

4. Королев Ю.М., Гагарин С.Г. Рентгенографический фазовый анализ органической массы каменных углей // Кокс і хімія, 1996. — № 1. — С. 6–10.
5. Берль-Лунге Химико-технические методы исследования. — Л.: Химтеорет, 1937. — Т. 1. — 736 с.
6. Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л. Химия горючих ископаемых — Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1960. — 372 с.
7. Штайнер Г. VBA 6.3. — М.: Лаборатория базовых знаний. Справочник, 2002. — 784 с.
8. Новалис С. Access 97. Руководство по макроязыку и VBA. — М.: «ЛОРИ», 1998. — 590 с.
9. Кузин Л.Т. Основы кибернетики. — М.: Энергия, 1973. — Т. 1. — 504 с.
10. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике для инженеров и студентов ВУЗов. — М.: Наука, 1965. — 848 с.
11. Корн К., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. — М.: Наука, 1984. — 832 с.

Ó Бутузова Л.Ф., Шевкопляс В.М., Дедовець Д.І., Дедовець І.Г., 2007

УДК 662.7:552.57

Шевкопляс В.Н. (ИнФОУ НАНУ)

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ И ПЕРВИЧНЫХ СМОЛ

Проведены дериватографические исследования углеобразователей ($C^{daf} = 44,3-59,0 \%$). Определены температурные интервалы и температура максимума (T_{max}) их основного разложения, рассчитаны кинетические параметры (Δt , $V_{\Delta t}$, k_1 , k_2 , n) и энергия активации ($E_{акт}$) процесса. Проведен пиролиз углеобразователей при T_{max} (определенной по дериватограмме), подсчитан материальный баланс процесса. Методами ИК- и 1H ЯМР-спектроскопии проведен анализ полученных смол. Показано, что предложенный эксперимент позволяет охарактеризовать состав первичной смолы и получить на ее основе объективную информацию об особенностях состава и структуры изученных углеобразователей.

Использование физико-химических и химических методов исследования позволило получить обширную информацию о наличии тех или иных специфических структурных фрагментов в органической массе сложных высокомолекулярных природных соединений, в том числе углей [1–2]. Для изучения структуры твердых горючих ископаемых (ТГИ) применяют деструктивные методы анализа [3–5], к которым относятся процессы окислительной [6–7], восстановительной деструкции [8–9], химической модификации [10], а также методы термической деструкции, основанные на анализе образующихся продуктов. По выходу и составу продуктов термодеструкции можно охарактеризовать природу химических связей и структурно-групповой состав органических веществ исследуемых материалов [11–12]. Термическая деструкция широко используется в углехимии для оценки технологических характеристик углей, позволяющих прогнозировать их поведение в различных процессах конверсии, а также для описания путей химической трансформации органических веществ растений-углеобразователей (в дальнейшем углеобразователи) в процессах торфо- и углеобразования.

Однако полученные до настоящего времени данные не позволяют дать полноценную логическую картину генезиса твердых топлив и описать все протекающие при этом химические реакции. Рассматривая вопросы происхождения топлив, ученые [13–16] доказали, что первопричиной, определяющей их состав и свойства, является химический состав углеобразователей. Основными компонентами последних являются наиболее распространенные на земном шаре органические вещества — лигнин и целлюлоза, содержание которых максимально в древесных растениях. Учитывая, что в процессах углеобразования и термической деструкции углей протекают аналогичные реакции дегидратации, декарбоксилирования и дегидрирования [17–18], можно по анализу продуктов термодеструкции получить полезную информацию для описания химических процессов, протекающих при диагенезе и метаморфизме, сведения о химических свойствах природных углей. При этом чрезвычайно важно провести процесс пиролиза в мягких условиях, не допускающих вторичные превращения продуктов разложения, как это имеет место при полукоксовании и коксовании. Ранее авторами предложен новый метод к оценке качества ТГИ, основанный на получении и исследовании первичных продуктов их пиролиза при оптимальной температуре (T_{max}), определенной методом дериватографии. Эта температура является характеристической для конкретного образца, т.е. определяется его структурой [19].

Целью данной работы было исследование термодеструкции углеобразователей методами дериватографии и пиролиза, оценка структурно-группового состава смол, полученных при T_{max} , по данным ИК- и 1H ЯМР-спектроскопии.

В качестве объектов исследования использовали высокоорганизованные растения лиственных и хвойных древесных пород и основные их составные части — целлюлозу и лигнин, а также торф, являющийся первичным продуктом превращения наземной растительности (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика углеобразователей

№ п/п	Образцы	Технический анализ, %				Элементный анализ, % daf		
		W^a	A^a	S_t^d	V^{daf}	C	H	O+N
1.	Лигнин**	4,6	5,2	0,1	71,0	59,0	6,2	34,8
2.	Торф	3,4	77,7	0,3	70,0	57,0	6,0	37,0
3.	Древесина (лист.)	7,1	0,5	-	74,8	52,8	6,4	40,8
4.	Древесина (хв.)	7,4	0,7	-	71,5	51,6	4,9	43,5
5.	Целлюлоза ^а	5,8	0,1	-	75,0	44,3	6,4	49,3

Целлюлоза^а — фильтровальная бумага, ТУ 6-09-1678-77.

Лигнин** — остаток гидролизной переработки древесины, ТУ 13-0281036-029-94.

Термодеструкцию углеобразователей (фракция 0,5–2,0 мм) проводили в дериватографе Q-1500 системы Паулик-Паулик-Эрдеи в керамическом тигле с крышкой при одинаковом объемном наполнении его образцом. Нагрев осуществляли до температуры 950°C при скорости нагрева 10°C/мин. По анализу кривых ДТГ и ТГ определяли следующие показатели процесса термического разложения:

–температурную область основного разложения (T_H-T_K) оценивали по температурам начала и конца пика скорости основного разложения органической массы (160–475°C) на кривой ДТГ;

– T_{\max} — температуру, соответствующую максимальной скорости потери массы в интервале основного разложения на кривой ДТГ;

–величину потери массы (Δm) и среднюю скорость потери массы ($V_{\Delta m}$), соответствующие интервалу основного разложения и температуре T_{\max} определяли по кривой ТГ в процентах от исходной навески. Для этого использовали следующие формулы:

$$\Delta m = \frac{h_2 - h_1}{m_0} \gamma \text{ (мг/г)},$$

где $h_2 - h_1$ — разность (Δh) высот, проведенных от нулевой линии к кривой ТГ соответственно при T_k и T_n , мм; m_0 — навеска исследуемого материала, г; γ — чувствительность весовой установки, мг/мм. Среднюю скорость потери массы ($V_{\Delta m}$) рассчитывали из выражения:

$$V_{\Delta m} = \frac{\Delta m}{\tau} \text{ (мг/г·мин.)},$$

где τ — время процесса основного разложения от T_n до T_k , мин.;

–константы скорости реакции k_1 и k_2 при температурах $T_{\max-40^\circ\text{C}}$ и T_{\max} определяли по кривым ДТГ и ТГ по методике [20];

– $E_{\text{акт}}$ — энергию активации в области основного разложения определяли на основании уравнения Аррениуса по методике [20];

–порядок реакции определяли по формуле:

$$n = \sqrt{\frac{b}{0.63a}},$$

где $\frac{b}{a}$ — асимметрия максимума основного разложения на кривой ДТГ [21].

Условия эксперимента обеспечивают воспроизводимость результатов с точностью $\pm 1\%$ [20].

Пиролиз углеобразователей осуществляли по методике, описанной в работе [19]. Навеску образца массой 2–5 г (фракция ≤ 0.5 мм) загружали в реактор с неподвижным слоем (объем 20 см³), вакуумировали для удаления из системы остаточного воздуха и затем нагревали со скоростью 25°С/мин до температуры T_{\max} . Последняя ранее была определена для каждого образца методом дериватографии. Пробу выдерживали при указанной температуре в течение 10 мин. По окончании процесса весовым методом определяли выход продуктов пиролиза и подсчитывали материальный баланс процесса. Расхождения между результатами двух параллельных определений не превышали по абсолютной величине для выхода смолы пиролиза $\pm 0.5\%$; пирогенетической воды $\pm 0.4\%$ и полукокса $\pm 0.7\%$ [19].

Образовавшуюся первичную смолу анализировали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Запись ИК-спектров смол осуществляли на спектрометре UR-20 в области 4000–400 см⁻¹ методом раздавленной капли (навеска смолы ~6,3 мг) между двумя пластинами из KBr. Отнесение полос поглощения ИК-спектров было сделано согласно данным работ [22–24]. Регистрация ¹H ЯМР-спектров смол была проведена на приборе “Gemini-200” с частотой 200 МГц в растворе хлористого метилена (d₂). Для этого навеску смолы 100 мг растворяли в 500 мг

CDCl_3 , а в качестве внутреннего эталона использовали тетраметилсилан. Анализ ^1H ЯМР-спектров выполняли на основе данных [25–28].

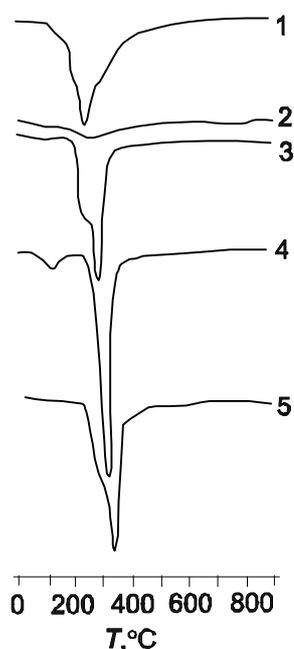


Рис. 1. Кривые ДТГ для углеобразователей: 1 — лигнин; 2 — торф; 3 — древесина (лист.); 4 — целлюлоза; 5 — древесина (хв.).

Рис. 1 иллюстрирует кривые ДТГ, полученные для углеобразователей, а в табл. 2 приведены найденные значения температуры начала (T_n) и окончания (T_k) пика скорости основного термического разложения и температуры T_{max} , соответствующей максимальной скорости потери массы. Из рис. 1 и данных табл. 2 следует, что протяженность указанного температурного интервала составляет $160\text{--}300^\circ\text{C}$, а значения T_{max} колеблются в пределах 35°C . Следовательно, для исследуемых образцов незначительно отличающихся по содержанию углерода ($C^{daf} = 44,3\text{--}59,0\%$), положение T_{max} определяется, в первую очередь, типом связей, разрушающихся при данной температуре. Увеличение интервала $T_n\text{--}T_k$ указывает на менее однородный состав исследуемых образцов.

В табл. 2 приведены результаты расчета величины эффективной энергии активации ($E_{акт}$) процесса термодеструкции, потери массы (Δm) и скорости потери массы ($V_{\Delta m}$) углеобразователями в интервале температур основного термического разложения и для температуры T_{max} . Видно, что максимальные значения Δm и $V_{\Delta m}$ наблюдаются для целлюлозы $73,6$ и $36,3\%$, а минимальные — для торфа — $16,7$ и $5,0\%$ соответственно. Для древесины (лист.) и древесины (хв.) рассчитанные значения Δm и $V_{\Delta m}$ незначительно отличаются друг от друга, что свидетельствует о близости их состава и структуры. Прослеживается взаимосвязь между показателями процесса термодеструкции в точке T_{max} и составом исследуемых образцов, а именно: с увеличением C^{daf} закономерно снижается скорость ($V_{\Delta m}$) и величина потери массы (Δm).

Таблица 2. Результаты дериватографического анализа углеобразователей (% на беззольную массу)

№	Данные ДТГ, $^\circ\text{C}$			Интервал основного разложения		T_{max}		Общая потеря массы при 950°C , %	Порядок реакции, n	Константы скорости		$E_{акт}$ кДж/моль
	T_n	T_{max}	T_k	Δm , %	$V_{\Delta m}$, %/мин.	Δm , %	$V_{\Delta m}$, %/мин.			k_1	k_2	
1	175	295	475	47,1	1,4	9,0	3,0	66,8	1,2	0,040	0,138	71,6
2	200	300	375	16,7	0,8	5,0	1,7	49,2	1,1	0,066	0,119	39,9
3	210	310	430	66,2	2,8	18,8	6,3	90,5	0,8	0,097	0,273	75,0
4	220	330	450	70,1	2,7	21,0	7,0	98,2	0,9	0,088	0,292	84,0
5	260	320	420	73,6	3,7	36,3	12,1	99,4	1,5	0,032	0,102	115,4

Величина $E_{акт}$ для целлюлозы составляет $115,4$ кДж/моль, а для лигнина — $71,6$ кДж/моль. Это означает, что при термодеструкции разрыв β -эфирной связи в макромолекуле лигнина протекает значительно легче, чем $1\text{--}4\text{--}\beta$ -гликозидной связи целлюлозы [29]. По величине $E_{акт}$ древесина занимает

промежуточное положение (75,0–84,0 кДж/моль), что обусловлено ее многокомпонентным составом. Несколько большая величина $E_{\text{акт}}$ для древесины (хв.) — 84,0 кДж/моль, по-видимому, объясняется наличием смолистых соединений терпенового ряда.

Анализ основных кинетических параметров процесса термического разложения углеобразователей (табл. 2) показал, что наибольшей потерей массы при температуре 950°C характеризуется целлюлоза (99,4%) и древесина (98,2–90,5%). Для лигнина потеря массы ниже (66,8%), что связано с наличием в его структуре более термостойких ароматических фрагментов в виде (о-метоксифенола). Образцы древесины и торфа, имеющие низкие значения $E_{\text{акт}}$ соответственно показывают высокие значения констант скорости в температурном интервале $T_{\text{н}}-T_{\text{max}}$. Порядок реакции термодеструкции (n) для этих образцов близок к единице. Порядок реакции, равный 1,5 для целлюлозы свидетельствует о более сложном характере кинетики процесса, который включает одновременно одно- и бимолекулярные реакции. К бимолекулярным реакциям следует отнести описанные ниже (см. стр. 15) реакции циклизации целлюлозы.

Количественная характеристика продуктов пиролиза углеобразователей приведена в таблице 3. Видно, что наибольшее количество смолы образуется при пиролизе целлюлозы — 29,5 %, а общая ее конверсия достигает 67,2 %. Наблюдается тенденция к снижению выхода смолы пиролиза и общей конверсии с увеличением содержания углерода в исследуемом образце. Можно отметить, что данные табл. 3 хорошо согласуются с результатами дериватографии (табл. 2), например, величина эффективной $E_{\text{акт}}$ при разложении хорошо коррелирует с общей конверсией углеобразователей и выходом смолы пиролиза [30].

Таблица 3. Данные пиролиза углеобразователей при температуре T_{max} (время 10 мин.), % daf

№ п/п	Выход продуктов пиролиза				Конверсия
	Вода	Смола	Твердые	Газы	
1	17,5	17,8	56,4	8,3	43,6
2	18,4	19,3	58,7	3,6	41,3
3	26,1	20,3	42,5	11,1	57,5
4	23,5	26,3	40,9	9,3	59,1
5	32,3	29,5	32,7	5,5	67,3

Исходя из представлений [19, 31] о том, что T_{max} разграничивает температурный интервал, в котором при пиролизе преобладают реакции первичной деструкции от интервала, в котором преобладают реакции вторичной деструкции и конденсации, мы полагаем, что получение первичной смолы при T_{max} и ее анализ методами ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии позволит получить объективную информацию об особенностях структуры изученных углеобразователей.

На рис. 2 приведены ИК-спектры смол углеобразователей (T_{max}), которые отличаются друг от друга количеством полос поглощения, их расположением и интенсивностью, что указывает на различие состава полученных смол. Все ИК-спектры имеют широкий интенсивный сигнал валентных колебаний ОН-групп в области 3600–3200 см^{-1} , интенсивные полосы поглощения С=C групп ароматических колец при 1600–1500 см^{-1} и С=О карбонильных групп при 1700 см^{-1} . Менее интенсивные полосы поглощения при 2940–2825 см^{-1} и при 1450–1380 см^{-1} связаны, соответственно, с валентными и деформационными

колебаниями С–Н связи алифатических CH –, CH_2 – и CH_3 –групп. В области спектра 1270 – 1000 см^{-1} имеется несколько полос поглощения средней и слабой

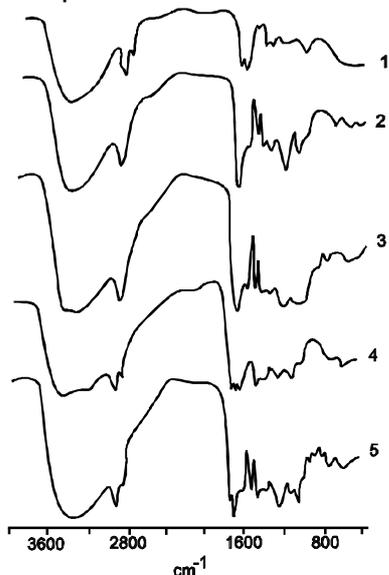


Рис.2. ИК-спектры смол углеобразователей, полученных при T_{max} : 1 — целлюлоза; 2 — древесина (лист.); 3 — древесина (хв.); 4 — торф; 5 — лигнин.

интенсивности, которые характеризуют наличие С–О связи эфиров, спиртовых, карбоксильных, фенольных и метоксильных групп. Область ИК-спектра 900 – 690 см^{-1} представлена полосами поглощения слабой интенсивности, что свидетельствует о низком содержании $\text{C}-\text{H}_{\text{ар}}$ –групп в смоле углеобразователей.

Местоположение максимума в области спектра 3600 – 3200 см^{-1} свидетельствует о том, что ОН–группы фенольных гидроксидов связаны водородной связью. Появление дополнительного пика на ИК-спектрах смол при 3200 см^{-1} (торф) или смещение его максимума до 3350 см^{-1} (лигнин) может свидетельствовать о наличии в них ассоциатов с разной прочностью водородной связи. Отсутствие полос поглощения в области 3100 – 3000 см^{-1} указывает на отсутствие или незначительное содержание $\text{C}-\text{H}_{\text{ар}}$ –связей.

Область ИК-спектров 2950 – 2825 см^{-1} характеризует наличие в смоле углеобразователей линейных алифатических

фрагментов и представлена тремя полосами поглощения малой и средней интенсивности при 2940 , 2920 и 2825 см^{-1} (валентные колебания С–Н связи алифатических CH –, CH_2 – и CH_3 –групп). Область ИК-спектра при 1450 – 1380 см^{-1} представлена хорошо разрешенными полосами поглощения при 1450 , 1425 , 1400 и 1380 см^{-1} асимметричных и симметричных деформационных колебаний алифатических CH_3 – и CH_2 –групп. Две основные полосы поглощения при 1450 и 1380 см^{-1} , присутствуют на всех спектрах смол углеобразователей. Появление двух дополнительных полос поглощения при 1425 и 1400 см^{-1} на ИК-спектрах смол древесины (лист.) и древесины (хв.), по-видимому, можно объяснить наличием алифатических фрагментов разветвленного строения.

Полосы поглощения при 1700 и 1680 см^{-1} разной интенсивности указывают на наличие в смолах С=О групп ароматических кислот, кетонов или альдегидов. Для ИК-спектра торфа полоса поглощения при 1700 см^{-1} хорошо согласуется с полосой при 1550 см^{-1} , что свидетельствует о наличии в смоле ароматических карбоновых кислот.

Все ИК-спектры смол углеобразователей (кроме целлюлозы) имеют полосы поглощения при 1600 и 1500 см^{-1} , которые характерны для С=C связи ароматического кольца. Полосы поглощения в области спектра 900 – 690 см^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания ароматических С–Н связей) подтверждают присутствие в составе смолы углеобразователей ароматических фрагментов. Напротив, на ИК-спектре смолы целлюлозы отсутствуют полосы поглощения при 1500 см^{-1} и при 900 – 690 см^{-1} , что указывает на отсутствие в ней ароматических соединений. ИК-спектр смолы торфа имеет полосу поглощения средней интенсивности при 1550 см^{-1} , которая свидетельствует о присутствии в составе смолы органоминеральных соединений, содержащих карбоксилаты. В области деформационных колебаний ароматических С–Н связей (900 – 690 см^{-1}) различимы полосы поглощения одного изолированного атома водорода

(860–900 см^{-1}), а также двух (860–800 см^{-1}) и большего числа (770–690 см^{-1}) соседних атомов водорода.

На ИК-спектрах смол лигнина и древесины (хв.) присутствуют полосы поглощения в области 995–905 см^{-1} , что указывает на наличие в их составе структурных фрагментов ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), характерных для смолистых включений терпенового ряда или других олефинов, образующихся при разложении лигнина или при циклизации мономеров целлюлозы (D-глюкозы), содержащей гетероатом кислорода.

На рис. 3 приведены ^1H ЯМР-спектры смол углеобразователей (T_{max}), на которых в зависимости от интенсивности сигналов и значения химических сдвигов были выделены основные мультиплеты, характеризующие наличие алифатических ($\delta=3,0-0,3$ м.д.) и ароматических ($\delta=8,0-6,0$ м.д.) протонов, а также протонов метильных и метиленовых групп ($\delta=5,0-3,0$ м.д.), которые присоединены к sp^2 гибридизованному атому углерода или функциональной группе, содержащей гетероатом.

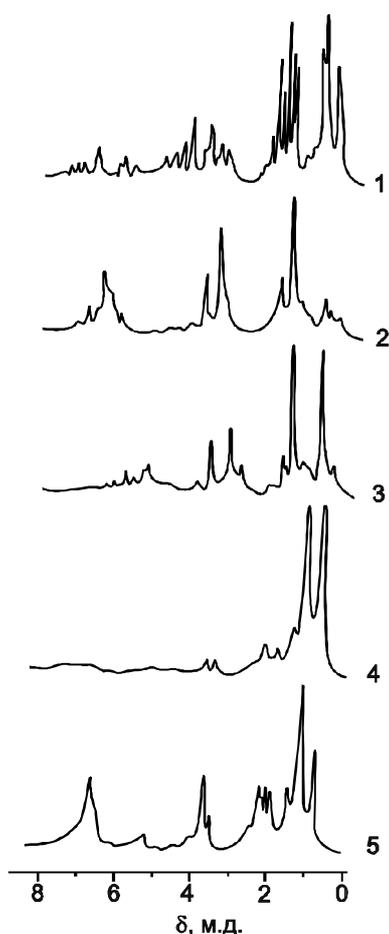


Рис. 3. ^1H ЯМР-спектры смол углеобразователей, полученных при T_{max} : 1 — целлюлоза; 2 — древесина (лист.); 3 — древесина (хв.); 4 — торф; 5 — лигнин.

может указывать на наличие протонов алициклических и циклических олефиновых изомеров (4, 5 и 6-членных), содержащих гетероатомы кислорода. Такие структурные фрагменты могут образовываться при термоллизе целлюлозы с образованием мономеров D-глюкозы и последующей их циклизации.

Область ^1H ЯМР-спектра при 2,0–0,3 м.д. представлена тремя сигналами с химическими сдвигами протонов разной интенсивности, которые характеризуют наличие алифатических протонов метильных (1,0–0,3 м.д.), метиленовых (1,5–1,0 м.д.), метиленовых и метиновых (2,0–1,5 м.д.) групп, не связанных с ароматическим ядром. Сигналы в области 3,0–2,0 м.д. характеризуют наличие метильных или метиленовых групп, расположенных возле ароматического ядра. Область сигналов с химическими сдвигами протонов 5,0–3,0 м.д. представлена сигналом при 4,0–3,0 м.д., который указывает на наличие протонов метильной ($-\text{CH}_3$) или метиленовой ($=\text{CH}_2$) групп, расположенных возле гетероатома кислорода, и сигналами протонов метоксильной ($-\text{OCH}_3$) группы при 4,5–3,8 м.д., расположенной возле ароматического кольца (6,72 м.д.). Область химического сдвига ^1H ЯМР-спектра при 8,0–5,0 м.д. представлена сигналами протонов фенольной группы (6,0–5,0 м.д.) и сигналами ароматических (8,0–6,0 м.д.) протонов. Область спектра (8,0–4,5 м.д.) также

Количественное определение доли ароматических и алифатических фрагментов в смоле углеобразователей проводили путем сравнения интегральных интенсивностей сигналов ароматических и алифатических протонов на ^1H ЯМР-спектрах (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что содержание ароматических протонов в смоле лигнина достигает 18,0%, а соотношение $N_{\text{ар}}/N_{\text{ал}}$ составляет 0,23.

Таблица 4. Данные ^1H ЯМР-спектроскопии смол углеобразователей, полученных при T_{max}

Образцы	Доля протонов, %		Соотношение $N_{\text{ар}}/N_{\text{ал}}$
	$N_{\text{ар}}$ (8,0–6,0 м.д.)	$N_{\text{ал}}$ (6,0–0,3 м.д.)	
Целлюлоза*	11,2	88,9	-
Древесина (лист.)	28,8	71,2	0,40
Древесина (хв.)	21,8	78,2	0,28
Лигнин	18,7	81,3	0,23
Торф	8,0	92,0	0,09

*Примечание: Для смолы целлюлозы область 8,0–6,0 м.д. — сигналы с химическими сдвигами протонов циклических кислородсодержащих олефинов

Высокая доля ароматических протонов в смоле древесины (лист.) и древесины (хв.) — 28,8 и 21,8% соответственно, может указывать на наличие как ароматических протонов о-метоксифенола (лигнин), так и протонов циклических кислородсодержащих олефинов (8,0–6,0 м.д.), образующихся при циклизации осколков целлюлозы (D-глюкозы). При этом соотношение $N_{\text{ар}}/N_{\text{ал}}$ в смоле древесины колеблется в пределах 0,28–0,40. Наименьшее содержание ароматических протонов в смоле торфа (8,0%), предполагает, что при пиролизе деструкции подвергаются в основном, алифатические фрагменты с C–O, C–S, C–COOH типом связи, для разрыва которых необходимо минимальное количество энергии [32].

Выводы

Таким образом, методом дериватографии изучен ход термодеструкции углеобразователей ($C^{\text{daf}}=44,3\text{--}59,0\%$), проанализированы температурные интервалы их основного разложения ($T_{\text{н}} - T_{\text{к}}$), положение температуры T_{max} на кривой ДТГ и определены основные кинетические параметры процесса (Δt , $V_{\Delta t}$, k_1 , k_2 , n и $E_{\text{акт}}$). Анализ полученных смол пиролиза лигнина и древесины методами ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии показал наличие в их структуре соединений типа о-метоксифенола (6,72 и 3,72 м.д.), которые образуются при разрыве β -эфирной связи лигнина и, следовательно, подтверждают сходство их структуры. Смола целлюлозы характеризуется наличием большого числа сигналов с химическими сдвигами протонов циклических олефиновых изомеров (4, 5 и 6-членных), содержащих гетероатомы кислорода (6,0–4,6 м.д.). Такие структурные фрагменты могут образовываться после деструкции целлюлозы (разрыв 1–4– β -гликозидной связи) с образованием мономеров D-глюкозы и последующей их циклизацией. Полученные данные показывают, что смолы растений–углеобразователей представляют собой сложную смесь органических соединений, содержащих основные структурные фрагменты исходных растений, описанные в литературе. Они подтверждают существенную роль целлюлозы и лигнина, их количественного соотношения в процессе углеобразования.

Литература

1. **Лазаров Л., Ангелова Г.** Структура и реакции углей. София: Изд-во Болгарская Академия Наук, 1990. — 232 с.
2. **Камнева А.И., Платонов В.В.** Термические основы химической технологии горючих ископаемых. — М.: Химия, 1990. — 287 с.
3. **Solomon P.R., Carangelo R.M.** FT-i.r. analysis of coal. 2. Aliphatic and aromatic hydrogen concentration // *Fuel*, 1988. — V. 67. — N 7. — P. 949–959.
4. **Solomon P.R., Hamblen D.G., Serio M.A., Yu Zh.-Zh., Charpenay S.** A characterization method and model for prediction coal conversion behaviour // *Fuel*, 1993. — V. 72. — N 4. — P. 469–488.
5. **Королев Ю.М., Гладун Т.Г., Гагарин С.Г.** Оценка мацерального состава углей методом рентгенографического фазового анализа // *Химия твердого топлива*, 2003. — № 3. — С. 13–24.
6. **Landais P., Rochdi A.** In situ examination of coal macerals oxidation by micro-FT-i.r. spectroscopy // *Fuel*, 1993. — V. 72. — N 10. — P. 1393–1401.
7. **Pisupati S.V., Scaroni W.A.** Natural weathering and laboratory oxidation of bituminous coal: organic and inorganic structural changes // *Fuel*, 1993. — V. 72. — N 4. — P. 531–542.
8. **Mastral A.M., Rubio B., Membrado L.** Chemical reduction of oil from coal? // *Fuel*, 1987. — V. 66. — N 11. — P. 1579–1583.
9. **Rubio B., Mastral A.M.** Characterization pentane-solubles from low coal extract // *Fuel*, 1988. — V. 67. — N 12. — P. 264–268.
10. **Tromp P.J.J., Moulijn J.A., Boon J.J.** Probing the influence of K_2CO_3 - and $NaCO_3$ - addition on the flash pyrolysis of a lignite and bituminous coal with Curie-point pyrolysis techniques // *Fuel*, 1986. — V. 65. — N 7. — P. 960–967.
11. **Teo K.C., Watkinson A.P.** Rapid pyrolysis of Canadian coals in a miniature spouted bed reactor // *Fuel*, 1986. — V. 65. — N 7. — P. 949–959.
12. **Van Heek K.H., Hodek W.** Structure and pyrolysis behaviour of different coals and relevant model substances // *Fuel*, 1994. — V. 73. — N 6. — P. 886–896.
13. **Стадников Г.Л.** Происхождение углей и нефти. — М.: Изд-во АН СССР, 1937. — 641 с.
14. **Жемчужников Ю.А.** Общая геология ископаемых углей. — М.: Углетехиздат, 1948. — 492 с.
15. **Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л.** Химия твердых горючих ископаемых. — Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1960. — 371 с.
16. **Ван-Кревелен Д.В., Шуер Ж.** Наука об угле. — М.: Госгортехиздат, 1960. — 303 с.
17. **Juntgen H., Karweil J.** Gasbildung und Gasspeicherung in Steinkohlenflozen. II Gasspeicherung // *Erdol und Khole*, 1966. — V. 19. — N 5. — S. 339–344.
18. **Бутузова ЛФ., Кштонь А., Жерякова Г.И.** Характер изменения кислородсодержащих групп углей в процессах пиролиза и метаморфизма // *Геология і геохімія горючих копалин*, 1994. — № 3–4. — С. 126–132.
19. **Шевкопляс В.М., Галушко Л.Я.** Спосіб визначення виходу продуктів піролізу з вугілля. Патент 68874 А Україна // *Промислова власність*, 2004. — № 8. — С. 4.126.
20. **Скляр М.Г., Тютюнников Ю.Б.** Химия твердых горючих ископаемых. — Киев: Выща школа, 1985. — 247 с.
21. **Беляев Э.К., Аннопольский В.Ф.** Вычисление кинетических параметров по данным дериватографических измерений // *Журнал физической химии*, 1975. — № 3. — С. 790–793.
22. **Юркевич Е.А., Белькевич П.И., Кадач М.В.** ИК-спектроскопические исследования этерифицированных торфяных восков // *Вестник АН БССР*, 1972. — № 6. — С. 67–70.
23. **Rosanna M., Bernard D.** Comparison between “slow” and “flash” pyrolysis oils from biomass // *Fuel*, 1994. — V. 73. — N 5. — P. 671–677.
24. **Vitolo S., Bresci B., Seggiani M., Gallo M.G.** Catalytic upgrading of pyrolysis oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles // *Fuel*, 2001. — V. 80. — N 1. — P. 17–26.
25. **Белькевич П.И., Кузина В.В., Крот А.И., Юркевич Е.А., Коленькова И.И., Маркова Л.В., Прохоров Г.М.** Выделение концентратов кислот из смолистой части сырых торфяных восков // *Вестник АН БССР*, 1997. — № 1. — С. 49–52.
26. **Жунке А.** Ядерный магнитный резонанс. — М.: Мир, 1974. — 176 с.
27. **Гордон А., Форд Р.** Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — 541 с.
28. **Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И.** ЯМР-спектроскопия в органической химии. — Л.: Химия, 1983. — 269 с.
29. **Михайлов А.И., Каплун Л.Д., Кузина С.И., Шилова И.А., Кузнецов Е.А., Сажин А.А.** Эффективные экологически безопасные процессы химической переработки древесины в

волокнистые композиционные материалы // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2004. — Т. XLVIII. — № 3. — С. 70–79.

30. Скляр М.Г., Шустиков В.И., Вирозуб И.В. Исследование кинетики термического разложения углей // Химия твердого топлива, 1968. — № 3. — С. 22–32.

31. Смуткина З.С., Секриеру В.И., Титова Т.А., Скрипченко Г.Б. Дериватографическое исследование каменных углей как сырья для деструктивной гидрогенизации // Химия твердого топлива, 1982. — № 1. — С. 59–63.

32. Белькевич П.И., Гайдук К.А., Минкевич М.И. Исследование термическое разложение отдельных компонентов тростникового торфа // Весник АН БССР, 1971. — № 5. — С. 53–56.

О Шевкопляс В.М., 2007

УДК 662.7:552.57

Бутузова Л.Ф., Сафін В.О., Бондаренко О.В., Бутузов Г.М. (ДонНТУ)

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ СІРЧИСТОГО ВУГІЛЛЯ ДОНБАСУ

В роботі встановлені деякі відмінності в структурі і властивостях вугілля слабо відновленого і відновленого типів, що засновані на їх поведінці при термічній деструкції. Ці відмінності полягають, перш за все, в кількості кисень- і сірковмісних груп. Дані, що отримані за допомогою групового аналізу смоли напівкоксування вугілля різних типів, показують, що склад отриманих рідких продуктів істотно відрізняється в залежності від генетичної природи вугілля.

Експериментальні дані, а також дані, що отримані за допомогою математико-статистичних методів кількісного опису кореляційних зв'язків між складом вугілля та його властивостями, показали, що при розробці перспективних технологій переробки вугілля треба урахувувати таку важливу його характеристику, як генетичний тип за відновленістю.

Вступ

Значна частина Донецького вугілля має високий вміст сірки і золи. Підвищеним вмістом цих компонентів, як правило, характеризується вугілля відновленого типу **в**, порівняно з ізометаморфним вугіллям слабковідновленого типу **а** [1].

Попередні дослідження показали, що вміст гетероатомів сірки та кисню суттєво впливає на властивості вугілля і його поведінку при піролізі, оскільки відносно слабкішими ковалентними зв'язками у вугільній структурі є: Ar—O—Ar, Ar—S—Ar і ін. Перераховані зв'язки впливають на ступінь конверсії органічної маси вугілля (ОМВ) в процесах переробки, вихід та склад продуктів [1].

Особливий інтерес представляє дослідження екстрактів сірчистого вугілля і рідких продуктів напівкоксування, яке може пролити додаткове світло на особливості його молекулярної структури. Вибираючи відповідні розчинники на основі параметрів їх розчинності і донорно-акцепторних характеристик, з вугілля можна витягувати дуже багато порівняно високомолекулярних речовин. Дослідження показують, що одна третина органічної маси кам'яного вугілля з високим вмістом летючих речовин складається із сполук з молекулярною масою нижче 800.