

УДК 665.7.032.56

DOI: 10.15372/KhUR2021341

Исследование влияния способа экстракционной обработки на выход и состав буроугольных битумов

К. М. ШПАКОДРАЕВ, С. И. ЖЕРЕБЦОВ, Н. В. МАЛЫШЕНКО, К. С. ВОТОЛИН, З. Р. ИСМАГИЛОВ

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)

E-mail: shpakodraevkm@mail.ru

Аннотация

Исследовано влияние способа экстракционной обработки бурого угля на выход буроугольных битумов. Показано, что О-алкилирующая обработка позволяет увеличить выход битумоидов, а применение ультразвукового воздействия при алкилировании не только способствует дальнейшему увеличению выхода битумоидов (до 52.0 %), но и сокращает длительность процесса с 6 до 0.5 ч. При хромато-масс-спектрометрическом исследовании битумов в их составе идентифицированы биологически активные вещества.

Ключевые слова: битумы, экстракция, бурый уголь, интенсификация ультразвуком, бета-амирин, бегениловый спирт, бетулин, ферругинол

ВВЕДЕНИЕ

Химическая переработка бурых углей является неотъемлемой частью развития технологии использования природного углеводородного сырья. Экстракция – один из перспективных способов переработки такого сырья. При экстракции из бурых углей получают ценные продукты – гуминовые вещества и битумы [1–4]. Остаточная угольная масса может применяться как наполнитель для гуминовых удобрений с пролонгированным действием, в качестве сорбентов и др.

По своей природе битумы (сырой горный воск) представляют собой сложную многокомпонентную смесь веществ различного строения. При переработке в составе битумов принято выделять восковую и смоляную составляющую. Воск – очень ценный продукт, который пользуется высоким спросом на мировом рынке и применяется в более чем 200 отраслях промышленности. В настоящее время в России горный воск не производится, а импортируется из-за рубежа. В битумах (в восковой и смоляной составляющих) в существенных концентрациях обнару-

жены различные биологически активные вещества [1–5], которые могут быть выделены и применены в медицине, косметике, сельском хозяйстве.

В связи с этим особое место занимают исследования, направленные на изучение состава битумов и способов, повышающих их выход. В настоящее время одним из наиболее перспективных методов, позволяющих увеличить выход битумов, является деструктивное О-алкилирование органической массы твердых горючих ископаемых алифатическими спиртами C_4-C_5 в присутствии минеральной кислоты. Применение данного метода приводит к росту выхода битумов в 2–3 раза [2, 6–8].

Цель данной работы – изучение влияния способа экстракционной обработки бурых углей на выход и состав битумов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве сырья для экстракции битумов применялся бурый уголь Тюльганского место-

ТАБЛИЦА 1

Технический и элементный анализ образцов исходного и дебитуминированных углей

Образец	W ^a , %	A ^d , %	V ^{daf} , %	C ^{daf} , %	H ^{daf} , %	H/C _{атомн.}	(O + N + S) ^{daf} , % по разности
ТБУ	9.1	21.5	65.9	57.3	6.3	1.3	36.4
ОУ1	7.5	27.0	64.4	63.6	5.9	1.1	30.5
ОУ2	3.1	37.5	64.1	65.9	5.0	0.9	29.1
ОУ3	1.9	39.3	63.8	67.8	4.5	0.8	27.7

Примечание. 1. W^a – влага аналитическая по ГОСТ Р 52917–2008; A^d – зольность на сухую пробу по ГОСТ 11022–95; V^{daf} – содержание летучих веществ по ГОСТ 6382–2001; daf – сухое беззольное состояние образца. 2. Погрешность измерений – не более 2 %. 3. Названия образцов см. табл. 2.

рождения (ТБУ) Южно-Уральского бассейна, результаты его технического и элементного анализа представлены в табл. 1.

Экстракция битумов проводилась последовательно [5] по методу Грефе из О-алкилированного угля без воздействий и под воздействием ультразвука. Полученные образцы представлены в табл. 2.

Методики исследования

Экстракция битумов по методу Грефе выполнена с последовательным применением растворителей – этанола, *n*-гептана, смеси этанол/бензол (спиртобензол) в соотношении 1 : 1 [5]. Суммарная продолжительность процесса 9 ч, суммарный выход экстрактов составил 16.0 % (табл. 3). Данные технического и элементного анализа дебитуминированного угольного остатка (ОУ1) приведены в табл. 1.

О-алкилирующая обработка и экстракция битумоидов осуществлялась в условиях, рассчитанных для максимального выхода битумов [9]. Параметры проводимого процесса: бурый уголь – 5 г; *n*-бутанол (алкилирующий агент) – 70 мл; *n*-гептан (попутный растворитель) – 100 мл; ортофосфорная кислота ($w = 79.9\%$, $\rho = 1.626\text{ г/см}^3$, 9.8 % по объему реакционной смеси) – катализатор; продолжительность процесса алкилирования 6 ч. Выход битумоидов в условиях эксперимента с рассчитанными оптимальными параметрами процесса составил 44.4 % (см. табл. 3). Полученные битумоиды разделялись на восковую и смоляную фракции с применением методики, основанной на растворении смол в ацетоне [2, 8, 10]. Результаты технического и элементного анализа полученного дебитуминированного угля (ОУ2) приведены в табл. 1.

О-алкилирующая обработка и экстракция битумоидов при интенсификации процесса ульт-

развуком проводилась на лабораторной установке (рис. 1). Параметры процесса: бурый уголь – 5 г; *n*-бутанол (алкилирующий агент) – 50 мл; *n*-гептан (попутный растворитель) – 100 мл, ортофосфорная кислота ($w = 79.9\%$, $\rho = 1.626\text{ г/см}^3$, 5 % по объему смеси) – катализатор; продолжительность процесса 0.5 ч. Генерация ультразвука осуществлялась при помощи ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т (НПП “УкрРосПрибор”, Украина), частота генератора 22 кГц. Выход битумоидов в данных условиях составил 52.0 % (см. табл. 3). Полученные битумы в последующем были фракционированы на воск и смолу [2, 8, 10]. Результаты технического и элементного анализа полученного дебитуминированного угля (ОУ3) приведены в табл. 1.

Все полученные образцы с целью дополнительного фракционирования разделялись на омыляемую и неомыляемую составляющие по схеме [9], представленной на рис. 2. Выходы составляющих приведены в табл. 3.

Методы исследования

Спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле регистрировались с помощью спектрометра Avance III-300 (Bruker, Германия) на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации с вращением под магическим углом (CPMAS). Производилось накопление 1024 сканов при комнатной температуре. Химические сдвиги указаны относительно тетраметилсилана.

Исследования методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) проводились с использованием хроматографа Agilent 6890N (Agilent Technologies, США) с масс-селективным детектором Agilent 5973 при условиях: капиллярная колонка HP-5ms; температура испарителя – 290 °С; удаление растворителя – 4 мин; деление пото-

ТАБЛИЦА 2

Исследуемые образцы битумов, битумоидов и их фракций

Образец	Расшифровка
ТБУ	Бурый уголь Тюльганского месторождения
ОУ1	Дебитуминированный уголь после последовательной экстракции по методу Грефе
ОУ2	Дебитуминированный уголь после О-алкилирования и экстракции битумоидов
ОУ3	Дебитуминированный уголь после О-алкилирования под воздействием ультразвука и экстракции битумоидов
ЭЭ	Битумы, экстрагированные этанолом
ЭЭО	Омыляемая составляющая битумов, экстрагированных этанолом
ЭЭН	Неомыляемая составляющая битумов, экстрагированных этанолом
ЭНГ	Битумы, экстрагированные <i>n</i> -гептаном
ЭНГО	Омыляемая составляющая битумов, экстрагированных <i>n</i> -гептаном
ЭНГН	Неомыляемая составляющая битумов, экстрагированных <i>n</i> -гептаном
ЭСпб	Битумы, экстрагированные спиртобензолом
ЭСпбО	Омыляемая составляющая битумов, экстрагированных спиртобензолом
ЭСпбН	Неомыляемая составляющая битумов, экстрагированных спиртобензолом
БА	Битумоиды из бурого угля, О-алкилированного <i>n</i> -бутанолом
ВФ	Восковая фракция битумоидов, экстрагированных из О-алкилированного угля
ВФО	Омыляемая составляющая восковой фракции битумоидов, экстрагированных из О-алкилированного угля
ВФН	Неомыляемая составляющая восковой фракции битумоидов, экстрагированных из О-алкилированного угля
СмФ	Смоляная фракция битумоидов, экстрагированных из О-алкилированного угля
СмФО	Омыляемая составляющая смоляной фракции битумоидов, экстрагированных из О-алкилированного угля
СмФН	Неомыляемая составляющая смоляной фракции битумоидов, экстрагированных из О-алкилированного угля
БАУ	Битумоиды из бурого угля, О-алкилированного <i>n</i> -бутанолом под воздействием ультразвука
ВФУ	Восковая фракция битумоидов, экстрагированных из бурого угля, О-алкилированного под воздействием ультразвука
ВФУО	Омыляемая составляющая восковой фракции битумоидов, экстрагированных из бурого угля, О-алкилированного под воздействием ультразвука
ВФУН	Неомыляемая составляющая восковой фракции битумоидов, экстрагированных из бурого угля, О-алкилированного под воздействием ультразвука
СмФУ	Смоляная фракция битумоидов, экстрагированных из бурого угля, О-алкилированного под воздействием ультразвука
СмФУО	Омыляемая составляющая смоляной фракции битумоидов, экстрагированных из бурого угля, О-алкилированного под воздействием ультразвука
СмФУН	Неомыляемая составляющая смоляной фракции битумоидов, экстрагированных из бурого угля, О-алкилированного под воздействием ультразвука

ТАБЛИЦА 3

Выход битумов и битумоидов

Экстракт	E^{daf} , %	$E_{\text{сум}}^{daf}$, %	Разделение на составляющие, %			
			Омыляемая	Неомыляемая	Потери	Итого
Последовательная экстракция по Грефе						
Этанольный (ЭЭ)	12.2	16.0	34.7	61.9	3.3	100
<i>n</i> -Гептановый (ЭНГ)	1.2		18.1	80.3	1.6	100
Спиртобензольный (ЭСпб)	2.6		49.3	49.5	1.2	100
О-алкилирование						
Воск (ВФ)	16.5	44.4	72.5	25.4	2.1	100
Смола (СмФ)	27.9		76.8	17.3	5.9	100
О-алкилирование под воздействием ультразвука						
Воск (ВФУ)	23.2	52.0	68.6	28.5	2.9	100
Смола (СмФУ)	28.8		85.9	10.2	3.9	100

Примечание. E^{daf} – выход экстракта битума на сухое беззолное состояние образца; $E_{\text{сум}}^{daf}$ – суммарный выход экстракта битума на сухое беззолное состояние образца.

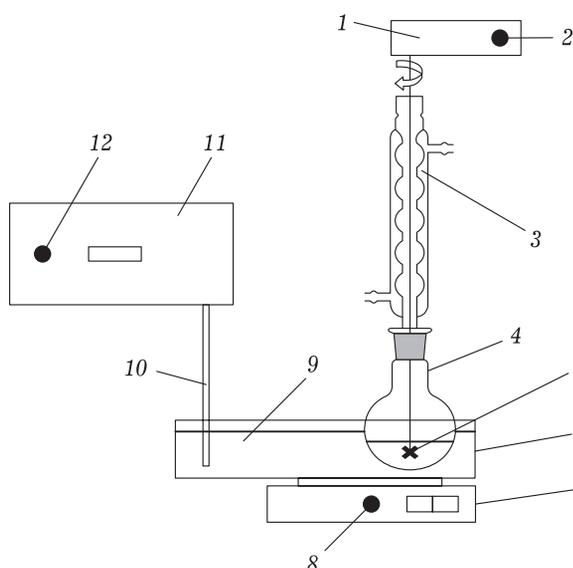


Рис. 1. Установка для деструктивного О-алкилирования под воздействием ультразвука: 1 – привод электромешалки; 2 – регулятор оборотов мешалки; 3 – обратный холодильник; 4 – круглодонная колба; 5 – мешалка; 6 – металлическая емкость для теплоносителя; 7 – нагревательный элемент; 8 – регулятор температуры; 9 – теплоноситель; 10 – палец ультразвуковой установки; 11 – ультразвуковая установка; 12 – регулятор частоты ультразвука.

ка – 50 : 1; скорость газа-носителя гелия – 1 мл/мин; объем пробы для анализа – 5.0 мкл; программируемое повышение температуры колонки от 50 до 280 °С с выдержкой 3 мин со

скоростью 5 °С/мин; выдержка при 280 °С – 60 мин. Содержание индивидуальных соединений регистрировалось по полному ионному току. Идентификация компонентного состава исследуемых образцов осуществлялась с использованием библиотеки спектров NIST-11 и Wiley.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные, приведенные в табл. 3, показывают, что выход битумоидов в зависимости от способа экстракционной обработки увеличивается следующим образом: последовательная экстракция по Грефе (16.0 %) < О-алкилирование (44.4 %) < О-алкилирование под воздействием ультразвука (52.0 %). В битумах, полученных при последовательной экстракции (см. табл. 3), преобладают вещества неомыляемого характера. Сравнивая результаты разделения [9, 11, 12] алкилированных битумоидов и образцов битумов, полученных при последовательной экстракции, можно отметить, что в первых наблюдается значительное увеличение доли омыляемых веществ. Согласно данным разделения на омыляемую и неомыляемую составляющие образцов, алкилированных с ультразвуковой обработкой и без нее, в восковой фракции, полученной с применением ультразвука, выявлено снижение доли омыляемых веществ

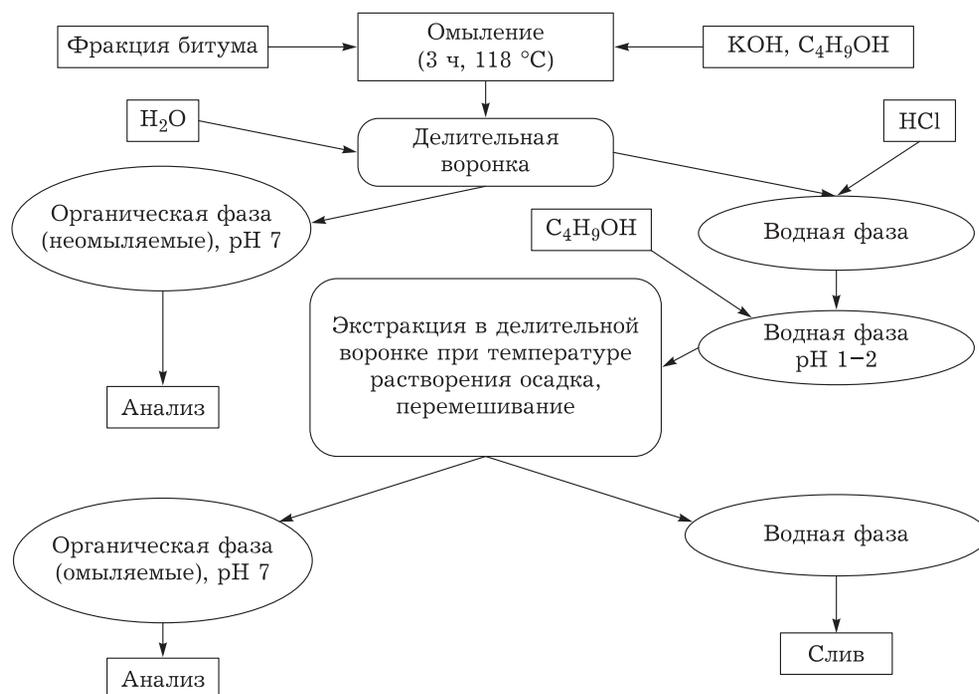


Рис. 2. Схема разделения на омыляемую и неомыляемую составляющие [9].

ТАБЛИЦА 4

Интегральные интенсивности сигналов функциональных групп по спектрам ^{13}C ЯМР (CPMAS) исследуемых образцов, %

Образец	Спектральные области функциональных групп, м. д.							Параметры		
	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}	f_a	f_{al}	$f_{a/al}$
Последовательная экстракция по Грефе										
ЭЭ	2.3	2.9	1.9	6.9	2.6	11.6	71.0	8.8	85.2	0.10
ЭЭО	2.9	3.9	2.7	9.1	2.7	13.8	64.2	11.8	80.7	0.14
ЭЭН	1.6	1.8	1.3	4.8	2.2	9.8	78.0	6.1	90.0	0.06
ЭНГ	1.5	2.2	1.3	4.3	2.5	8.1	79.9	5.6	90.5	0.06
ЭНГО	1.7	2.6	1.7	5.1	2.6	7.9	77.8	6.8	88.3	0.07
ЭНГН	1.4	2.3	1.1	3.7	2.1	8.0	81.3	4.8	91.3	0.05
ЭСпб	3.0	3.6	2.7	8.7	3.1	12.8	64.6	11.4	80.4	0.14
ЭСпбО	3.1	4.2	3.0	10.3	2.9	13.5	62.2	13.3	78.6	0.17
ЭСпбН	1.3	1.7	1.1	4.1	2.2	8.7	79.8	5.2	90.7	0.05
О-алкилирование										
БА	1.6	2.1	1.4	4.9	2.1	8.2	78.5	6.3	88.8	0.07
ВФ	2.3	2.1	1.6	5.9	2.3	9.6	74.9	7.5	86.8	0.09
ВФО	1.2	2.4	1.3	4.1	2.4	8.2	79.9	5.4	90.5	0.06
ВФН	2.3	1.4	1.8	7.9	2.2	12.4	71.2	9.7	85.8	0.11
СмФ	5.2	6.1	5.0	16.0	4.2	17.9	41.0	20.9	63.1	0.33
СмФО	5.0	7.1	5.8	17.6	4.1	17.8	40.8	23.4	62.7	0.37
СмФН	2.7	2.3	2.0	8.2	2.2	15.2	66.0	10.3	83.4	0.12
О-алкилирование под воздействием ультразвука										
БАУ	3.1	4.0	2.9	9.2	3.2	13.8	61.8	12.2	78.8	0.15
ВФУ	1.9	2.8	1.8	5.6	2.8	10.5	72.9	7.4	86.2	0.09
ВФУО	1.4	3.0	1.6	5.0	2.5	8.5	77.2	6.6	88.2	0.07
ВФУН	1.2	1.6	1.2	4.8	2.2	9.2	79.3	6.0	90.7	0.06
СмФУ	6.5	7.3	7.8	23.6	4.7	16.3	31.1	31.4	52.2	0.60
СмФУО	5.6	7.4	6.7	20.5	4.4	17.4	35.8	27.2	57.6	0.47
СмФУН	1.6	2.4	1.8	7.3	2.1	11.2	73.1	9.1	86.4	0.10

на $\approx 4\%$, в то время как в смоляной фракции доля омыляемых составляющих возрастает.

Данные, полученные при исследовании ^{13}C ЯМР-спектров (CPMAS) образцов, показывают (табл. 4), что в битумах и битумоидах преобладают соединения с длинными алкановыми цепями, ароматические вещества присутствуют в малых количествах. Сравнивая показатели интегральных интенсивностей (ИИ) для восковой фракции алкилированных битумоидов (ВФ) с восковой фракцией битумов, полученной при последовательной экстракции по Грефе *n*-гептаном (ЭНГ) [9, 12], в спектре ВФ наблюдается: увеличение ИИ в области 220–187 м. д. (группа C=O) при снижении ИИ в области 187–165 м. д. (группа –COOH); рост ИИ в области 165–108 м. д., относящейся к соединениям ароматического характера (C_{ar}); увеличение ИИ в области 90–48 м. д. (углерод алифатических спиртов (C_{alk-O})); снижение интенсивно-

сти в области 108–90 м. д. (C_{O-alk-O} – ацетальные атомы углерода) и в области 48–5 м. д. (прямые алкановые цепи и алкильные группы (C_{alk})).

Сравнивая данные ЯМР-спектроскопии образцов смоляной фракции битумоидов (СмФ) с данными для фракции смолы, полученной при последовательной экстракции (ЭСпб) [5, 9, 12], в спектре СмФ наблюдается увеличение интегральной интенсивности в диапазоне 220–48 м. д. Наиболее выражена интенсивность возрастает в областях: 187–165 м. д. (–COOH), 145–108 м. д. (C_{ar}), 90–48 м. д. (C_{alk-O}). Таким образом, состав битумоидов свидетельствует о деполимеризации угольного вещества в результате реакций этерификации и переэтерификации. Отнесение сигналов проведено на основе литературных источников [13–15].

При сравнении данных ^{13}C ЯМР-спектроскопии (CPMAS) для образцов восковой и смоляной фракций битумоидов (см. табл. 4), по-

лученных при алкилировании под воздействием ультразвука и без него, видно, что в спектре ВФУ ИИ увеличивается в области 187–145 и 108–48 м. д., при этом ИИ в областях 220–187 м. д. ($C=O$), 145–108 м. д. (C_{ar}) и 48–5 м. д. (C_{alk}) снижается. Сопоставляя данные ^{13}C ЯМР (CPMAS) СмФУ с данными для СмФ, обнаружено, что в спектре СмФУ ИИ увеличивается в диапазоне 220–90 м. д. (группы $C=O$, $-COOH$ и их производные, ароматические структуры (C_{ar}) и связанные с кислородом ароматические атомы углерода (C_{ar-O}), ацетальные атомы углерода ($C_{O-alk-O}$), при этом в области 90–48 м. д. (C_{alk-O}) и 48–5 м. д. (C_{alk}) ИИ снижается.

По данным ^{13}C ЯМР (CPMAS) для образцов были рассчитаны структурно-групповые параметры (см. табл. 4): f_a – показатель ароматичности, f_{al} – показатель алифатичности, f_a/f_{al} – отношение ароматичности к алифатичности, где [16]:

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

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

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

Рассчитанные структурно-групповые параметры (см. табл. 4) показывают, что полученные образцы состоят преимущественно из веществ алифатической природы. Сравнивая структурно-групповые параметры СмФ и ЭСпб, выявлено, что в СмФ наблюдается увеличение показателя f_a в 1.8 раза, при этом вещества ароматического характера концентрируются в омыляемой составляющей. При сравнении показателей для битумоидов, алкилированных под ультразвуковым воздействием и без него, наблюдается дальнейшее увеличение экстрагируемости соединений ароматического характера – показатель f_a увеличивается в 2 раза, при этом тенденция концентрирования веществ ароматического характера в омыляемой составляющей смол сохраняется. Сравнивая структурно-групповые параметры для ВФУ относительно ВФ, обнаружено незначительное уменьшение f_a , но при этом отношения f_a/f_{al} остаются равными 0.09. Можно сделать вывод, что ультразвуковое воздействие способствует более глубокой деполимеризации угольного вещества с разрушением алкилароматических фрагментов.

При ХМС-исследовании образцов было идентифицировано более 200 индивидуальных соединений, среди которых: *n*-тетракозанол-1; докозановая, трикозановая, тетракозановая, пентакозановая кислоты; 2-нонакозанон; гексакозановая кислота; 1-гексакозанол; 2-пентакозанон; октакозановая, нонакозановая, нонакозановая, триакон-

тановая, ундеценовая, тетрадеценовая, 9-гексадеценовая кислоты; бета-амирин; лупан-3-ол; 4,4,6а,6b,8а,11,11,14b-октаметил-докозагидропицен-3-ол; додекановая, тетрадекановая, пентадекановая кислоты; гексадекан; октадекан; декандиовая кислота; 3,5-диметилдодекан; олеиновая, октадекановая кислоты; генийкозан и др. В исследуемых образцах выявлено присутствие гомологического ряда карбоновых кислот [11, 12]: C_{18} , C_{20} , C_{22} , C_{24} , C_{26} , C_{28} , C_{30} , C_{32} , C_{34} , C_{36} . Преобладают кислоты с четным количеством углеродных атомов.

В составе исследуемых образцов битумов и битумоидов в существенных концентрациях присутствуют биологически активные вещества (табл. 5), среди которых: ферругинол, обладающий противоопухолевыми свойствами, антибактериальной активностью; сугиол, обладающий противовирусной и противоопухолевой активностью; бетулин, обладающий противовирусной активностью, свойствами анальгетика, противовоспалительными и противоопухолевыми свойствами; триаконтановая кислота, применяемая в ряде лекарственных препаратов, а также в косметике; тетракозановая кислота – метаболит растений и человека, входящая в состав косметических средств и др. [17–18].

Следует отметить, что с увеличением выхода битумоидов при алкилировании (с воздействием ультразвуком и без него) осложняется идентификация индивидуальных соединений при ХМС-анализе. Поэтому для распознавания большего количества веществ требуется дополнительное более узкое фракционирование.

При сравнении данных компонентного состава битумов, полученных при последовательной экстракции с данными для алкилированных образцов установлено, что с общим увеличением выхода возросло и относительное содержание биологически активных веществ. Так, в ЭСпбН относительное содержание сугиола и *n*-тетракозанол-1 составляет 0.45 и 3.55 % соответственно, а в СмФН – 7.01 и 5.12 % соответственно; в ЭНГН относительное содержание бета-амирина и ферругинола – 0.29 и 0.35 % соответственно, а в ВФН – 0.96 и 10.6 % соответственно; в ЭСпб относительное содержание альфа-токоферола – 0.3 %, а в СмФ – 1.1 %.

С наибольшими относительными концентрациями в ВФУ идентифицированы: октакозановая кислота (14.25 %), гексакозановая кислота (12.15 %), тетракозановая кислота (11.8 %), 9-гексадеценовая кислота (10.58 %). В связи со сложностью многокомпонентной смеси, пред-

ТАБЛИЦА 5

Биологически активные вещества,
идентифицированные в составе исследуемых образцов битумов и битумоидов

Образец	Название вещества [17–18]*	Относительное содержание в образце, %	Совпадение по базе NIST11, %
ЭЭО	Ферругинол	0.20	87
	Сугиол	0.35	93
	γ -Токоферол	0.25	87
ЭНГН	β -Амирин	0.29	99
	Бегениловый спирт	1.97	99
	Ферругинол	0.35	87
ЭСПБО	Сугиол	0.68	99
	Гексадеценовая кислота	1.50	99
ЭСПБН	Сугиол	0.45	99
	<i>n</i> -Тетракозанол-1	3.55	95
ВФО	Триактановая кислота	12.60	99
	Октакозановая кислота	13.20	99
ВФН	β -Амирин	0.96	99
	Ферругинол	10.60	99
СмФО	Сугиол	5.41	99
	Нонандиовая кислота	7.10	99
СмФН	Сугиол	7.01	99
	<i>n</i> -Тетракозанол-1	5.12	87
	Бетулин	4.96	99
ВФУО	Докозановая кислота	2.99	90
	Гексакозановая кислота	16.89	85
	9-Гексадеценовая кислота	2.23	70
ВФУН	Гексакозановая кислота	17.21	90
	<i>n</i> -Тетракозанол-1	7.31	90
	Октакозановая кислота	14.02	91
СмФУН	Сугиол	0.35	86
	Октакозановая кислота	9.08	83
	Гексакозановая кислота	6.29	80
	Олеиновая кислота	16.40	90

* Карбоновые кислоты обнаружены в виде бутиловых эфиров.

ставляющей из себя смоляную фракцию битумоидов (СмФУ), из угля, О-алкилированного под воздействием ультразвука, в исходном виде данную фракцию проанализировать методом ХМС на приборе не удалось. Фракционирование смол на омыляемую и неомыляемую составляющие позволило проанализировать при ХМС только неомыляемую фракцию смол (СмФУН). Для исследования компонентного состава смоляной фракции битумоидов, полученных при алкилировании под воздействием ультразвука, помимо фракционирования посредством щелочного гидролиза на омыляемую и неомыляемую составляющие, требуется дополнительное более узкое фракционирование, которое запланировано и будет проведено при дальнейших исследованиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Алкилирующая обработка позволяет существенно увеличить выход битумоидов (44.4 %), что на 28.4 % выше, чем при последовательной экстракции по Грефе (16.0 %). Применение интенсифицирующего ультразвукового воздействия во время процесса О-алкилирования способствует деполимеризации органической массы угля, тем самым – увеличению выхода битумоидов (до 52.0 %), что на 7.6 % больше, чем при алкилировании. Также интенсификация ультразвуком позволяет существенно снизить продолжительность проводимого процесса алкилирования и экстракции битумоидов – с 6 до 0.5 ч.

Исследуемые битумоиды представляют собой сложную многокомпонентную смесь веществ

преимущественно алифатического характера с присутствием небольшого количества ароматических соединений. При разделении полученных фракций восков и смол с применением реакции щелочного гидролиза, вещества ароматического характера концентрируются в омыляемой составляющей смол. При сравнении структурно-групповых показателей битумоидов, полученных при алкилировании под воздействием ультразвука, с показателями, полученными без применения ультразвука, для первых наблюдается рост показателя f_a в два раза, что свидетельствует об увеличении экстрагируемости веществ ароматического характера в результате интенсификации процесса деполимеризации органической массы угля при ультразвуковом воздействии.

В составе исследуемых образцов битумов и битумоидов идентифицирован ряд биологически активных веществ (ферругинол, сугиол, бетулин, триаконтановая кислота, тетракозановая кислота и др.), которые могут найти свое применение в косметике, медицине, сельском хозяйстве.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90079 и в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект № 121031500124-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Белькевич П. И. Битумы торфа и бурого угля / под ред. П. И. Белькевича, Н. Г. Голованова, Е. Ф. Долидовича. Минск: Наука и техника, 1989. 125 с.
- 2 Жеребцов С. И. Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углекислотности: дис. ... д-ра хим. наук. Москва, 2017.
- 3 Жеребцов С. И., Моисеев А. И. Комплексные технологии и продукты переработки торфов, бурых и некондиционных углей Кузбасса // Горный информац.-аналит. бюлл. 2008. № S7. С. 114–124.
- 4 Жеребцов С. И. Экстракционные технологии и продукты переработки бурых и некондиционных углей // Уголь. 2009. № 7. С. 63–66.
- 5 Шпакодраев К. М., Жеребцов С. И., Смотрина О. В., Мальшенко Н. В., Исмагилов З. Р. Структурно-групповой и компонентный состав фракций битумов тюльганского бурого угля // Химия уст. разв. 2018. Т. 26, № 6. С. 707–716.
- 6 Zherebtsov S. I., Ismagilov Z. R. Alkilation of coal and peat with alcohols // Solid Fuel Chemistry. 2012. No. 4. P. 241–254.
- 7 Жеребцов И. П., Лобзин В. И., Жеребцов С. И., Федорова Н. И. Исследование процесса алкилирования угля метанолом, Кемерово, 1989. Деп. в ВИНТИ, № 1523-B90, 1990. 26 с.
- 8 Жеребцов С. И., Моисеев А. И. Состав восковой фракции битумоидов метилированных бурых углей // Химия твердого топлива. 2009. № 2. С. 12–21.
- 9 Шпакодраев К. М., Жеребцов С. И., Мальшенко Н. В., Исмагилов З. Р. Влияние О-алкилирования *n*-бутанолом бурого угля на выход и состав битумоидов // Химия твердого топлива. 2020. № 4. С. 34–43.
- 10 Тайц Е. М., Андреева И. А. Методы анализа и испытания углей. М.: Недра, 1984. 301 с.
- 11 Шпакодраев К. М., Жеребцов С. И., Смотрина О. В., Мальшенко Н. В., Сотникова Л. В., Исмагилов З. Р. Исследование состава этанольного экстракта бурого угля для выделения биологически активных веществ // Химия уст. разв. 2019. Т. 27, № 4. С. 431–436.
- 12 Шпакодраев К. М., Жеребцов С. И., Исмагилов З. Р. Исследование состава *n*-гептанового и спиртобензольного экстракта бурого угля для выделения биологически активных веществ // Химия уст. разв. 2019. Т. 27, № 6. С. 685–691.
- 13 Nyquist R. A. Interpreting Infrared, Raman, and NMR Spectra. Vol. 1. San Diego: Academic press, 2001. 448 p.
- 14 Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7th ed. Hoboken: John Wiley & Sons. Inc., 2005. 502 p.
- 15 Pretsch E., Bühlmann P., Affolter C. Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data, 3rd ed., Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hong Kong, London, Milan, Paris, Singapore, Tokyo: Springer, 2000. 404 p.
- 16 Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки, М.: Химия, 2000. 408 с.
- 17 PubChem. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (дата обращения: 02.08.2021).
- 18 PubMed. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov> (дата обращения: 02.08.2021).