

УДК 665.7.032.56

DOI: 10.15372/KhUR20180617

Структурно-групповой и компонентный состав фракций битумов тюльганского бурого угля

К. М. ШПАКОДРАЕВ¹, С. И. ЖЕРЕБЦОВ¹, О. В. СМОТРИНА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}, Н. В. МАЛЫШЕНКО¹

¹Институт углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
Кемерово (Россия)

E-mail: shpakodraevkm@mail.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск (Россия)

Аннотация

Представлены данные группового и компонентного состава фракций битумоидов, полученных при последовательной экстракции методом Грефе из бурого угля Тюльганского месторождения следующими растворителями: этанол, *n*-гептан, спиртобензол. Методами ИК-Фурье, ¹³C ЯМР (CPMAS) и хромато-масс-спектрометрии показано, что полученные битумы представляют собой многокомпонентную смесь веществ, преимущественно состоящую из алканов, жирных спиртов, непредельных углеводородов, небольшого количества ароматических соединений, карбоновых кислот и фенолов. Обнаружены биологически активные вещества: *Lignoceric alcohol*, *Ceryl alcohol*, *Behenic alcohol*, *Ferruginol*, β -*Amyrin*, *Heneicosane*.

Ключевые слова: битумы твердых горючих ископаемых, компонентный состав, биологически активные вещества

ВВЕДЕНИЕ

Проблема глубокой переработки твердых горючих ископаемых (ТГИ) имеет актуальное значение. Одна из задач, решаемых в рамках данной проблемы, связана с комплексной переработкой бурых углей с получением ряда продуктов – восков и гуминовых веществ, перспективных в плане практического применения [1–3]. Основной технологический прием извлечения подобных веществ – экстракция.

При обработке ТГИ различными органическими растворителями получают экстракты – битумы, состав и выход которых зависят от ряда факторов: способа проведения экстракции, химической природы используемых растворителей и обрабатываемых ТГИ. Использование растворителей с температурой кипения, не превышающей температуры термического разложения органического вещества

ТГИ, обеспечивает извлечение веществ без изменения их состава, что критично при изучении химической структуры ТГИ [4]. Для всех видов ТГИ содержание и количество битумоидов различно: для торфов 5–28 %, бурых углей 5–33 %, для каменных углей до 5 % [5].

Буроугольные битумоиды – перспективный источник широкого ряда веществ и продуктов, имеющих высокую практическую значимость [6, 7]. На сегодня в составе битумов (в восках и смолах) установлено присутствие: карбоновых кислот, карбонильных соединений, стероидов, *n*-, *изо*- и циклоалканов, спиртов. Однако велико и количество неустановленных соединений. Особое внимание привлекают большие концентрации биологически активных веществ, которые могут быть выделены из битумов и найти применение в медицине, фармакологии, сельском хозяйстве и других отраслях промышленности [8].

Также битумоиды ТГИ, в том числе фракции горного воска, могут оказывать связывающее действие [9] на компоненты почвенного субстрата и таким образом укреплять почвенный слой, что открывает перспективы использования битумоидов для рекультивации нарушенных земель.

В связи с этим необходимо более глубоко изучить компонентный состав битумов ТГИ.

Данная работа посвящена изучению группового и компонентного состава фракций битумов, полученных из угля бурого угольной стадии диагенеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбран бурый уголь 1Б (ТБУ) Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна. В дальнейшем проводилась последовательная экстракция битумов из образца исследуемого угля.

Экстракцию проводили по методу Грефе [5] при температуре кипения растворителей с последовательным применением: этанола, *n*-гептана, спиртобензола (1 : 1). В результате проведенной последовательной экстракции получены три соответствующих экстракта и образец остаточного угля после экстракции: (ЭЭ) – этанольный; (ЭНГ) – *n*-гептановый, (ЭСпб) – спиртобензолный, (ОУ) – остаточный уголь. Характеристика исходного образца и остаточного угля после экстракции представлена в табл. 1. В табл. 2 приведены условия проведения экстракции и выход экстрагируемых веществ.

В дальнейшем в целях дополнительного фракционирования полученные экстракты разделялись на омыляемые (О) и неомыляемые (Н) составляющие. Схематическое изображение операции разделения на омыляемые и неомыляемые компоненты представлено на рис. 1.

Состав полученных экстрактов, их омыляемой и неомыляемой составляющей и исход-

ТАБЛИЦА 2

Условия проведения экстракции и выход экстрагируемых веществ (навеска 7 г, объем растворителя 100 мл, время экстракции 3 ч)

Растворитель	Выход экстракта, г	E ^{daf} , %
Этанол	0.61	12.22
<i>n</i> -Гептан	0.06	1.20
Спиртобензол	0.13	2.60
<i>Итого</i>	0.80	16.02

Примечание. E^{daf} – выход экстрагируемых веществ на сухую беззольную массу.

ного и остаточного угля изучался с привлечением методов ИК- (FTIR), ¹³C- ЯМР и хромато-масс-спектрометрии.

Запись ИК-спектров проводилась в сухом KBr на ИК-Фурье спектрофотометре “Инфралом-ФТ 801” при разрешении 4 см⁻¹ с накоплением 16 сканов в диапазоне 4000–550 см⁻¹.

Спектры ЯМР регистрировали на приборе WP-200 фирмы Bruker Physik AG. Спектры ¹³C ЯМР высокого разрешения в твердом теле регистрировались на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации с подавлением сигналов протонов и вращением под магическим углом (CPMAS), время контакта 2000 мкс, время накопления FID 40 мс, задержка между сканами 5 с. Образец помещался в циркониевый ротор с внешним диаметром 7 мм с крышкой из Kel-F и вращался с частотой 5 кГц. Производилось накопление 1024 сканов при комнатной температуре. Химический сдвиг отсчитывался от ТМС.

Хромато-масс-спектроскопический (ХМС) анализ проводился на хроматографе Agilent 6890N с масс-селективным детектором Agilent 5973 (капиллярная колонка HP-5ms (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм); температура испарителя 290 °С; удаление растворителя – 4 мин, деление потока 50 : 1, скорость газа-носителя гелия 1 мл/мин, объем пробы для анализа 5.0 мкл, программируемое повышение температуры колонки от 50 °С с выдержкой 3 мин до

ТАБЛИЦА 1

Данные технического и элементного анализа исходного и остаточного образцов угля после экстракции

Образец	W ^a , %	A ^d , %	V ^{daf} , %	C ^{daf}	H ^{daf}	H/C (ат.)	(O + N + S), по разности
Исходный	9.1	21.5	65.9	57.3	6.3	1.3	36.4
Остаточный	7.5	27.0	64.4	63.6	5.9	1.1	30.5

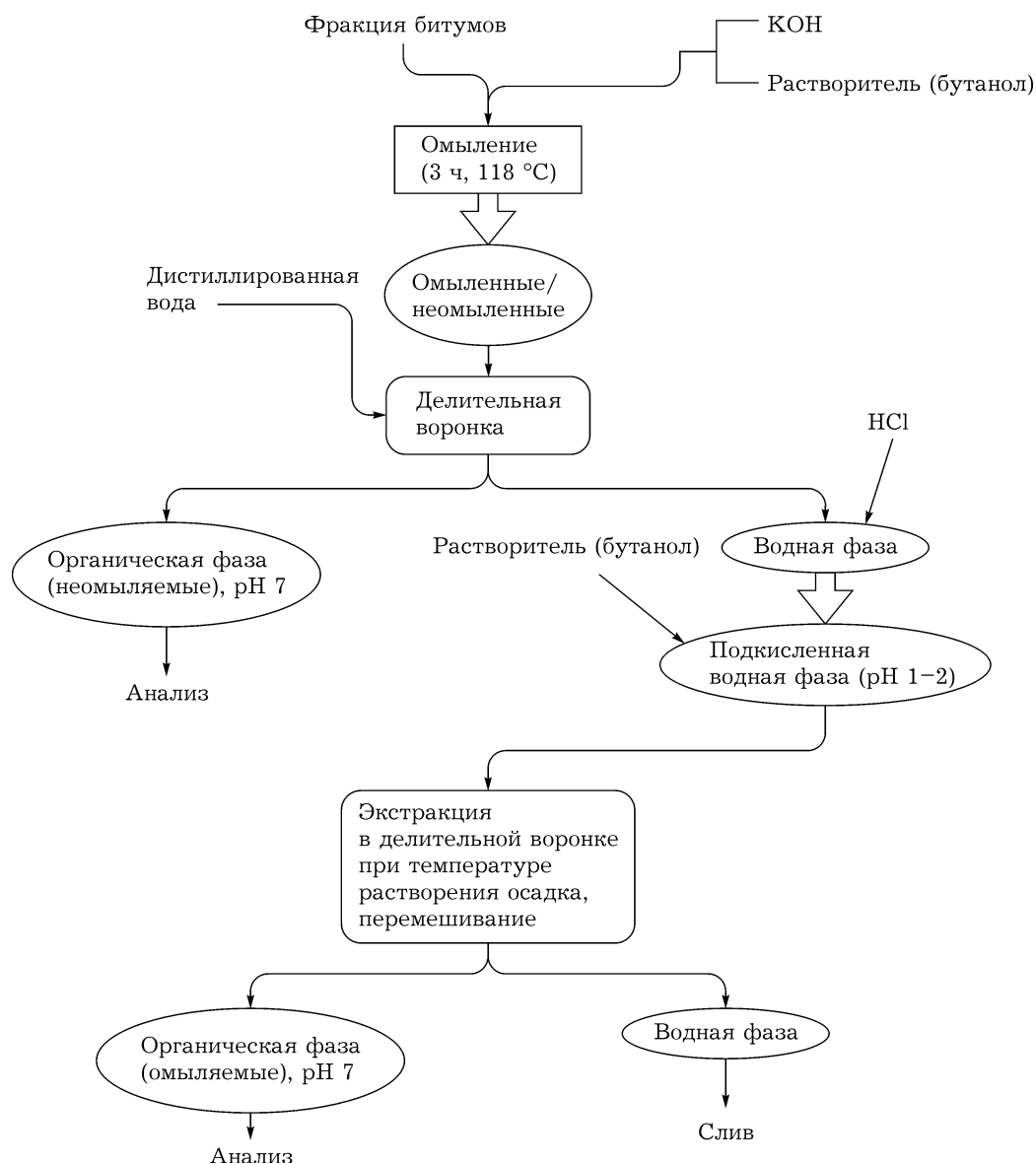


Рис. 1. Схема разделения полученных экстрактов на фракции омыляемых и неомыляемых компонентов.

280 °С со скоростью 5 °С/мин, выдержка при 280 °С 60 мин). Содержание индивидуальных соединений регистрировалось по полному ионному току. Идентификация компонентного состава исследуемых образцов по масс-спектрам осуществлялась с использованием библиотеки спектров NIST-8, Wiley и превышала 90 %. Результаты проведенных спектроскопических исследований обсуждаются ниже.

Отнесения полос поглощения ИК-спектров образцов осуществлялось на основе литературных источников [10–16]. Относительная

ошибка в экспериментах составляла 3–5 % для уровня значимости $\alpha = 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ИК-спектроскопического анализа бурого угля, остаточного угля, полученных экстрактов и их омыляемой и неомыляемой составляющей представлены в табл. 3. ИК-спектры образца исходного и остаточного угля после экстракции показаны на рис. 2, а. Видно, что извлеченный из ТБУ экстракт представляет со-

ТАБЛИЦА 3

Результаты ИК-спектроскопического анализа исследуемых образцов

Образец	Оптические плотности в максимуме полосы поглощения, доли ед.								
	Полоса поглощения, см ⁻¹								
	3650–3200	2926±10	2853±10	1725–1690	1630–1575	1465±20	1200–1275	1070–1030	721±10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
ТБУ	0.20	0.19	0.12	0.13	0.20	0.12	0.10	0.19	0.03
ОУ	0.13	0.08	0.06	0.09	0.13	0.08	0.07	0.15	–
ЭЭ	0.17	0.70	0.49	0.22	–	0.17	–	0.16	0.07
ЭЭО	0.07	0.26	0.17	0.19	–	0.10	0.11	0.07	0.02
ЭЭН	0.09	0.64	0.40	0.06	0.24	0.12	–	0.05	0.04
ЭНГ	0.02	0.65	0.41	0.13	–	0.10	–	0.09	0.04
ЭНГО	0.08	0.25	0.17	0.11	–	0.07	0.06	0.06	0.02
ЭНГН	0.06	0.52	0.36	0.06	0.21	0.12	–	0.05	0.06
ЭСпб	0.02	0.35	0.22	0.12	0.05	0.08	–	–	0.02
ЭСпбО	0.11	0.37	0.22	0.31	–	0.12	0.18	0.08	–
ЭСпбН	0.04	0.37	0.25	0.05	0.14	0.09	0.03	0.03	0.04

Примечание. 1 – спирты, фенолы ($\nu\text{O-H}$), 2 – алканы (νCH_3), 3 – алканы (νCH_2), 4 – карбоновые кислоты ($\nu\text{C=O}$), 5 – ароматические соединения ($\nu\text{C=C}$), 6 – алканы (δCH_2), 7 – ароматические соединения ($\nu\text{C-O}$), 8 – спирты ($\nu\text{C-O}$), 9 – парафины выше C_{26} .

бой многокомпонентную смесь веществ: спиртов, фенолов, алканов, карбоновых кислот и небольшого количества ароматических соединений.

На рис. 2, б представлены ИК-спектры образца этанольного экстракта (ЭЭ) и его омыляемой (ЭЭО) и неомыляемой (ЭЭН) части. Этанольный экстракт – смесь алканов, спиртов, фенолов, нормальных насыщенных сложных эфиров, непредельных углеводов, карбоновых кислот и небольшого количества ароматических соединений. В омыляемой составляющей преобладают карбоновые кислоты, которые практически полностью перешли из исходного экстракта в омыляемую часть, а также вещества группы алканов. Спирты присутствуют в омыляемой части как продукт гидролиза сложных эфиров в условиях омыления. В неомыляемой части ЭЭ преобладают вещества класса алканов, спиртов, а также в небольших количествах присутствуют свободные карбоновые кислоты и карбоновые кислоты, образовавшиеся при разложении сложных эфиров природного происхождения.

На рис. 2, в представлены ИК-спектры образца *n*-гептанового экстракта (ЭНГ) и его омыляемой (ЭНГО) и неомыляемой (ЭНГН) части. *n*-Гептановый экстракт представляет собой смесь алканов, спиртов, фенолов, нормальных

насыщенных сложных эфиров, непредельных углеводов, небольшого количества карбоновых кислот и ароматических соединений, в которой преобладают вещества класса алканов и спиртов. Распределение групп веществ при разделении на омыляемые и неомыляемые компоненты аналогично распределению их в ЭЭО и ЭЭН.

На рис. 2, г представлены ИК-спектры образца *n*-гептанового экстракта (ЭСпб) и его омыляемой (ЭСпбО) и неомыляемой (ЭСпбН) части. Спиртобензольный экстракт представлен смесью алканов, спиртов, нормальных насыщенных сложных эфиров, непредельных углеводов, карбоновых кислот и небольшого количества соединений ароматического характера. В омыляемой части Эспб преобладают карбоновые кислоты и алканы. Спирты присутствуют в омыляемой части как продукт гидролиза сложных эфиров в условиях омыления. В неомыляемой части Эспб преобладают вещества класса алканов, спиртов, а также в небольших количествах присутствуют свободные карбоновые кислоты и карбоновые кислоты, образовавшиеся при разложении сложных эфиров природного происхождения.

Исходный и остаточный после экстракции уголь, экстракты и их омыляемые и неомыляемые составляющие также исследовались мето-

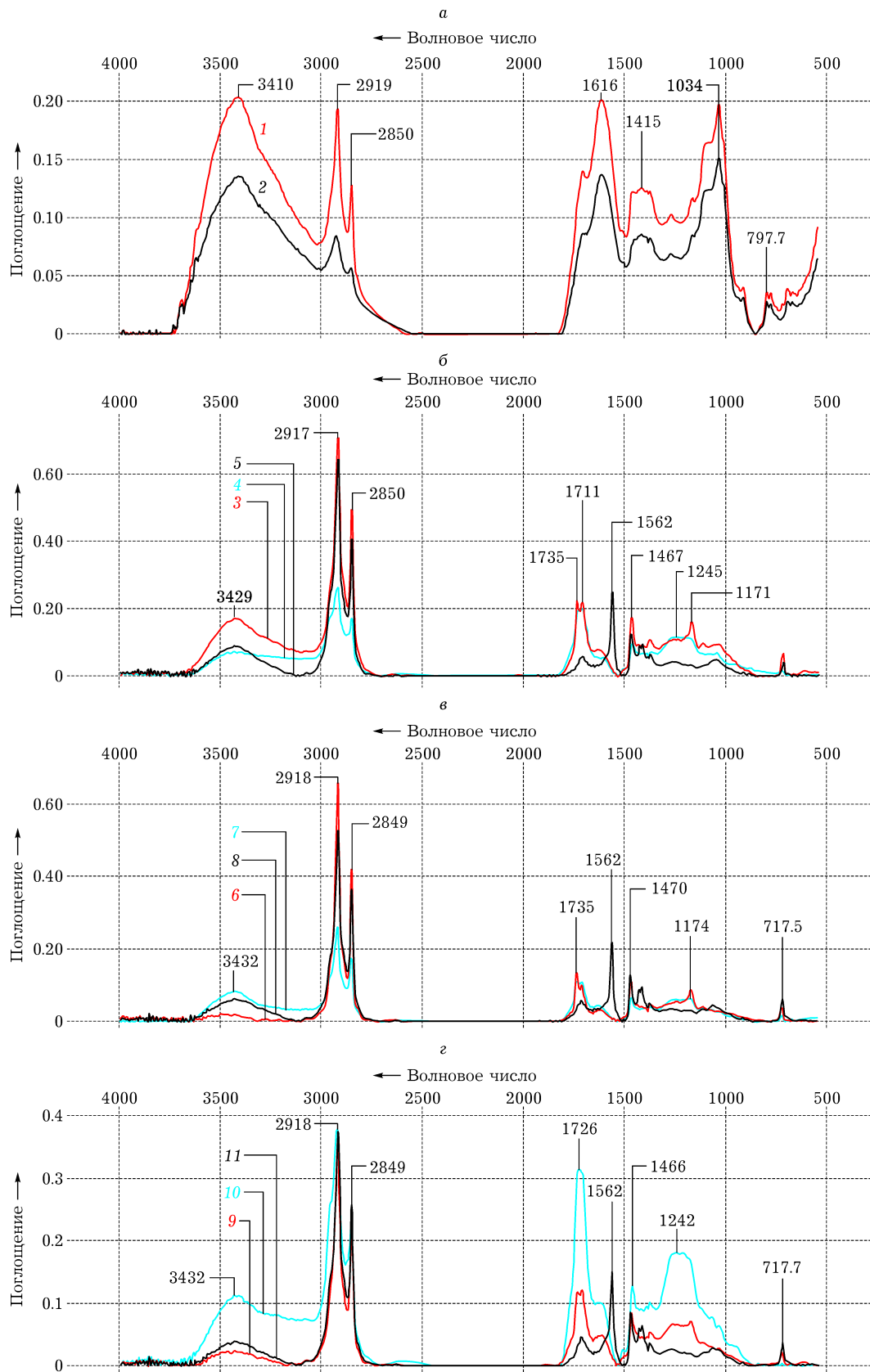


Рис. 2. ИК-спектры: исходного тюльганского бурого угля (1) и остаточного угля после экстракции (2); этанольного экстракта ЭЭ (3) и его омыляемой ЭЭО (4) и неомыляемой ЭЭН (5) частей; *n*-гептанового экстракта (6) и его омыляемой (7) и неомыляемой (8) частей; спиртобензольного экстракта (9) и его омыляемой (10) и неомыляемой (11) частей.

дом ^{13}C ЯМР (CPMAS). Отнесения сигналов сделаны на основе литературных данных [15–20].

Полученные спектральные данные ^{13}C ЯМР (CPMAS) тюльганского бурого угля показывают, что в нем преобладают соединения с длинными алкановыми цепями, принадлежащие в основном к эфирам, кислотам и спиртам жирного ряда. Пики в интервале 5–48 м. д. указывают на наличие прямых алкановых цепей и алкильных групп. Пики в области 90–48 м. д. показывают наличие веществ группы спиртов. В области 108–90 м. д. имеются пики, указывающие на наличие $\text{C}_{\text{O-alk-O}}$ -групп. Пики в области 145–108 м. д. характерны для ароматической группы веществ. Наличие пиков в интервале 165–145 м. д. характерно для веществ фенольной группы. Вещества группы кислот представлены на спектре пиками в интервале 187–165 м. д. Пики в области 220–187 м. д. свидетельствуют о наличии веществ карбоксильной группы. Интегральные интенсивности спектральных областей данного образца представлены в табл. 4. Здесь же приведены данные и для остаточного угля после экстракции.

Видно, что при последовательной экстракции из исходного угля экстрагируются вещества различных групп, в большей степени вещества группы алканов. Вещества остальных групп экстрагируются в меньшей степени, о

чем свидетельствует увеличение интегральной интенсивности в областях данных групп.

Интегральные интенсивности спектральных областей для образца этанольного экстракта представлены в табл. 5. Видно, что данный образец состоит из веществ группы алканов, кислот, спиртов и ароматических соединений. Для интегральных интенсивностей спектральных областей ЭЭО в неомыляемой части снижается интегральная интенсивность веществ группы алканов, а других групп, наоборот, возрастает. Это свидетельствует о снижении концентрации веществ группы алканов и концентрировании веществ остальных групп. Данный образец представлен группами веществ, из которых состоит исходный этанольный экстракт.

Данные табл. 5 указывают на увеличение интегральной интенсивности в области 48–5 м. д., отвечающей группе алканов; интегральная интенсивность других групп уменьшается. Это свидетельствует об увеличении в образце концентрации веществ группы алканов и уменьшении концентраций веществ других групп. Данный образец представлен веществами, аналогичными группам веществ этанольного экстракта и его омыляемой составляющей.

При анализе спектральных данных ^{13}C ЯМР (CPMAS) для образцов *n*-гептанового экстракта и его омыляемой и неомыляемой со-

ТАБЛИЦА 4

Интегральные интенсивности спектральных областей на спектрах ^{13}C ЯМР (CP MAS) проб тюльганского бурого и остаточного угля после последовательной экстракции, %

Образец угля	220–187	187–165	165–145	145–108	108–90	90–48	48–5
	C=O	COOH	C _{ar} -O	C _{ar}	C _{O-alk-O}	C _{alk-O}	C _{alk}
Тюльганский бурый	4.40	4.52	4.31	15.32	4.23	18.95	47.41
Остаточный	5.11	4.94	5.08	17.71	4.50	20.91	35.09

ТАБЛИЦА 5

Интегральные интенсивности спектральных областей на спектрах ^{13}C ЯМР (CP MAS) пробы этанольного экстракта и его омыляемой и неомыляемой частей, %

Образец	220–187	187–165	165–145	145–108	108–90	90–48	48–5
	C=O	COOH	C _{ar} -O	C _{ar}	C _{O-alk-O}	C _{alk-O}	C _{alk}
ЭЭ	2.31	2.86	1.90	6.91	2.58	11.64	70.96
ЭЭО	2.88	3.88	2.69	9.07	2.75	13.81	64.18
ЭЭН	1.62	1.79	1.29	4.83	2.23	9.83	77.96

ТАБЛИЦА 6

Интегральные интенсивности спектральных областей на спектрах ^{13}C ЯМР (CP MAS) пробы *n*-гептанового экстракта и его омыляемой и неомыляемой частей, %

Образец	220–187 C=O	187–165 COOH	165–145 C _{ar} -O	145–108 C _{ar}	108–90 C _{O-alk-O}	90–48 C _{alk-O}	48–5 C _{alk}
ЭНГ	1.55	2.25	1.29	4.35	2.49	8.10	79.9
ЭНГО	1.75	2.60	1.67	5.11	2.56	7.93	77.79
ЭНГН	1.43	2.26	1.06	3.74	2.09	7.98	81.26

ставляющей прослеживалось проявление схожих между собой пиков в одних и тех же областях, но с разной интенсивностью. Это свидетельствует о нахождении в образцах веществ аналогичных групп, но в разных концентрациях. Из данных таблиц интегральных интенсивностей образцов ЭНГ, ЭНГО, ЭНГН (табл. 6) следует, что в омыляемой части *n*-гептанового экстракта увеличивается интегральная интенсивность в областях веществ группы кислот, фенолов, ароматических соединений, C_{O-alk-O} и веществ карбонильной группы. Интегральная интенсивность в областях веществ группы алканов и спиртов снижается. Для образца ЭНГН наблюдается снижение интегральных интенсивностей в областях веществ группы кислот, фенолов, ароматических соединений, C_{O-alk-O}, спиртов и веществ карбонильной группы, но увеличение для области веществ группы алканов. Полученные данные свидетельствуют о том, что при разделении в омыляемой части *n*-гептанового экстракта происходит концентрация веществ группы кислот, фенолов, ароматических соединений, C_{O-alk-O} и веществ карбонильной группы. В неомыляемой части происходит концентрация веществ группы алканов. Практически идентичные показатели интегральной интенсивности в области 90–48 м. д. (спирты) говорят об практически равном рас-

пределении веществ данной группы в омыляемой и неомыляемой части.

При сравнении полученных результатов ^{13}C ЯМР (CP MAS) для спиртобензольного экстракта и его омыляемой и неомыляемой частей наблюдаются пики в одних и тех же областях, но с разной интенсивностью. Это свидетельствует о присутствии в образцах аналогичных групп веществ в разных концентрациях. Анализируя данные интегральных интенсивностей образцов (табл. 7), можно отметить, что в неомыляемой части они возрастают в областях веществ группы кислот, фенолов, ароматики, спиртов, а интегральная интенсивность группы алканов уменьшается. Для образца ЭСпбН они снижаются во всех областях групп веществ, кроме области 48–5 м. д. (группа алканов). Эти данные показывают, что при разделении ЭСпб на омыляемую и неомыляемую части в первой части концентрируются вещества группы кислот, фенолов, ароматических соединений, спиртов и веществ с карбонильной группой, а во второй – группы алканов. Показатели интегральной интенсивности в 108–90 м. д. (C_{O-alk-O}) говорят о том, что вещества данной группы при разделении в большей степени переходят в омыляемую часть.

Данные интегральных интенсивностей для ЭЭ, ЭНГ, ЭСпб (см. табл. 5–7) показывают, что при последовательной экстракции этанол и

ТАБЛИЦА 7

Интегральные интенсивности спектральных областей на спектрах ^{13}C ЯМР (CP MAS) пробы спиртобензольного экстракта и его омыляемой и неомыляемой частей, %

Образец	220–187 C=O	187–165 COOH	165–145 C _{ar} -O	145–108 C _{ar}	108–90 C _{O-alk-O}	90–48 C _{alk-O}	48–5 C _{alk}
ЭСпб	2.97	3.57	2.66	8.75	3.07	12.81	64.57
ЭСпбО	3.07	4.25	3.01	10.33	2.94	13.5	62.19
ЭСпбН	1.31	1.68	1.10	4.12	2.16	8.75	79.83

ТАБЛИЦА 8

Структурно-групповые параметры исследуемых образцов

Параметр	ТБУ	ОУ	ЭЭ	ЭЭО	ЭЭН	ЭНГ	ЭНГО	ЭНГН	ЭСпб	ЭСпбО	ЭСпбН
f_a	19.63	22.79	8.81	11.76	6.12	5.64	6.78	4.8	11.41	13.34	5.22
f_{al}	70.59	60.5	85.18	80.74	90.02	90.49	88.28	91.33	80.45	78.63	90.74
f_a/f_{al}	0.27	0.37	0.10	0.14	0.06	0.06	0.07	0.05	0.14	0.17	0.05

спиртобензол извлекает наибольшее количество веществ группы кислот, фенолов, ароматических соединений, $C_{O-alk-O}$, спиртов и веществ с карбонильной группой, а *n*-гептан наибольшее количество веществ группы алканов.

Также для всех исследуемых образцов по результатам ^{13}C ЯМР (CPMAS) спектроскопии были рассчитаны структурно-групповые параметры (табл. 8) [21]:

степень ароматичности f_a :

$$f_a = C_{ar-O} + C_{ar}$$

степень алифатичности f_{al} :

$$f_{al} = C_{O-alk-O} + C_{alk-O} + C_{alk}$$

ароматичность/алифатичность f_a/f_{al} :

$$f_a/f_{al} = (C_{ar-O} + C_{ar}) / (C_{O-alk-O} + C_{alk-O} + C_{alk})$$

Согласно структурно-групповым параметрам, тюльганский бурый уголь отличается низким содержанием веществ ароматического характера. При проведенной последовательной экстракции экстрагирована лишь малая часть веществ ароматического характера, на что указывает увеличившийся параметр f_a в

ОУ. Рассчитанные структурно-групповые параметры указывают на то, что соединения ароматического характера в основном были экстрагированы этанолом и спиртобензолом. Вещества алифатического строения лучше извлекаются *n*-гептаном. При разделении экстрактов на омыляемые и неомыляемые составляющие ароматические соединения преимущественно концентрируются в омыляемой фракции.

Групповой и компонентный состав полученных экстрактов и их омыляемой и неомыляемой составляющих был исследован методом хромато-масс спектрометрии (табл. 9). Полученные данные показывают, что в этанольном экстракте преобладают вещества группы спиртов, алкенов, кислот, стеринов, фенолов, терпенов. *n*-Гептановый экстракт состоит преимущественно из соединений группы спиртов, алканов, алкенов, кетонов и сложных эфиров природного происхождения. В спиртобензольном экстракте преобладают вещества группы спиртов, кислот, алкенов, фенолов и терпенов.

ТАБЛИЦА 9

Групповой состав исследуемых экстрактов и их омыляемой и неомыляемой составляющей для веществ с совпадением по базам NIST более 70 %, полученный методом ХМС, %

Образец	Группы веществ											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ЭЭ	0.26	3.59	1.44	1.03	0.36	7.04	1.31	1.16	1.44	–	0.06	–
ЭЭО	1.16	1.50	5.39	0.94	1.42	0.18	–	0.77	0.21	–	0.84	0.94
ЭЭН	1.62	4.66	2.54	1.80	0.41	13.85	0.99	1.46	3.51	0.26	–	1.07
ЭНГ	2.23	3.09	1.60	1.41	2.45	9.46	0.15	0.77	0.35	–	0.21	0.18
ЭНГО	1.02	0.88	9.10	0.06	2.63	1.20	0.39	1.08	0.25	0.22	–	0.95
ЭНГН	1.89	1.99	2.93	1.30	0.15	17.70	1.22	1.37	1.31	0.27	0.05	0.73
ЭСпб	0.03	4.39	6.32	0.92	0.22	9.46	–	1.20	1.27	0.34	–	0.53
ЭСпбО	1.18	–	14.4	–	2.88	–	0.25	0.82	0.68	–	–	0.63
ЭСпбН	1.21	3.98	4.11	1.20	0.56	10.69	–	0.21	1.24	0.52	0.36	0.89

Примечание. 1 – алканы, 2 – алкены, 3 – кислоты, представленные в виде бутиловых эфиров, 4 – кетоны, 5 – сложные эфиры природные, 6 – спирты, 7 – стеринны, 8 – фенолы, 9 – терпены, 10 – альдегиды, 11 – амины, 12 – другие.

ТАБЛИЦА 10

Биологически активные вещества, обнаруженные в битумах методом ХМС

Фракция	Название вещества [22]	Содержание в смеси, %	Совпадение с NIST, %
Омыляемые			
ЭЭО	1-Docosene	0.9	95
ЭНГО	Oleic acid, butyl ester	1.0	99
ЭСпбО	Butylparaben	0.8	99
ЭСпбО	Decanedioic acid, dibutyl ester	1.7	91
Неомыляемые			
ЭЭН	Ferruginol	0.7	87
	Sugiol	0.7	95
	Lignoceric alcohol	4.5	99
	Podocarpa-8,11,13-triene-7 β ,13-diol, 14-isopropyl-+Totarol	0.9	90
	β -Amyrin	0.4	92
	Butyl stearate	0.3	96
	Ceryl alcohol	4.0	99
ЭНГН	Behenic alcohol	2.0	99
	Ceryl alcohol	3.8	99
ЭСпбН	Behenic alcohol	2.0	99
	γ -Tocopherol	0.2	99
	Butyl palmitate	0.9	99

Данные хромато-масс-спектрометрии показали, что битумы, полученные из тюльганского бурого угля, представляют собой многокомпонентную смесь веществ, в которой преобладают соединения класса алканов, спиртов, кислот, терпенов и сложных эфиров. Вещества группы ароматических соединений присутствуют в полученных экстрактах в малых количествах. Также имеется существенное количество неустановленных соединений. Наибольшее внимание в составе битумов привлекают биологически активные вещества (БАВ). В табл. 10 приведены биологически активные вещества [22], обнаруженные в битумах методом ХМС, с максимальным содержанием в указанных фракциях.

Наиболее концентрированными БАВ, в битумах тюльганского бурого угля оказались: *Lignoceric alcohol*; *Ceryl alcohol*; *Behenic alcohol*. Также полученные данные показали эффективность применяемой операции разделения полученных экстрактов на омыляемые и неомыляемые составляющие, как меры дополнительного фракционирования для увеличения

доли определяемых веществ при ХМС-анализе, и повышения качества разделения на более узкие фракции при хроматографическом колоночном разделении, которое будет применяться в будущем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что битумоиды тюльганского бурого угля представляют собой многокомпонентную смесь веществ, преимущественно состоящую из свободных и замещенных алканов, спиртов, непредельных углеводов, а также небольшого количества ароматических соединений, кислот и фенолов. Фракции омыляемых веществ во всех экстрактах состоят главным образом из карбоновых кислот, спиртов, сложных эфиров, фрагментов органической массы кислого характера и фенолов. Спирты присутствуют в омыляемой части как продукт гидролиза сложных эфиров в условиях омыления. Фракции неомыляемых веществ экстрактов содержат алканы, спирты, фрагмен-

ты органической массы битумоидов нейтрального характера.

В битумах идентифицированы: *Lignoceric alcohol*; *Ceryl alcohol*; *Behenic alcohol*; *Ferruginol*, *Butylparaben*, *Betulin*, β -*Amyrin*. БАВ сосредоточены в неомыляемых фракциях полученных экстрактов. Обнаруженные БАВ могут найти применение в различных отраслях: медицина, фармакология, сельское хозяйство.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-43-420003 р_а “Развитие научных основ глубокой переработки бурых углей с целью создания препаратов для рекультивации нарушенных земель”.

Авторы статьи выражают благодарность сотрудникам ЦКП ФИЦ ИУУХ СО РАН С. Ю. Лыршикову (ЯМР-спектроскопия), Р. И. Фуреге (ИК-спектроскопия), Л. В. Сотниковой (идентификация веществ методом хромато-масс-спектрометрии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Жеребцов С. И. Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации: дис. ... д-ра хим. наук. Москва, 2017.
- 2 Жеребцов С. И. // Уголь. 2009. № 7. С. 63–66.
- 3 Жеребцов С. И. // Опыт и перспективы наукоемких технологий в угольной промышленности Кузбасса. Тр. науч.-техн. конф. Кемерово: изд. Ин-та угля и углехимии СО РАН, 1998. С. 258–262.
- 4 Белькевич П. И., Голованов Н. Г., Долидович Е. Ф. Битумы торфа и бурого угля. Минск: Наука и техника, 1989. 125 с.
- 5 Аронов С. Г., Нестеренко Л. Л. Химия твердых горючих ископаемых. Харьков: Изд-во Харьк. гос. ун-та, 1960. 371 с.
- 6 Жеребцов С. И., Моисеев А. И. // Химия тв. топлива. 2009. № 2. С. 12–21.
- 7 Жеребцов С. И., Моисеев А. И. // Горн. информ.-анал. бюлл. 2008. № S7. С. 114–124.
- 8 Шпакодраев К. М., Жеребцов С. И., Исмагилов З. Р. // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. 2018. № 1. С. 169–180.
- 9 Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Изд-во КНЦ РАН, 2002. 280 с.
- 10 Беллами Л. Д. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 444 с.
- 11 Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 219 с.
- 12 Беллами Л. Д. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
- 13 Pretsch E., Biihlmann P., Affolter C. Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data. Berlin etc.: Springer, 2000. 404 p.
- 14 В. А. Миронов, Янковский С. А. Спектроскопия в органической химии. М.: Химия, 1985. 232 с.
- 15 Nyquist R. A. Interpreting Infrared, Raman, and NMR Spectra. Vol. 1. San Diego: Acad. Press, 2001. 448 p.
- 16 Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7th ed. Hoboken: John Wiley & Sons. Inc., 2005. 502 p.
- 17 Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1965. 216 с.
- 18 Казицина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: Уч. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1971. 264 с.
- 19 Kalaitzidis S., Georgakopoulos A., Christanis K., Iordanidis A. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. Vol. 70. P. 947–959.
- 20 Mao J-D., Schimmelmann A., Mastalerz M., Hatcher P. G., Li Y. // Energy and Fuels. 2010. No. 24. P. 2536–2544.
- 21 Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
- 22 PubChem [Электронный ресурс] : [научная база дан.]. Химических соединения и смеси. USA: National Center for Biotechnology Information, 2004. Режим доступа: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>. Дата обращения 17.10.2018.