

УДК 665.7.032.53+553.97+547.91

ФОРМИРОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ВОСКА В ПРОЦЕССЕ ЭТЕРИФИКАЦИИ ТОРФА

© 2019 г. Л. П. Носкова*

ФГБУН Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук,
675000 Благовещенск, Россия

*e-mail: noskova@ascnet.ru

Поступила в редакцию 13.11.2018 г.

После доработки 14.12.2018 г.

Принята к публикации 06.02.2019 г.

Изложены результаты модифицирующей обработки торфа метиловым спиртом в условиях процесса этерификации. Методами колоночной, тонкослойной и газовой хроматографии, ИК-, ЯМР ^{13}C -спектроскопии и хромато-масс-спектрометрического анализа исследован групповой и индивидуальный состав полученных продуктов. Выявлены факторы, влияющие на интенсивность процесса экстракции и формирование модифицированных восковых фракций. Рассмотрена роль метилового спирта в процессах обессмоливания и модификации воска. Установлен вклад в образование модифицированного воска природных восковых веществ исходного растительного материала, а также метиловых эфиров – продуктов этерификации торфяных жирных кислот C_{24} – C_{30} . Выявлено доминирование жирных кислот, алканов, алканолов, тритерпенов и стероидов в составе экстракционных смол. Показано воздействие процесса этерификации на фрагментный состав гуминовых веществ, извлекаемых из торфа.

Ключевые слова: торф, метиловый спирт, этерификация, активные кислые группы, модифицирующие факторы, высокомолекулярные восковые эфиры, экстракция, битумы, воск, смолы, гуминовые вещества

DOI: 10.1134/S0023117719030071

Торф – экологически безопасный и относительно простой в добыче возобновляемый природный источник органического сырья. Огромные запасы и уникальный химический потенциал, накопленный в процессе преобразования исходного растительного материала, дает возможность использовать торф во многих отраслях – от энергетики до косметологии. Особенностью торфа по сравнению с более углефицированными топливами является присутствие в нем таких компонентов как битумы и гуминовые вещества. Битумы наряду с ценными восковыми фракциями содержат смолистые соединения, которые существенно ограничивают сферы их применения, а также являются нежелательными компонентами при получении остродефицитных рафинированных и этерифицированных сортов восков. Запасы торфа в Амурской области составляют 1582.5 млн т. При этом изученность торфяного фонда не превышает 5%, а данные по составу и свойствам экстрактивных веществ отсутствуют. В данной работе исследован химический состав битумов, извлекаемых из торфа Егорьевского месторождения, проведена оценка возможности получения из него торфяного воска, модифицированного высокомолекулярными сложноэфирными фракциями.

Цель работы – исследование модифицирующего воздействия метилового спирта на формирование высококачественного торфяного воска и его обессмоливание.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что отдельные виды торфа низинного типа, в том числе осоковые, могут содержать высококачественные битумы [1]. В работе исследован низинный осоковый торф, отобранный на месторождении Егорьевка-2 Амурской области, со степенью разложения 29% и содержанием до 4.9% растворимых в бензоле битумов в пересчете на органическое вещество [2]. Основные химические показатели торфа приведены в табл. 1. Для повышения битуминозности и оценки возможности улучшения качественных показателей извлекаемого воска исходный торф перед экстракционной переработкой подвергали этерификации метиловым спиртом в условиях кислотного катализа. При этом был сделан упор на такие свойства метилового спирта (МС), как избирательность к растворению смолистых соединений и его высокая реакционная способность в процессах этерификации.

При экстракции большое значение имеет фракционный состав исходного сырья. Установ-

Таблица 1. Характеристика объектов исследования

Образец	$A^d, \%$	Элементный состав, % на daf				Н/С	Функциональная группа, мг-экв/г	
		С	Н	N	S + O		-COOH	-OH
Исходный торф	36.2	49.15	6.38	3.27	41.20	1.55	2.23	5.15
Гуминовые кислоты	4.7	51.68	5.03	1.61	41.68	1.17	1.63	4.19

лено [3], что оптимальными для извлечения битумов являются небольшие частицы торфа, близкие по размеру. При исследовании торфа Егорьевского месторождения использовали фракцию торфа 0.5–3 мм, учитывая, что присутствие очень мелких частиц затрудняет перемещение растворителя сквозь слой перерабатываемого сырья, а применение более крупного торфа замедляет его растворение.

Обработку торфа метиловым спиртом (в соотношении 1 : 30) осуществляли в аппарате, снабженном мешалкой и обратным холодильником, в течение 3 ч при температуре кипения реакционной смеси. Катализатором служила серная кислота, активно применяемая в химической промышленности для ускорения процессов этерификации. На стадии приготовления реакционной смеси катализатор растворяли в МС в количестве 6%. Образующиеся продукты этерификации охлаждали и подвергали центрифугированию и вакуумной фильтрации. От жидкого продукта отгоняли растворитель, затем экстракт и этерифицированный торф (ЭТ) промывали водой для удаления остатков катализатора и сушили под вакуумом при 60°C. Далее по стандартной методике [4] из указанных продуктов, а также из исходного торфа последовательно извлекали бензиновые битумы и гуминовые кислоты. Полученный сырой воск экстракцией холодным диэтиловым эфиром разделяли на собственно восковые соединения и смолы. Компонентный состав воска определяли методом щелочного гидролиза 5%-ным спиртовым раствором КОН. Разделение неомыляемых веществ на углеводородную и спиртовую фракции осуществляли по методике, использованной ранее для анализа продуктов экстракции бурого угля [5, 6]. Фракционирование битумов методом тонкослойной хроматографии проводили на пластинах АТСХ (5–20 мкм). Элюентом служила смесь бензола и этилацетата (98 : 2), проявителем – 10%-ный раствор серной кислоты в этиловом спирте. В качестве эталонов использовали: смесь *n*-алканов $C_{21}-C_{40}$ ($R_f = 0.90$) – для идентификации углеводородов; метилстеарат ($R_f = 0.74$) – для метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК); додецилпальмиат ($R_f = 0.53$) – для природных сложных эфиров; 1-октадеканол и 1-гексаказанол ($R_f = 0.28$) – для идентификации спиртов, пальмитиновую кислоту ($R_f = 0.15$) – для кислот.

Содержание карбоксильных и фенольных групп определяли сочетанием баритового и

Са-ацетатного методов функционального анализа твердых топлив [7]. Элементный состав полученных продуктов исследовали на анализаторе EA 1110. Инфракрасные спектры (ИКС) снимали на приборе *Perkin-Elmer "Spectrum One"* в таблетках с бромидом калия. Количественные спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре *Varian-VXR500S* с рабочей частотой 125.6 МГц в 1%-ном растворе NaOD (для гуминовых веществ) и в дейтерохло-роформе – для битумов.

Индивидуальный состав МЭЖК анализировали на хроматографе *Agilent 6890N* с пламенно-ионизационным детектором. Хроматографирование проводили на капиллярной колонке *HP-5* (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), программируя температуру от 100°C (выдержка в течение 2 мин) со скоростью 10°C/мин до 340°C (выдержка в течение 2 мин). Температура испарителя 320°C, детектора – 360°C. Газ-носитель – гелий при постоянном потоке 2 мл/мин. Ввод проб 1 мкл без деления потока. Стандарт – 37-компонентная смесь метиловых эфиров жирных кислот (*Supelco 47885-U*).

Индивидуальный состав смолистых соединений, преобразованных в триметилсилильные производные, исследовали на газовом хроматографе с масс-селективным детектором марки *Agilent 6850/5973N*. Навеску образца в количестве 5 мг растворяли в 30 мкл пиридина и добавляли 0.5 мл N, O-бис-триметилсиллил-трифторацетамида (БСТФА). Реакционную смесь перемешивали и выдерживали в термостате при 60–80°C в течение 20 мин. По окончании реакции пиридин и БСТФА удаляли током азота. К сухому остатку добавляли 80 мкл метилтретбутилового эфира – легколетучего растворителя, замена которым БСТФА позволяет исключить загрязнение масс-спектрометра, инжектора хроматографа и аналитической колонки [8]. Анализ проводили в следующих условиях: температура испарителя 280°C, капиллярная колонка *HP-5MS* с неподвижной фазой – диметилполисилоксан, содержащий 5% фенольных групп, газ-носитель – гелий (1.5 мл/мин). Условия термостатирования: изотерма 40°C в течение 3 мин; нагрев со скоростью 25°C/мин до 250°C; изотерма 250°C в течение 10 мин. Температура источника ионов 250°C. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Сканирование осуществляли в режиме регистрации всего масс-спектра (диапазон сканируемых значений m/z 40–800 а. е. м.) и в режиме селективного ионного детектирования (регистрация ионов с m/z 143 и 302). В испаритель

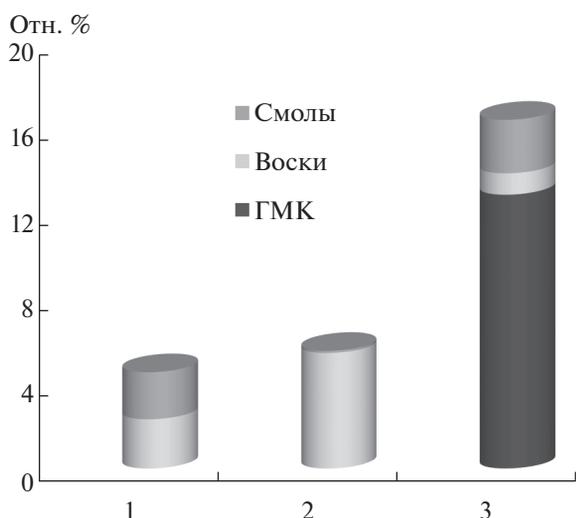


Рис. 1. Содержание продуктов экстракции исходного (1), этерифицированного (2) торфов и растворимых продуктов этерификации (3).

хроматографа вводили 1 мкл пробы. Идентификацию соединений осуществляли сравнением полученных масс-спектров со спектрами библиотеки NIST 2008.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Битумы в торфе присутствуют как в свободной, так и в связанной с другими группами веществ форме. При первичной экстракции торфа в растворимое состояние переходят преимущественно свободные битумы, содержание которых в органическом веществе исследуемого торфа составляет 4.5%, около половины из них — смолы [рис. 1 (1)]. Основной параметр, благоприятствующий извлечению битумов, — это температура, подъем которой сопровождается ослаблением стерических препятствий в микроструктуре торфа.

В ходе исследований установлено, что этерификация исходного торфа метиловым спиртом эффективно воздействует на последующее извлечение из него экстрактивных веществ, увеличивая их выход до 21.7%, битуминозность торфа при этом повышается вдвое (табл. 2). Рост данных показателей обусловлен растворением наряду со

свободными битумами близких им по функциональной принадлежности алифатических фрагментов, связывающих органические компоненты торфа с минеральными. Освобождению связанных битумов содействует присутствие в реакционной смеси протонного катализатора, который активизирует распад органоминеральных комплексов торфа, а также вызывает деструкцию углерод-углеродных связей, ослабленных действием кислородсодержащих функциональных групп. В результате протекает частичная деполимеризация органических молекул торфа, что сопровождается ростом содержания углеводов в составе воска (рис. 2). Судя по характеру распределения восковых и смоляных веществ между продуктами метилирующего воздействия, подавляющий вклад в состав битумов, извлекаемых из твердого продукта этерификации, вносят воски [рис. 1 (2)], а в битумах растворимых продуктов этерификации преобладают смолы [рис. 1 (3)]. Выявленная закономерность позволяет говорить о концентрировании в составе модифицированных битумов, извлекаемых из ЭТ, природных восковых веществ исходного торфа вследствие перевода большей части торфяных смол в состав жидкого продукта этерификации. Данную функцию выполняет метиловый спирт, который активно растворяет смолы, но практически не растворяет высокомолекулярные восковые компоненты. Благоприятствует удалению смолистых соединений 30-кратный избыток МС, используемый в эксперименте по отношению к перерабатываемому сырью. Несомненно, к важнейшим модифицирующим факторам относится обсуждаемое далее продуцирование высокомолекулярных эфиров при этерифицирующем воздействии метилового спирта. Приведенные данные свидетельствуют о том, что ЭТ является источником модифицированного обессмоленного продукта, сопоставимого по химико-технологическим характеристикам с отдельными сортами восков, этерифицированных путем сложной химической обработки (табл. 2). Одним из обязательных условий его обогащения высокомолекулярными восками является вывод растворимых продуктов этерификации из реакционной смеси, что избавляет от необходимости

Таблица 2. Характеристика продуктов этерификации

Образец	Выход, % на <i>daf</i>			Физико-химический показатель воска		
	экстрактивные вещества	битумы	гуминовые кислоты	кислотное число, мг КОН/г	число омыления, мг КОН/г	температура каплепадения, °С
Исходный торф	4.5	4.5	25.8	35.1	75.5	76
Этерифицированный торф	16.3	8.9	20.3	20.4	106.7	81
Воск фирмы BASF (Германия)	—	—	—	17–25	130–158	82–84
Воск фирмы Hoeschst (Германия)	—	—	—	6–10	95–105	77–80

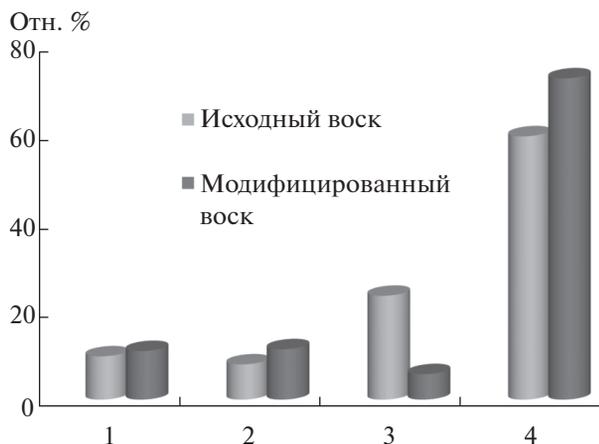


Рис. 2. Групповой состав воска: углеводороды (1), спирты (2), кислоты (3), сложные эфиры (4).

последующего обессмоливания извлекаемого сырого воска.

Как видно из рис. 1, вместе со смолами в состав растворимых в МС продуктов переходят относительно низкомолекулярные битумы, а также растворимые в спиртах кислородсодержащие соединения, условно названные гиматомелановыми кислотами (ГМК). На извлечение этой фракции указывает снижение доли гуминовых кислот (ГК) в составе этерифицированного торфа (табл. 2) и распределение углерода в ее структурных фрагментах (табл. 3). Методом ¹³С ЯМР-спектроскопии в составе ГМК идентифицированы алифатические и ароматические углеродные атомы, связанные с кислородом и представляющие различные функциональные группы: карбонильные, карбоксильные, хиноидные, фенольные, спиртовые, углеводные. От гуминовых кислот ГМК отличаются большей концентрацией алифатических фрагментов, пониженной ароматичностью (*f_a*) и меньшей насыщенностью функциональными группами. В результате удаления гиматомелановой фракции гуминовые кислоты обогащаются веществами ароматической природы (*f_a*), в том числе фенольного типа (C_{ар}O), что положительно сказывается на их физиологической активности. При этом протекает этерификация ГК, о чем свидетельствует рост в их составе содержания метоксильных групп и снижение количества карбоксильных.

Состав продуктов этерификации – это отражение химических превращений, протекающих в органическом веществе торфа и вызывающих его модификацию. Рост концентрации сложных эфиров в составе воска (рис. 2) обусловлен следующими факторами: концентрирование в нем природных восковых веществ, вызванное освобождением ЭТ от смол, и образование сложных эфиров в процессах этерификации. Реакции переэтерификации, также сопровождающие взаимодействие торфа с метиловым спиртом, нельзя в

полной мере отнести к модифицирующим факторам. Это связано с тем, что в результате их протекания концентрация восковых сложных эфиров не меняется, однако данные процессы сопровождаются потерей определенной части высокомолекулярных сложноэфирных структур вследствие замещения в их составе (рис. 3) спиртовых радикалов с длинными алкильными цепями (1700 см⁻¹) на короткие радикалы метилового спирта (1740 см⁻¹). Следовательно, основной ролью процессов переэтерификации является углубление экстрагируемости торфа, в том числе и за счет освобождающихся в ходе переэтерификации алифатических спиртов (рис. 2).

Рост числа омыления, сопровождающийся снижением кислотного числа модифицированного воска (табл. 2) и уменьшением в нем доли

Таблица 3. Параметры фрагментного состава воска и гуминовых веществ из спектров ЯМР ¹³С

Содержание углерода в структурных фрагментах, отн. %	Торф	
	исходный	этерифицированный
	Воск	
C=O	0.67	0.48
COOH	1.83	0.94
COO	1.75	3.09
CH ₃ O	0.31	1.77
CH ₂ O	3.30	4.23
CH ₂	78.49	76.59
CH ₃	13.65	12.90
	Гиматомелановые фракции	
C=O	–	1.59
C _{хин}	–	1.41
COOH	–	4.33
C _{ар} O	–	4.73
C _{ар} + CH _{ар}	–	21.65
C _{алк} O	–	5.47
CH ₃ O	–	2.16
C _{алк}	–	56.06
<i>f_a</i>	–	26.38
	Гуминовые кислоты	
C=O	4.04	3.15
C _{хин}	2.95	2.78
COOH	9.91	6.12
C _{ар} O	7.51	9.79
C _{ар} + CH _{ар}	22.96	26.39
C _{алк} O	5.34	5.01
CH ₃ O	2.74	3.37
C _{алк}	44.55	43.39
<i>f_a</i>	31.47	36.18

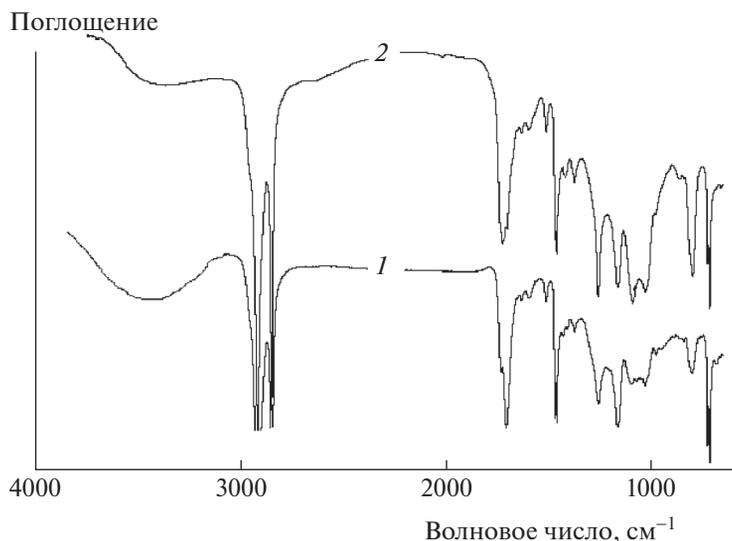


Рис. 3. ИК-спектры битумов исходного (1) и этерифицированного торфа (2).

кислот (рис. 2), указывает на образование сложных эфиров в процессах этерификации. Об этом свидетельствует появление дополнительных связей $O-Alk$, фиксируемое методом ИКС в области $1270-1240$ и 1110 см^{-1} (рис. 3), и рост содержания углерода, связанного в составе сложноэфирных структур (табл. 3). Реакционная способность торфа в процессах этерификации определяется характером его кислородсодержащих функциональных групп. Активные кислые группы – потенциальные источники сложных эфиров, принадлежат главным образом жирным кислотам, представляющим алифатическую фракцию торфа. Как и в других низкоуглефицированных топливах, в торфе жирные кислоты присутствуют в свободном виде (простые липиды и соли, связанные с минеральной частью) и в форме сложных эфиров [9, 10]. Частичная деминерализация торфа, протекающая под воздействием серной кислоты, способствует активации кислых групп, которые вступают в реакцию с метиловым спиртом. Образующиеся при

этом метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), не представленные в исходном воске, были идентифицированы на тонкослойных пластинах модифицированных битумов в области $R_f = 0.72$, что согласуется с ростом концентрации углерода, включенного в состав метоксильных групп (табл. 3). Таким образом, замещение полярных гидроксильных групп исходного торфа слабополярными сложноэфирными группировками приводит к дестабилизации надмолекулярной структуры торфа, скрепленной сетью водородных связей и других сил различной природы. В результате облегчается диффузия молекул растворителя в органическое вещество торфа и усиливается экстракционная активность метилового спирта. Образующаяся в процессе этерификации фракция МЭЖК представлена двумя группами соединений, которые распределяются между продуктами модификации торфа в зависимости от их растворимости в метиловом спирте. Вещества первой группы, пополняющие состав жидкой фракции, – это продукты этерификации насыщенных жирных кислот, которые содержат преимущественно от 8 до 18 атомов углерода в молекуле и характеризуются высоким коэффициентом четности, а доминируют среди них соединения C_{14} и C_{16} (рис. 4). Кислоты других классов (в основном дикарбоновые и оксикислоты) представлены в небольших количествах. Вторая группа МЭЖК – нерастворимая и основная по количеству, концентрируется в этерифицированном торфе, что способствует обогащению извлекаемых из него битумов исключительно сложными эфирами высших предельных монокарбоновых кислот. Судя по их количественному распределению (рис. 4), наибольший вклад в модификацию воска вносят метиловые эфиры четных алкановых кислот $C_{24}-C_{30}$, содержание которых во фракции превышает 93%. Возможно

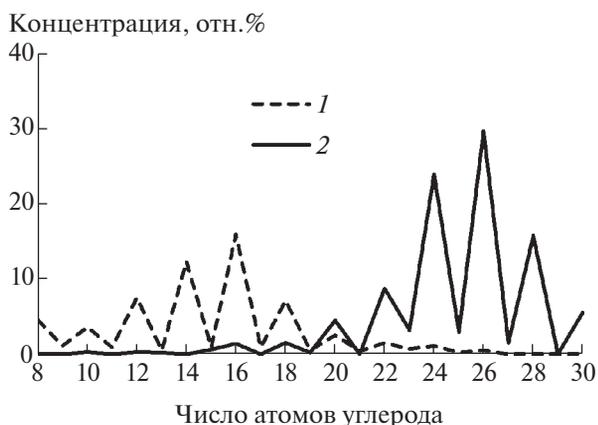


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение кислот, формирующих фракцию МЭЖК.

Таблица 4. Групповой состав экстракционных смол

Группа соединений	Содержание, отн. %
Алканы	8.38
Алифатические спирты C ₁₆ –C ₃₀	10.42
Монокарбоновые кислоты, в том числе:	14.43
насыщенные C ₈ –C ₁₈	6.93
мононенасыщенные C ₁₆ , C ₁₈	1.18
оксикислоты C ₂₀ –C ₂₄	5.22
ароматические	1.10
Дикарбоновые кислоты:	1.14
альдегиды	0.69
кетоны	1.42
Сложные эфиры	0.83
Стероиды, в том числе:	4.71
стигмаста-3,5-диен-7-он	2.91
стигмаста-5-ен-3-ол	1.03
ланоста-8-ен-3β,7α-диол, ацетат	0.77
Тритерпены, в том числе:	8.85
фриделан-3-он	6.39
Д:А-фриеодолеанан-3-ол	1.93
луп-20(29)-ен-3, 28-диол (бетулин)	0.53
Сумма идентифицированных веществ	50.87

присутствие гомологов с более длинными алкильными цепями. Индивидуальный состав восков природного происхождения, основная часть которых представлена высокомолекулярными сложными эфирами, идентифицировать газохроматографическими методами не представляется возможным вследствие их минимальной растворимости.

Наиболее представительными классами веществ, идентифицированных в составе экстракционных смол (табл. 4), являются *n*-алканы, *n*-алканолы, насыщенные монокарбоновые и оксикислоты, а также обладающие биологической активностью циклические изопреноиды стероидного и терпеноидного строения. В небольших количествах присутствуют *n*-алканолы, *n*-альдегиды, дикарбоновые кислоты, сложные эфиры.

Результаты проведенных исследований указывают на потенциал низинных торфов отдельных месторождений как сырья для экстракционной переработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакционная способность торфа в условиях процесса этерификации обусловлена распространенностью в его структуре кислородсодержащих функциональных групп, активирующихся в присутствии минеральных кислот протонного типа. Главным фактором, усиливающим экстрагируемость исследуемого торфа, является нарушение ассоциативных связей его надмолекулярной

структуры, вызванное образованием малополярных продуктов этерификации. Ключевую роль в модифицировании воска играет метиловый спирт, обеспечивающий обессмоливание торфа и образование сложных эфиров. Источник высококачественного воска – торф, освобожденный от смол, концентрирует в своем составе нерастворимые в метиловом спирте восковые вещества природного происхождения и высокомолекулярные сложные эфиры, продуцируемые в условиях этерификации. Процессы переэтерификации не нарушают общего хода модификации воска и способствуют углублению процесса экстракции. При деминерализации торфа освобождаются активные кислые группы – источники восковых эфиров, протекает деполимеризация органических молекул торфа и, как следствие, возрастает извлечение растворимых продуктов. Серная кислота осуществляет катализ реакций этерификации и переэтерификации, активирует процессы деминерализации торфа. Согласно полученным результатам, предварительная этерификация торфа может стать эффективным методом подготовки сырья, необходимого для извлечения модифицированного торфяного воска, не нуждающегося в обессмоливании и дополнительной химической обработке. Приведенные сведения могут быть полезны при разработке способов получения этерифицированных торфяных и буроугольных восков, отличающихся от известных трудоемких технологий простотой и экономичностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маслов С.Г., Преис Ю.И., Тарновская Л.И. // Химия растительного сырья. 1998. № 4. С. 23.
2. Носкова Л.П., Радомская В.И., Павлова Л.М. // ХТТ. 2016. № 6. С. 3. DOI: 10.7868/S0023117716060086 [Solid Fuel Chemistry, 2016, vol. 50, no. 6, p. 339. DOI: 10.3103/S0361521916060082]
3. Белькевич П.И., Голованов Н.И. Воск и его технические аналоги. Минск: Наука и техника, 1980. 176 с.
4. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей. М.: Недра, 1983. 301 с.
5. Носкова Л.П. // ХТТ. 2010. № 5. С. 35. [Solid Fuel Chemistry, 2010, vol. 44, no. 6, p. 319]
6. Носкова Л.П., Савченко И.Ф. // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. № 5. С. 581.
7. Данченко Н.Н. Функциональный состав гумусовых кислот: определение и взаимосвязь с реакционной способностью: Дисс. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1997. 137 с.
8. Самохин А.С., Ревельский А.И., Вирюс Э.Д. и др. // Журн. анал. химии. 2011. Т. 66. № 12. С. 1303. [Journal of Analytical Chemistry, 2011, vol. 66, no. 12, p. 1186. DOI: 10.1134/S1061934811120082]
9. Развигорова М., Ангелова Г. // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 2. С.119.
10. Носкова Л.П. // ХТТ. 2014. № 4. С. 12. DOI: 10.7868/S0023117714040094 [Solid Fuel Chemistry, 2014, vol. 48, no. 4, p. 224. DOI: 10.3103/S0361521914040090]