

УДК 662.7:552.57

*Л.Ф. Бутузова, Р.В. Маковский, Т. Будинова, М., Стефанова, В.О. Кулакова,
Г.Н. Бутузов*

РАДИКАЛЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПЛАСТИЧЕСКОГО СЛОЯ

**Донецкий национальный технический университет
Институт органической химии с центром фитохимии Болгарской АН**

Впервые установлено наличие тесной корреляционной связи между выходом ЖНП термофльтрации углей и шихт, концентрацией в них ПМЦ и соотношением карбены+карбоиды / мальтены в ЖНП. Результаты ГХМС нейтральных масел позволяют предположить, что при формировании пластического слоя в мезофазе образуются радикалы следующих типов: перинафтильные, дифенилметильные, флуоренильные, фенилнафтильные, феноксильные и другие.

Введение

Вопрос о природе парамагнитных центров

углей разных ГТВ и их поведении при переходе в пластическое состояние остается открытым.

Применяемые в настоящее время методы для характеристики пластической массы основаны на определении ширины зоны пластического состояния, ее вязкости, сопротивления, скорости перемещения металлической пластины в угольной загрузке и других физических свойств [1]. Они не позволяют оценить природу веществ, ответственных за процессы спекания.

Экспериментальная часть

Цель настоящей работы – исследование парамагнитных характеристик, состава и свойств продуктов термофилтрации (ТФЦ) шихт, составленных из жирных и газовых углей разных генетических типов по восстановленности. Марка Ж представляет базовые незаменимые компоненты коксовых шихт, а марка Г – компоненты с пониженной спекаемостью (табл. 1). Отличительной особенностью исследуемых шихт является использование всех возможных сочетаний углей разных генетических типов по восстановленности – типа «а» (Жа, Га) и типа «в» (Жв, Гв).

Соотношение углей разных марок в составляемых шихтах обосновано ранее [2].

В работе применяли следующие методы исследования: метод термофилтрации (ГОСТ 17621-89), технический (ГОСТ 11014-89, ГОСТ 11022-95, ГОСТ 2059-95, ГОСТ 6382-91) и элементный (ГОСТ 24081-95) анализы.

Разделение ЖНП на компоненты проводили по следующей схеме: удаляли воду, затем отделяли асфальтены, карбены, карбоиды. Вещества, растворимые в гексане, разделяли на основания, карбоновые кислоты, фенолы, нейтральные масла путем последовательной обработки 10%-ной H₂SO₄, 3%-ной NaHCO₃, 5%-ной NaOH. Нейтральные масла подвергали хроматографии на силикагеле с использованием в качестве элюента гексана, бензола, либо ацетона и последовательно выделяли парафино-нафтенновые, ароматические и полярные углеводороды.

Парамагнитные характеристики углей и продуктов термофилтрации в центробежном поле изучали методом ЭПР. Для детальной идентификации веществ, ответственных за формирование пластического слоя, был проведен газ-хромато-масс-спектрометрический анализ алифатических и ароматических фракций экстрактов нейтральной части мальтенов.

Результаты и их обсуждение

Как видно из табл. 2, при переходе угля Гв

в пластическое состояние основное количество ПМЦ остается в твердых продуктах – надсеточном остатке (НО), а в ЖНП концентрация ПМЦ в Н≈35 раз ниже. Напротив, в процессе термофилтрации уголь Га, содержащий минимальное число ПМЦ, генерирует свободные радикалы в ЖНП. Аналогичным образом ведут себя угли Жа и Жв. Последний образует ЖНП с концентрацией ПМЦ в ≈4 раза выше, чем в исходном угле. Увеличение значения N, по-видимому, связано с протеканием процессов мономолекулярного радикального распада и сохранением системы полисопряжения, способной стабилизировать радикалы в жидкой фазе. Одновременно наблюдается увеличение выхода жидких продуктов термодеструкции, которое в 2,5 раза выше для восстановленных углей в сравнении со слабовосстановленными. Эти результаты показывают, что реакции, приводящие к образованию пластического слоя, идут с участием свободных радикалов. Эффективные значения g-фактора исследуемых углей, шихт и продуктов их термофилтрации близки. Они снижаются лишь для слабовосстановленных углей Га и Жа от 2,0040 до 2,0039.

Угли Жв, характеризующиеся более узкими сигналами ЭПР (ΔH~5,21 Э) по сравнению с Жа (ΔH~7,02 Э), содержат наиболее высокостабильные парамагнитные микрочастицы, которые сосредоточены в глубине структурно жестких надмолекулярных формирований. Максимальная жесткость полисопряженных участков наблюдается для твердых остатков термофилтрации шихт (ΔH~4,00–4,04 Э). Как известно, ширина и форма широких резонансных линий в спектре ЭПР углей, в основном, определяются сверхтонким взаимодействием (СТВ) с магнитными ядрами. Представленные данные позволяют объяснить оптимальный выход ЖНП из шихты Га+Жв максимально высокой концентрацией ПМЦ в ЖНП.

Данные элементного анализа ЖНП и НО однозначно свидетельствуют об осуществлении процессов перераспределения водорода при переходе углей и шихт в пластическое состояние). Как видно из данных табл. 2, элементный состав продуктов термофилтрации углей и шихт различен. В частности, содержание водорода в ЖНП в 2–3 раза выше, чем в надсеточных остатках, что позволяет формировать пластический слой, обогащенный жидкой составляющей. В свою очередь, содержание углерода выше в НО, благодаря чему

Таблица 1

Характеристика исследуемых углей

Шахта	Марка угля, пласт	Тип	Технический анализ, %				Элементный анализ, % daf		
			W ^a	A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	C	H	O+N
Центральная	Г, k ₇	а	2,2	5,2	1,22	36,0	85,1	5,11	8,71
Димитрова	Г, l ₁	в	2,1	4,4	2,49	38,7	83,8	5,34	9,50
Засядько	Ж, l ₄	а	1,4	2,6	1,09	31,6	87,8	5,16	7,00
Засядько	Ж, k ₈	в	0,8	2,7	2,81	31,7	87,3	5,23	7,20

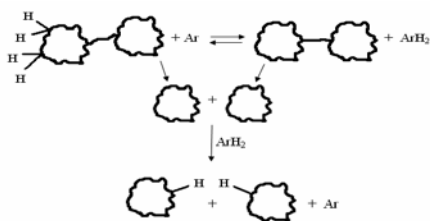
Элементный состав продуктов термофильтрационного центрифугирования углей и шихт (Ж/Г=70/30)

Продукты термофильтрации углей и шихт		Элементный состав, % daf			Парамагнитные характеристики			Выход ЖНП
		С	Н	S _t ^d	N, спин g ⁻¹ × 10 ⁻¹⁷	ДН, Э	g-фактор	
Исходные угли	Га	85,1	5,11	1,22	2,24	6,43	2,0039	
	Гв	83,8	5,34	2,49	64,25	6,79	2,0040	
	Жа	87,8	5,16	1,09	64,28	7,02	2,0039	
	Жв	87,3	5,23	2,81	43,16	5,21	2,0040	
Жидкие нелетучие продукты	Га	84,04	6,55	1,11	38,50	6,06	2,0040	12,30
	Гв	82,50	7,08	2,28	1,78	6,01	2,0040	4,78
	Жа	86,57	4,40	1,05	114,9	6,25	2,0040	17,10
	Жв	84,68	6,34	1,76	159,9	6,26	2,0040	42,00
	Жа+Га	70,69	4,45	0,75	43,14	5,79	2,0040	20,95
	Жа+Гв	86,47	4,43	1,95	45,38	5,68	2,0040	13,78
	Жв+Гв	83,79	5,44	2,55	110,50	7,07	2,0040	17,62
	Жв+Га	83,81	5,85	1,84	111,40	6,92	2,0040	26,52
Надсеточные остатки	Га	86,98	2,70	0,88	—	—	2,0040	
	Гв	87,25	2,78	0,85	61,14	6,64	2,0040	
	Жа	89,91	2,39	1,04	6,5	6,92	2,0040	
	Жв	91,47	1,02	2,81	4,0	6,60	2,0040	
	Жа+Га	81,44	2,25	1,25	0,028	4,04	2,0040	
	Жа+Гв	91,19	1,38	0,90	0,19	5,23	2,0040	
	Жв+Гв	83,79	2,44	1,68	—	—	2,0039	
	Жв+Га	82,89	2,82	1,30	0,11	4,00	2,0040	

увеличивается прочность кокса. За счет водорода надсеточных остатков, по-видимому, осуществляется стабилизация образующихся радикалов.

Анализ шихт по содержанию серы показал, что для шихты Жв+Га наблюдается снижение сернистости ЖНП и НО. Соответственно, серосодержащие компоненты будут мигрировать в парогазовую фазу. Эти данные убедительно показывают, что процессы, обеспечивающие формирование пластического слоя, наиболее интенсивно осуществляются в шихте, содержащей уголь Жв.

Таким образом, при добавлении в шихту угля Жв происходит резкое насыщение ЖНП водородом (С–Н_{алиф}). Твердый остаток обогащается ароматическими фрагментами, т.е. отдает водород. Основываясь на литературных данных [3], можно предположить, что в составе подвижной среды должны присутствовать как доноры, так и акцепторы водорода. Это необходимое условие для осуществления реакций передачи водорода [4]:



Впервые установлено наличие корреляционной связи между концентрацией ПМЦ и выхо-

дом ЖНП (рис. 1).

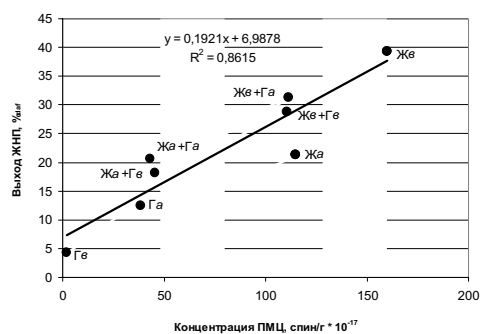


Рис. 1. Зависимость концентрации ПМЦ в ЖНП от выхода пластической массы исследуемых углей и шихт

Эта зависимость позволяет сделать важнейший вывод: реакции, приводящие к формированию пластического слоя, протекают с участием свободных радикалов.

Анализ экстрактов также позволил установить наличие тесной корреляционной связи между соотношением карбены+карбоиды/мальтены и выходом жидкоподвижных продуктов из углей и шихт (рис. 2). Эти данные служат весомым доказательством того, что спекаемость углей предполагает сбалансированность в системе между подвижной фазой – передатчиком водорода и его донором – макромолекулярной фазой.

Следовательно, для того, чтобы добиться хорошей спекаемости шихты при пиролизе, необходимо наличие в системе определенного соотно-

шения между количеством относительно более высокомолекулярных нерастворимых в нейтральных низкокипящих растворителях компонентов ЖНП и количеством относительно низкомолекулярных мальтенов, необходимых для обеспечения подвижности мезофазы. Превышение доли асфальтенов в ЖНП крайне нежелательно. Выполнения данного требования можно добиться путем варьирования в шихте количества хорошо спекающихся углей.

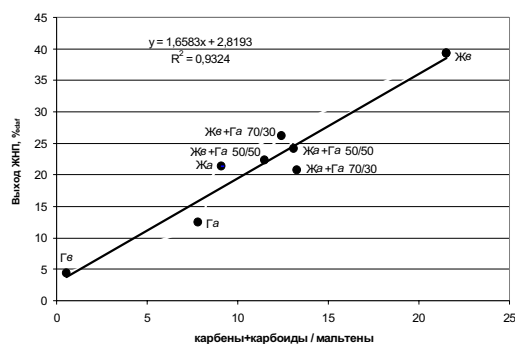


Рис. 2. Зависимость выхода пластической массы от соотношения карбены+карбониды/мальтены

Для детальной идентификации веществ, ответственных за формирование пластического слоя, был проведен газо-хромато-масс-спектрометрический анализ алифатических и ароматических фракций экстрактов нейтральной части мальтенов. Полученные данные выявили существенные количественные различия в составе компонентов, извлеченных из ЖНП разновосстановленных углей и шихт.

Идентифицировано 85 соединений, включая более 11 биомаркеров (гопанов), в том числе пристаны и фитаны. Алифатические соединения представлены в виде n-алканов с длинной цепью в диапазоне 13–35 атомов углерода. Ароматические компоненты представлены соединениями с количеством колец от 1 до 5, большая часть из которых – алкилзамещенные соединения. Количество заместителей колеблется от 1 до 5. Для бифенилов, флуоренов количество алкилнезамещенных соединений мало, а для нафталинов отсутствует вовсе. Обнаружены соединения, содержащие гетероатомы в кольце, прежде всего, дибензофуран, бензодифениленсульфид и их алкилзамещенные аналоги.

Представленные в табл. 2 данные показывают, что ЖНП восстановленных газовых углей по сравнению со слабовосстановленными содержат большее количество алканов, алкилированных нафталинов, бифенилов, ПАУ, но меньшее количество флуоренов, дибензофуранов, алкилированных антраценов, фенантронов, фенилнафталинов. При этом количество незамещенных антраценов, фенантронов и фенилнафталинов выше в ЖНП Гв.

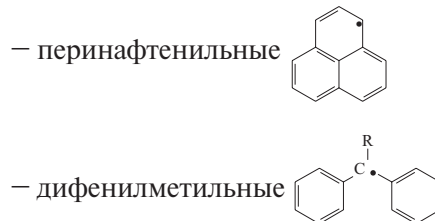
ЖНП восстановленных жирных углей содержат большее количество производных бензодифениленсульфида, высококонденсированных ароматических систем – пиренов, хризенов, бензопиренов и бензохризенов. Жидкие нелетучие продукты деструкции углей марки Ж (тип «а») отличаются преобладанием производных нафталинов, флуоренов, бифенилов, дибензофуранов, фенилнафталинов, антраценов и фенантронов.

Высокоактивными донорами водорода являются частично гидрированные или гидроароматические углеводороды и их гетероциклические аналоги. Именно для ОМУ средней стадии метаморфизма характерно наличие нафтеновых и гидроароматических циклов в единой полисопряженной системе с ароматическими циклами, что создает оптимальные условия для перераспределения водорода.

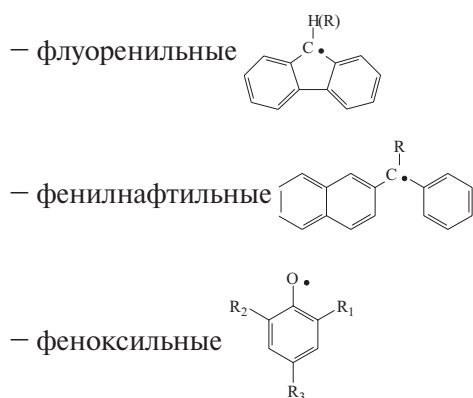
Дигидротрициклические и бициклические системы имеют наивысшую способность отдавать водород. Среди ароматических и алкилароматических соединений, присутствующих в нейтральном масле ЖНП исследуемых шихт, количественно преобладают флуорены (до 13%) и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) (до 17,5%). Общее число ароматических соединений увеличивается симбатно увеличению выхода ЖНП.

По-видимому, флуорены, обладающие относительно подвижным водородом метиленовой группы, выступают в качестве донора водорода совместно с макромолекулярной фазой ОМУ. Наличие алкильных заместителей в гидрированном кольце усиливает их донорную способность. Ароматические структуры без заместителей, такие как пирен, хризен, бензопирен, бензохризен, должны лучше выполнять роль переносчика водорода. Действительно, максимальное количество таких соединений выделено из ЖНП шихты Жв/Гв=70/30, дающей максимальный выход пластической массы. Эти же ЖНП содержат минимальное количество алканов и максимальное количество алкилированных нафталинов, бифенилов, фенилнафталинов по сравнению с другими шихтами.

Учитывая наличие связи между выходом ЖНП и концентрацией в них ПМЦ, а также результаты газо-хромато-масс-спектрометрии нейтральных масел, можно утверждать, что при формировании пластического слоя в мезофазе образуются радикалы следующих типов:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ



и другие.

Межмолекулярные взаимодействия мезогенных фрагментов определяются как наличием р-р-взаимодействий, так и диполь-дипольным взаимодействием. Последнее связано с наличием полярных групп (гетероатомов). С этой точки зрения, присутствующие в нейтральном масле ЖНП бензодифениленсульфиды должны способствовать структурированию системы, что подтверждается при сопоставлении результатов исследования шихт Жа+Га и Жв+Га. Эти соединения могут выступать в роли переносчика водорода. Пятичленные гетероциклы имеют электронную конфигурацию, сходную с электронной конфигурацией бензольного кольца. Роль недостающей π -электронной пары играют неподеленные π -электроны S, что обуславливает их ароматические свойства.

Вышеизложенное позволяет объяснить тот факт, что жирные угли, в том числе «восстановленные», легко пластифицируются собственными продуктами разложения, которые проникают в межмолекулярное пространство и ослабляют ММВ. Для газовых углей этот процесс осуществляется в очень малой степени [5–6]. При совместном нагреве разных углей возможно как замедление, так и взаимное усиление мезофазных превращений. ЖНП газовых углей обогащены алканами, т.е. создают жидкую среду, обеспечивающую условия для перемещения крупных фрагментов, но ослабляют ММВ, снижают вязкость мезофазы.

Таким образом, конечный результат определяется соотношением компонентов в угольной шихте и их способностью к перекрестному взаимодействию.

1. Камнева А.И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. – М.: Химия, 1990. – 288 с.

2. Влияние сернистых компонентов на свойства угольных шихт при термической переработке / Маковский Р.В., Бутузова Л.Ф., Маринов С., Сафин В.А., Наливкина А.О. // Наукові праці Донецького нац. технічного ун-ту. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2010. – Вип.14(162). – С.97-103.

3. Ouchik, Tanimoto K., Makabe M. // Ibid. – 1983. – Vol.62. – № 12. – P.1227.

4. Kran M.R., Jenkius R.W. // Ibid. – 1986. – Vol.65. – № 9. – P.1291.

5. Шапиро М.В., Гадацкий В.Т., Ровенский В.М., Альтерман Л.С. // Химическая технология топлива. – 1971. – № 5. – С.78.

6. Шапиро М.В., Альтерман Л.С. // Химическая технология топлива. – 1977. – № 3. – С.17.

Поступила в редакцию 24.04.2013