

ОПЫТ ХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КАМЕННОГО УГЛЯ ТИПА ГАЗОВЫХ

П. Ф. ВОЛОДИН

(Представлено проф. докт. хим. наук Л. П. Кулевым)

Объект данного исследования — каменный уголь Ленинского месторождения в Кузбассе, относящийся к типу газовых. Элементарный состав органического вещества этого угля таков: углерода — 82,2%; водорода — 4,8%; азота — 2,7% и кислорода — 10,3%. Зольность сухого угля 6,24%. Выход летучих веществ на горючую массу 40%. Уголь хорошо спекается.

При проведении исследования преследовались две цели:

1) теоретического порядка — выяснение химической природы органического вещества угля и

2) практического порядка — выявление возможности получения путем химической деструкции низкомолекулярных продуктов для органического синтеза.

Рабочей гипотезой настоящего исследования является представление об органическом веществе угля как веществе амфорном и высокомолекулярном. При этом предполагается, что образование макромолекул органического вещества угля происходило в природных условиях по типу реакций поликонденсации.

Если исходить из общей схемы образования органического вещества каменных углей через гуминовые кислоты, то в соответствии со свойствами последних как оксикислот можно предполагать, что в ходе превращения на буроугольной и каменноугольной стадиях они вступают в реакцию поликонденсации путем взаимодействия гидроксильных групп с карбоксильными группами. В результате такой реакции в макромолекулах органического вещества угля возникают сложно-эфирные связи — $O-CO-$.

Вероятность наличия в продуктах превращения остатков отмерших растений аминокислот, образующихся при распаде растительных белковых веществ, допускает также и гипотезу о протекании в процессе углеобразования реакций поликонденсации как аминокислот самих по себе, так и аминокислот с гуминовыми кислотами, что в том и другом случае должно приводить к возникновению амидной связи.

С таким же основанием, учитывая фенольный характер гуминовых кислот и возможность образования в процессе превращения остатков отмерших растений альдегидов, можно предположить и протекание при углеобразовании реакций поликонденсации гуминовых кислот с альдегидами. В этом случае в макромолекулах органического вещества угля появятся связи, типа связей в фенолальдегидных смолах.

Для приведенных трех типов связей и им подобных характерным является то, что они неустойчивы при действии некоторых химических агентов и легко могут быть разрушены ими. Фенол — альдегидные смолы, например, неустойчивы по отношению к щелочам, при действии которых разрушаются связи между остатками фенола и альдегида в макромолекуле. В полиамидах подобное же действие могут производить амины и карбоновые кислоты, а в полиэфирах карбоновые кислоты.

В соответствии с изложенной гипотезой о химической природе каменных углей и была выполнена экспериментальная работа по химической деструкции газового каменного угля.

Химическая деструкция органического вещества угля путем гидролиза

С целью выяснения вопроса о том, имеются ли в макромолекулах органического вещества исследуемого угля гидролизуемые связи и какова их природа, были проведены опыты по обработке проб угля растворами щелочей и кислот с определением выхода растворимых продуктов [1].

Первые опыты были выполнены путем обработки навесок сухого угля весом около 1 г на воронках со стеклянным пористым фильтром последовательно двунормальными растворами соды, едкого натра и соляной кислоты в воде.

Навеска угля после многократной обработки на воронке горячими растворами каждого из перечисленных реагентов промывалась горячей водой и высушивалась. Определялась убыль веса угля после обработки каждым из указанных трех растворов.

Убыль веса в расчете на беззольный уголь составила: при обработке содой 1,28% и в параллельном опыте 1,24%, при последующей обработке раствором едкого натра соответственно 0,96% и 1,12% и при обработке соляной кислотой 1,06 и 0,95%, а суммарно в первом опыте 3,30%, во втором 3,31%, т. е. практически совпадающие цифры.

В препаративной органической химии двунормальными растворами соды, едкого натра и соляной кислоты пользуются для извлечения из сложной смеси органических веществ соответственно карбоновых кислот, фенолов и органических оснований. Имеются, следовательно, некоторые основания предполагать, что извлеченные растворами из угля продукты содержат карбоновые кислоты, фенолы и амины, образовавшиеся в результате гидролитического расщепления макромолекул по тем типам связей, о которых говорилось при изложении рабочей гипотезы.

Однако малое количество извлекаемых из угля водными растворами соды, едкого натра и соляной кислоты продуктов не дает представления о степени распространения этих связей в органическом веществе угля и их роли в построении макромолекул. Поэтому возникла мысль осуществить опыты по гидролизу растворами щелочи и кислоты в органических жидкостях, конкретно в спирте и смеси спирта с бензолом. В этом случае должна была лучше осуществляться смачиваемость угля, более глубокое проникновение раствора в микропоры угольных частичек. Кроме того, и растворимость продуктов гидролиза в органических жидкостях могла быть лучшей. Изменен был и способ обработки. Сухие навески угля весом около 1 г помещались в колбочку и заливались 50 см³ раствора. Смесь кипятилась на водяной бане с обратным холодильником на протяжении двух часов. Далее содержимое колбочки фильтровалось на воронке Фритта. Уголь на воронке сначала промывался небольшим количеством соответствующей жидкости (т. е. спиртом или спирто-бензолом), которая принималась в фильтрат, а затем фильтрат убирался, а уголь тщательно промывался горячей водой, высушивался и взвешивался. Определялась убыль веса угля в результате его обработки.

Чтобы учесть влияние на растворимость угля самих органических жидкостей были проведены опыты обработки проб угля спиртом, бензолом и смесью спирта и бензола в отношении 1:1 по объему. Обработка спиртом и бензолом практически не дает сколько-нибудь заметной убыли веса, но смесь показывает довольно значительный эффект, выражающийся приблизительно 2 проц. убыли органического вещества угля.

Наилучшие результаты по убыли веса угля дает обработка двухпроцентным раствором едкого кали в спирто-бензоле — 14 проц. Обработка раствором едкого кали в спирте дает меньшую убыль (около 11 проц.), а обработка раствором соляной кислоты в спирто-бензоле еще меньшую (только около 6 проц.). Следует отметить такой любопытный факт: последовательная обработка одной пробы угля вначале раствором соляной кислоты, а потом раствором едкого кали в спирто-бензоле дает в сумме тот же результат, что дает одна обработка раствором едкого кали. Факт этот можно рассматривать как доказательство одинакового характера действия реагентов по различной их эффективности.

Извлекаемые из угля спирто-бензольным раствором едкого кали вещества были испытаны на растворимость. С этой целью фильтраты содержащие экстракты этих веществ, полученные в результате ряда опытов, были соединены, упарены до небольшого объема и высажены в двунормальный водный раствор соляной кислоты. При этом экстракт разделился на две части — одна (большая) выпала в осадок, другая (меньшая) осталась растворенной в соляной кислоте. Осадок после промывания его на воронке Фритта, был высушен и взвешен. Затем на воронке же он последовательно обрабатывался двунормальными растворами соды и едкого натра, эфиром, спиртом, бензолом, ацетоном, хлороформом и пиридином с определением убыли веса в нем после каждого растворителя.

Растворимость продуктов деструкции, в расчете на горючее вещество угля, в перечисленных растворителях в процентах выглядит так:

в растворе соды	0,35
„ „ едкого натра	1,00
„ „ соляной кислоты	3,14
в эфире	1,36
в спирте	1,55
в бензоле	1,35
в ацетоне	1,17
в хлороформе	0,87
в пиridине	3,21

Всего 14,00

Химическая деструкция органического вещества угля путем обработки его некоторыми химическими активными органическими соединениями

Высокомолекулярные органические соединения типа полиамидов, полученные путем конденсации карбоновых кислот с аминами, типа полиэфиров, полученных конденсацией спиртов с карбоновыми кислотами, типа фенол-альдегидных смол и др. легко подвергаются деструкции при действии на них низкомолекулярных соединений того же химического строения, что и исходные мономерные продукты, из которых они получены. Так, например, полиамиды могут претерпевать деструкцию при нагревании их с аминами или карбоновыми кислотами, полиэфиры — при нагревании их с соответствующими спиртами или карбоновыми кислотами, фенол-альдегидные смолы — при нагревании с фенолом и т. д.

Исследования этих деструктивных процессов показали, что механизм их тот же, что и при гидролизе. В соответствии с этим они получили названия: деструкция при применении амина — аминолиза, при применении карбоновой кислоты — ацидолиза, при применении спиртов — алкоголиз, при применении фенола — фенолиз [2].

В соответствии с гипотезой о природе органического вещества, иссле-

дуюемого угля можно было предполагать, что указанные деструктивные процессы возможны и в нем. Поэтому были осуществлены опыты нагревания проб угля при кипении смеси в продолжение двух часов с двадцатикратным по отношению к весу угля количеством анилина, фенола, бензойной кислоты, а также пиридина и карбазола.

Опыты осуществлялись в двух вариантах: по первому варианту реакционная смесь по завершению нагревания фильтровалась через воронку с пористым фильтром из стекла, а осадок на воронке и фильтрат соответственно обрабатывались. По второму варианту—реакционная смесь высаживалась в подходящую жидкость, в которой и остаточный уголь и продукты деструкции не растворяются, а применявшийся реагент растворяется. Затем реакционная смесь отфильтровывалась на воронке, осадок промывался, высушивался и взвешивался. А дальше осадок непосредственно на воронке обрабатывался различными растворителями. Результаты опытов приведены в таблице.

Таблица

Деструктирующий агент	Выход продуктов деструкции, %	
	по первому варианту	по второму варианту
Анилин	19,3	16,0
Пиридин	16,3 и 17,1	—
Фенол	от 20 до 23	от 20 до 23
Бензойная кислота	—	18,9 и 19,1
Карбазол	20,85	—

С фенолом было проведено много опытов по обоим вариантам. При этом в опытах по первому варианту уголь на воронке промывался небольшим количеством спирта, а затем горячей водой, фильтрат же отгонкой фенола доводился до небольшого объема и высаживался в горячую воду. Отфильтрованный осадок также, как и остаточный уголь промывался сперва небольшим количеством спирта, а затем горячей водой. Убыль веса угля независимо от способа обработки колебалась между 20—30 проц.

В описанных опытах обращает на себя внимание факт отсутствия ясно выраженной зависимости убыли веса угля от температуры кипения примененного реагента. В самом деле температура кипения реагентов весьма различна: у пиридина 115, у анилина 184, у фенола 181, у бензойной кислоты 250, а у карбазола 354. Между тем разницы эффективности действия реагентов, резко различающихся по температуре кипения, не заметна. Больше того, разница в эффективности действия применявшихся реагентов вообще не велика, что дает основание к выводу об одинаковом характере деструктирующего действия.

Этот вывод находит подтверждение в другом факте. При обработке одной и той же пробы угля последовательно двумя или тремя из применявшихся реагентов: например, анилином, фенолом и бензойной кислотой, убыль веса угля имела место только при обработке первым из них, а уже второй и третий практически никакого эффекта не давали.

Химическая деструкция органического вещества углем путем обработки его абиеетиновой кислотой или канифолью

Применение абиеетиновой кислоты, извлеченной из канифоли, или непосредственно самой канифоли, содержащей и другие аналогичного строения кислоты, представляло интерес в том отношении, что как было показано в приведенных ранее исследованиях других авторов, она дает высокий эффект по деструкции органического вещества каменных углей типа газовых, жирных и коксовых [3].

Опыты осуществлялись здесь также в двух вариантах. По первому варианту проба угля весом около 1 г нагревалась с двадцатикратным количеством абиеетиновой кислоты или канифоли до кипения смеси и при температуре кипения выдерживалась два часа. Затем реакционная смесь растворялась бензолом и фильтровалась. Осадок на фильтре промывался бензолом, спиртом и горячей водой, высушивался и взвешивался. Фильтрат упаривался до небольшого объема и высаживался в легкий бензин. Выпавший в бензине осадок отфильтровывался, промывался на фильтре бензином, спиртом и горячей водой, высушивался и взвешивался.

По второму варианту реакционная смесь высаживалась в бензин, осадок отфильтровывался, промывался на фильтре бензином, спиртом и водой, высушивался и взвешивался. Далее высушенный обработанный уголь промывался на фильтре бензолом до прекращения окрашивания растворителя. Нерастворившийся остаток промывался спиртом, водой, высушивался и взвешивался.

Обработка бензином имела целью удаление канифольного масла, в которое в условиях опыта превращались абиеетиновая кислота и канифоль, а обработка бензолом—растворение продуктов деструкции.

Как в случае обработки угля абиеетиновой кислотой, так в случае обработки канифолью растворимость его в бензоле была высокой, достигая 80—85 проц. в расчете на первоначальное органическое вещество (точнее на горючую массу). Суммарный вес остаточного угля и бензольного экстракта всегда значительно превышал первоначальный вес взятого на обработку угля.

Здесь следует заметить, что в предыдущих опытах с анилином, фенолом и бензойной кислотой обработанный уголь очень мало растворялся бензолом. Исчерпывающее экстрагирование продуктов деструкции достигалось лишь последовательной обработкой ацетоном, хлороформом и пиридином. Таким образом уже легкая растворимость продуктов деструкции в бензоле при применении абиеетиновой кислоты и канифоли свидетельствует об ином характере процесса в этих случаях по сравнению с процессом деструкции при применении анилина, фенола, бензойной кислоты.

Интересно отметить и тот факт, что бензольный экстракт из угля, обработанного канифолью, резко изменяет свою растворимость после обработки его двухпроцентным раствором едкого кали в спирто-бензоле. Вот как выглядит его растворимость после такой обработки в процентах:

в соляной кислоте	11,40
в соде	4,00
в едком натре	3,60
в бензоле	10,90
нерастворившийся остаток	70,10

На основании описанных опытов можно сделать заключение о том, что взаимодействие органического вещества угля со смоляными кислотами канифоли заключается не только в деструкции макромолекул угля и присоединении ионов кислоты к «осколкам», но и в одновременном протекании реакции эфиризации гидроксильных групп «осколков» кислотными группами компонентов канифоли, подобно тому, как это имеет место при модификации канифолью новолачных феноло-альдегидных смол.

Новолаки обладают недостаточной полярностью, чтобы растворяться в воде или соде, но полярность их слишком велика для того, чтобы они могли растворяться в таких неполярных растворителях, как бензол, и совмещаться с маслами. С целью понижения полярности их и обрабатывают канифолью. А реакции, протекающие при взаимодействии канифоли с новолаками, рассматриваются как реакции образования эфиров. Можно, следовательно, предположить, что и при взаимодействии органического вещества угля с канифолью имеет место, наряду с деструктивными процессами, образование эфиров, хорошо растворяющихся в бензоле. При обработке же бензольного экстракта спирто-бензольным раствором едкого кали происходит обратный процесс—омыление с разрушением эфиров [4].

Анализ результатов проведенного исследования угля Ленинского месторождения (Кузбасс) приводит к следующим общим выводам в отношении поставленных в этом исследовании целей.

1. Данные опытов по гидролизу раствором щелочи в спиртобензоле, обработки угля веществами с функциональными группами и особенно опытов по обработке угля абиединовой кислотой и канифолью подтверждают справедливость гипотезы о химической природе органического вещества исследованного угля как высокомолекулярного продукта, образовавшегося в природных условиях из продуктов превращения остатков отмерших растений путем реакций поликонденсации.

2. Значительные выходы растворимых в водных растворах кислот и щелочей, а также в органических растворителях продуктов химической деструкции в описанных опытах указывают на принципиальную возможность получения низкомолекулярных соединений для последующего использования в органическом синтезе.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОВАРД К. И. Сб. 1. Химия твердого топлива. 1951.
2. КОРШАК В. В. Химия высокомолекулярных соединений, 1950.
3. ЗАБАВИН В. И., СУРКОВА В. Л. Сб. 1. Труды ИГИ, АН СССР, т. III, 1954.
4. БАРГ Э. И. Технология синтетических пластических масс. Госхимиздат, 1954.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОТМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
7	11 сн.	электроакцепторные	электродонорные
21	11 сн.	кислые фенолы	кислые нитрофенолы, фенолы
22	15 сн.	сульфодилизин	сульфодимезин
33	22 св.	азопроизводимых	азопроизводных
33	7 сн.	акильных	алкильных
37	3 св.	п-ацетиаминобензальдегиду	п-ацетиаминобензальдегида
38	23 сн.	сукциноксидизы	сукциноксидазы
39	21 св.	интенсивные	интенсивно
48	16 св.	метаборнокислотного	метаборнокислого
49	12 сн.	анилинуксусная	анилин+уксусная кислота
79	6 сн.	хнояновый	яновый
93	2 сн.	до трех почти	до трех часов почти
103	4 сн.	с формальдегидом:	с формальдегидом,
104	9 сн.	Сульфат	Сульфит
118	11 сн.	ПН	АН
126	15 сн.	20—30	20—23
127	1 св.	углем	угля
127	6 св.	приведенных	проведенных
129	16 сн.	при температурах	при различных температурах
132	12 сн.	разделенный	раздельный
164	4 сн.	Летучие горючие	Летучие на горючую массу
169	9 сн.	давления и максимум»	давления» и максимум
169	10 сн.	исходящую	нисходящую