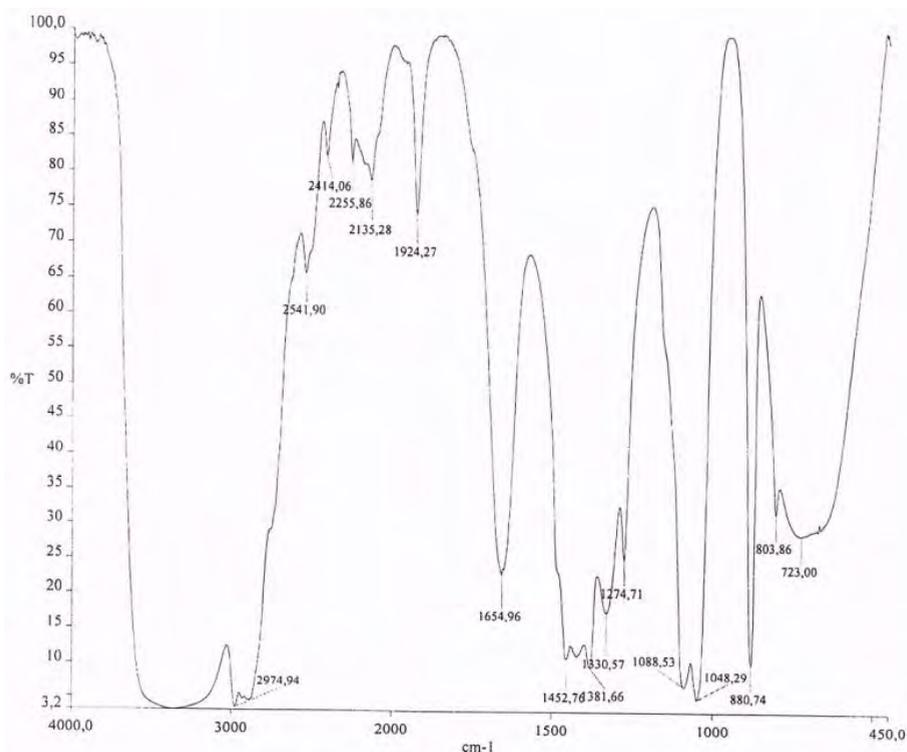


Рисунок 5 – ИК-Фурье спектр хлороформного экстракта

По аналогии, область ИК-спектра 3500 cm^{-1} характеризует валентные колебания различных типов гидроксильных групп. О наличии углеводных структур также свидетельствуют полосы поглощения с максимумами при 1088 и 1048 cm^{-1} . В области 3080–3030 cm^{-1} наблюдается несколько полос валентных колебаний C-H связей очень слабой интенсивности. Полоса поглощения при 2950–2975 и 1381 характерна алканам. Однако интенсивность низкая. Полоса 1452 cm^{-1} (CH_2) средней интенсивности. 723 цис-алкены,

803 деформационные колебания С-Н в алкенах, 1654 валентные колебания С-Н в алкенах, 2135 и 2100, 2255 валентные колебания в кумулированных связях, 880-алкилзаместители в ароматических соединениях, 1274 эфиры непердельных алифатических кислот, 2541, 2560, 2414, 1924 соли аминов.

Сравнение ИК-спектров экстрактов позволяет сделать вывод о том, что спектры имеют практически одинаковый набор полос поглощения, что характеризует их одинаковым набором атомных групп, типов связей, элементов строения. Однако различие полос поглощения по интенсивности в отдельных разрезах подтверждает неодинаковую степень извлечения органических соединений. В отличие от бензольного экстракта в толуольном экстракте наблюдается увеличение азотсодержащих соединений. В отличие от бензольного и толуольного экстрактов, в гексановом и гептановом экстрактах валентные колебания двойных связей и ароматических соединений, а также валентные колебания карбонильных и карбоксильных групп не обнаружены. В хлороформном экстракте преобладают содержания гидроксильных групп, а также непердельных и ароматических соединений.

Таким образом, благодаря наличию в экстрактах бурого угля месторождения «Киякты» таких функциональных групп, как карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, аминогруппы, способные активировать или ингибировать различные биологические процессы, бурый уголь может служить сырьем для производства комплексных органоминеральных удобрений, а также может стать основой для разработки эффективных процессов по производству ценной химической продукции.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Русьянова Н.Д. Углехимия. М.: Наука, 2003. С. 142-143.
- [2] Kouichi Miura. Mild conversion of coal for producing valuable chemicals // Fuel Processing Technology. 2015. Vol. 62. P. 119-35.
- [3] Qingxin Zheng, Masato Morimoto, Hiroaki Sato, Toshimasa Takanohashi. Molecular composition of extracts obtained by hydrothermal extraction of brown coal // Fuel. 2015. Vol. 159. P. 751-758.
- [4] Макитра Р.Г., Мидяна Г.Г., Пальчикова Е.Я. Влияние свойств растворителей на выход экстракта из углей // Химия твердого топлива. 2013. № 4. С. 12-15.
- [5] Бурдельная, Н.С. Бурцев И.Н., Бушнев Д.А., Кузьмин Д.В., Мокеев М.В. Анализ и характеристика обеззоленных углей Печерского угольного бассейна, полученных методом экстракции органическим растворителем // Доклады академии наук. 2017. Т. 477, № 6. С. 688-693.
- [6] Савельев В.В., Головка А.К., Патраков Ю.Ф. Термическая деструкция витринитов различной степени метаморфизма // Химия твердого топлива. 2013. № 3. С. 31-36.
- [7] Li X., Zhang Z., Zhang L., Zhu X., Hu Z., Qian W., Ashida R., Miura K., Hu, H. Luo G., Yao H. Degradative solvent extraction of low-rank coals by the mixture of low molecular weight extract and solvent as recycled solvent // Fuel Processing Technology. 2018. No. 173. P. 48-55.
- [8] Zheng Q., Morimoto Masato, Sato Hiroaki, Takanohashi Toshimasa Molecular composition of extracts obtained by hydrothermal extraction of brown coal // Fuel. 2015. No. 159. P. 751-758.

[9] He W., Liu Z., Liu Q., Shi L., Shi X., Wu J., Guo X. Behavior of radicals during solvent extraction of three low rank bituminous coals // Fuel Processing Technology. 2017. No. 156. P. 221-227.

[10] Журавлева Н.В., Хабибулина Е.Р., Исмагилов З.Р., Потокина Р.Р., Созинов С.А. Изучение взаимосвязи строения ископаемых углей и содержания в них полициклических ароматических углеводородов // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. № 24. С. 355-361.

[11] Оюунболд Д., Сыроежко А.М., Фугалья А., Славосhevская Н.В., Страхов В.М. Закономерности термического растворения бурых углей некоторых месторождений России и Монголии // Кокс и химия. 2010. № 5. С. 24-35.

[12] Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Матаева, З.Т. Кенжетораева А.М., Баширбаева Р.С., Абдильдинова А.С. Анализ состава различных угольных экстрактов из угля Ой-Кара-гайского месторождения // Вестник КазНТУ. Химико-металлургические науки. 2013. №4 (98). С. 240-243.

[13] Kairbekov Zh.K., Eshova Zh.T., Akbayeva D.N., Kurmanalina M.B. Extraction of brown coal // Chemical Bulletin of Kazakh National University. 2015. No. 1(77a). P. 109-112.

[14] Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 54 с.

Резюме

Ж. Т. Ешова, Ж. К. Каирбеков, А. М. Манабаева

ИҚ-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН ҚОҢЫР КӨМІРДІҢ ОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРЫН ЗЕРТТЕУ

Мақалада құрамында бензол, толуол, гексан, гептан, хлороформ бар еріткіштердің қайнау температуралары жағдайларындағы орталарда «Қияқты» кен орны көмірінің сұйық өнімдерге айналу үдерісін зерттеудің нәтижелері келтірілген. Қоңыр көмірден алынған сұйық өнімдердің химиялық құрамының ерекшеліктері ИҚ-Фурье спектроскопиялық әдіспен зерттелген. Бензолды экстракттың ИҚ-спектрінде алифатты, ароматты, оттект құрамды, азотты көмірсутекті қосылыстар анықталған. Толуолды экстракттың ИҚ-спектрі анықталған функционалды топтардың жұтылу жолақтарының қарқындылығы бойынша ерекшеленетіні байқалды. Гександы және гептанды экстракттылардың ИҚ-спектрлерінде негізінен парафинді көмірсутектердің жұтылу жолақтары айқындалды. Сонымен, «Қияқты» кен орны қоңыр көмірінің сұйық өнімдерінің құрамында амин топтарының, карбоксильді, гидроксильді, карбонильді функционалды топтардың болуы және бұл топтардың әртүрлі биологиялық үдерістерді белсендіру немесе тежеу қабілеттілігіне байланысты, қоңыр көмір кешенді органикалық-минералды тыңайтқыштар өндірі үшін шикізат көзі, сондай-ақ бағалы химиялық өнімдер өндірісі бойынша тиімді үдерістерді жасау үшін негіз бола алады.

Түйін сөздер: қоңыр көмір, органикалық еріткіштер, экстракция, экстракт, ИҚ-спектр, функционалды топтар.

Summary

Zh. T. Yeshova, Zh. K. Kairbekov, A.M. Manabayeva

THE STUDY OF ORGANIC MATTER OF BROWN COAL BY THE METHOD OF IR FOURIER SPECTROSCOPY

The results of the study of the transformation process of brown coal from the Kiyakty Deposit at the boiling point of solvents in media containing benzene, toluene, hexane, heptanes, and chloroform are presented. The features of the chemical composition of brown coal extracts using IR-Fourier spectroscopy are revealed. Aliphatic, aromatic, oxygen-containing, and nitrogenous hydrocarbon compounds were found in the IR spectrum of benzene extract. The IR spectrum of toluene extract differs in the intensity of the absorption bands of the analyzed functional groups. In the IR spectra of hexane and heptane extracts, absorption bands of paraffin-type hydrocarbons were mainly detected. Thus, due to the presence in extracts of brown coal deposits "Kiyakty" such functional groups as carboxyl, hydroxyl, carbonyl, amino groups, are able to activate or inhibit various biological processes, coal can serve as raw material for the production of complex organic fertilizers, but can also be a basis for the development of efficient processes for the production of valuable chemical products.

Key words: brown coal, organic solvents, extraction, extract, IR spectrum, functional groups.