

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР УГЛЯ
И УГЛЕХИМИИ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи



Шпакодраев Кирилл Михайлович

**ВЫДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА
ФРАКЦИЙ БУРОУГОЛЬНЫХ БИТУМОВ ТЮЛЬГАНСКОГО
БУРОГО УГЛЯ**

2.6.12 – химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Жеребцов С.И.

Кемерово – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений и условных обозначений.....	4
Введение.....	6
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	13
1.1. Строение угольного вещества и возможность деполимеризации.....	13
1.2. Битумы твердых горючих ископаемых.....	15
1.2.1. Горный воск.....	17
1.2.2. Экстракционные смолы.....	32
1.2.3. Способы влияния на выход битумов.....	35
1.2.4. Биомаркеры углей, обнаруженные в битумах.....	44
1.2.5. Переработка горного воска.....	47
1.2.5.1. Обессмоливание горного воска.....	48
1.2.5.2. Рафинирование воска.....	49
1.2.5.3. Этерификация воска.....	51
1.2.6. Применение битумов и продуктов на их основе.....	52
1.2.6.1. Применение битумов в литье.....	52
1.2.6.2. Битумы в смазочных материалах.....	53
1.2.6.3. Применение битумов в химической промышленности и бытовой химии.....	54
1.2.6.4. Перспективы применения битумов в медицине и косметике.....	56
1.3. Выводы и постановка задачи исследования.....	58
Глава 2. Методическая часть.....	60
2.1. Объект исследования и его характеристика.....	60
2.2. Реагенты.....	61
2.3. Методики исследования.....	62
2.3.1. Методика последовательной экстракции по методу Грефе.....	62
2.3.2. Методика разделения битумов на омыляемую и неомыляемую составляющую.....	63
2.3.3. Методика алкилирующей обработки бурого угля.....	65
2.3.4. Методика алкилирующей обработки бурого угля под ультразвуковым воздействием.....	66
2.3.5. Методика жидкостной колоночной хроматографии.....	67
2.4. Методы анализа.....	68
Глава 3. Групповой и компонентный состав битумов Тюльганского бурого угля.....	70
3.1. Характеристика Тюльганского бурого угля.....	70
3.2. Битумы Тюльганского бурого угля.....	73
3.2.1. Битумы, экстрагированные по методу Грефе.....	73
3.2.2. Битумы из О-алкилированного бурого угля.....	77
3.2.2.1. Оптимизация условий процесса О-алкилирования <i>n</i> -бутанолом по максимальному выходу битумов.....	78
3.2.3. Компонентный состав битумов Тюльганского бурого угля.....	88
3.2.4. Выделение липидных фракций с повышенным содержанием индивидуальных соединений.....	95

3.2.5. Биологически активные вещества, идентифицированные в составе битумов.....	106
Заключение к главе 3.....	112
Глава 4. Влияние О-алкилирования под воздействием ультразвука на выход, групповой и компонентный состав битумов.....	113
4.1. Групповой состав битумов, экстрагированных из бурого угля О-алкилированного под воздействием ультразвука	117
4.2. Компонентный состав битумов, экстрагированных из бурого угля О-алкилированного под воздействием ультразвука.....	120
4.2.1. Выделение липидных фракций с повышенным содержанием индивидуальных соединений из битумов О-алкилированного под воздействием ультразвука бурого угля	123
4.2.2. Биологически активные вещества, идентифицированные в составе битумов из О-алкилированного под воздействием ультразвука угля.....	129
Заключение к главе 4.....	133
Выводы.....	135
Список литературы.....	137

Список сокращений и условных обозначений

- ТГИ – твердые горючие ископаемые.
- ОМУ – органическая масса углей.
- БАВ – биологически активные вещества.
- ЭДА - электронно-донорно акцепторные взаимодействия.
- ГМУ – горючая масса угля.
- ОФК – ортофосфорная кислота.
- ТБУ – бурый уголь Тюльганского месторождения.
- МБУ – бурый уголь Маячного месторождения.
- ОУ1 – остаточный уголь после экстракции битумов из Тюльганского бурого угля.
- ОУ2 – остаточный уголь после алкилирования и экстракции битумов из Тюльганского бурого угля.
- ОУ3 – остаточный уголь после алкилирования под воздействием ультразвука и экстракции битумов из Тюльганского бурого угля.
- ОУ4 – остаточный уголь после алкилирования и экстракции битумов из Маячного бурого угля.
- ОУ5 – остаточный уголь после алкилирования под воздействием ультразвука и экстракции битумов из Маячного бурого угля.
- I CM1 – смола, экстрагированная этанолом.
- I CM1O – омыляемая составляющая смолы, экстрагированной этанолом.
- I CM1H – неомыляемая составляющая смолы, экстрагированной этанолом.
- I B – воск, экстрагированный *n*-гептаном.
- I BO – омыляемая составляющая воска, экстрагированного *n*-гептаном
- I BH – неомыляемая составляющая воска, экстрагированного *n*-гептаном.
- I CM2 – смола, экстрагированная спирто-бензолом.
- I CM2O – омыляемая составляющая смолы, экстрагированной спирто-бензолом.

I CM2H – неомыляемая составляющая смолы, экстрагированной спирто-бензолом.

II B – восковая фракция битумов.

II BO – омыляемая составляющая восковой фракции битумов.

II BH – неомыляемая составляющая восковой фракции битумов.

II CM – смоляная фракция битумов.

II CMO – омыляемая составляющая смоляной фракции битумов.

II CMH – неомыляемая составляющая смоляной фракции битумов.

III B – восковая фракция битумов, экстрагированных из бурого угля O-алкилированного под воздействием ультразвука.

III BO – омыляемая составляющая восковой фракции битумов, экстрагированных из бурого угля алкилированного под воздействием ультразвука.

III BH – неомыляемая составляющая восковой фракции битумов, экстрагированных из бурого угля алкилированного под воздействием ультразвука.

III CM – смоляная фракция битумов, экстрагированных из бурого угля O-алкилированного под воздействием ультразвука.

III CMO – омыляемая составляющая смоляной фракции битумов, экстрагированных из бурого угля алкилированного под воздействием ультразвука.

III CMH – неомыляемая составляющая смоляной фракции битумов, экстрагированных из бурого угля алкилированного под воздействием ультразвука.

ЖХ – жидкостная колоночная хроматография.

daf – сухое беззольное состояние образца.

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.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Увеличение глубины переработки сырья является актуальной и важной задачей, при решении проблемы рационального использования сырьевых ресурсов. Одним из наиболее стратегически важных ресурсов для России является уголь. Уголь используется в процессах получения тепла и электроэнергии и способен заменить для данных процессов такие виды сырья как нефть и природный газ. Наряду с этим нерациональным является применение в качестве сырья для таких процессов бурых углей, окисленных и выветрившихся форм каменных углей низкой степени углефикации вследствие их склонности к самовозгоранию при транспортировке на большие расстояния и низкой теплотворной способности. Однако данные виды ТГИ являются перспективным сырьем для получения ряда дефицитных химических продуктов и материалов. Одним из таких продуктов являются битумы (горный воск) [1-4]. Содержание битумов для различных видов ТГИ колеблется в широких диапазонах: для торфа 5-28%, бурых углей 5-33%, для каменных углей до 5% [1].

Битумы, в частности восковая часть, а также продукты её дальнейшей переработки пользуются высоким спросом на мировом рынке и используются в более чем 200 отраслях промышленности. Стоимость тонны горного воска сырца на мировом рынке достигает 3000 € за тонну, при дальнейшей переработке его стоимость значительно возрастает [4-8]. Помимо этого из остаточного угля после извлечения битумов можно извлекать гуминовые кислоты, что существенно влияет на экономическую эффективность производства [9].

Рафинированные и химически обработанные воски на основе горного воска по своей структуре и характеристикам применения весьма схожи с натуральными растительными эфирными восками. Они схожи по своим экологическим характеристикам и нетоксичны. Сам сырой горный воск

относится к природным воскам растительного происхождения, таким как воск канделиллы и карнаубский воск [10].

Крупнейшим мировым производителем и экспортером монтан воска является ROMONTA GmbH (Германия), которая выпускает до 30 тыс.т. восков в год, что составляет более 80% мирового производства. В настоящее время в России отсутствуют производства горного воска, а потребности страны в данном продукте составляют 5000 тонн в год [11-12]. Ранее в бывшем СССР существовал единственный завод по производству воска, расположенный на Украине и производивший до 2 тыс.т воска в год по старой немецкой технологии [13].

По своей природе битумы являются сложной многокомпонентной смесью веществ различного строения, что является одной из проблем при изучении их компонентного состава. На сегодняшний день компонентный состав буроугольных битумов досконально не изучен. В их составе встречаются как ранее неизвестные, новые вещества, так и вещества, не идентифицированные в связи с несовершенством ранее применяемого оборудования для их изучения.

Одну из ключевых ролей при изучении органического состава и структуры, как битумов, так и самих бурых углей играет применение органических растворителей с температурой кипения ниже температуры разложения органического вещества, что позволяет извлекать вещества в исходном виде, минуя их термическое разложение.

В битумах, экстрагируемых из бурых углей, особенно в смоляной части, считающейся отходом производства буроугольного воска, в существенных количествах присутствуют характерные для растительности терпеноиды, гопаны, стерины, некоторые витамины и другие биологически активные вещества (БАВ). Перспективной является существующая возможность извлечения БАВ в чистом виде или в виде узких фракций, которые могут найти свое применение в медицине, косметике, ветеринарии, сельском хозяйстве и других отраслях [14-16].

Таким образом, исследование группового и компонентного состава экстракционных битумов, полученных из высокобитуминозных бурых углей отечественных месторождений, а также возможности выделения и фракционирования ценных БАВ, присутствующих в их составе, **является актуальным и требует решения.**

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ УУХ СО РАН (проект АААА-А17-117041910148-9) по теме «V.46.3.3. Разработка научных основ селективного химического модифицирования вещества бурых углей с целью совершенствования экстракционных процессов получения липидных и гуминовых субстанций, веществ для малотоннажной химии и органического синтеза», гранта РФФИ № 19-33-90079 «Разработка методов стимулирования низкотемпературной деполимеризации вещества бурых углей с получением ценных липидных фракций», гранта РФФИ № 18-43-420003 «Развитие научных основ глубокой переработки бурых углей с целью создания препаратов для рекультивации нарушенных земель», гранта РФФИ № 18-55-91033 «Разработка научных основ модифицирования гуминовых препаратов с целью повышения их биологической активности и применения в борьбе с опустыниванием», с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

Цель работы заключалась в разработке научных основ получения ценных липидных фракций, обогащенных биологически активными веществами, из бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна.

Для достижения цели исследования решались следующие **задачи:**

1.Наработать битумы из высоко битуминозных углей Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна, исследовать их групповой и компонентный состав.

2.Исследовать возможность концентрирования и выделения из битумов ценных липидных фракций, обогащенных биологически активными веществами.

3. Изучить влияние предварительного О-алкилирования *n*-бутанолом в присутствии ортофосфорной кислоты на массовый выход, групповой и компонентный состав битумов.

4. Оптимизировать процесс О-алкилирования *n*-бутанолом в присутствии ортофосфорной кислоты по максимальному выходу битумов.

5. Исследовать интенсификацию процесса О-алкилирования при применении дополнительного воздействия ультразвуком на реакционную смесь.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые проведено системное физико-химическое исследование по экстракционному извлечению битумов из землистого бурого угля (1Б) Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна, включающее разделение их на узкие фракции и подробное исследование количественного состава современными химическими и физическими методами. С применением методов жидкостной колоночной хроматографии, ГХ МСД, ИК-Фурье, ¹³СЯМР (¹³С NMR CP/MAS) исследован групповой и компонентный состав битумов. Идентифицирован ряд индивидуальных и биологически-активных веществ (БАВ), не подвергнутых углефикации.
2. Установлены оптимальные условия процесса О-алкилирования *n*-бутанолом бурого угля Тюльганского месторождения для максимального выхода битумов. Получен ряд адекватных регрессионных моделей ($R^2 = 0.9$), описывающих выход битумов и их смоляной и восковой составляющей из О-алкилированного бурого угля. Оптимизация условий позволила увеличить выход битумов до 44.4%. С ростом выхода битумов при О-алкилировании также возрастает выход БАВ: Ferruginol (10.6% в неомыляемой фракции воска); *n*-Tetracosanol-1 (7.7 и 5.1% в неомыляемой фракции воска и смолы соответственно); Betulin (5% в неомыляемой фракции смолы).

3. Впервые показана возможность увеличения деполимеризации органической массы бурого угля путем интенсификации процесса О-алкилирования ультразвуковым воздействием на реакционную смесь во время течения процесса. Применение ультразвука позволило увеличить выход битумов до 52%. В исследуемых битумах идентифицированы БАВ: Octanedioic acid, Docosanoic acid, Behenic alcohol, Sugiol, Hexacosanoic acid и др.

Практическая значимость работы. Проведено системное физико-химическое исследование по экстракционному извлечению битумов из землистого бурого угля (1Б) Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна. В составе восков и смол исследуемых битумов идентифицирован ряд биологически активных веществ, обладающих высоким относительным содержанием. Показана возможность концентрирования и фракционирования индивидуальных веществ, содержащихся в битумах, посредством жидкостной колоночной хроматографии. Фракционирование и выделение особо ценных веществ может явиться перспективной стадией переработки буроугольных битумов с целью получения продуктов для органического синтеза. На основании полученных регрессионных зависимостей выхода экстрагируемых веществ определены оптимальные условия процесса О-алкилирования для максимального выхода битумов из бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна. Экспериментально исследована возможность дополнительной интенсификации процесса деполимеризации органической массы бурого угля О-алкилированием при ультразвуковом воздействии на реакционную смесь. Получены экспериментальные данные, показывающие эффективность и перспективность применения ультразвукового воздействия, как способа интенсификации процесса О-алкилирования органической массы бурых углей.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования компонентного состава битумов, экстрагированных из бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна (1Б). В составе экстракционных битумов идентифицировано более 200 индивидуальных соединений. Среди идентифицированных соединений присутствуют вещества, обладающие биологической активностью: *gamma-Tocopherol*; *Ferruginol*; *Sugiol*; *beta-Amyrin*; *Octadecanoic acid*; *Ceryl alcohol*; *Dodecanoic acid*; *n-Tetracosanol-1*; *Octadecanoic acid*; *Tetradecanoic acid* и др.
2. Результаты оптимизации условий процесса О-алкилирования *n*-бутанолом Тюльганского бурого угля в присутствии ортофосфорной кислоты по максимальному выходу битумов: 5 г угля; *n*-бутанол - 69.75 мл, растворитель (*n*-гептан) - 100 мл, катализатор (ОФК)- 18.3 мл, продолжительность 6.0 ч. Выход битумов составил 44.4%. С ростом выхода битумов при О-алкилировании возрастает выход БАВ: *Ferruginol* (10.6% в неомыляемой фракции воска); *n-Tetracosanol-1* (7.7 и 5.1% в омыляемой фракции воска и неомыляемой смолы соответственно); *Betulin* (5% в неомыляемой фракции смолы).
3. Применение ультразвукового воздействия при О-алкилировании органической массы бурого угля способствует интенсификации процесса деполимеризации органической массы бурого угля, снижает продолжительность процесса и увеличивает выход битумов.
4. Результаты жидкостной колоночной хроматографии. При элюировании толуолом извлекаются фракции, в которых концентрируются соединения класса спиртов и терпенов, среди которых: *Ferruginol*; *1-Heptacosanol*; *n-Tetracosanol-1*, *Sugiol*, *Behenic alcohol*, *Betulin* и др. Этанолом элюированы фракции с высоким относительным содержанием *Oleic acid* – до 75.8%.

Достоверность научных положений и выводов, представленных в работе, обеспечивается комплексом независимых современных физико-химических методов исследования на сертифицированном научном оборудовании Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН - хромато-масс-спектрометрии, ИК-Фурье, ^{13}C ЯМР (CPMAS); использованием взаимодополняющих методов контроля и статистической обработки; адекватностью разработанных регрессионных моделей; непротиворечивостью полученных результатов и выводов.

Апробация работы. Основные научные положения и практические результаты работы представлены в докладах на следующих конференциях: Научная конференция молодых ученых «Развитие» (г. Кемерово, 2018-2021 г); Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углеродная химия и экология Кузбасса» (г. Кемерово, 2018-2021 г); Инновационный конвент «Кузбасс: образование, наука, инновации. Молодежный вклад в развитие научно-образовательного центра «Кузбасс» (г. Кемерово, 2019 г); IV Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Экологически безопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы», Улан-Удэ, 23-26 сентября 2020г.

Личный вклад автора заключается в планировании и выполнении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации полученных данных, формулировании основных результатов работы. Результаты исследований, опубликованные в соавторстве, получены при непосредственном участии автора диссертации.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы из 182 наименований. Диссертация изложена на 155 страницах, содержит 42 таблицы и 11 рисунков.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 21 научная работа, в том числе 8 в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Строение угольного вещества и возможность деполимеризации

Уголь издавна используется как ископаемое топливо и как сырье для дальнейшей химической переработки. На сегодняшний день наиболее интенсивные исследования ведутся по превращению углей в различные жидкие продукты. Наибольшее внимание приковано к процессам гидрирования при высоких температурах и давлении, что приводит к изменению органического вещества углей [17,18].

Органическое вещество углей представляет собой набор ценных химических продуктов. Несмотря на изменения, происходящие с органической массой углей (ОМУ) в процессе углеобразования, значительная часть структурных единиц углей сохраняет признаки исходных веществ, которые в той или иной мере были обнаружены в результате исследований при «мягких» условиях обработки [19, 20].

Одной из наиболее распространенных моделей ОМУ является двухфазная модель. Согласно данной модели ОМУ следует представлять в виде жестко сшитой валентными связями матрицы, описывающей макромолекулярную немобильную фазу, и связанных с ней по средством электронно-донорно акцепторных (ЭДА) связей молекул «внедренных» соединений, образующих молекулярную, или подвижную, фазу. Различия в свойствах углей определяется относительным содержанием фаз: так с увеличением стадии метаморфизма увеличивается доля макромолекулярной фазы и уменьшается доля молекулярной [21-24].

Анализируя данные о структуре ископаемых углей, Кричко и соавторами предложена концепция их надмолекулярной структуры – концепция самоассоциированного мультимера, которая получила дополнительные подтверждения при изучении строения ОМУ физико-химическими методами. Авторы представляют ОМУ как термодинамически

неустойчивое природное полимерное образование, структурные единицы которого составляют в основном комплексы самоассоциированных мультимеров. Они связаны посредством невалентных ЭДА-взаимодействий между обобщенными кислотными группами (электронодонорными или протоноакцепторными) и обобщенными основными группами – электроноакцепторными или протонодонорными. Водородные связи рассматриваются как частный случай ЭДА-взаимодействий. Существенное участие невалентных связей обусловлено неравномерностью распределения электронной плотности углеводородных и содержащих гетероатомы квазимономерных единиц, образующих путем ЭДА-взаимодействий мультимеры. Разнообразие структур и свойств углей определяется количественным соотношением различных типов взаимодействия, функциональных групп и структурных фрагментов [24-28].

Другие авторы [29] считают – уголь является агрегативным надмолекулярным образованием, содержащим смесь веществ с сравнительно невысокой молекулярной массой. Проявляющиеся полимероподобные свойства обусловлены не валентными межмолекулярными взаимодействиями. При этом полагают, что большинство связей устойчиво к воздействию растворителей.

В работе [30] авторами предложена обобщенная модель среднестатистической структурной единицы ОМУ, отражающая ее главные особенности, не конкретизируя химическое строение. Она является аналогом элементарного фрагмента в полимерах регулярного строения и используется при установлении взаимосвязи структуры и физико-химических свойств углей. Данная модель содержит 5 структурных фрагментов: AR – ароматические конденсированные кольца от 1 до 5; CA – циклоалкановые фрагменты; X – функциональные группы (–ОН, –СООН, –NH–, –SH); R – алкильные заместители (C1-Cn); M – «мостиковые группы» (–(CH₂)_n–, –O–, –O–CH₂–, –NH–, –S–, –CA–). Соотношение структурных фрагментов меняется в ряду метаморфизма.

Данная модель предложена для математического описания различных физико-химических свойств. Она строится по структурным фрагментам согласно химическим и спектроскопическим данным, а также объединяет множество конкретных химических структур с приблизительно идентичными свойствами. Так как доли фрагментов в структурной единице нормированы ($C\% + H\% + N\% + O\% + S\% = 100$), данная модель применима ко всему ряду метаморфизма углей.

Рассмотрев все известные модели строения угля можно сделать вывод – наличие большого числа межмолекулярных связей в значительной степени обуславливает прочность угля как твердого тела. Добавление поверхностно-активных веществ, позволяющих увеличить выход битумов из углей, в значительной степени способствует преодолению данного явления. Применение полярных растворителей, таких как пиридин, позволяет провести деполимеризацию углей на 60-80% в отсутствие высоких температур и давления [31].

В связи с этим, химическое воздействие органических веществ с целью разрушения структуры угля должно быть направлено на систему водородных связей, функциональные кислородсодержащие группы и полисопряженные ненасыщенные связи [4].

1.2. Битумы твердых горючих ископаемых

Обрабатывая ТГИ различными органическими растворителями при экстракции, получают экстракты, которые принято называть битумами (синонимы – горный воск, монтан воск). Выход битумов и их состав зависит от множества факторов: способа проведения экстракции, а также от химической природы используемых растворителей и обрабатываемых ТГИ. Применение растворителей, кипящих при температуре, не превышающей температуру термического разложения органического вещества ТГИ, позволяет извлекать вещества без изменения их состава и твердых остатков,

что имеет большое значение для изучения химической структуры ТГИ и битумов [14, 15].

Экстракционные битумы принято подразделять на битумы А, Б, С. К битумам А относят экстрагированные вещества, полученные из ТГИ при экстракции бензолом или спиртобензолом (1:1) в экстракторах Грефе или Сокслета, при температуре кипения растворителя или несколько ниже ее. Обработка ТГИ 10% -ой HCl, после извлечения битумов А, позволяет дополнительно спиртобензолом извлечь битум С. При обработке бензолом в автоклаве освобожденного от битума А ТГИ, по методу Фишера, получают битум Б. Обычно в литературе под битумом подразумевают именно битум А [1, 14].

Внешний вид и физические свойства битумов различны. Они могут иметь желтую, светло-коричневую, бурую или почти черную окраску. Одни из них твердые и хрупкие, другие – аморфные порошки, а третьи – маслянистые и смолоподобные продукты разной вязкости [14].

В зависимости от происхождения и степени метаморфизма содержание битумов для каждого вида ТГИ различно: для торфов 5-28 %, бурых углей 5-33 %, для каменных углей до 5 % [32].

В свою очередь в экстракционных битумах выделяют восковую часть – непосредственно горный воск, и смоляную составляющую – по состоянию на сегодняшний день считается отходом. Содержание этих составляющих колеблется в широких диапазонах и зависит от исходных параметров и сырья при проведении экстракции: вида обрабатываемого ТГИ и его параметров, полученных непосредственно при его подготовке к процессу (крупность фракции полученной при измельчении и др.), температуры процесса, давления, химической природы применяемого органического растворителя, длительности процесса [4, 14, 33]. Важным фактором, оказывающим влияние на выход и скорость экстракции битумов, является влажность исходного сырья [34]. Эта зависимость хорошо наблюдается на буром угле, так как на его поверхности содержится много гидроксильных, карбонильных,

карбокисильных и углерод-водородных связей, что вызывает образование водородных связей с углем [35].

Битумы представляют собой гидрофобную составляющую и могут присутствовать как в свободном, так и в связанном с другими группами веществ состоянии. Битумы – олеофильная дисперсная система. Их элементарной структурной единицей является мицелла, состоящая из конденсированного асфальтенового ядра со стабилизирующей пленкой смол. Дисперсной средой служат масла. Смолы придают битумам вязкость и пластичность. В битумах развита кристаллическая структура, состоящая из воска и парафина. Кристаллизационная структура определяет специфические свойства битумов, а именно, жесткость, малую эластичность и хрупкость [14].

1.2.1. Горный воск

Буроугольный воск является продуктом непостоянного состава, смесью собственно восковых компонентов и смол. Содержание тех или иных компонентов находится в зависимости от множества факторов.

В основе своей воск состоит из сложных эфиров, образованных высшими жирными кислотами и высокомолекулярными одноатомными спиртами (редко двухатомными), в отличие от жиров, которые являются эфирами трехатомного спирта (глицерина). В построении воска участвуют различные прямоцепочные спирты от C_{12} до C_{44} и одноосновные жирные кислоты с прямой цепью – C_{12} - C_{46} . Строение молекулы воска описывается простой формулой R- C- OO- R. Наиболее часто кислотные остатки представлены одноосновными нормальными кислотами, преимущественно с четным числом атомов углерода. Двухосновные, разветвленные, оксикислоты встречаются значительно реже. Спиртовые остатки могут принадлежать различным спиртам, но в основном преобладают высокомолекулярные (C_{16} - C_{32}), с прямой и разветвленной цепью [4, 13].

В некоторых из видов воска в больших количествах могут присутствовать циклические и ненасыщенные спирты. Помимо сложных эфиров в воске содержатся свободные карбоновые кислоты, углеводороды, спирты и др.

Горный воск обладает высокой температурой плавления, в расплавленном состоянии имеет вид прозрачной маслянистой жидкости. По химическому составу сходен с парафином – C_nH_{2n} (85,7% С и 24,3% Н). Благодаря своим физико-химическим свойствам не растворим в воде и спирте, но обладает хорошей растворимостью в органических растворителях и способен давать стойкие композиции с парафином, стеарином и озокеритом. Не является канцерогеном. Качество горного воска определяется температурой его плавления, застывания, удельным весом, вязкостью и коэффициентом твердости. Горный воск не имеет общей и четкой температуры плавления в связи с различной температурой плавления веществ, входящих в его состав [36].

По производственному критерию все разнообразие воска можно отнести к четырем основным типам [37]:

- 1) сырой горный воск, извлекаемый из бурого угля при экстракции различными органическими растворителями;
- 2) обессмоленный воск, получаемый при удалении из воска сырца отдельных его компонентов, преимущественно смолистой составляющей;
- 3) рафинированный воск, получаемый преимущественно из обессмоленного воска при его осветлении;
- 4) этерифицированный воск, получаемый из рафинированного воска путем его этерификации моно-, ди- или полиатомными спиртами или их смесями.

На сегодняшний день существует ряд работ, посвящённый изучению зависимости между природой угля, количеством и качественными показателями извлекаемого из него монтан-воска [38-43].

В работе [44] представлены данные по оптимизации процесса экстракции горного воска из Юаньских бурых углей. Для исследуемых углей

авторы приводят следующие оптимальные условия ведения процесса экстракции: температура процесса экстракции 90 °С, продолжительность процесса 1.5 ч, соотношение экстрагента к углю 1:5 (г/мл), влажность угля 14.64%, размер угольных частиц 0.5-1.0 мм.

В работе [45] представлены данные о выходе монтан-воска, полученные по результатам экстракции бурых углей Грачевского месторождения (табл. 1.1). Наибольший выход экстракта битумов (15.2%) наблюдался при применении смеси растворителей этанол - бензол в соотношении 1:1, наименьший выход экстракта получен при применении в качестве экстрагента гексана (2.8%). Наибольшим содержанием восков отличаются битумы, экстрагированные дихлорэтаном (84.8%), а наименьшим (38.2%) извлеченные смесью этанол-бензол (1:1).

Таблица 1.1 – Сравнительная экстракционная способность различных растворителей для грачевского угля [45]

Растворитель	Выход экстракта, на ГМУ, %	Экстракционная способность по отношению к бензолу, %	Содержание в экстрактах, %		Выход обессмоленного воска, % на ГМУ
			Воск	Смолы	
Бензол	8.80	100.0	61.50	37.60	5.46
Гексан	2.84	32.0	80.74	18.17	2.29
Дихлорэтан	9.20	103.5	84.85	14.70	7.81
Дихлорэтан-этанол (3:1)	13.75	154.5	79.75	18.90	10.96
Экстракционный бензин	7.06	79.6	74.60	24.30	5.26
Экстракционный бензин-бензол (1:1)	8.50	95.5	71.50	27.30	6.08
Этанол-бензол (1:1)	15.15	174.5	38.27	59.63	5.79

Из экстрагированных битумов был выделен ряд соединений, представленный в табл. 1.2.

Таблица 1.2 – Соединения, выделенные из битумов бурого угля Грачевского месторождения [45]

Соединение	Химический состав	Молекулярная масса	Температура плавления, °С	Содержание в воске, %
Восковые кислоты (содержание в воске 17-19%)				
–	$C_{16}H_{25}O_5$	297	84.4 (75)	–
Гумусовая	$C_{19}H_{54}O_2$	–	–	–
Арахидовая	$C_{20}H_{40}O_2$ $C_{21}H_{35}O_7$	312.3 261	75.2	–
Пчелиная	$C_{22}H_{44}O_2$ $C_{23}H_{46}O_2$	340.4	80	–
Лигноцеридовая	$C_{24}H_{48}O_2$ $C_{24}H_{50}O_2$	368.4 356	84	30
Церотидовая	$C_{25}H_{45}O_2$ $C_{26}H_{52}O_2$	396.4	83.2 82	–
Карбоцеридовая	$C_{27}H_{54}O_2$	410.4	87	–
Геоцеридовая	$C_{28}H_{56}O_2$	–	–	–
Неомонтановая (н-октокозановая)	$C_{28}H_{56}O_2$	424.4	90.5	–
Монтановая	$C_{29}H_{58}O_2$	438.5	90.1 (86-86.5)	17
Мелиссиновая	$C_{31}H_{62}O_2$ $C_{32}H_{64}O_2$ $C_{47}H_{47}O_2$	466.5	92.1	4.7
Восковые спирты (содержание в воске 3 - 4%, иногда 25%)				
–	$C_{20}H_{40}O_4$	344	224-130	–
–	$C_{21}H_{35}O_7$	399	Выше 260	–
Тетракозанол	$C_{24}H_{49}OH$	356	83	–
Гексакозанол	$C_{26}H_{53}OH$	–	79	–
1-Триакоктанол	$C_{30}H_{61}OH$	438	88	–
1-Дотриакоктанол	$C_{32}H_{63}OH$	–	–	–
Битуминол	$C_{32}H_{65}OH$	–	–	–
Вторичные восковые спирты (содержание в воске около 1%)				
Монтанол	$(C_{27}H_{55})_2CHOH$	–	59-60 (66)	–
Восковые эфиры (содержание в воске около 58-59 %)				
Октакозилловый	$C_{19}H_{41}COOC_{28}H_{57}$ $C_{21}H_{45}COOC_{28}H_{57}$ $C_{23}H_{49}COOC_{28}H_{57}$	–	–	–
Октакозилцерорат	$C_{26}H_{55}COOC_{28}H_{57}$	–	81	–
Октакозилгидрооксиоктакозанат	$C_{27}H_{54}(OH)COOC_{28}H_{57}$	–	93	–
Монтиломонтанат	$C_{28}H_{57}COOC_{29}H_{59}$	–	89	–
Церилкоктанат	$C_{27}H_{55}COOC_{26}H_{53}$	–	85	–
Церилмонтанат	$C_{28}H_{55}COOC_{27}H_{55}$	–	–	–

Продолжение таблицы 1.2

Тетракозилнеомонтанат	$C_{28}H_{57}COOC_{24}H_{49}$	–	–	–
Кетоны-неомыляемая часть (содержание в воске меньше 10%)				
–	$C_{12}H_{24}O$	–	–	–
Симонелит	$C_{15}H_{20}$	–	–	–
Гидрированный сесквитерпен	$C_{15}H_{26}$	–	155-90	–
	$C_{15}H_{28}$	–	230-49	–
–	$C_{16}H_{32}O$ $C_{15}H_{30}$ $C_{20}H_{34}$ $C_{22}H_{34}$ $C_{27}H_{54}$	–	–	–
Гентриаконтан	$C_{32}H_{64}$	–	68.1	–
Церотон	$(C_{27}H_{55})_2CO$	–	59-60	–
Монтанон	$(C_{29}H_{59})_2CO$	–	59.6 (95.5)	–
–	$C_{42}H_{86}O$	–	–	–
Монтановая смола (содержание в воске до 56%)				
–	$C_9H_{14}O$	–	–	–
Абиетиновая кислота	$C_{20}H_{30}O_2$	–	–	–
Нейтральная смола				
Монтановая смола	$C_{24}H_{34}O_2$	241	–	1.6
Бетулин	$C_{30}H_{48}(OH)_2$	–	254.5	–
Аллобетулин	$C_{30}H_{49}O(OH)$	–	264.5	–
Оксиаллобетулин	$C_{30}H_{47}O_2(OH)_2$	–	336	–
Триаконтан	$C_{30}H_{62}$	–	–	–
–	$C_{31}H_{50}O_3$	–	340	–
Дотриаконтан	$C_{32}H_{66}$	–	–	–

Исходя из данных таблицы, можно сделать вывод о том, что битумы, выделенные из бурого угля Грачевского месторождения представляют из себя сложную многокомпонентную смесь соединений: эфиров, кетонов, карбоновых кислот, спиртов, углеводов, терпенов и др.

В работе [46] авторами проведено исследование буроугольных экстрактов, полученных из семи проб угля различных угольных бассейнов. Экстракция битумов проводилась в аппарате Сокслета, продолжительность экстракции 36 ч. В качестве растворителя применялся трихлорметан. Полученные фракции концентрировались в роторном испарителе и сушились в эксикаторе. Дальнейший анализ велся такими методами как: УФ-спектрометрия, ИК-спектрометрия с Фурье преобразованием,

флуоресцентная спектрометрия. Результаты проведенных исследований показали, что экстрагированные битумы имеют низкое содержание кислорода, который представлен в виде кислородсодержащих функциональных групп, таких как: гидроксилы, карбоксилы (включая фенолы), сложные и простые эфиры и сопряженные карбонилы. Кроме этого, ХМС анализ показал наличие в полученных битумах соединений с различным числом ароматических колец (от одного до пяти), таких как: сесквитерпеноиды (купран, каделен и др.); дитерпеноиды (симонеллит, ретен и др.); и другие ароматические углеводороды (нафталин, фенатрен, дибензофуран, пирен, флуорантен, хризон, перилен) – присутствие которых в заметных количествах маловероятно.

Экстракты битумов, полученные из углей месторождений Чукурово и Восточная Марица (Болгария), Крепольжин и Костолац (Сербия), Конин (Польша), Южно-Моравское (северная часть Венского бассейна в Чешской Республике), Казимеж (образец К1) и Любстув (образец L2), относящихся к угольному бассейну Конин, представляют из себя сложную многокомпонентную смесь веществ, преимущественно алифатического характера. Наибольшей алифатичностью обладали экстракты, полученные из бурых углей месторождения Казимеж (образец К1), наименьшей – экстракты из углей месторождения Чукурово.

Аналогичное исследование экстрактов бурого угля Болгарского месторождения Vobov Dol проведено авторами работы [47]. Экстракция так же велась в аппарате Сокслета, в качестве растворителя применялся хлороформ, продолжительность экстракции составляла около 30 часов. Полученные экстракты концентрировались при пониженном давлении. Асфальтены осаждали путем смешения толуольного раствора битумов с холодным н-гексаном, после чего растворимую часть концентрировали и разделяли на нейтральную (н-гексановую), ароматическую (толуольную) и полярную (ацетоновую) фракцию. Свободные жирные кислоты выделялись по методике [48], которая заключается в промывании битумов через колонку

с силикагелем, предварительно смоченную раствором изопропанол-КОН+этиловый эфир, в качестве элюента используется этиловый эфир. Исследование полученных фракций битумов и выделенных свободных жирных кислот велось методом ХМС. Результаты анализов показали наличие в битумах: гопанов, стероидов (5 α -стигмастан), н-алканов, дитерпенов. В свободных жирных кислотах были обнаружены следы присутствия н-алканов, сесквитерпеноидов, дитерпеноидов. Остатки угля после экстракции были подвержены термохемолиту (химическому расщеплению вещества в вакууме, при высокой температуре) с помощью гидроксида тетраметиламмония – C₄H₁₃NO (ТМАН) и исследованы методом ХМС. В результате анализа остатка угля помимо веществ, обнаруженных в битуме, были идентифицированы такие вещества, как – симонеллит (C₁₉H₂₄), тетраметилтетралин (C₁₄H₂₀), купарен (C₁₅H₂₂), лонгифолан (C₁₅H₂₆), седран (C₁₅H₂₆), изопатчулан (C₁₅H₂₆), дигидрокуркумен (C₁₅H₂₄), эудален (C₁₂H₁₆), 20-норабиеа-5,7,9-триен (C₁₉H₂₈), метиловый эфир падокарпатической кислоты (C₂₁H₃₆O₂), метиловый эфир дегидроабиеиновой кислоты (C₂₁H₃₀O₂) и другие вещества с формулой C₁₂H₁₂-C₂₁H₃₈.

Полученные экстракты из бурых углей месторождения Bobov Dol [47] представлены сложной смесью различных соединений. Ряд соединений, идентифицированных авторами, являются биологически активными.

Авторами работы [49] проведено исследование по сравнению составов и строения восковых частей битумов, полученных из бурых углей Южного Урала (Бабаевское месторождение) и Украины (Александрийское месторождение). Исследовались монтан воски (битумы), извлеченные растворителем Нефрас С2-80/120 (БР-2) в промышленных условиях на Семеновском заводе горного воска из бурых углей Кумертауского разреза Бабаевского месторождения Южного Урала и из бурого угля Морозовского разреза Александрийского месторождения Украины.

Полученные образцы сырого горного воска (битумы) обрабатывались ацетоном (ГОСТ 10969-54) с целью получения обессмоленных образцов

(воск БВ и АВ – с содержанием смолы 0.5 и 1.5% соответственно). Для разделения на более узкие фракции отдельных соединений, авторами был применен метод щелочного гидролиза.

В результате применения данного метода авторами были получены кислотные, спиртовые и углеводородные фракции. Полученные данные (кислотные, эфирные и гидроксильные числа) при изучении образцов указывали на то, что каждая из полученных фракций имеет то или иное количество примесей. Наличие примесей в исследуемых образцах является одним из важных факторов, затрудняющих полную идентификацию компонентного состава без дополнительной обработки образцов. Помимо этого, применение метода щелочного гидролиза приводит к тому, что кислотные составляющие сложных эфиров, так же как и их спиртовые части, переходят соответственно во фракции кислот и спиртов, препятствуя тем самым индивидуальной их идентификации.

В дальнейшем для разделения обессмоленных восков на компоненты применялся метод жидкостной колоночной хроматографии. Его применение, в сочетании с подобранным авторами элюентным рядом, позволило выделить из восков АВ и БВ четыре фракции, которые предварительно оценивались по чистоте с помощью метода тонкослойной хроматографии. В ходе чего было установлено – в каждой выделенной фракции содержится лишь одна группа веществ, об этом свидетельствовали не только результаты определения количества пятен, но и величины R_f , табл. 1.3.

Таблица 1.3 – Характеристика фракций восков БВ и АВ, полученных с помощью жидкостной колоночной хроматографии [49]

Фракции воска	Данные ТСХ		Фракционный состав масс. %	Числа, мг КОН / г			Температура каплепадения, °С
	Количество пятен	R_f		Кислотное	Эфирное	Гидроксильное	
Воск БВ							
Исходный воск	4	–	100.0	22.0	51.0	36.0	86.0
Углеводородная фракция	1	0.94	9.0	0.0	0.0	0.0	62.0

Продолжение таблицы 1.3

Эфирная фракция	1.0	0.79	58.8	0.0	86.7	0.0	88.0
Спиртовая фракция	1	0.27	9.3	0.0	0.0	391.0	76.0
Кислотная фракция	1	0.18	22.9	96.1	0.0	0.0	88.0
Воск АВ							
Исходный воск	4	–	100.0	20.0	78.0	19.0	88.0
Углеводородная фракция	1	0.94	15.2	0.0	0.0	0.0	63.0
Эфирная фракция	1	0.79	61.5	0.0	126.8	0.0	89.0
Спиртовая фракция	1	0.26	10.1	0.0	0.0	188.1	82.0
Кислотная фракция	1	0.18	13.2	142.7	0.0	0.0	88.0

Метод экстракционного выделения воска из лигнитового дегтя описывается авторами в работе [50]. Экстракция велась в течение часа при температуре 70°C, в качестве растворителя применялась легкая фракция нефти ($t_{\text{кип.}} = 60-80^\circ\text{C}$), соотношение дегтя к растворителю составляло 1:4. В результате проведенной экстракционной обработки авторам удалось выделить до 85% воск-содержащего дегтярного масла. В дальнейшем производилась отгонка растворителя и обработка полученного экстракта ацетоном при температуре $t=10^\circ\text{C}$ для осаждения воска. Выход воска составил 14.6% от сухой массы дегтя. Авторами идентифицировано, что в исследуемом воске, полученном из индийского лигнита, преобладают длинноцепочные парафины (C_{30}), а также небольшие количества длинноцепочных жирных кислот и их сложных эфиров в соединении с ненасыщенными группами типа: $\text{RCH}=\text{CH}_2$, $\text{RCH}=\text{RHR}_1$, $\text{RR}_1\text{C}=\text{CH}_2$.

Авторами [51] была проведена экстракция битумов из бурого угля месторождения Шенгли, внутреннего автономного региона – Внутренняя Монголия (Китай), таблица 1.4. Уголь данного месторождения измельчался до фракции < 74 мкм, после чего сушился под вакуумом в течение 24 ч., при температуре 80°C. Далее проводилась последовательная экстракция навески угля – 30 г, при температуре окружающей среды, в ультразвуковой ванне. В

качестве растворителей последовательно применялись: сероуглерод, бензол, метанол, ацетон, тетрагидрофуран. Продолжительность процесса экстракции для каждого из растворителей составляла 2 ч. Полнота проведенной экстракции контролировалась по специфическим соединениям, идентифицируемым при ХМС анализе.

Таблица 1.4 – Результаты технического и элементного анализа бурого угля месторождения Шенгли, внутреннего автономного региона – Внутренняя Монголия (Китай) [51]

W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %	C^{daf} , %	H^{daf} , %	N	O %, по разности
13.14	11.07	37.85	69.87	5.54	1.03	>22.27

Выход экстрактов, соответственно применяемым растворителям, составил 0.18%, 0.03%, 1.78%, 0.26%, и 0.61%. Было предположено, что данный уголь состоит преимущественно из не извлекаемых макромолекулярных компонентов.

Дальнейшее исследование образцов велось с применением методов ИК-спектromетрии с Фурье преобразованием и ХМС. Было установлено, что полученные экстракты представляют собой многокомпонентную смесь: алканов, циклоалканов, алкенов, аренов, фенолов, спиртов, простых и сложных эфиров, кетонов, азотосодержащих органических соединений, серосодержащих органических соединений и других соединений. В результате проведенного ХМС анализа было идентифицировано: 19 n-аканов и 30 разветвленных алканов, 28 циклоалканов, 5 алкенов, 62 арена, 51 фенол, 10 спиртов, 20 эфиров, 44 кетона. Среди которых: coprostone, cholestane, (5R,8R,9S,10S,13R,14R,17R)-10,13-dimethyl-17-((R)-6-isooctan-2-yl)hexadecahydrocyclopenta[a]phenanthrene, (8R,9S,10S,13R,14S,17R)-10,13-dimethyl-17-((R)-6-isooctan-2-yl)hexadecahydrocyclopenta[a]phenanthrene, 23,28-bisnor-17 β -hopane, 28-nor-17 α -hopane, 28-nor-17 β -hopane, (E)-nonadec-5-ene и 5,5-dimethyl-1,2-dipropylcyclopenta-1,3-diene, и др [51].

В работе [52] приведены результаты экстракции битумов из бурого угля Сергеевского месторождения Амурской области. Результаты технического и элементного анализа приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Результаты технического и элементного анализа бурого угля Сергеевского месторождения [52]

W^a , %	A^d , %	C^{daf} , %	H^{daf} , %	S	N	O, %	H/C
8.1	22.3	66.1	5.5	0.4	0.7	27.3	1.0

Экстракцию битумов из угля осуществляли по следующим направлениям: экстракция угля в аппарате Сокслета; экстракция предварительно алкилированного угля; ступенчатая экстракция. При экстракции применялись органические растворители: бензин, бензол, хлороформ, изопропиловый спирт, спиртобензол (1:1) (таблица 1.6). После чего полученные битумы разделялись на воска и смолы при многократной обработке серным эфиром и последующей кристаллизацией восковых компонентов при температуре минус 10°C.

Таблица 1.6 – Характеристика продуктов при экстракции в аппарате Сокслета [52]

Экстрагент	Выход, % на daf	Элементный состав, % на daf			$(H/C)_{ат}$	$(O/C)_{ат}$	Кислотное число, мг КОН/г	Число омыления, мг КОН/г
		C	H	O+N+S				
Битумы								
Бензин	11.5	77.94	11.51	10.55	1.77	0.101	47.4	105.7
Бензол	15.1	77.60	11.55	10.85	1.79	0.105	61.2	123.0
Хлороформ	13.4	78.04	11.19	10.77	1.72	0.103	50.1	116.3
Изопропанол	13.3	76.59	10.93	12.48	1.71	0.122	–	–
Спирто- бензол (1:1)	21.4	75.23	9.69	15.08	1.55	0.150	–	–
Воски								
Бензин	7.3	78.14	12.79	9.07	1.96	0.087	41.8	120.6
Бензол	9.3	79.80	12.59	7.61	1.89	0.072	46.5	130.5
Хлороформ	8.4	79.00	12.38	8.62	1.88	0.082	44.4	125.0
Изопропанол	7.9	78.59	12.25	9.16	1.87	0.087	35.3	78.5

Продолжение таблицы 1.6

СМОЛЫ								
Бензин	3.0	74.79	10.20	15.01	1.64	0.150	52.2	79.3
Бензол	5.5	70.22	10.14	19.64	1.73	0.209	69.6	99.3
Хлороформ	5.0	74.15	9.98	15.87	1.62	0.160	57.8	85.7
Изопропанол	5.4	73.53	9.88	16.59	1.61	0.169	52.5	73.4

Исследование группового состава обессмоленного воска велось методом щелочного гидролиза 1 н. спиртовым раствором гидроксида калия. В результате чего было получено 4 фракции воска: углеводороды, спирты, кислоты, нерастворимые сложные эфиры. После подготовки образцов проводился газохроматографический анализ [52].

Алкилирование угля осуществлялось изопропиловым спиртом при температуре 82°C, в качестве катализатора применялась 7% серная кислота (таблица 1.7). После чего модифицированный твердый остаток отмывали от кислоты, высушивали и проводили экстракцию битумов бензином. Из твердых остатков по ГОСТ 9517-76 извлекались гуминовые кислоты. В дальнейшем групповой состав битумов исследовался по методу приведённому ранее. Помимо этого, неомыляемые компоненты разделяли на углеводородную и спиртовую фракцию методом колоночной хроматографии на силикагеле, с применением в качестве элюентов октана и хлороформа. Для подтверждения образования изопропиловых эфиров продукты алкилирования обрабатывали изооктаном в аппарате Сокслета, а полученные экстракты разделяли методом колоночной хроматографии на углеводородную и сложноэфирную фракции. В качестве адсорбента применялся силикагель, в качестве элюентов циклогексан и 5% раствор серного эфира в циклогексане. Идентификацию углеводородов и сложных эфиров осуществляли методом тонкослойной хроматографии [52].

Таблица 1.7 – Характеристика продуктов алкилирования [52]

Образец	Выход, % на <i>daf</i>	Содержание, % на <i>daf</i>				Характеристика восков					
		Битумы	Воски	Смолы	Гуминовые Кислоты	Физико- химические показатели		Групповой состав, %			
						Температура кашлепадения, ОС	Число омыления, мг КОН/г	углеводороды	Спирты	Кислоты	Сложные эфиры
Исходный уголь											
Изопропанольный экстракт	15.4	8.5	4.5	4.0	–	76	78.5	7.3	5.2	41.6	45.9
Остаточный уголь	85.4	4.8	3.4	1.4	70.5	80	119.3	3.8	3.2	33.6	59.4
Модифицированный уголь											
Изопропанольный экстракт	33.9	12.9	5.5	7.4	–	79	69.6	9.1	16.9	55.2	17.8
Алкилированный уголь	71.1	8.0	7.8	0.2	76.1	83	128.1	5.2	7.0	9.6	78.2

Ступенчатую экстракцию битумов из угля проводили в 4 этапа: 1- экстракция хлороформом (битум 1); 2- из угольного остатка спиртобензолом экстрагировали битум 2 и проводили деминерализацию остаточного угля 10% соляной кислотой; 3- проводили экстракцию спиртобензолом (битум 3) и деминерализацию остатка концентрированной плавиковой кислотой; 4- экстрагировали битум 4, получая в остатке концентрат органического вещества нерастворимого в спиртобензольной смеси.

Методами щелочного гидролиза и хроматографии авторами установлено, что главными структурными компонентами восков являются полиметиленовые цепи, содержащие до 42 атомов углерода. В составе углеводородной фракции преобладают алканы нормального строения с высоким коэффициентом нечетности, 55% из которых составляют парафины $C_{25}-C_{31}$, а на долю изо-структур и алкенов приходится 15% и 4% углеводородов, соответственно. В составе спиртовой фракции идентифицированы высшие насыщенные спирты $C_{14}-C_{30}$ с четным числом

атомов углерода в молекуле при максимальном содержании гомологов C_{22} – C_{28} . Восковые жирные кислоты представлены соединениями нормального строения от C_{14} – C_{36} с выраженным преобладанием гомологов с четным числом атомов углерода, основные компоненты которых – кислоты C_{24} – C_{32} (65%). Также присутствуют мононенасыщенные C_{15} – C_{28} , полиненасыщенные C_{18} и C_{20} и дикарбоновые кислоты C_{14} и C_{16} . Восковые сложные эфиры являются продуктами взаимодействия кислот и спиртов, идентифицированных в ходе настоящего исследования [52].

Экстрагированные смолы обеднены длинными алкильными цепями и включают больше алициклических непредельных и ароматических соединений, алкилированных короткими заместителями либо связанными функциональными группами.

В составе продуктов, полученных при ступенчатой экстракции, преобладающее значение имеют вещества ароматического характера. Алифатические компоненты битумов содержат до 42 атомов углерода в молекуле, представлены восковыми углеводородами, высшими жирными спиртами и сложными эфирами. В составе смол идентифицированы алициклические и ароматические структуры, алкилированные короткими заместителями и содержащие функциональные группы [52].

Алкилирование органической массы бурых углей в значительной степени способствует увеличению выхода битумов (восков и смол). Наряду с этим ступенчатая деминерализация углей также способствует увеличению растворимости органической массы углей до 50% на *daf* и извлечению битумов, обогащенных ароматическими веществами.

В работе [53] проведено исследование битумов, полученных из бурых углей Ярского месторождения Томской области. Авторами было исследовано 6 проб угля, одна из которых пролежала в лаборатории 1.5 года и в дальнейшем фигурирует как – окисленная. Результаты анализов проб угля представлены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Результаты анализов проб угля [53]

Проба	$W^{вл}$, %	W^a , %	W^p , %	A^d , %	V^{daf} , %	C^{daf} , %	H^{daf} , %	N , %	S , %	O , %	По бомбе в ккал/кг
1	49.3	9.04	53.9	26.60	60.6	—	—	—	—	—	—
2	49.4	10.50	53.1	28.21	66.2	—	—	—	—	—	—
3	47.0	9.48	52.0	29.74	62.5	—	—	—	—	—	—
4	49.0	10.34	52.5	23.06	63.4	—	—	—	—	—	—
5	47.0	9.18	48.7	25.80	64.3	—	—	—	—	—	—
Окисленная	—	5.23	—	31.17	56.98	64.7	5.06	1.18	0.52	28.54	6400

Непосредственно перед экстракцией пробы угля высушивались до воздушно-сухого состояния и измельчались до фракции, требуемой для анализа. Экстракция велась в аппарате Сокслета, в качестве экстрагента применялась смесь растворителей спиртобензол (1:1). Экстракция велась до момента, когда жидкость в сифоне аппарата Сокслета была слабоокрашенная. После чего из полученного экстракта отгонялся растворитель, и сырой горный воск разделялся на смоляную и восковую фракцию. Химические характеристики и выход битума, полученного из окисленной пробы, представлены в таблице 1.9. Выход битума из не окисленных проб представлен в таблице 1.10.

Таблица 1.9 – Характеристики битума полученного из окисленной пробы [53]

Фракция	Выход в %, на сухую массу	t размягчения, °С	Кислотное число	Эфирное число	Число омыления	Йодное число
Сырой битум	8.97	74.1	65.3	138.4	203.7	38.2
Воск	3.62	—	53.6	52.9	106.5	28
Смолы	5.35	72	70.1	47	117.1	40.9

Таблица 1.10 – Выход битума из неокисленных проб [53]

№ пробы	Выход битума в процентах на					
	лабораторную пробу		безводную пробу		E^{daf}	
		Среднее		Среднее		Среднее
1	10.38	10.16	11.42	11.40	18.5	17.72
2	10.02		11.20		17.5	
3	10.00		11.04		18.0	
4	8.51		11.03		14.4	
5	11.90		12.30		20.0	

Определение характеристических чисел и выхода смол и восков ввиду малого количества битумов производилось после того, как битумы, извлеченные из различных проб были смешаны [53]. Результаты представлены в таблице 1.11.

Таблица 1.11 – Выход и характеристические числа битума из не окисленных проб [53]

Фракция	t размягчения, °С	Кислотное число	Эфирное число	Число омыления	Йодное число
Битум	73	42.1	60.1	102.2	43.5
Воск	93.35	23.1	67.8	90.9	27.1
Смолы	60	51.0	69.5	120.5	42.2

Экстрагированные битумы не являются однородным веществом, это смесь состоящая главным образом из высокомолекулярных жирных кислот и их эфиров с высокомолекулярными спиртами, что составляет собственно воск, сопровождаемый смолистыми и серосодержащими веществами.

1.2.2. Экстракционные смолы

Экстракционные смолы, получаемые из бурого угля, представляют собой твердую темную массу, состав и свойства которой кардинально различаются в зависимости от месторождения угля [54]. Смолы, полученные

при экстракции из горного воска сырца бензолом, имеют следующие показатели: температура каплепадения (T_k) = 34- 48°C; кислотное число (к.ч.) 25; число омыления (ч.о.) 56; молекулярную массу 530; показатель пенетрации (P^{25}) равен 12,5. Элементный состав: C = 81,55%; H = 12,15 %; N = 1,96%; O (по разности) = 4,34% [55].

При экстракции битумов бензолом, спирто-бензолом, смесью дихлорэтана и бензола, из среднегерманского бурого угля [53] и бурого угля Александрийского месторождения [56] были получены смолы с содержанием 20-30%. Экстракционный битум, полученный из южно-уральского бурого угля, при применении тех же растворителей содержит 60-70% смол [57]. Существенно ниже содержание смол в битумах полученных при экстракции из Грачевского бурого угля дихлорэтаном и бензолом, 14,7-13,6% [45].

Смолы, извлеченные из экстрактов бурого угля Александрийского месторождения, состоят из нейтральной (54,7 %) и кислой (45,3 %) части [58]. В свою очередь в кислой части присутствуют: феноляты растворимые в водной щелочи (8,3%) и не растворимые в смеси водной щелочи и бензола (37%), фенолы, калиевые соли, кислоты. При разделении смолы получены характеристики отдельных групп веществ (таблица 1.12), из которых около 47% - продукты асфальтоподобного характера, не растворяющиеся в петролейном эфире [56].

Таблица 1.12 – Групповой состав смол из александрийского бурого угля [59].

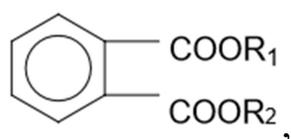
Показатель	Нейтральные вещества		Фенолы				Карбоновые кислоты			
			Среднего слоя		Нижнего слоя		Среднего слоя		Нижнего слоя	
	C _{36,4} O _{2,2}	H _{55,7} S _{0,4}	C _{32,5} O _{4,3}	H ₅₄ S _{0,2}	C _{22,4} O _{3,2}	H _{35,8} S _{0,1}	C _{48,7} O _{7,0}	H _{73,4} S _{0,6}	C _{21,6} O _{3,6}	H _{37,3} S _{0,1}
Молекулярная масса	540		520		360		790		360	
Соотношение Н:С	1.53		1.66		1.60		1.50		1.72	
Элементный состав, %										
С	80.89		75.10		74.62		74.05		72.14	
Н	10.32		10.38		9.96		9.29		10.37	
С	2.22		1.26		1.27		2.46		1.29	

Продолжение таблицы 1.12

О (по разности)	6.57	13.26	14.15	14.20	15.94
Кислотное число	7	132	141	81	187
Число омыления	42	194	180	193	238
Эфирное число	35	62	39	112	51
Гидроксильное число	88	104	141	95	-

В смолах битума, полученного из бурого угля Александрийского месторождения, посредством ИК спектроскопии, подтверждено наличие в них [59, 60]: карбонильных групп, аналогичных группам во фриделине (циклические кетоны) и оксиаллобетулоне (лактонная форма); $C=C_{\text{алиф.}}$, $C=C_{\text{аром.}}$; CH_2 и CH_3 нафтенового и алифатического ряда; OH первичных, вторичных и третичных спиртов; $C=CH$ и других групп.

В работе [61] изучался химический состав смолы буроугольного воска, выделенного из бурых углей Южного Урала. В смоле отмечалось высокое содержание неомыляемых соединений – до 89 %. Методами ИК- и УФ-спектроскопии в неомыляемых веществах были идентифицированы третичные спирты, примеси карбонилсодержащих веществ, углеводороды изостроения. Анализируя данные спектральных анализов по составу неомыляемой части, авторы делают заключение о присутствии в структуре соединений ортозамещенного бензольного кольца, сложноэфирной группировки и разветвленных алифатических радикалов. Авторами сделано предположение, что основу фракции представляют соединения типа:



где R_1 , R_2 – алифатические радикалы изостроения.

Данные, полученные Новаковским Е.М. свидетельствуют, о том, что в смолах в существенных концентрациях присутствуют карбоновые кислоты,

сложные алифатические и ароматические эфиры, спирты, в том числе с ненасыщенными связями [37].

По данным полученным в работе [62], в смолах, полученных из среднегерманского буроугольного воска, содержится: золы 0.51%; стеринов 0.1%; парафинов 0.5%; восковых спиртов 2.65%; кислот 1.4%; низших жирных кислот 0.11%; летучих терпенов 0.12%; политерпенов 3.41%; смоляных кислот 4.08%; оксикислот 9.44%; смоляных спиртов 1.43.

1.2.3. Способы влияния на выход битумов

Важной задачей является увеличение выхода битумов из исходного сырья и повышения качества получаемых целевых продуктов. В настоящее время выделяют две группы методов, с применением которых можно приблизиться к решению данной задачи: физические методы активации углей и химические методы модифицирования.

К физическим методам модифицирования относятся [63, 64]: дробление; вальцевание, перетирание и другие воздействия с приложением сдвиговых усилий; ультразвуковые колебания в жидких средах; криолиз, облучение, электро-гидравлический удар в жидких средах и др.

К наиболее эффективным химическим методам относятся: алкилирование; окислительная и кислотная обработка; сольватация растворителями.

В работе [13] приведены результаты исследования влияния алкилирования органической массы бурых углей на выход битумов. Автором исследовались образцы газового угля Караканского месторождения Кузнецкого бассейна, битуминозного бурого угля Александрийского месторождения Днепровского бассейна, бурого угля Игатского месторождения Канско-Ачинского бассейна, битуминозных углей Бабаевского месторождения Кумертауского и Тюльганского разрезов Южно-Уральского бассейна, а также битумы, полученные из них после

предварительного алкилирования в различных условиях и без алкилирования. Также, автором проведена оптимизация процесса алкилирования исследуемых углей. Результаты технического анализа исходных углей представлены в таблице 1.13.

Таблица 1.13 – Результаты технического анализа исходных образцов углей [13]

№	Уголь	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	O+N+S по разности
		% масс					
1	Караканский	5.5	8.7	37.70	77.3	5.2	17.5
2	Александровский	15.5	18.2	40.9	67.0	6.1	26.9
3	Итатский окисленный	22.3	23.5	54.5	70.1	4.8	25.1
4	Кумертауский маячный	8.09	15.88	59.76	67.16	7.11	25.74
5	Кумертауский западный	7.97	9.30	64.21	68.84	7.63	23.53
6	Тюльганский	7.00	24.70	60.20	60.93	7.31	31.76

Образцы углей и полученные экстракты исследовались с применением различных методов, среди которых: инфракрасная спектроскопия, дериватография, тонкослойная хроматография (ТСХ), хромато-масс-спектрометрия (ХМС).

Проведенные исследования показали, что модификация углей алкилированием приводит к значительному изменению группового состава экстрактов, а также значительно повышает выход как восковой, так и смоляной составляющей битумов. Алкилирование бурых углей метанолом позволяет получать из модифицированных углей воск с высоким выходом и повышенного качества за счет протекания комплекса реакций этерификации и переэтерификации, который приводит к появлению в угольных экстрактах нехарактерных для исходного угля метиловых эфиров длинноцепочечных алифатических кислот [13].

Также в составе гексанового экстракта (воска) Александрийского бурого угля методом ХМС был идентифицирован ряд индивидуальных соединений (табл. 1.14).

Таблица 1.14 – Вещества, идентифицированные в составе гексанового экстракта битума Александрийского бурого угля [13]

Время удерживания, мин.	Площадь пика, %	Соединение
Исходный воск		
50.08	2.3	н-пентакозан
50.35	9.8	2-трикозанон
51.947	1.9	н-гексакозан
53.764	11.8	н-гептакозан
54.062	8.6	2-пентакозанон
55.504	2.7	н-октакозан
56.023	1.8	сквален
57.192	12.9	н-нонакозан
57.556	3.3	2-гептакозанон
58.829	2.9	н-триконтан
60.468	18.6	н-гентриаконтан
60.871	2.4	2-нонакозанон
64.603	14.2	н-тритриаконтан
Модифицированный воск		
3.258	0.6	2,3-диметилгексан
3.362	1.0	4-метилгептан
4.829	4.0	2,4-диметил-1-гептен
5.231	2.4	4-гидрокси-4-метил-2-пентанон
12.302	0.6	C ₆ - или C ₇ - алкен
20.435	0.5	1-этил-2-пропилциклогексан
38.754	3.6	фталат
43.946	0.3	н-докозан
45.128	1.9	м.б. фенил-1-нафтиламин
46.063	0.4	н-трикозан
46.310	0.6	м.б. 2-генеикозанон
48.076	0.5	н-тетракозан
50.024	0.8	н-пентакозан
50.297	4.1	2-трикозанон
51.895	0.8	н-гексакозан
53.714	2.2	н-гептакозан

Продолжение таблицы 1.14

54.026	3.3	2-пентакозанон
54.312	1.8	метиловый эфир тетракозановой кислоты
55.456	1.5	н-октакозан
55.976	0.6	10-диметилсквален
56.042	0.5	метиловый эфир пентакозановой кислоты
57.147	2.8	н-нонакозан
57.498	0.8	2-гептакозанон
57.733	8.8	метиловый эфир гексакозановой кислоты
58.788	1.1	н-триконтан
59.361	1.6	метиловый эфир гептакозановой кислоты
60.416	2.8	н-гентриаконтан
60.833	0.5	2-нонакозанон
61.081	20.6	метиловый эфир октакозановой кислоты
62.279	0.7	н-дотриаконтан
63.074	2.3	метиловый эфир нонакозановой кислоты
64.519	1.9	н-тритриаконтан
65.509	14.9	метиловый эфир триакозановой кислоты
68.424	1.1	метиловый эфир гентриакозановой кислоты
69.673	1.5	диметиловый эфир двухосновной кислоты
72.055	3.5	метиловый эфир дотриакозановой кислоты

В работе [7] исследовалось влияние предварительного метилирования органической массы бурых углей на изменение состава восковой фракции. Исследование проводилось на: землистых бурых углях Тюльганского (БУТ) и Маячного (БУМ) месторождения Южно-Уральского бассейна; плотных бурых углях Александрийского месторождения (БУА) Днепровского бассейна и Тисульского месторождения (БУТС) Канско-Ачинского бассейна, а также его окисленной форме (БУТСО); сапромиксите Барзасского

месторождения Кемеровской области (БСМ). Данные технического и элементного анализа образцов углей представлены в таблице 1.15.

Таблица 1.15 – Данные технического и элементного анализа образцов углей [7]

Образец угля	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %	C^{daf} , %	H^{daf} , %	$(O+N+S)^{daf}$, по разности
БУА	15.5	18.2	40.9	67.0	6.1	26.9
БУТ	6.5	23.5	67.3	66.2	9.9	23.9
БУМ	5.3	20.0	63.6	58.6	6.8	34.6
БУТС	28.4	15.2	46.5	68.3	5.4	26.3
БУТСО	11.1	8.3	52.1	59.4	4.1	36.5
БСМ	5.5	34.5	61.0	66.4	7.6	26.0

Образцы углей были модифицированы метанолом при кислотном катализе в жидкой фазе. После обработки битумы выделяли из метанольного экстракта, полученного в ходе обработки, а твердые остатки подвергали последовательной экстракции по методу Грефе гексаном и спиртобензолом. Выход экстрактов и условия проведения экспериментов приведены в таблице 1.16.

Таблица 1.16 – Выход экстрактов и условия проведения экспериментов [7]

Образец	Количество метанола, мл.	Концентрация кислоты, %	Продолжительность, ч.	Кислота	Выход экстрактов, % на daf			
					Восковая фракция (гексановый экстракт)		Сумма экстрагируемых	
					Исх.	Метил.	Исх.	Метил.
БУА	50	10	5.5	БСК	3.5	8.2	11.8	27.9
БУТ	50	10	3	БСК	1.6	4.7	12.9	32.7
БУМ	50	10	3	БСК	2.2	5.2	14.4	26.5
БУТС	25	1	0.5	Серная	0.7	3.6	2.3	7.8
	75	9	3	ОФК	0.7	1.0	2.3	7.9
БУТС О	100	9	3	Серная	0.2	0.5	2.8	22.8
	25	5	3	ОФК	0.2	0.5	2.8	11.3
БСМ	100	13	5.5	ОФК	0.6	1.1	3.3	15.1

Данные группового состава восков исследуемых бурых углей приведены в таблице 1.17.

Таблица 1.17 – Групповой состав восков бурых углей по данным ХМС, % на *daf* [7]

Группы соединений	Исходный уголь	Модифицированный уголь
БУТ		
Алканы	0.08	0.16
Сложные эфиры природные	0.03	Нет
Сложные эфиры метиловые	Нет	3.79
Карбоновые кислоты	1.15*	0.04
Кетоны	Нет	0.23
Неидентифицированные	0.31	0.47
БУМ		
Алканы	0.08	0.19
Алкены	Нет	0.27
Сложные эфиры природные	0.02	0.05
Сложные эфиры метиловые	Нет	4.29
Карбоновые кислоты	1.4*	Нет
Кетоны	0.24	0.03
Спирты	0.17	0.09
Альдегиды	0.01	0.09
Другие	0.03	0.04
Неидентифицированные	0.25	0.12
БУТС**		
Алканы	0.02	0.19
Алкены	Нет	0.29
Сложные эфиры природные	0.01	0.04
Сложные эфиры метиловые	Нет	0.21
Карбоновые кислоты	0.05*	0.8***
Терпены	Нет	0.4
Неидентифицированные	0.2	1.6
БСМ		
Алканы	0.15	0.64
Сложные эфиры природные	Нет	0.1
Сложные эфиры метиловые	Нет	0.32
Карбоновые кислоты	0.41*	Нет
Кетоны	0.012	Нет
Неидентифицированные	0.03	0.04

Примечания: * определены в виде метиловых эфиров после обработки пробы диазометаном; ** катализ серной кислотой; *** определены в виде бутиловых эфиров.

Все восковые фракции исходных бурых углей представлены в основном монокарбоновыми кислотами линейного строения,

преимущественно с четным числом атомов углерода в цепи. Также в составе присутствуют спирты, алканы, сложные эфиры природного происхождения. Модификация способствует увеличению в составе фракций доли алканов и не идентифицированных соединений, что свидетельствует о процессах деструкции органической массы бурых углей [7].

Применение жидкофазного алкилирования при экстракции битумов из бурых углей положительно влияет на выход восковой (алифатической) фракции. Преобладающими реакциями в превращениях компонентов алифатических фракций являются этерификация и переэтерификация. В эфирной фракции восков помимо нативных сложных эфиров содержатся метиловые эфиры этих же кислот, являющиеся продуктом, образованным в результате проведенного процесса алкилирования.

Исследование влияния алкилирования углей Шубаркольского и Кумыс-Кудугского месторождений Центрального Казахстана на выход горного воска представлено в [65]. В качестве попутного растворителя при алкилировании применялись: гексан, циклогексан, петролейный эфир 70/100. Алкилирующий спирт – изопропиловый. В качестве катализатора использовалась спирторастворимая кислота в соотношении 0.1 до 15 % от объема раствора. Процесс велся в стеклянной колбе при температуре кипения растворителя, с постоянным перемешиванием. По завершении процесса остаточный уголь отделялся от органической фазы. Затем из полученной фазы выделяли воск и смолы. В результате установлено, что наиболее эффективным из применяемых растворителей является гексан. Алкилирующая обработка исследуемых Казахстанских бурых углей показала свою эффективность и позволила увеличить выход целевого продукта – воска в 2-3 раза, в сравнении с полученными результатами без алкилирующей обработки.

Исследование взаимодействия бурого угля Сергеевского месторождения с метиловым спиртом описано в работе [66]. Исследуемые образцы углей имели следующие характеристики: W^a – 8.1%; A^d – 22.3%; C^{daf}

– 66.1%; H^{daf} – 5.5%; N^{daf} – 0.7%; S^{daf} – 0.4%; O^{daf} – 27.3%; Н/С – 1.0; битуминозность – 11%; выход гуминовых кислот – 70.5%. Параллельно проводилось два эксперимента, с катализатором – серной кислотой и в отсутствие катализатора. В качестве алкилирующего агента применялся метиловый спирт. Эксперимент проводился в стеклянной колбе с постоянным перемешиванием, соотношение угля к растворителю 1:20, при температуре кипения реакционной смеси. В дальнейшем полученные продукты центрифугировались, отмывались от катализатора и сушились до постоянной массы. После этого проводилась экстракция по Грефе из растворимых продуктов и твердых остатков бензином марки А извлекались битумы, которые разделялись на воск и смолы. Из дебитуминированного угля извлекали гуминовые кислоты.

Полученные результаты показали эффективность предварительной алкилирующей обработки угля, выход битумов после алкилирования возрос в 2-3 раза. По данным авторов [66] основной вклад в повышение битуминозности угля вносили метиловые эфиры, образующиеся в процессе этерификации и переэтерификации. Горный воск, полученный из алкилированного угля, обладает некоторыми свойствами рафинированных и тарифицированных восков.

Результаты исследования влияния предварительной деминерализации кислотами и щелочью приведены в работе [67]. Полученные результаты показали, что предварительная кислотная деминерализация способствует увеличению скорости экстракции и повышению качества монтан воска. Применение предварительной щелочной обработки с целью деминерализации, показало противоположные результаты по влиянию на скорость экстракции.

В работе [68] авторы изучали влияние микроволнового воздействия на выход битумов. В качестве исследуемых образцов применялись бурые угли марки В3 Майкубенского месторождения (Казахстан).

Полученные результаты показали, что предварительная деминерализация соляной кислотой приводит к повышению экстрагируемости битума. Дополнительная обработка деминерализованного угля микроволновым излучением приводит способствует дальнейшему увеличению выхода битума. Наибольший выход битума был получен при мощности излучения 150 Вт. Дальнейшее увеличение мощности излучения не рекомендуется, в связи с тем, что эффективность его влияния на выход битума снижается.

GC/MS-анализ полученного спирто-бензольного экстракта (1:1) вытяжки показал наличие в его составе ароматических углеводородов (33.4–34.5%), алканов (25.1–6.2%) и кислородсодержащих углеводородов (23.7 – 25.5%). В бензольном экстракте наблюдалось высокое содержание ароматических углеводородов (37.3–38.2%). Сравнительный анализ выхода веществ из смол показывает, что деминерализация и микроволновое воздействие приводят к увеличению содержания карбоксильных и гидроксильных групп.

В работе [69] авторами проводилось исследование влияния предварительной деминерализации в микроволновом поле на взаимодействие бурого угля с бутиловым спиртом в присутствии кислотного катализатора. Предварительная деминерализация образцов бурых углей (БЗ) Майкубенского угольного бассейна проводилась 0.2 н. соляной кислотой, в течении 3 ч. После чего образцы отмывались от кислоты и сушились. Далее проводилось алкилирование бутанолом-1 в микроволновом поле в течение 1 ч, при температуре 117-120°C. Затем уголь отфильтровывался, высушивался и подвергался экстракции бензолом, этанол-бензолом (1:1), 2-пропанол-бензолом (1:1). Продолжительность экстракционной обработки составляла 5 ч.

Полученные авторами результаты свидетельствуют о положительном влиянии микроволнового облучения на выход битумов, который в среднем возрос в 1.5-2 раза в сравнении с опытам без деминерализации. По данным

ХМС анализа, при применении микроволнового облучения содержание смол в битумах снижается, а полученный воск сырец практически не содержит смол. Установлено, что предварительная деминерализация и алкилирующая обработка бурого угля в микроволновом поле способствует углублению экстракции, увеличению извлечения воска сырца, практически не содержащего смол.

В работе [70] исследовалось влияние предварительной деминерализации углей Павловского, Березовского и Тюльганского месторождения. Деминерализация образцов углей проводилась при обработке образцов углей 02. н. растворами щавелевой, лимонной и соляной кислотой. Продолжительность обработки составляла 3 часа. В дальнейшем образцы отмывались от кислоты дистиллированной водой и сушились в течении 3 часов при температуре 130°C. После сушки проводилась экстракция в аппарате Сокслетта до полного обесцвечивания экстрагента – Нефрас С2 80/120. Остаточный уголь после экстракции сушился и по убыли массы определялся выход воска.

В результате проведенного исследования было показано положительное влияние предварительной деминерализации углей соляной кислотой на выход битумов. Наилучший результат достигнут при предварительной деминерализации Тюльганского бурого угля соляной кислотой, выход битумов возрос с 11.7 до 15.3 % на органическую массу угля.

1.2.4. Биомаркеры углей, обнаруженные в битумах

Известно, что для каждой эпохи углеобразования характерны определенные типы углей: кутиколовые липтобиолиты – для среднего девона; споровые дюрены – для визейского яруса нижнего карбона; кларены – для среднего карбона, фюзено-ксиленовые – для пермской системы; фюзено-ксиленовые и клареновые угли – для мезозоя.

В битумах углей присутствуют хемофоссилии (молекулы-биомаркеры) [71], которые могут предоставить информацию для реконструкции условий угленакопления.

В работе [72] авторами исследовался ряд углей различного возраста и генетических групп. Экстракция битумов велась хлороформом, после чего асфальтены осаждались избытком петролейного эфира, а оставшаяся мальтеновая часть разделялась на хроматографических колонках с силикагелем и оксидом алюминия, после чего полученные фракции исследовались методом ХМС.

Авторами показано [72], что распределение *n*-алканов на хроматограммах насыщенных углеводородов имеет бимодальное распределение на C_{19} и C_{25} (барзассит), или одномодальное на алкане C_{25} . В области высокомолекулярных углеводородов наблюдалось преобладание молекул с нечетным количеством атомов углерода.

Распределение терпанов [72] у исследованных углей значительно отличалось. У девонского барзасского угля идентифицированы би-, три- и тетрациклические дитерпаны, которые отсутствовали в гумусовом и сапропелитовом угле. Среди идентифицированных биометок были обнаружены гомологи филлокладана и каурана, источниками которых являются смолы высших растений, принадлежащих к *Podocarpaceae* и *Araucaceae*.

Для исследованных сибирских гумолитов и сапропелитов пентациклические гопаны являлись практически единственными представителями терпанов в этих углях. Результаты анализов показали, что в богхедах сохранились гопаны C_{27} и C_{29} [72].

В распределении стерановых углеводородов из различных типов проанализированных углей наблюдалось распределение сходное с распределением терпанов. В барзасских углях идентифицирован ряд низкомолекулярных молекул биометок гомологических рядов андростана и прегнана, а в кангаласском и олененском угле низкомолекулярные

тетрацикланы отсутствовали. В кангаласском и олененском углях идентифицированы только диа- и регулярные стераны. В гумусовых углях стераны C_{29} (этилхолестаны) преобладали над стеранами C_{27} [72].

Полученные авторами результаты геохимических исследований углей различных генетических типов Сибири показывают, что формирование древнейших липтобиолитовых углей проходило в паралических прибрежно-морских условиях. Источниками биомаркеров в битумах являются различные биоты морского и континентального происхождения, в частности смолы ранних Conifers. Авторами сделано предположение, что близкий набор хемофоссилий в битумах мезозойских гумусовых и сапропелитовых углей возник в результате бактериальной переработки исходной органики и биосинтеза гопаноидных структур преимущественно прокариотами.

В работе [73] авторами исследовался хлороформный экстракт битума из углей Интинского месторождения. Каждый образец битума фракционировался с получением асфальтенов, смол, насыщенных и ароматических углеводородов. В дальнейшем насыщенная углеводородная фракция исследовалась методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Среди идентифицированных в образцах *n*-алканов присутствовали высокие концентрации нечетных углеводородов состава C_{23} - C_{29} . Концентрации данных углеводородов были неоднородны по разрезу изучаемых авторами пластов. Алканы нормального строения $C_{27,29,31}$ авторы относят к эпикутикулярным воскам высшей растительности, а углеводороды *n*- $C_{21,23,25}$ предположительно могут принадлежать [74, 75]: цианобактериям, сфагнуму, сосудистым растениям, погруженным макрофитам, микроводорослям.

Такие ациклические изопреноиды, как пристан и фитан присутствовали в исследуемых битумах в высоких концентрациях, их отношение находилось в интервале 4.3-5.1, что является типичным для органического вещества

терригенного происхождения, накопление которого происходило в окислительных обстановках [73, 76].

Углеводороды ряда стерана, гопана и другие терновые структуры, несут важную структуру об исходной растительности, условиях ее накопления и термической преобразованности угольных отложений [73, 76]. При исследовании битумов авторами показано, что органическая масса углей интинского месторождения имеет низкую степень зрелости, преимущественно терригенного происхождения, с незначительной примесью аквагенного органического вещества. Идентифицированные авторами стерановые углеводороды в основном были представлены $\alpha\alpha\alpha$ -20R-диастереомерами, среди которых преобладал этилхолестан. Среди гопановых структур в высоких концентрациях были идентифицированы $\beta\beta$ -диастереомеры. Среди пентациклических терпанов, обнаруженных в битумах авторами, присутствовали их ненасыщенные аналоги – неогоп-13(18)-ены C_{29} и C_{30} . Данные соединения ранее были обнаружены в органическом веществе современных осадков и в незрелом органическом веществе озерных и морских отложениях юрского периода [77].

В результате исследований авторами [73] установлено, что основным источником исходного органического вещества интинских углей являлась высшая растительность, катагенез органического вещества низок.

1.2.5. Переработка горного воска

На сегодняшний день при облагораживании горного воска на практике применяются три основных процесса: обессмоливание, рафинирование и этерификация. Далее эти процессы будут рассмотрены более подробно.

1.2.5.1. Обессмоливание горного воска

Процесс обессмоливания горного воска сырца заключается в экстракции смолистой части горного воска различными растворителями. Ряд основных процессов обессмоливания описан авторами в работах [37, 78, 79, 80]. В работе [79] авторами показано, что наиболее эффективными растворителями для извлечения смол из битума, если обессмоливание ведется в системе жидкость – твердое тело, являются хлорсодержащие и ароматические соединения. Если же процесс обессмоливания ведется с применением методов перекристаллизации – наилучший растворитель изопропиловый спирт. Процесс кристаллизации воска имеет ряд существенных технологических преимуществ по сравнению с другими процессами и позволяет в одной технологической линии организовать производство сырого и обессоленного воска.

В работе [81] авторам удалось определить области оптимальных параметров экстракционного процесса разделения многокомпонентных систем. Также была показана целесообразность проведения экстракции смол в мягких условиях – температура 65°C, давление 0.1 МПа, в качестве растворителей применялись бензин и водный этанол. В [82] приведена оценка селективности, количественной емкости, взаимной растворимости фаз реальных экстракционных систем с двумя растворителями. Селективность составила 11.6 %, концентрация – 27 %, емкость 0.2 – 2.5 %.

В [83] авторами проведен ряд работ по разделению буроугольных битумов методом жидкостной экстракции в непрерывном противотоке. В качестве растворителей применялись: неполярный – БР-2, полярный – смесь этанола (73 %), воды (17 %) и бензина (10 %). В результате авторами разработана технологическая схема процесса получения обессмоленного воска в противотоке, включающая стадии: концентрирования мисцеллы, экстракции смолистых компонентов, получения целевых продуктов с одновременной регенерацией растворителя.

В патенте [84] описан способ получения обессмоленного воска посредством обработки ТГИ смесью метанола и углеводородных растворителей при массовом соотношении твердой и жидкой фаз от 1:5 до 1:15, в присутствии растворимой в метаноле кислоты в качестве катализатора, с последующим разделением реакционной массы на твердую и жидкую фазу: раствор обессмоленного воска в углеводородных растворителях и смол в метаноле.

В настоящее время обессмоливание горного воска в промышленности ведется с применением толуола в качестве растворителя. Сущность метода заключается в том, что при низких температурах смолы растворимы в толуоле, а воск нет, что позволяет получить воск высокой чистоты, с содержанием смол 2-5%. Но не всегда требуется высокая степень обессмоливания. В зависимости от потребителя содержание смол может варьироваться в широких пределах, а в некоторых случаях смолу необходимо добавлять в монтан-воск для достижения оптимального качества, требующегося потребителю [85].

1.2.5.2. Рафинирование воска

Посредством обессмоливания полностью отделить воск от смол не удается и вследствие этого полученный воск имеет окрас от желтого до темно-коричневого. Применение такого продукта невозможно в тех отраслях промышленности, где требуется светлый восковой продукт с высокой температурой плавления. Для повышения качества до требуемых производствами показателей, воск проходит процесс облагораживания – рафинирование.

Процесс рафинирования заключается в обработке обессмоленного воска различными окисляющими агентами: хлор, азотная кислота и др. В результате данной обработки получают воска светлых тонов. При этом происходит переход спиртовых и эфирных групп в кислотные. В результате

чего, по данным работы [37], содержание кислот увеличивается от 17 до 86%, количество эфиров уменьшается с 53 до 10%. Содержание кислот прямоцепочечного строения C_{10} - C_{14} в окисленном воске составляет 2%, изостроения 0.4; C_{15} - C_{19} прямоцепочечных – 4.3, изостроения 1.8; C_{20} - C_{24} прямоцепочечных – 14, изостроения 4; C_{25} - C_{29} прямоцепочечных – 31.4, изостроения 8.4; C_{30} - C_{35} прямоцепочечных – 24.4, изостроения 8.8; C_{35} изостроения – 0.5.

Некоторые из процессов рафинации битумов описаны в работах [86-89], также имеется ряд патентов [90-94].

Авторами работ [95-97] исследовались технологические основы хроматного метода рафинации буроугольного битума. Процесс проводился в реакторе с якорной мешалкой [95], показатели эффективности которого в 8.2 раза превышали показатели реакторов, применяемых в промышленности. Результаты по окислению воска различными количествами бихромата натрия приведены в [96]. Полученные авторами результаты показывают перспективность и высокую эффективность непрерывного процесса окисления воска хромовой смесью в прямоточном каскаде.

Также перспективным является совмещение технологии обессмоливания с воскоизвлечением. По данным, приведенным в [80], в сравнении с зарубежными процессами, данная технология позволяет за счет исключения стадии предварительного измельчения воска и совмещения стадии регенерации растворителя на линиях получения и обессмоливания горного воска: снизить энергозатраты при упаривании мисцеллы непосредственно перед кристаллизацией, в широких диапазонах регулировать содержание смолы в воске, а также способствует организации безотходного производства битумов и обессмоленного воска.

1.2.5.3. Этерификация воска

Еще одним из применяемых способов повышения качества воска является этерификация. В результате данного процесса происходит взаимодействие карбоновых кислот и спирта с образованием сложных эфиров. Процесс этерификации протекает медленно, обычно никогда не доходит до конца и является обратимым в присутствии воды – с разложением продукта до исходных карбоновых кислот и спирта.

Авторами [98] исследовалось влияние этерификации на битумы, экстрагированные из торфа. Процесс этерификации проводился с применением полиэтиленгликоля-400 (ПЭГ-400), в качестве катализатора использовалась паратолуолсульфокислота и серная кислота (20 %), при этом первая оказывала большее влияние при ведении процесса. Полученный в результате модифицированный битум хорошо эмульгировался, не оказывал раздражающего действия на кожный покров и не проявлял сенсibiliзирующего действия. Благодаря своим свойствам полученный этерифицированный битум может найти свое применение при изготовлении косметических препаратов.

В работе [99] авторами изучались свойства окисленных торфяных битумов. Окисление велось с применением азотной кислоты (10-95%) с последующей экстракцией, при этом выход бензинового и бензольного экстракта увеличивался с увеличением продолжительности окисления. В результате авторами были получены облагороженные битумы широкой цветовой гаммы – от коричневой до желто-оранжевой.

Исследование влияния температурного режима при непрерывной экстракции на качество битума после окисления приведено в [100]. Авторами показана возможность получения битумов, обогащённых определенными классами соединений, в том числе БАВ, таких как стеринны.

1.2.6. Применение битумов и продуктов на их основе

1.2.6.1. Применение битумов в литье

При подборе модельных составов для точного литья важную роль играет: их дешевизна и распространенность, механическая однородность, хорошая заполняемость пресс формы, минимальная усадка, достаточная текучесть в жидком состоянии, высокая механическая прочность, химическая пассивность в отношении материала облицовки; постоянство химического состава, физических и механических свойств после переплавок [101, 102].

Существует ряд разработок составов для точечного литья на основе горного воска [103-107]. Применение битумов в модельных составах способствует стабилизации усадки, снижению склонности к трещинообразованию.

Сравнивая показатели парафинобитумного модельного состава с показателями парафин-стеаринового (ПС) состава, первый отличается лучшим постоянством размеров, лучшей теплоустойчивостью и возвратом после применения при литье. Помимо этого парафинобитумные модельные составы обладают лучшей прочностью, их линейная усадка значительно ниже, чем у общепринятого состава ПС (1:1), соответственно класс точности при литье с применением парафинобитумных (ПБ) составов будет выше. Равенство вязкости данных модельных составов, при температурах мажеобразования (43-48°C), показывает возможность применения ПБ составов при литье в цехах оборудованных под литье ПС составами [37].

Горный воск может использоваться в качестве полимерного материала для точного литья – внесение горного воска в материал изделия способствует увеличению растворимости этиленвинилацетата (ЭВА) и полимеризованной канифоли. Помимо этого он может служить превосходной добавкой к дорожному асфальту – улучшает прочность сцепления вяжущей

смеси с каменистым материалом. Также горный воск может использоваться как добавка в каучук, в качестве диспергатора и смазки [108-110].

1.2.6.2. Битумы в смазочных материалах

Особое внимание привлекает возможность применения битумов, экстрагированных из ТГИ в композициях смазочных материалов. Смолистая часть битумов, являющаяся на данный момент отходом производства воска, была исследована в работе [111]. В результате авторами показано, что смолы полностью растворимы в минеральном масле АУ (ГОСТ 1642-75), значительно повышают уровень его защитных свойств и по эффективности сопоставимы с присадкой АКОР-1, а также не оказывают отрицательное воздействие на совместимость их композиций с минеральными маслами.

В работах [112-114] исследовались защитные свойства буроугольных битумов. Авторами показано, что буроугольный битум в качестве загущающего компонента защитных пластичных смазок имеет большую эффективность, чем церезин-90 и способствует защите стали от атмосферной коррозии. Углеводороды с температурой плавления 55-57°C из буроугольного битума обладают наилучшими защитными свойствами по отношению к стали, меди и магнию, благодаря чему их можно использовать в качестве ингибитора коррозии в композициях защитных смазок.

В [115] исследовались свойства канатных смазок в зависимости от концентрации битумной добавки. Особое влияние данные добавки оказывали на защитные и адгезионные свойства смазок, существенно увеличивая их характеристики. Наиболее эффективными компонентами в составе битумов, повышающими данные показатели, оказались кислоты и эфиры. Также следует отметить положительное воздействие на «характер сброса смазки» - сохранение слоя смазки на образце после испытания. Авторами показано, что с ростом молекулярной массы битумных компонентов возрастает и эффективность их в смазочных композициях. Определено оптимальное

содержание битумных добавок (1-3 %) в составе смазочных композиций, при которых наиболее заметно увеличиваются защитные и адгезионные свойства смазок. При дальнейшем увеличении содержания битумов в смеси дальнейшее увеличение приведенных свойств не наблюдается, а также ухудшаются коллоидная стабильность смазок.

В исследованиях, проведенных авторами [116], показано, что эффективность применения смоляной части битумов в качестве присадки к маслам связана с наличием в их молекулах гидроксильных групп, вызывающих обрыв окислительных цепей; полярных групп, обуславливающих поверхностную активность присадок; двойных связей в углеводородных цепях, усиливающих их адсорбционный эффект, и относительно длинных углеводородных цепей, облегчающих их растворимость в масле.

1.2.6.3. Применение битумов в химической промышленности и бытовой химии

Наиболее широкое применение битумы ТГИ нашли в производстве полиуретанов, данной теме посвящен ряд работ [117-119]. Полиуретаны это синтетические эластомеры, имеющие широкий спектр ценных свойств.

При производстве вспененных полиуретанов, обладающих повышенной адгезией к различным материалам, имеется острая необходимость в применении антиадгезионных смазок, для беспрепятственного отделения изделия от формы. Помимо этого одним из критических требований к таким смазкам является инертность по отношению к изоцианатам. В связи с чем в качестве основы таких смазок применяют сложные смеси синтетических или природных воскоподобных веществ растворенные в различных растворителях.

В работе [120] описана антиадгезионная смазка для отделения формованных изделий из эластичного полиуретана. В качестве эмульгатора

применялся оксиэтилированный буроугольный и торфяной воск. Наиболее высокими эмульгирующими свойствами, из всех исследованных авторами компонентов, обладали спирты торфяного воска, эмульсии которых не разрушались в течении 100 ч и более. Важным является то, что сырой торфяной и буроугольный воск эмульгируются не полностью и требуют введения стабилизирующих добавок.

Еще одной областью применения битумов ТГИ является производство пресс-порошков [37, 121]. Для этих целей применяют смазки на основе олеиновой кислоты, стеариновой кислоты, а также стеарата кальция, магния, цинка и алюминия. В [121] описана смазка, содержащая 1.2 и 1.5 % горного воска. Авторами показано, что наилучшими свойствами обладает смазка с содержанием горного воска 1.2 %.

Широко применяются битумы [37, 122, 123, 124] и в изделиях бытовой химии, на их основе изготавливают различные композиции для предохранения от порчи и придания красивого внешнего вида мебели, обуви, машинам, и т.д. Битумная пленка на поверхности изделий помимо эстетической функции защищает изделие от влаги, истирания и других негативных воздействий.

Ретенционная способность является одним из важнейших показателей для производства полирующих паст. Буроугольные битумы обладают высоким показателем ретенции – ретенция через 7 суток составляет 71%. Ретенция очищенного от смол воска, посредством рафинирования, значительно возрастает – через 7 суток составляет 87.4%.

Кремы для ухода за изделиями из кожи и ее заменителей должны придавать изделиям ряд свойств: делать кожу эластичной и не разрушать наружный покров, придавать изделиям блеск и защищать от влаги. Кремы изготавливают на основе органических растворителей, так и водно-эмульсионные. Так в составе водно-эмульсионного крема [125] для обуви содержится буроугольный воск (6.5-10%). Водно-эмульсионные препараты

состоят в основном из: церезина, парафина, пчелиного воска, сырого и рафинированного буроугольного воска.

Помимо применения битумов при производстве защитных и полирующих композиций они нашли свое применение в изготовлении свечей, термокопировальной бумаги, переводной фольги, для защиты от влаги древесно-стружечных плит и товарах бытовой химии [37, 126, 127].

Привлекает внимание возможность применения горного воска в смеси с борсодержащими консервантами древесины. Синергетический эффект в данной смеси позволяет стабилизировать смесь и улучшить ее устойчивость к грибкам, разрушающим древесину. Применение монтан воска в смеси предотвращает ее стекания с древесины. Наблюдения показывают, что данная эмульсия образует тонкую пленку внутри клеточных стенок, и эта пленка может не только задерживать диффузию воды и фермента, но и уменьшать вымывание бора [128, 129].

Интересные данные получены в [130], где исследовалась возможность использования рафинированного горного воска в качестве диспергатора в смеси с пестицидами, с целью создания пестицидов устойчивых к дождевой воде. Двухлетний полевой эксперимент показал, что применяемая композиция не повредила растениям, а также повысила эффективность гербицида.

1.2.6.4. Перспективы применения битумов в медицине и косметике

Особое внимание концентрирует на себе возможность применения битумов в медицине и косметике. Издавна известно о применении различных ТГИ и препаратов из них в виде различных средств наружного [131] или внутреннего применения, за счет высокого содержания различных БАВ. В работе [127] показана возможность применения битума в составе средства для очистки рук. Авторами показано, что полученное средство оказывает

положительное влияние на кожу рук, предупреждает и лечит некоторые кожные заболевания, смягчает кожу и ускоряет заживление ран.

Фитостерины, содержащиеся в битумах, могут быть использованы в качестве сырья для производства стероидных гормонов, витамина D₅ и других производных. Помимо этого фитостерины являются хорошим эмульгатором, обладают противовоспалительным и противозудным действием [132, 133].

В исследовании авторов [134] из торфа был получен этанольный экстракт битумов, который по величине своего противовоспалительного эффекта не уступал препарату преднизолону. Авторами было показано данный эффект обусловлен наличием в битумах сложных эфиров, кислот и углеводов.

В работе [135] исследовалась возможность применения фитостеринов, выделенных из этанольного экстракта торфяных битумов, в качестве стабилизатора мембран лизосом ферментов печени старых крыс. В результате авторами было показано, что при введении в организм животных фитостеринов в соответствующих дозах, наблюдается эффект стабилизации мембран лизосом. Это положительное воздействие объясняется тем, что фитостерины в своей структуре имеют скелет циклопентапергидрофенатрена, обладающего высокой биологической активностью. Главным компонентом исследуемой смеси фитостеринов был β -ситостерин. Данное вещество химически наиболее близко к холестерину.

Опыты по выявлению соединений битумов бурых углей, способных препятствовать росту злокачественных опухолей, проводились в Институте экспериментальной биологии АМН СССР. Их исследования показали, что препараты на основе различных фракций смолы буроугольного битума в равной степени пригодны для использования их с целью мумификации опухоли Броуна-Приса, привитой в желудок животных. Данные препараты способствуют прекращению роста опухоли посредством ее мумификации. Функции желудка при этом сохраняются. Применение аутотрансплантата и

аллопластического трансплантата предохраняло стенку желудка животного от перфорации [37].

Смола горного воска может быть разделена при колоночной хроматографии на анионообменных смолах и силикагеле на смоляные углеводороды, свободные смоляные кислоты, резинолы и др. [136, 137]. В работах [137-139] исследовались смолы горного воска. По данным исследований, благодаря существенным содержаниям БАВ, смолы имеют потенциал для применения в лекарственном назначении. Наиболее ценными являются резинольные вещества.

1.3. Выводы и постановка задачи исследования

Таким образом, на сегодняшний день одним из наиболее перспективных и экономически выгодных способов переработки бурых углей является экстракция. Основными продуктами, получаемыми посредством такой переработки является горный воск и соли гуминовых кислот (гуматы), смоляная же часть считается отходом [140].

Горный воск (битумы) благодаря ряду ценных свойств нашел широкое применение в бумажной, литейной, химической промышленности и других областях. В нашей стране после развала СССР горный воск не производится, и имеется существенный дефицит (≈ 5 тыс. т/год), который покрывается за счет импорта из за рубежа. При этом в России имеется ряд перспективных с точки зрения экстракционной переработки месторождений [140]: Свободное (1691 млн. т, битуминозность 11,7 %), Тыгдинское (446 млн. т, битуминозность 6,3-8 %), Павловское (358 млн. т, битуминозность 6,7 %), Хабаровское (334 млн. т), Тюльганское (запасы 258,5 млн. т, битуминозность 7-14 %) Южно-Куюргазинское (106 млн. т, битуминозность 7,4 %) и др.

Экстракционная переработка бурых углей с применением растворителей, температура кипения которых ниже температуры разложения органического вещества, позволяет извлечь вещества и получить твердые

остатки в виде дебитуминированного угля в исходном виде – без изменения их состава [4], что имеет большое значение для изучения химической структуры твердого горючего ископаемого. Помимо этого в экстракционных битумах углей присутствуют хемофоссилии (молекулы-биомаркеры), которые могут предоставить информацию для реконструкции условий угленакопления.

На сегодняшний день в составе битумов установлено присутствие спиртов, карбоновых кислот, стеринов, терпенов, *n*-, изо- и циклоалканов, сложных эфиров и других соединений. Наряду с этим из-за того, что битумы представляют сложную многокомпонентную смесь веществ, идентификация индивидуальных соединений затруднена и присутствует большое количество неустановленных соединений.

Таким образом, исследование группового и компонентного состава экстракционных битумов, полученных из высокобитуминозных бурых углей отечественных месторождений, а также возможности выделения и фракционирования ценных БАВ, присутствующих в их составе, **является актуальным и требует решения.**

Целью данной работы заключалась в разработке научных основ получения ценных липидных фракций, обогащенных биологически активными веществами, из бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна.

В качестве объекта исследования были выбраны битумы, полученные из битуминозного землистого бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна, которое является перспективным для создания на его базе отечественного производства горного воска и сопутствующих его продуктов. В рамках исследования влияния на выход, групповой и компонентный состав битумов, полученных из углей данного месторождения, проводилось химическое модифицирование посредством предварительной алкилирующей обработки и алкилирующей обработки при ультразвуковом воздействии органической массы угля *n*-бутанолом в

присутствии ортофосфорной кислоты в качестве катализатора и *n*-гептана в качестве растворителя.

Причина выбора *n*-бутанола в качестве алкилирующего агента – его высокая активность в широком ряду реакций, проходящих при алкилировании органической массы угля, а также его относительно невысокая стоимость, относительно низкая токсичность и высокая распространенность и доступность как сырья для возможного промышленного осуществления процесса. Ранее в работе [4] исследовано влияние различных спиртов, применяемых в качестве алкилирующих агентов при *O*-алкилировании ОМУ бурых углей и торфа, авторами установлено, что наибольший эффект дает использование бутанола.

Катализатором, применяемым при алкилировании, была выбрана ортофосфорная кислота в виду ее широкой распространённости, относительно невысокой стоимости и ее способность к выраженному катализу.

Глава 2. Методическая часть

2.1. Объект исследования и его характеристика

Объектом исследования были выбраны экстракционные битумы, полученные из бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна (ТБУ), а также битумы, полученные при экстракции из данного угля непосредственно после модификации органической массы в результате процесса *O*-алкилирования.

Тюльганский бурый уголь – один из наиболее перспективных видов сырья для экстракционной переработки с получением ряда ценных продуктов: горный воск, гуминовые вещества, БАВ и другие сопутствующие продукты. В таблице 2.1 представлена характеристика исследуемого угля.

Также, в ряде дополнительных опытов, для подтверждения эффективности применения ультразвукового воздействия во время алкилирующей обработки в качестве сырья использовался битуминозный землистый бурый уголь Маячного (МБУ) месторождения Южно-Уральского бассейна (1Б). Результаты технического и элементного анализа МБУ представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики исследуемого угля

Образец	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	H/C _{атомн.}	(O+N+S) ^{daf} по разности
	% масс						
Тюльганский бурый уголь (ТБУ)	9.1	21.5	65.9	57.3	6.3	1.3	36.4
Маячный бурый уголь (МБУ)	5.3	20.0	63.6	58.6	6.8	1.4	34.6

2.2. Реагенты

Таблица 2.2 – Реагенты

Наименование	Квалификация, марка	ГОСТ или ТУ
Этанол	А	ГОСТ Р 51999-2002
Бутанол-1	хч	ТУ 2632-021-44493179-98
Н-гептан	хч	ТУ 2631-179-44493179-2014
Бензол	хч	ГОСТ 5955-75
Ортофосфорная кислота	чда	ГОСТ 6552-58
Соляная кислота	хч	ГОСТ 3118-77
Едкий кали	чда	ГОСТ 24363-80
Толуол	хч	ТУ 2631-020-44493179-98
Этилацетат	хч	ГОСТ 22300-76
Муравьиная кислота	чда	ГОСТ 5848-73
Ацетон	хч	ТУ 2633-018-44493179-98
Силикагель	-	ГОСТ 3956-76

2.3. Методики исследования

2.3.1. Методика последовательной экстракции по методу Грефе (I)

Бурый уголь марки 1Б Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна, измельченный до фракции ≤ 0.2 мм, подвергался последовательной экстракции (рис. 2.1) по методу Грефе [1]. В коническую колбу объемом 500 мл заливался растворитель в объеме 100 мл, в специальную корзинку, прикрепленную к холодильнику, помещалась навеска угля (7 г.), после чего установка собиралась и ставилась на водяную баню. Экстракция велась при температуре кипения растворителя. В качестве растворителей последовательно применялись этанол ($t=78^{\circ}\text{C}$), н-гептан ($t=99^{\circ}\text{C}$), спирто-бензол – смесь растворителей этанол-бензол 1:1 ($t=79^{\circ}\text{C}$). Экстракция каждым из растворителей велась в течение 3 ч., после чего полученный экстракт сливался и в колбу заливался следующий растворитель. По окончании экстракций всеми перечисленными растворителями остаточный (дебитуминированный уголь) сушился от растворителя в вакуум сушильном шкафу в течение 18 ч. В результате проведенной последовательной экстракции были получены: этанольный экстракт смол (I СМ1), н-гептановый экстракт воска (I В), спирто-бензольный экстракт смол (I СМ2), дебитуминированный уголь. В дальнейшем полученные образцы битумов и дебитуминированного угля исследовались методами: ИК спектроскопии, ^{13}C -ЯМР (CPMAS) спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии.

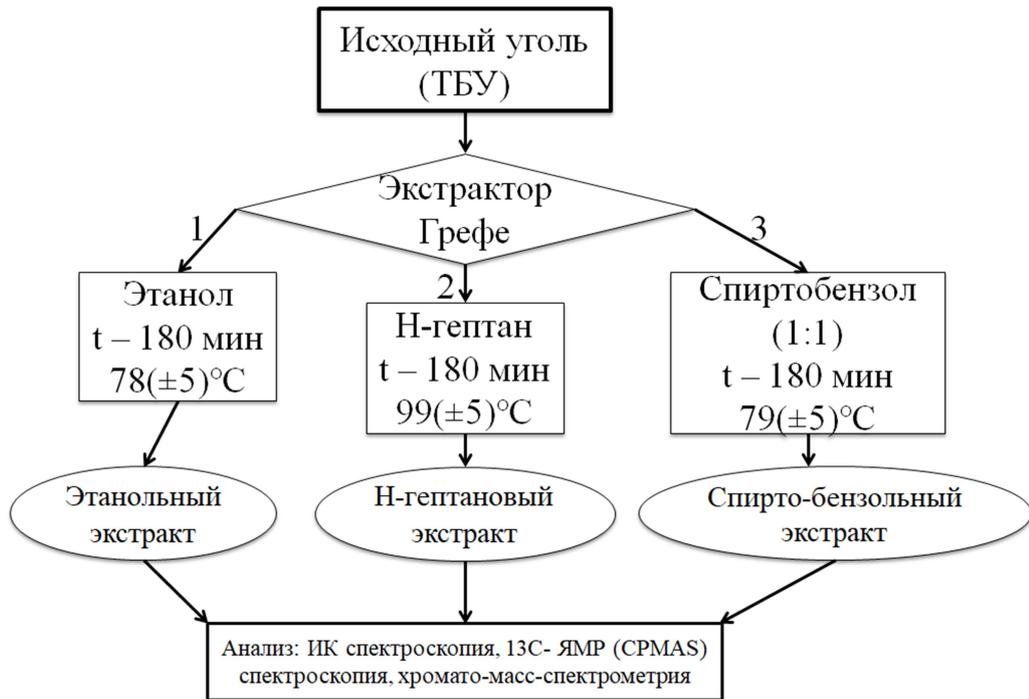


Рисунок 2.1 – Схема проводимой последовательной экстракции по методу Грефе

2.3.2. Методика разделения битумов на омыляемую и неомыляемую составляющую

Все полученные фракции битумов для дополнительного фракционирования разделялись на омыляемую и неомыляемую составляющую. Схема процесса разделения представлена на рисунке 2.2. Навеска битума помещалась в круглодонную колбу объемом 500 мл, в которую доливали 100 мл бутанола и постепенно при постоянном перемешивании и подогреве (60-65°C) засыпали едкий кали до достижения сильной щелочной среды (рН 11-12). Затем колба с раствором помещалась на глицериновую баню, присоединялся холодильник и при постоянном перемешивании раствор выдерживался в течении 3 ч при температуре 118°C. По окончании процесса раствор и образовавшийся осадок переливался в делительную воронку объемом 2 л, после чего к данной смеси доливалась дистиллированная вода в объеме 500 мл. После расслаивания нижний

водный слой сливался в круглодонную колбу объемом 2 л. Оставшийся в делительной воронке органический (неомыляемые) слой повторно промывался дистиллированной водой до достижения нейтральной среды (рН 7) и в дальнейшем разделялся на еще более узкие фракции методом жидкостной колоночной хроматографии, исследовался методами ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии.

Полученная водная фаза подкислялась HCl (до рН 1-2), подогревалась до 60-65°C и к ней приливалось 150 мл бутанола, после чего раствор перемешивался и переливался в подготовленную делительную воронку. После расслоения водная фаза сливалась в колбу, полнота перехода омыляемой фракции битумов из водной фазы в органическую контролировался визуально и по показателям рефрактометра (ИРФ-454БМ). При необходимости описанный процесс повторялся необходимое количество раз. Оставшаяся в делительной воронке органическая фаза (омыляемые) отмывалась от кислоты дистиллированной водой, после чего исследовалась аналогичными методами, применяемыми к неомыляемым фракциям.



Рисунок 2.2 – Схема разделения битумов на омыляемую и неомыляемую фракцию

2.3.3. Методика алкилирующей обработки бурого угля

Навеска бурого угля 5 г помещалась в круглодонную колбу объемом 500 мл, далее в колбу заливалось 100 мл растворителя (*n*-гептана), алкилирующий спирт (*n*-бутанол) и катализатор – ортофосфорная кислота (ОФК), объем которых варьировался. После чего колба с раствором устанавливалась на водяную баню, подключался обратный холодильник и раствор выдерживался при температуре кипения растворителя ($98\pm 5^\circ\text{C}$) и постоянном перемешивании, продолжительность процесса варьировалась в ходе опытов (Рис. 2.3). После завершения процесса экстракт, выделившийся в ходе алкилирования, отфильтровывался от остаточного угля, отмывался от избытка ОФК и после отгона растворителей разделялся на восковую и смоляную фракцию по методике, описанной ниже.

Навеску битума помещают в каплеобразную колбу и заливают в нее 70 мл гептана. Смесь нагревают до 60-65 °С при перемешивании. Полученный раствор осторожно сливают (при необходимости через фильтр) во вторую каплеобразную колбу. К нерастворенной части в первой колбе приливают 50 мл ацетона, после растворения осадка приливают 50 мл гептана. Затем ацетон медленно отгоняется на пленочно-роторном испарителе. При этом нерастворимая в гептане часть битума (смолы) оседает на стенки колбы. После отгона ацетона оставшийся раствор осторожно (если необходимо, то через фильтр) сливается во вторую колбу. Операция повторялась необходимое количество раз – в зависимости от содержания воска в битуме. Конечную степень разделения определяли по цвету получаемого гептанового раствора (бесцветный, прозрачный раствор). После удаления из колб растворителей получали смолы и воски (Рис. 2.3). Данная методика разделения – общепринятая, основана на растворении смол в ацетоне [4, 141].

Остаточный уголь после алкилирования отмывали от кислоты смесью исходных растворителей, и сушили в вакуум сушильном шкафу при температуре 80°C, в течение 18 ч. После чего проводили дополнительную

экстракцию остаточных смол спирто-бензолом 1:1 по методу Грефе, в течение 5 часов. Полученный экстракт (остаточные смолы) после отгона растворителя суммировался с ранее полученной смоляной частью (Рис. 2.3) [4,142].

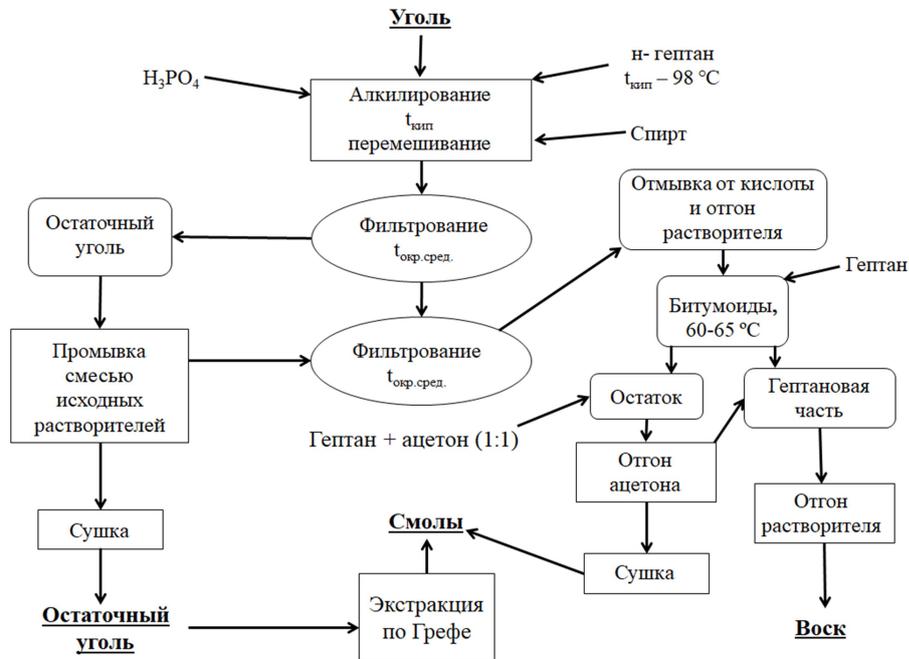


Рисунок 2.3 – Схема процесса О-алкилирования бурого угля с получением ВОСКОВ И СМОЛ

2.3.4. Методика алкилирующей обработки бурого угля под ультразвуковым воздействием

Навеска бурого угля 5 г помещается в круглодонную колбу объемом 500 мл, далее в колбу заливалось 100 мл *n*-гептана (растворитель), 50 мл алкилирующего спирта (н-бутанол) и катализатор – ортофосфорная кислота 5 % (ОФК). После чего к колбе с раствором подключался обратный холодильник, и она устанавливалась в емкость выполняющую роль водяной бани (нагретую до $98 \pm 5^\circ C$), в емкость опускался палец ультразвуковой установки (УЗДН-2Т), включалась генерация ультразвука (22 kHz) и при постоянном перемешивании реакционная смесь выдерживалась в течении 30 минут. В дальнейшем схема операций получения битумов, восков и смол

аналогична операциям получения их в пункте 2.3.3. (рис. 2.3). Схема установки для О-алкилирования органической массы бурого угля под ультразвуком приведена на рисунке 2.4.

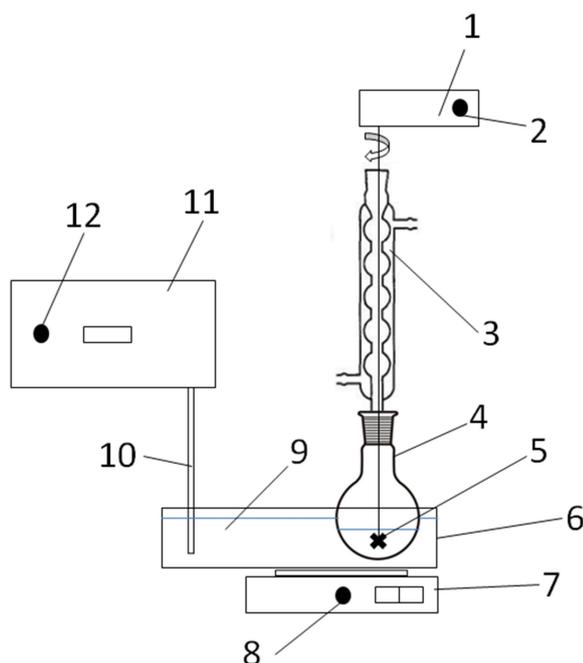


Рисунок 2.4 – Установка для О-алкилирования органической массы углей под воздействием ультразвука: 1 – привод электро-мешалки; 2 – регулятор оборотов мешалки; 3 – обратный холодильник; 4 – круглодонная колба; 5 – мешалка; 6 – металлическая емкость для теплоносителя; 7 – нагревательный элемент; 8 – регулятор температуры; 9 – теплоноситель; 10 – палец ультразвуковой установки; 11 – ультразвуковая установка; 12 – регулятор частоты ультразвука.

2.3.5. Методика жидкостной колоночной хроматографии

Полученные образцы для дополнительного, более узкого, фракционирования разделялись методом жидкостной колоночной хроматографии (ЖХ) [143]. Применялись стеклянные колонки, имеющие следующие параметры: диаметр – 10 мм; длина – 500 мм. В качестве наполнителя использовался силикагель – ГОСТ 3956-76, размер зерен

силикагеля 0.2-0.5 мм. В соответствии с рекомендациями [144-147] и во избежание перегрузки колонки загрузка образца для разделения составляла 0.06 г. В качестве элюентов последовательно применялись растворители: толуол, этилацетат, бутанол, этанол, смесь этанол-муравьиная кислота (1:1). Остаточная фракция извлекалась горячим бутанолом ($t=118^{\circ}\text{C}$). Выход фракций контролировался с применением рефрактометра (ИРФ-454БМ) – по показателю преломления используемого элюента [144]. Полученные в результате разделения фракции исследовались методами хромато-масс-спектрометрии.

2.4. Методы анализа

Технический и элементный анализ углей выполнены в Лаборатории химии бурых углей Института угля и химического материаловедения СО РАН в составе ФИЦ УУХ СО РАН, в соответствии с ГОСТ Р 52917-2008 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе»; ГОСТ 11022-95 «Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности»; ГОСТ 6382-2001 «Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих»; ГОСТ 2408.1-95 «Топливо твердое минеральное. Методы определения углерода и водорода» (по методу Либиха).

Запись ИК-спектров проводилась на ИК-Фурье спектрофотометре «Инфралюм-ФТ 801» при разрешении 4 см^{-1} с накоплением 16 сканов в диапазоне $4000\text{-}500\text{ см}^{-1}$ в сухом KBr. Соотношение навески образца к навеске KBr – 1:200.

Хромато-масс-спектрометрия (ХМС) проводилась в центре коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН, на хроматографе Agilent 6890N с масс-селективным детектором Agilent 5973 при условиях: капиллярная колонка HP-5ms; температура испарителя – 290°C ; 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°C с выдержкой 3 мин до 280°C со скоростью 5°C мин; выдержка при 280°C – 60 мин. Содержание индивидуальных соединений регистрировалось по полному ионному току. Идентификация компонентного состава исследуемых образцов осуществлялась с использованием библиотеки спектров NIST-11 и Wiley.

ЯМР исследование образцов проводилось в центре коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН. Спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле регистрировали на приборе «Avance III-300» фирмы “Bruker” на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации с подавлением сигналов протонов и вращением под магическим углом (CP/MAS). Производилось накопление 1024 сканов при комнатной температуре, задержка между сканами 2 с, частота вращения образца 5 кГц. Химический сдвиг отсчитывался от ТМС. Относительная погрешность измерений интенсивности сигнала $\pm 0.3\%$. Содержание различных типов атомов углерода в образцах определяли при помощи метода интегрирования спектра ^{13}C ЯМР.

Для интерпритации ^{13}C ЯМР-спектров были выделены семь спектральных областей [4, 161]: 5-48 м.д. (C_{alk} – алифатические атомы углерода); 48-90 м.д. ($\text{C}_{\text{alk-O}}$ – алифатические атомы углерода, связанные простой связью с гетероатомом (кислородом)); 90-108 м.д. ($\text{C}_{\text{O-Alk-O}}$ – ацетальные атомы углерода, связанные простыми связями с двумя атомами кислорода); 108-145 м.д. (C_{ar} – ароматические атомы углерода); 145-165 м.д. ($\text{C}_{\text{ar-O}}$ – ароматические атомы углерода, связанные с кислородом); 165-187 м.д. (COOH – атомы углерода карбоксильных и сложноэфирных групп и их производных); 187-220 м.д. (C=O – атомы углерода кетонных и хинонных групп).

Глава 3. Групповой и компонентный состав битумов Тюльганского бурого угля

3.1. Характеристика Тюльганского бурого угля

Для исследования выбран уголь марки 1Б Тюльганского месторождения Южно-уральского бассейна (ТБУ) [3, 148, 149], обладающий высокой битуминозностью (7-14%), являющийся перспективным сырьем для создания на его базе производства горного воска и сопутствующих продуктов. По описанным методикам проведена последовательная экстракция битумов и последующее разделение их на омыляемую и неомыляемую составляющую. Результаты технического анализа исходного и дебитуминированного угля приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Технический и элементный анализ исходного и дебитуминированного угля

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. Погрешность измерений – не более 2%.

ИК-спектры образцов исходного ТБУ и дебитуминированного, в результате последовательной экстракции по методу Грефе, угля (ОУ1), представлены на рисунке 3.1. Отнесения полос поглощения ИК- спектров образцов осуществлялось на основе литературных источников [150-156].

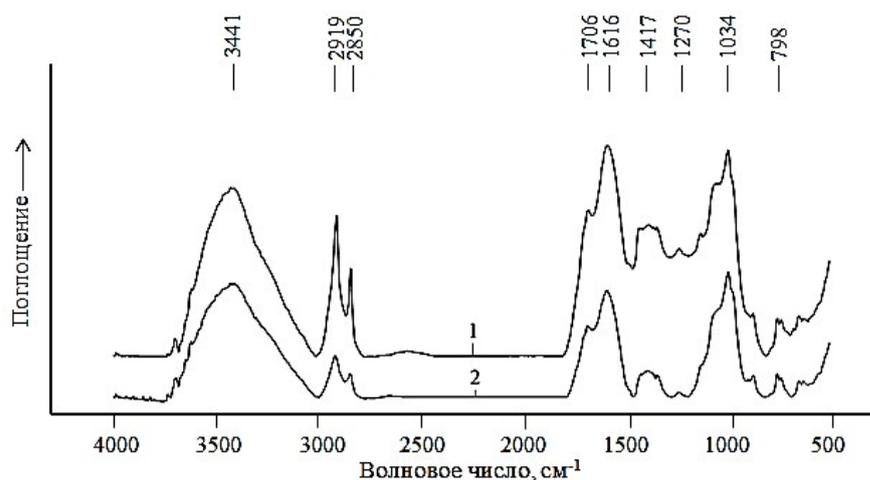


Рисунок 3.1 – ИК спектры исходного (1) и дебитуминированного (2) Тюльганского бурого угля.

В спектрах исследуемых образцов углей присутствуют полосы поглощения в области $3400-3200\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания О-Н спиртовых или фенольных групп, связанных водородными связями. Область $3000-2800\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания метильных и метиленовых групп длинных алкановых цепочек. Область $1725-1690\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания С=О насыщенных алифатических кислот и α -галоген замещенных алифатических кислот. Пики в области $1650-1600\text{ см}^{-1}$ характерны для валентных колебаний С=C алкенов и ароматических систем. Пики в области $1440-1400\text{ см}^{-1}$ характерны для деформационных колебаний СН группы в $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ алканов. Пики в области $1350-1200\text{ см}^{-1}$ характерны для валентных колебаний С-О в $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ароматической и винильной группы, а также для валентных колебаний С-О вторичных спиртов. Пики в области $1075-1010\text{ см}^{-1}$ характерны для валентных С-О насыщенных первичных спиртов и поглощения $3\alpha\text{-OH}$ в стероидах. Область $790-770\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания $(\text{CH}_2)_n$ алканов.

Согласно полученным спектральным данным ^{13}C ЯМР (CPMAS) в Тюльганском буром угле преобладают соединения с длинными алкановыми цепями, принадлежащие в основном к эфирам, кислотам и спиртам жирного

ряда. Пики в интервале 5-48 ppm указывают на наличие прямых алкановых цепей и алкильных групп. Пики в области 48-90 ppm показывают наличие веществ группы спиртов. В области 90-108 ppm имеются пики, указывающие на наличие ацетальных групп. Пики в области 108-145 ppm характерны для ароматической группы веществ. Наличие пиков в интервале 145-165 ppm характерно для веществ с ароматическим кольцом, имеющим гидроксильную группу. Вещества с карбоксильной группой представлены на спектре пиками в интервале 165-187 ppm. Пики в области 187-220 ppm свидетельствуют о наличии веществ с карбонильной группой. Отнесение сигналов проводилось на основе литературных данных [155-161]. Интегральные интенсивности спектральных областей приведены в таблице 3.2.

В образце дебитуминированного (см. табл. 3.2) угля наблюдается снижение интегральной интенсивности в области 5-48 ppm (прямые алкановые цепи и алкильные группы) наряду с увеличением интегральных интенсивности других областей, т.е. наиболее полно экстрагировались вещества, имеющие прямую алкановую цепь. Вещества ароматического характера извлекаются из угля в малых количествах.

Таблица 3.2 – Интегральные интенсивности (%) спектральных областей на спектрах ^{13}C ЯМР (CP MAS) исходного и дебитуминированного угля

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}	Параметры		
								f _{ar}	f _{al}	f _{ar/al}
ТБУ	4.4	4.5	4.3	15.3	4.2	18.9	47.4	19.6	70.6	0.3
ОУ1	5.1	4.9	5.1	17.7	4.5	20.9	35.1	22.8	60.5	0.4

По результатам ^{13}C -ЯМР спектроскопии проведен расчет структурно-групповых параметров для образцов исходного и дебитуминированного угля (табл. 3.2) [161]:

степень ароматичности f_{ar} , где

$$f_{ar} = C_{ar-O} + C_{ar};$$

степень алифатичности f_{al} , где

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

ароматичность/алифатичность f_{ar}/f_{al} , где

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

Рассчитанные структурно-групповые параметры показывают, что из Тюльганского бурого угля, при последовательной экстракции по методу Грефе, в экстракт перешли, преимущественно, вещества алифатической природы. Ароматические вещества содержатся в угле в небольших количествах.

3.2. Битумы Тюльганского бурого угля

3.2.1. Битумы, экстрагированные по методу Грефе (I)

С целью изучения группового и компонентного состава битумов проводилась последовательная экстракция по методу Грефе (табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Выход битумов при экстракции по методу Грефе (I)

Образец	Выход, г	E^{daf} , %	$E_{сум.}^{daf}$, %	Разделение омыл./неомыл., % daf		
				Омыл.*	Неомыл.*	Потери при разделении
I CM1	0.61	12.2	16.0	4.2 (34.7)	7.6 (61.9)	0.4
I B	0.06	1.2		0.22 (18.1)	0.96 (80.3)	0.02
I CM2	0.13	2.6		1.28 (49.3)	1.29 (49.5)	0.03

*В скобках указана % доля от воска или смолы, в соответствии с образцом.

ИК- спектры экстракционных битумов [16, 148, 162-164] и их составляющих представлены на рис. 3.2, отнесение полос поглощения осуществлялось на основе литературных источников [150-156]. В спектрах образцов I CM1, I B, I CM2 и их омыляемой и неомыляемой составляющей присутствуют пики в области $3400-3200 \text{ см}^{-1}$ – валентные колебания группы О-Н спиртов или фенолов, связанных водородными связями. Полосы поглощения в области $3000-2800 \text{ см}^{-1}$ – валентные колебания CH_2 и CH_3 групп. В области $1750-1690 \text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы поглощения

характерные для валентных колебаний C=O насыщенных алифатических кислот и α -галоген замещенных алифатических кислот, сложных эфиров длинноцепочечных карбоновых кислот. Полосы поглощения в области 1630-1575 см^{-1} относятся к валентным колебаниям группы C=C в ароматических системах. Полосы поглощения в области 1475-1450 см^{-1} характерны для деформационных колебаний группы CH_2 . Полосы поглощения в области 1440-1400 см^{-1} – деформационные колебания группы CH_2 в $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ алкановых цепочках. Полосы поглощения в области 1300-1200 см^{-1} – валентные колебания C-O в $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ароматической и винильной группы, валентные колебания C-O в спиртах и фенолах, деформационные колебания O-H карбоновых кислот. Полосы в области 1175-1125 см^{-1} характерны для плоских деформационных колебаний 1-, 1,3-, 1,2,3-, 1,3,5- ароматических соединений. Полосы поглощения в области $\approx 730-710 \text{ см}^{-1}$ – маятниковые колебания метиленовых групп длинных алкановых цепочек.

В спектрах образцов I СМ1 и I СМ2 в отличие от I В наблюдается увеличение интенсивности полос в области 1750-1690 см^{-1} – валентные колебания C=O насыщенных алифатических кислот, сложных эфиров длинноцепочечных карбоновых кислот. При этом в спектрах для всех образцов наблюдается увеличение интенсивности полос в данной области для омыляемых составляющих и снижение для образцов неомыляемых составляющих. В неомыляемых составляющих исследуемых образцов в области $\approx 1562 \text{ см}^{-1}$ имеются полосы поглощения характерные для валентных колебаний группы C=C ароматических систем, отсутствующие в омыляемых составляющих.

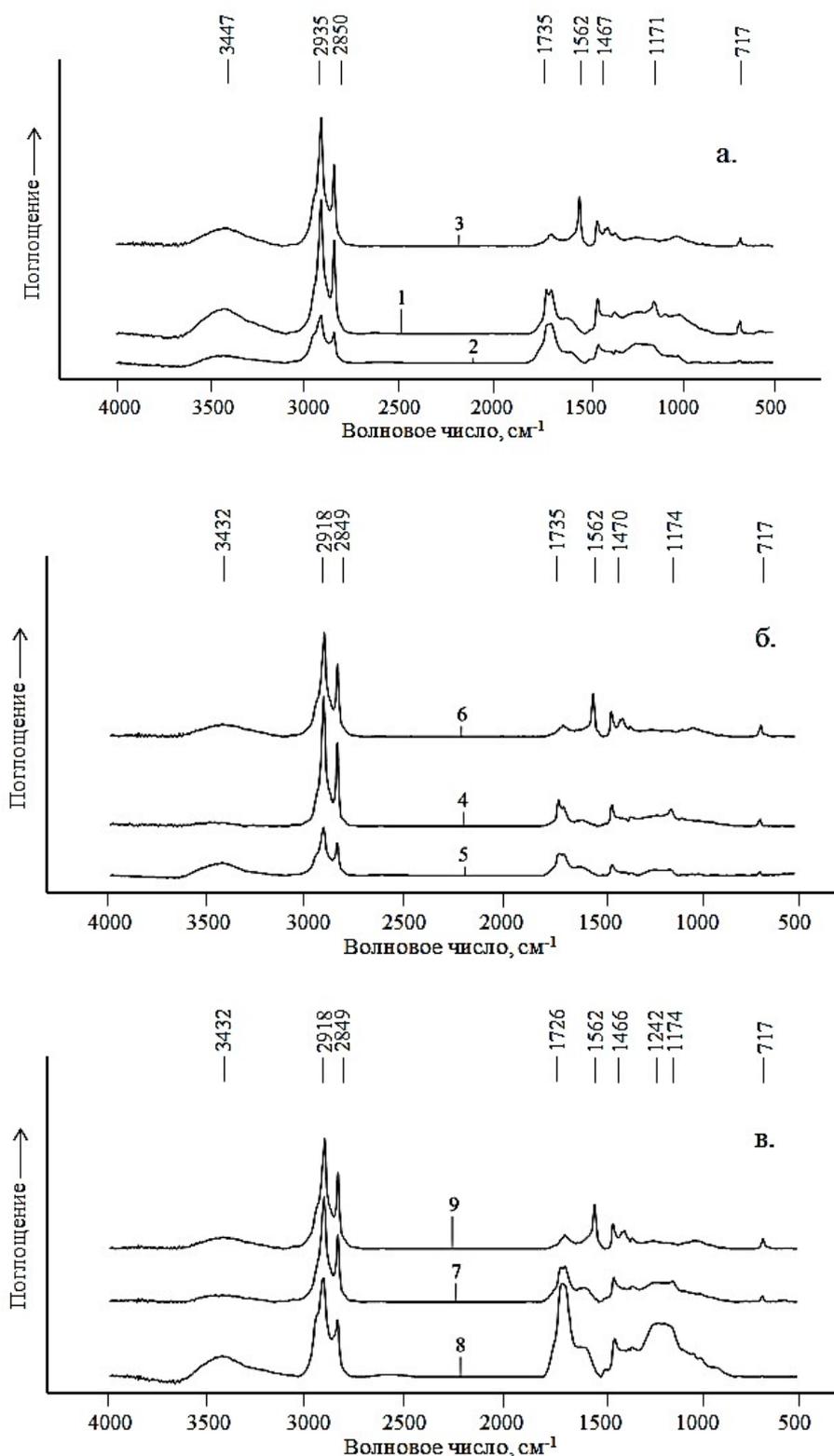


Рисунок 3.2 – ИК-спектры: а – смолы (I СМ1), экстрагированной этанолом (1), ее омыляемой (2) и неомыляемой (3) составляющей; б – воска (I В), экстрагированного *n*-гептаном (4), его омыляемой (5) и неомыляемой (6) составляющей; в – смолы (I СМ2), экстрагированной спирто-бензолом (7), ее омыляемой (8) и неомыляемой (9) составляющей.

Согласно спектральным данным, полученным при ^{13}C ЯМР (CP/MAS) анализе (табл. 3.4), в битумах, экстрагированных из исходного угля при последовательной экстракции по методу Грефе, преобладают соединения с длинными алкановыми цепями. Увеличение интегральной интенсивности в области 220-108 ppm (табл. 3.4) показывает, что в результате проводимой реакции омыления в омыляемой фракции концентрируются карбоновые кислоты алифатического строения, фенолы, сложные эфиры и соединения ароматического характера. Спирты, присутствующие в омыляемых фракциях экстрактов, являются продуктом гидролиза сложных эфиров природного происхождения в условиях реакции омыления. Расчет структурно-групповых параметров показал (табл. 3.4) [161]: наибольшая часть веществ алифатического характера при разделении на омыляемую и неомыляемую составляющую концентрировалась в неомыляемой, вещества ароматического характера при разделении концентрируются в омыляемой составляющей.

Таблица 3.4 – Интегральные интенсивности (%) спектральных областей в спектрах ^{13}C ЯМР (CP MAS) исследуемых образцов

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}	Параметры		
								f _{ar}	f _{al}	f _{ar/al}
Смола, экстрагированная этанолом										
I SM1	2.3	2.9	1.9	6.9	2.6	11.6	71.0	8.8	85.2	0.10
I SM1O	2.9	3.9	2.7	9.1	2.7	13.8	64.2	11.8	80.7	0.14
I SM1H	1.6	1.8	1.3	4.8	2.2	9.8	78.0	6.1	90.0	0.06
Воск, экстрагированный <i>n</i>-гептаном										
I B	1.5	2.2	1.3	4.3	2.5	8.1	79.9	5.6	90.5	0.06
I BO	1.7	2.6	1.7	5.1	2.6	7.9	77.8	6.8	88.3	0.07
I BH	1.4	2.3	1.1	3.7	2.1	8.0	81.3	4.8	91.3	0.05
Смола, экстрагированная спирто-бензолом										
I SM2	3.0	3.6	2.7	8.7	3.1	12.8	64.6	11.4	80.4	0.14
I SM2O	3.1	4.2	3.0	10.3	2.9	13.5	62.2	13.3	78.6	0.17
I SM2H	1.3	1.7	1.1	4.1	2.2	8.7	79.8	5.2	90.7	0.05

На рисунке 3.3 представлен типичный ^{13}C ЯМР спектр битумов полученных из Тюльганского бурого угля.

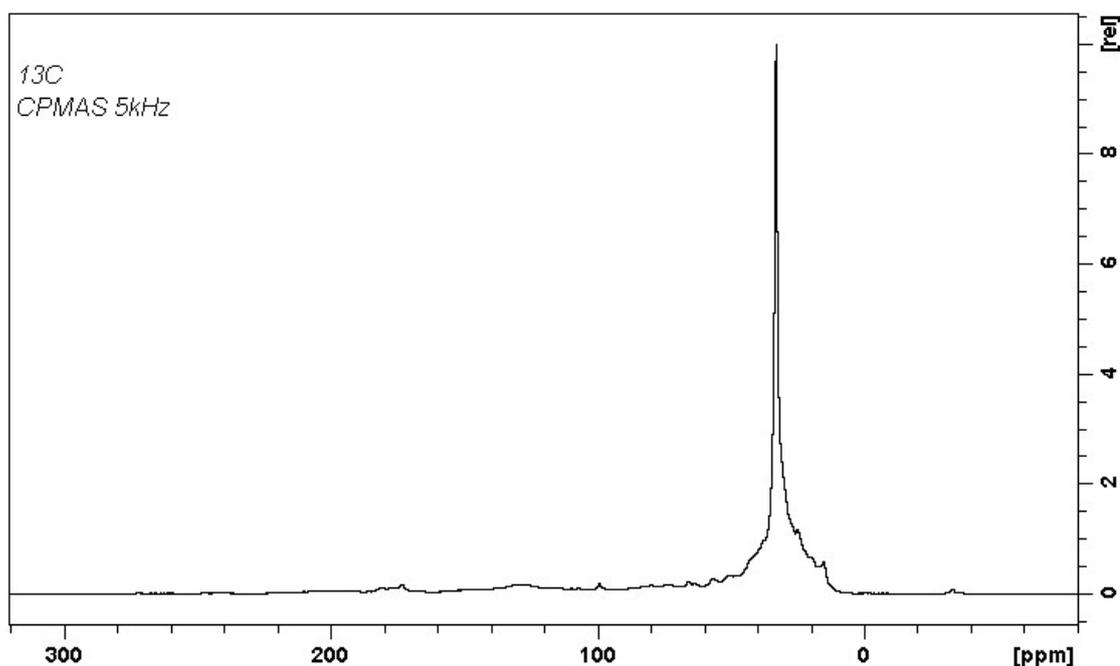


Рисунок 3.3 – ^{13}C ЯМР образца I СМ1

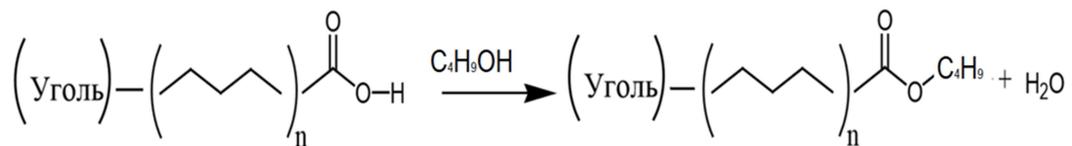
3.2.2. Битумы из О-алкилированного бурого угля (II)

С целью исследования влияния О-алкилирования на выход, групповой и компонентный состав битумов проведен ряд экспериментов [165-168].

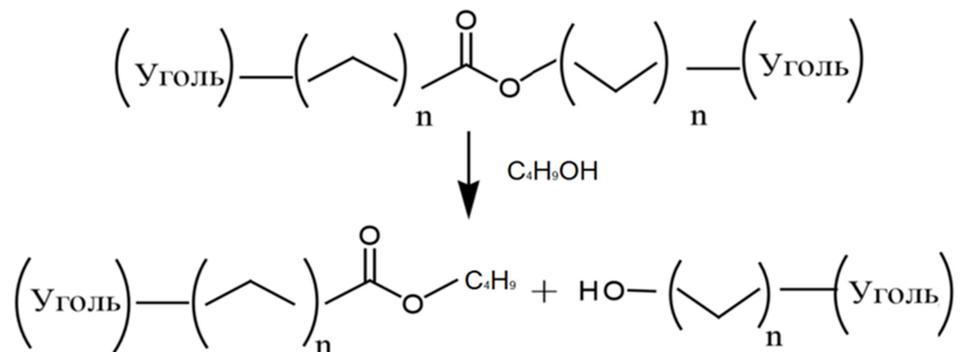
О-алкилирующая обработка ОМУ позволяет увеличить экстрагируемость битумов за счет удаления крупных алифатических фрагментов при реакции переэтерификации (деструктивное О-алкилирование спиртом) [4]. Для бурых углей характерна неупорядоченность структуры и повышенное содержание кислородсодержащих функциональных групп. Алкилирование спиртами кислородсодержащих функциональных групп является эффективным способом разрушения межмолекулярных взаимодействий в органической массе ТГИ и увеличения их растворимости в мягких условиях [4,13].

Деполимеризация органической массы углей в результате процесса О-алкилирования *n*-бутанолом осуществляется в результате двух основных реакций [4, 13]:

- Протекание реакции этерификации, приводит к снижению содержания карбоксильных групп ОМУ и частичному нарушению системы водородных связей внутри и между отдельными ассоциатами вещества угля:



- В результате реакции переэтерификации, протекающей во время процесса алкилирования, происходит разрушение сложноэфирных мостиков макромолекул ТГИ:



Для получения образцов битумов ТБУ (табл. 3.2) обрабатывался *n*-бутанолом в присутствии растворителя *n*-гептана и ортофосфорной кислоты (ОФК) в качестве катализатора. Полученные битумы для дополнительного фракционирования разделялись на воск и смолы (рис. 2.3).

3.2.2.1. Оптимизация условий процесса О-алкилирования *n*-бутанолом по максимальному выходу битумов

Для увеличения выхода битумов проводилась оптимизация условий [169] алкилирования органической массы угля по максимальному выходу битумов с учетом факторов: продолжительность процесса; объем

алкилирующего агента *n*-бутанола; объем ортофосфорной кислоты (ОФК), применяемой в качестве катализатора. Алкилирование образцов угля (5 г) проводили *n*-бутанолом в присутствии *n*-гептана ($V=100$ мл) и ортофосфорной кислоты ($w=79.9\%$, $\rho= 1.626$ г/см³) при температуре кипения смеси 98-103°C. Процесс велся в стеклянной колбе с обратным холодильником при перемешивании и подогреве. Соотношения реагентов и продолжительность обработки варьировали согласно матрице планирования эксперимента. По завершении процесса из оставшейся угольной массы спирто-бензолом (1:1), по методу Грефе, экстрагировались остаточные смолы, в результате чего был получен остаточный уголь.

В целях получения зависимостей, количественно отражающих влияние основных факторов процесса алкилирования угля *n*-бутанолом на выход битумов, была выбрана трехфакторная матрица планирования эксперимента второго порядка Бокса-Дрейпера ($B-D_{23}$) [169-172]. Матрица планирования и значения факторов приведены в табл. 3.5. Повторяемость эксперимента в каждой точке трехкратная.

В результате проведенных, в соответствии с матрицей, экспериментов из образцов угля получены битумы с различным количественным выходом (см. табл. 3.5). Далее битумы были фракционированы на воск и смолу в соответствии с методикой [4, 142].

Таблица 3.5 – Выход экстрактов из О-алкилированного угля, % на *daf*

№ п/п	Матрица планирования эксперимента						Экстракты		
	X1	X2	X3	X1 Бутанол, мл	X2 ОФК, % в смеси	X3 Продолжительность, ч	Воск	Смолы	Сумма
1	-1	-1	-1	25	1	0.5	17.3	8.7	26.0
							17.5	9.0	26.5
							17.2	8.7	26.0
2	1	-1	-1	75	1	0.5	14.8	14.4	29.1
							14.9	14.3	29.2
							14.6	14.3	28.9
3	-1	1	-1	25	9	0.5	16.6	19.2	35.8
							16.5	19.0	35.6
							16.7	19.2	35.9

Продолжение таблицы 3.5

4	-1	-1	1	25	1	5.5	13.7	7.8	21.5
							13.3	7.9	21.2
							13.7	7.5	21.2
5	-1	0	0	25	5	3.0	13.0	10.1	23.1
							13.0	10.3	23.3
							13.0	10.0	23.1
6	0	-1	0	50	3	3.0	13.4	13.3	26.7
							13.2	13.1	26.4
							13.6	13.3	26.8
7	0	0	-1	50	5	0.5	17.1	19.2	36.3
							17.0	19.1	36.1
							17.3	19.2	36.5
8	0	1	1	50	9	5.5	14.3	24.5	38.8
							14.3	24.7	38.9
							14.4	24.3	38.7
9	1	0	1	75	5	5.5	11.9	27.1	39.1
							11.8	27.4	39.1
							11.9	27.2	39.1
10	1	1	0	75	9	3.0	13.1	19.9	33.0
							13.2	20.0	33.2
							13.0	19.9	32.9
11	0	-1	0	50	3	3.0	12.9	15.1	28.1
							12.8	15.1	27.9
							12.4	15.4	27.7
12*				100	0	3.0	11.8	2.8	14.6
							11.3	2.6	14.0
							11.5	2.9	14.5

* Серия опытов без ОФК (т.е. в условиях экстракции без О-алкилирования).

В результате математической обработки массива данных (табл. 3.5) получен ряд полиномиальных регрессионных уравнений, которые адекватны при уровне значимости $\alpha = 0.05$. Коэффициенты детерминации R^2 выше 0.8.

Функция отклика – суммарный выход экстрактов ($R^2=0.9$):

$$Y_{\text{сум}} = 31.96 + 3.24 \cdot X1 + 4.51 \cdot X2 - 0.57 \cdot X3 - 4.08 \cdot X1^2 - 1.49 \cdot X2^2 + 5.41 \cdot X3^2.$$

Функция отклика – выход восковой фракции ($R^2=0.9$):

$$Y_{\text{воск}} = 13.31 - 0.69 \cdot X1 + 0.35 \cdot X2 - 1.58 \cdot X3 - 0.82 \cdot X1^2 + 0.32 \cdot X2^2 + 1.87 \cdot X3^2.$$

Функция отклика – выход смоляной фракции ($R^2=0.88$):

$$Y_{\text{смол}} = 9.79 + 3.58 \cdot X1 + 2.47 \cdot X2 + 0.38 \cdot X3 + 1.57 \cdot X1^2 - 0.99 \cdot X2^2 - 0.09 \cdot X3^2.$$

Функция отклика – выход ЭСпб фракции из угля после О-алкилирования при экстракции спирто-бензолом 1:1 по методу Грефе ($R^2=0.9$):

$$Y_{\text{ЭСпб}} = 8.85 + 0.36 \cdot X1 + 1.68 \cdot X2 + 0.61 \cdot X3 + 4.83 \cdot X1^2 - 0.82 \cdot X2^2 + 3.63 \cdot X3^2.$$

Функция отклика – суммарный выход смоляной фракции ($R^2=0.89$):

$$Y_{\text{сум. смол}} = 18.65 + 3.94 \cdot X1 + 4.15 \cdot X2 + 1.0 \cdot X3 - 3.25 \cdot X1^2 - 1.81 \cdot X2^2 + 3.54 \cdot X3^2.$$

В дальнейшем проводилась оптимизация выхода битумов по методу Бокса-Уилсона [173-175], используя графическое приближение 3-D поверхностей (рис. 3.4) с использованием пакета программ *Statistica 10*.

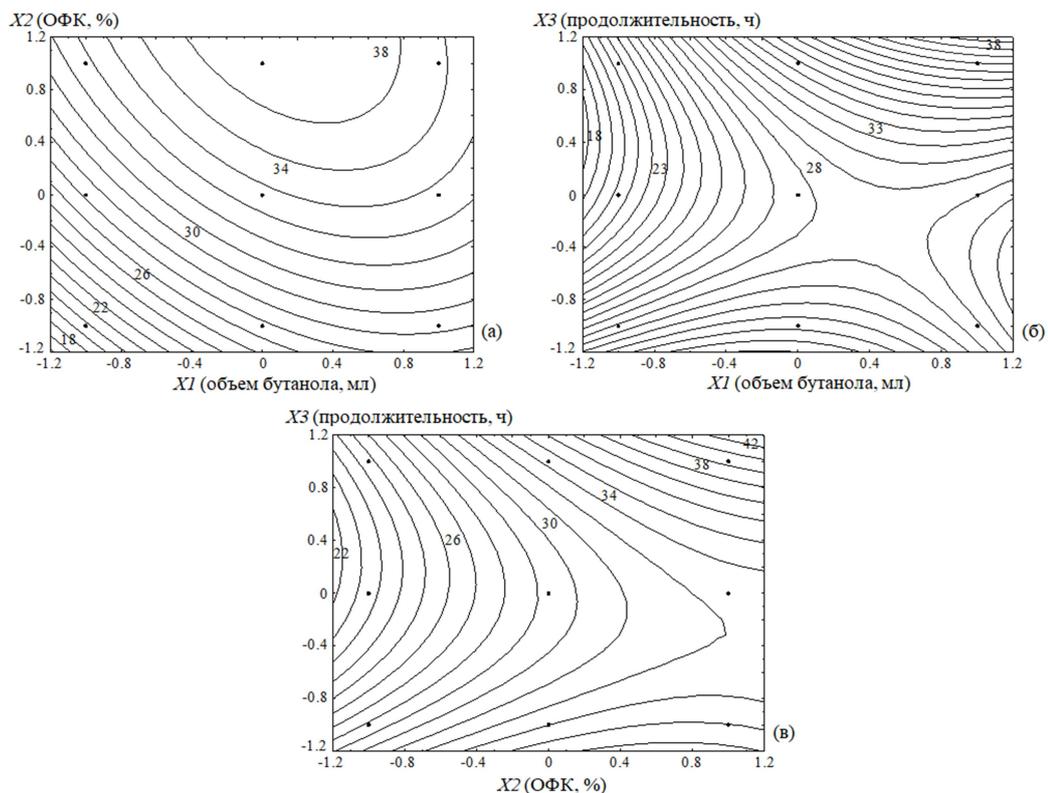


Рисунок 3.4 – Зависимость суммарного выхода битумов (цифры на изолиниях, % на *daf*) от: $X1$ и $X2$ (а), $X1$ и $X3$ (б), $X2$ и $X3$ (в).

Согласно рис. 3.4 координаты максимального выхода битумов следующие: $X1 = 0.79$; $X2 = 1.2$; $X3 = 1.2$. Данным координатам соответствуют условия обработки 5 г угля: *n*-бутанол – 69.75 мл, *n*-гептан – 100 мл, ОФК – 9.8 % от объема раствора реакционной смеси (18.3 мл), продолжительность процесса алкилирования – 6.0 ч. Эти условия являются оптимальными для получения битумов с максимальным выходом. Расчетное значение

максимально возможного выхода битумов при оптимальных условиях процесса О-алкилирования составляет $Y_{\text{сум. max}}=42.3\%$.

Далее проводился реальный эксперимент с полученными по методу Бокса-Уилсона оптимальными условиями для максимального выхода битумов (5 г угля; 69.75 мл н-бутанола, н-гептан 100 мл, 9.8 % (18.3 мл) ОФК ($w=79.9\%$, $\rho= 1.626 \text{ г/см}^3$), продолжительность процесса алкилирования 6.0 ч). Средний выход (на *daf*) в условиях реального эксперимента, повторенного троекратно, составил: битумов – 44.4 %, восков – 16.5 %, смол – 27.9 %. Расхождение реального эксперимента с расчетным значением находится в пределах уровня значимости $\alpha = 0.05$ (табл. 3.6). Результаты разделения воска и смолы на омыляемую и неомыляемую составляющую представлены в табл. 3.7, результаты технического и элементного анализа остаточного угля (ОУ2) представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.6 – Результаты О-алкилирования при рассчитанных оптимальных условиях %, на *daf*

№ п/п	Условия процесса			Воски	Смолы	Сумма	$E_{\text{сред.}}$ %
	Бутанол, мл	ОФК, %	Продолжительность, ч				
1	69.75	9.8	6.0	16.9	27.5	44.4	44.4
2				16.0	27.9	43.9	
3				17.0	27.9	44.9	

Таблица 3.7. – Результаты разделения воска и смолы на омыляемую и неомыляемую составляющую

№ п/п	Фракция	Омыляемые*	Неомыляемые*	Потери
%, <i>daf</i>				
1	II В	12.0 (72.5)	4.2 (25.4)	0.3
2	II СМ	21.4 (76.8)	4.8 (17.3)	1.7

*В скобках указана % доля от воска или смолы, в соответствии с фракцией.

Полученные спектральные данные для образца воска II В и его омыляемой и неомыляемой составляющей (рис. 3.5 (а)) показали, что в

спектрах присутствуют характерные полосы поглощения в области 3000-2800 см^{-1} (валентные колебания CH_2 и CH_3 групп), а также в 1475-1450 см^{-1} (деформационные колебания CH_2 групп), при этом наибольшая интенсивность наблюдается в спектре омыляемой составляющей. Полосы поглощения в области 1736 см^{-1} – валентные колебания группы $\text{C}=\text{O}$ в насыщенных сложных эфирах. В области 1750-1710 см^{-1} наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1710 см^{-1} (валентные колебания группы $\text{C}=\text{O}$ природных сложных эфиров длинноцепочечных карбоновых кислот и длинноцепочечных алифатических спиртов), при этом интенсивность полосы 1736 см^{-1} (валентные колебания группы $\text{C}=\text{O}$ эфиров карбоновых кислот) возрастает. Такие изменения свидетельствуют о протекании реакции переэтерификации с замещением длинноцепочечного природного спиртового алкильного радикала на более короткий алкилирующего агента – *n*-бутанола. Наибольшая интенсивность в области 1736 см^{-1} наблюдается в спектральных данных образца омыляемой составляющей восковой фракции (II BO). В спектральных данных образца неомыляемой составляющей имеются полосы поглощения в области $\approx 1561 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания группы $\text{C}=\text{C}$ ароматических систем), при этом полосы поглощения в спектральных данных исходной восковой фракции и ее омыляемой составляющей отчетливо не просматриваются. В исследуемых фракциях присутствуют полосы поглощения в области 1400-1440 см^{-1} (деформационные колебания группы CH_2 в $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ алкановых цепочек). Полосы поглощения в области 1175-1125 см^{-1} характерны для плоских деформационных колебаний 1-, 1,3-, 1,2,3-, 1,3,5- ароматических соединений. Полосы поглощения в области $\approx 719 \text{ см}^{-1}$, характерны для маятниковых колебаний метиленовых групп длинных алкановых цепочек. Отнесение полос поглощения ИК- спектров осуществлялось на основе литературных источников [49, 150-156].

Сравнивая спектральные данные восковой фракции II B (см. рис. 3.5 (а)) и фракции воска (см. рис. 3.2 (б)) I B (экстрагированной из исходного угля *n*-гептаном) наблюдаем значительное увеличение интенсивности полос

поглощения всех групп веществ характерных для буроугольного обессмоленного воска [14]. При разделении восковой фракции битумов II В на омыляемую и неомыляемую составляющую наблюдается переход карбоновых кислот, веществ ароматического характера, сложных эфиров, фенолов, фрагментов органической массы кислого характера в омыляемую составляющую. В неомыляемой фракции концентрируются: спирты, фрагменты органической массы нейтрального характера, алканы.

На рисунке 3.5 (б) представлены ИК- спектры образца смоляной фракции битумов II СМ и ее омыляемой и неомыляемой составляющей. Отнесение полос поглощения осуществлялось на основе литературных источников [49, 150-156]. В спектральных данных для неомыляемой составляющей смол (рис. 3.5 (б)) из О-алкилированного угля (II СМН), в сравнении с неомыляемой частью смол (рис. 3.2 (в)) из исходного угля (I СМ2Н), в области $3650-3200\text{ см}^{-1}$ имеются более интенсивные полосы поглощения, характерные для валентных колебаний О-Н групп спиртов и фенолов. В области $1750-1710\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы поглощения характерные для валентных колебаний С=О групп алифатических сложных эфиров карбоновых кислот. В спектрах неомыляемой части смол из исходного (I СМ2Н) и О-алкилированного угля (II СМН) в области $\approx 1562\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний группы С=С ароматических систем, в области $1275-1150\text{ см}^{-1}$ – полосы поглощения, характерные для валентных колебаний группы С-О спиртов и фенолов.

Смоляная фракция II СМ (рис. 3.5, (б)) является сложной многокомпонентной смесью веществ аналогичного группового состава, что и I СМ2 (рис. 3.2 (в)). Интенсивность полос поглощения смоляной фракции II СМ из алкилированного угля (рис. 3.5, (б)), в сравнении со смоляной фракцией из исходного угля I СМ2 (рис. 3.2 (в)) возрастает, что может свидетельствовать об увеличении экстрагируемости веществ в результате О-алкилирования.

Карбоновые кислоты, присутствующие в неомыляемых фракциях исследуемых образцов и спирты, присутствующие в омыляемых фракциях, являются продуктами гидролиза сложных эфиров в условиях проводимой реакции омыления.

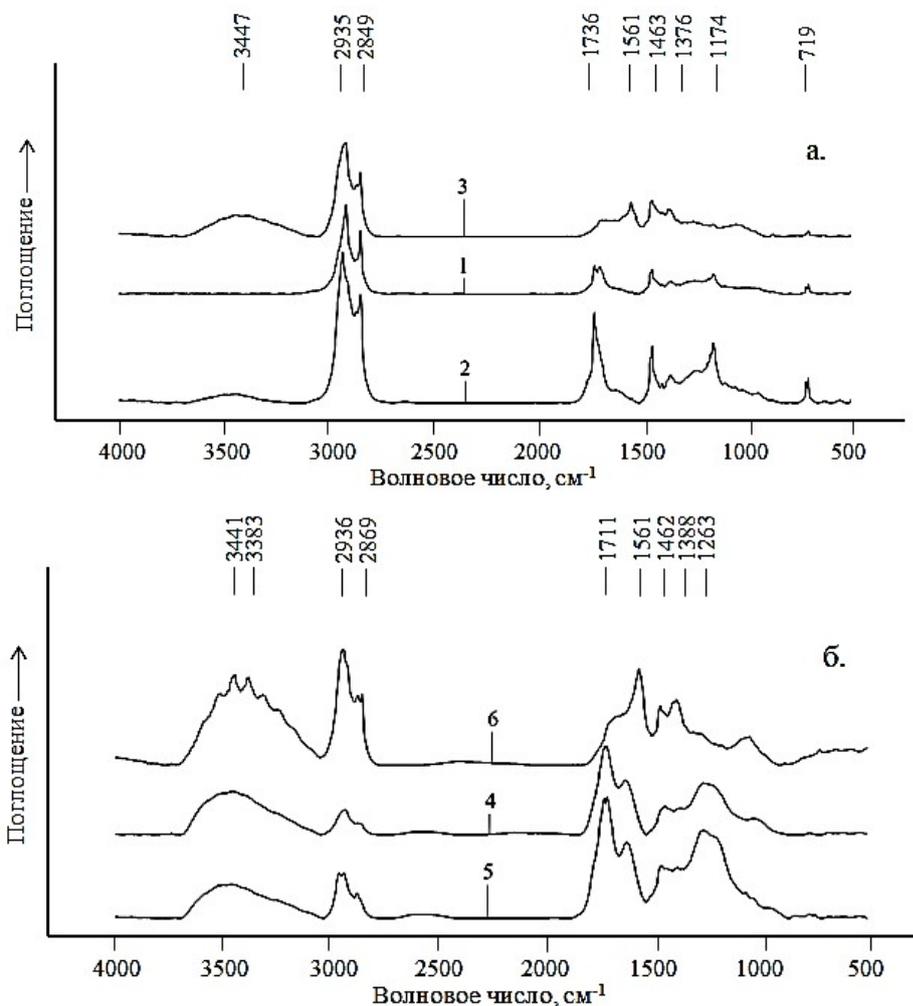


Рисунок 3.5 – ИК-спектры: а – воска (II В) из О-алкилированного угля (1), его омыляемой (2) и неомыляемой (3) составляющей; б – смолы (II СМ) из О-алкилированного угля (4), ее омыляемой (5) и неомыляемой (6) составляющей.

Согласно полученным спектральным данным при ¹³C ЯМР (CP/MAS) анализе (табл. 3.8), в восковой фракции II В преобладают соединения с длинными алкановыми цепями, ароматические вещества присутствуют в малых количествах.

В сравнении с исходным О-алкилированным битумом в восковой фракции II В наблюдается увеличение интегральных интенсивностей в диапазоне 220-48 ppm, наряду с снижением интегральной интенсивности в области 48-5 ppm.

Сравнивая показатели интегральных интенсивностей восковой фракции II В полученной из О-алкилированного бурого угля с восковой фракцией I В, экстрагированной из исходного угля по методу Грефе *n*-гептаном (см. табл. 3.4), в восковой фракции II В наблюдаем: увеличение интегральной интенсивности в области 220-187 ppm (вещества с карбонильной группой), при снижении интегральной интенсивности в области 187-165 ppm (группа COOH); в области 165-108 ppm, относящейся к соединениям ароматического характера наблюдаем рост интегральной интенсивности; увеличивается интегральная интенсивность в области 90-48 ppm (вещества группы спиртов); в области 108-90 ppm (ацетальные группы) наблюдаем снижение интенсивности, аналогичная тенденция наблюдается и в области 48-5 ppm (прямые алкановые цепи и алкильные группы).

Таблица 3.8 – Интегральные интенсивности (%) спектральных областей на спектрах ^{13}C ЯМР (CP/MAS) исследуемых образцов

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}	Параметры		
								f _{ar}	f _{al}	f _{ar/al}
Битумы алкилированного угля										
Алкил. битум	1.6	2.1	1.4	4.9	2.1	8.2	78.5	6.3	88.8	0.07
Воск										
II В	2.3	2.1	1.6	5.9	2.3	9.6	74.9	7.5	86.8	0.09
II ВО	1.2	2.4	1.3	4.1	2.4	8.2	79.9	5.4	90.5	0.06
II ВН	2.3	1.4	1.8	7.9	2.2	12.4	71.2	9.7	85.8	0.11
Смолы										
II СМ	5.2	6.1	5.0	16.0	4.2	17.9	41.0	20.9	63.1	0.33
II СМО	5.0	7.1	5.8	17.6	4.1	17.8	40.8	23.4	62.7	0.37
II СМН	2.7	2.3	2.0	8.2	2.2	15.2	66.0	10.3	83.4	0.12

Данные ^{13}C ЯМР (CPMAS) анализа смоляной фракции II СМ из алкилированного угля (табл. 3.8) показывают, что в данной фракции преобладают соединения с длинными алкановыми цепями, принадлежащие в основном к эфирам, карбоновым кислотам и спиртам жирного ряда. Сравнивая полученные результаты ЯМР анализа для II СМ с результатами для смоляной фракцией I СМ2 из исходного угля – (смолы извлеченные из исходного угля спирто-бензолом) (табл. 3.4), в II СМ увеличивается доля веществ ароматического характера. В II СМ наблюдаем увеличение интегральных интенсивностей во всем диапазоне, за исключением 48-5 ppm (прямые алкановые цепи и алкильные группы). Это может свидетельствовать об увеличении экстрагируемости из угля веществ данных групп вследствие предварительной О-алкилирующей обработке угольного вещества. Наиболее выражено для II СМ возрастает интегральная интенсивность в области 187-165 ppm (вещества группы карбоновых кислот), 145-108 ppm (вещества ароматического характера), 90-48 ppm (вещества группы спиртов).

Рассчитанные структурно-групповые параметры (табл. 3.8) показывают, что смоляная фракция битумов II СМ состоит преимущественно из веществ алифатической природы. Сравнивая полученные структурно-групповые параметры с параметрами, рассчитанными для смол извлеченных из исходного угля спирто-бензолом – I СМ2 (табл. 3.4), показатель ароматичности $f_{\text{ар}}$ смол II СМ (табл. 3.8) возрастает в 2 раза, тем самым показывая увеличение экстрагируемости соединений ароматического характера в результате предварительной модификации органического вещества бурого угля посредством О-алкилирования *n*-бутанолом. Согласно рассчитанным структурно-групповым параметрам (табл. 3.8), при разделении II СМ на омыляемую и неомыляемую составляющую, вещества ароматического характера концентрируются в омыляемой составляющей.

3.2.3. Компонентный состав битумов Тюльганского бурого угля

Компонентный состав (табл. 3.9) полученных образцов битумов исследовался с применением методов хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Исследования велись на хроматографе Agilent 6890N с масс-селективным детектором Agilent 5973, оснащенный капиллярной колонкой HP-5ms.

Непосредственно перед анализом на приборе, проводилась дополнительная подготовка образцов *n*-бутанолом в присутствии соляной кислоты, в связи, с чем идентифицированные карбоновые кислоты представлены бутиловыми эфирами этих кислот. Данная обработка образцов проводилась с целью снизить негативные воздействия на капиллярную колонку прибора.

Все идентифицированные карбоновые кислоты, представленные в виде бутиловых эфиров, дополнительно проверялись с учетом закономерностей фрагментации бутиловых эфиров жирных кислот описанных в [163], это позволило идентифицировать ряд индивидуальных соединений, с совпадением с базой NIST 11 менее 70%, как бутиловые эфиры жирных карбоновых кислот и определить молекулярную массу исходной карбоновой кислоты, из которой был образован бутиловый эфир (см. табл. 3.9).

Таблица 3.9 – Вещества, идентифицированные в составе битумов по данным ХМС исследования, с совпадением с NIST11 не менее 70%

№ п/п	Название вещества* [163, 176]	Обнаружено в экстракте**	Совпадение с NIST 11, %
1.	Dodecenoic acid	2	99
2.	Hexadecenoic acid	1,2	99
3.	Behenic alcohol	1,2	99
4.	Podocarpa-8,11,13-trien-7-one, 12-hydroxy-13-isopropyl- (8CI) (Sugiol)	1,2	99
5.	n-Tetracosanol-1	1,2	99
6.	Docosanoic acid	2	99
7.	Tricosanoic acid	2	99
8.	Tetracosanoic acid	1,2	99

9.	Pentacosanoic acid	2	99
10.	2-Nonacosanone	1,2	97
11.	Hexacosanoic acid	1,2	99
12.	1-Hexacosanol (Ceryl alcohol)	1,2	99
13.	2-Pentacosanone	1,2	81
14.	Octacosanoic acid	1,2	99
15.	Nonacosanoic acid	2	99
16.	Nonacosenoic acid	2	99
17.	Triacontanoic acid	1,2	99
18.	Undecenoic acid	2	99
19.	Tetradecenoic acid	1,2	99
20.	9-Hexadecenoic acid	1,2	99
21.	Eicosanoic acid	2	99
22.	1-Tricosene	2	97
23.	Heptacosanoic acid	2	99
24.	Octacosanol	1,2	99
25.	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	2	99
26.	9-Octadecen-1-ol, (Z)-	2	91
27.	1-Octadecene	1,2	98
28.	S-Indacene-1,7-dione, 2,3,5,6-tetrahydro-3,3,4,5,5,8-hexamethyl-	2	99
29.	18-Nonadecen-1-ol	1,2	91
30.	Hexadecanoic acid	1,2	99
31.	Podocarpa-8,11,13-triene-7 β ,13-diol, 14-isopropyl-	1,2	99
32.	14-Isopropylpodocarpa-8,11,13-trien-13-ol (Totarol)	1,2	99
33.	Ferruginol	1,2	99
34.	Phenol, 2-(4-diethylaminophenyliminomethyl)-	2	74
35.	1-Docosene	1,2	99
36.	Urs-20-en-16-ol, (16.beta.,18.alpha.,19.alpha.)-	2	82
37.	β -Sitosterol	1,2	99
38.	Stigmastanol	2	99
39.	beta-Amyrin	1,2	99
40.	Lupan-3-ol	2	97
41.	4,4,6a,6b,8a,11,11,14b-Octamethyl-docosahdropicen-3-ol	1,2	84
42.	Dodecanoic acid (Lauric acid)	1,2	98
43.	Tetradecanoic acid	1,2	99
44.	Pentadecanoic acid	1,2	98
45.	Butyl 14-methylhexadecanoate	2	92
46.	Карбоновая кислота с MW=224	2	
47.	Butyl 15-methylhexadecanoate	1,2	90

48.	3,5-Dimethyldodecane	2	72
49.	Oleic acid	1,2	99
50.	Octadecanoic acid	1,2	99
51.	Heneicosane	1,2	98
52.	Heptadecane	1,2	97
53.	Oxirane, hexadecyl-	1,2	92
54.	Карбоновая кислота с MW=326	2	
55.	Карбоновая кислота с MW=270	2	
56.	Tetradecanal	2	72
57.	1-Heptacosanol	1,2	95
58.	Карбоновая кислота с MW=384	2	
59.	Triacontane	2	91
60.	E-2-Octadecadecen-1-ol	2	87
61.	Oleyl alcohol, methyl ether	1	96
62.	Карбоновая кислота с MW=438	2	
63.	Hentriacontanoic acid	2	90
64.	Карбоновая кислота с MW=164	2	
65.	1,9-Cyclohexadecadiene	2	89
66.	17-Pentatriacontene	1,2	99
67.	Карбоновая кислота с MW=452	2	
68.	4-Tetradecene, 2,3,4-trimethyl-	2	86
69.	Tetradecane	2	97
70.	Hexadecane	1,2	95
71.	Octadecane	1,2	96
72.	Decanedioic acid	1,2	98
73.	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	1,2	99
74.	11-Eicosenoic acid	1,2	90
75.	Erucic acid	1,2	93
76.	Карбоновая кислота с MW=480	2	
77.	7-Isopropyl-1,1,4a-trimethyl- 1,2,3,4,4a,9,10,10a- octahydrophenanthrene (Abieta- 8,11,13-riene)	2	97
78.	Hexyldecanoic acid	1	99
79.	Heptadecanoic acid	2	99
80.	Tricosane	1,2	97
81.	Dodecane, 3-methyl-	2	86
82.	Pentadecenoic acid	2	90
83.	Podocarpa-5,8,11,13-tetraen-7-one, 13- hydroxy-14-isopropyl-	1,2	99
84.	gamma-Tocopherol	1,2	99
85.	Stigmast-4-en-3-one	1,2	94
86.	beta-Hydroxyallobetulane	2	95
87.	Карбоновая кислота с MW=466	2	

88.	Sclareoloxide(Cis-A/B)	2	71
89.	Карбоновая кислота с MW=368	2	
90.	Карбоновая кислота с MW=396	2	
91.	9-Tetradecenoic acid	1,2	90
92.	9-Nonadecene	2	70
93.	1-Eicosanol	2	90
94.	Карбоновая кислота с MW=354	2	
95.	Карбоновая кислота с MW=410	2	
96.	1-Tetradecanol	2	95
97.	n-Heptadecanol-1	2	95
98.	Butyl 13-methyltetradecanoate	1,2	99
99.	1-Hexadecanol	2	99
100.	Oleyl Alcohol	2	91
101.	Cholesterol	1,2	99
102.	Ergostanol	1,2	99
103.	α -Amyrin	2	90
104.	Lupeol	1,2	86
105.	Betulin	1,2	99
106.	1H-Cycloprop[e]azulene, 1a,2,3,4,4a,5,6,7b-octahydro-1,1,4,7- tetramethyl-, [1aR- (1a.alpha.,4.alpha.,4a.beta.,7b.alpha.)]-	1	86
107.	Fenchone azine	1	70
108.	endo-Borneol	1	80
109.	Pentanedioic acid	1	78
110.	Cyclotetradecane	1	95
111.	Nonadecane	1	95
112.	Cycloeicosane	1,2	99
113.	2-Heptacosanone	1	99
114.	Stigmast-7-en-3-ol, (3.beta.,5.alpha.,24S)-	1	86
115.	Benzoic acid	1	91
116.	Apocynin	1	90
117.	Succinic acid, butyl 3-hexyl ester	1	86
118.	Glutaric acid, butyl 3-heptyl ester	1	86
119.	Glutaric acid, butyl 4,4-dimethylpent- 2-yl ester	1	78
120.	Benzoic acid, 4-hydroxy-	1	99
121.	Hexyl vanillate	1	80
122.	Oxacycloheptadecan-2-one	1	95
123.	Octanedioic acid	1,2	99
124.	dl-1,2,3,4,4a,6,7,8,cis-8a,9,10,trans- 10a-Dodecahydro-4a,8a- dimethylphenanthrene-2,8-dione	1	87

125.	N-(4-Methoxyphenyl)-2-hydroxyimino-acetamide	1	91
126.	9-Hexadecenoic acid, methyl ester,(Z)-	1	87
127.	Z,E-3,13-Octadecadien-1-ol	1	93
128.	Cyclotetracosane	1	94
129.	Eicosane	1,2	99
130.	Trimellitic acid tri-n-butyl ester	1	90
131.	7-Thiaprotoadamantane 7,7-dioxide	1	87
132.	Octadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	1	75
133.	9-Hexacosene	1	82
134.	Triacontyl acetate	1	95
135.	D:B-Friedo-18,19-secolup-19-ene, 3,10-epoxy-, (3.beta.,10.beta.)-	1	90
136.	Succinic acid, butyl 3-heptyl ester	1	86
137.	Decanoic acid	1	97
138.	Naphthalene, 1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)- (Cadalene)	1	99
139.	cis-2-Methyl-7-octadecene	1	95
140.	3-Heptadecene, (Z)-	1	86
141.	11-Hexadecen-1-ol, (Z)-	1	91
142.	Cyclopentadecane	1	98
143.	Benzoic acid, 4-(methylthio)-	1	93
144.	Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-	1	72
145.	Cyclohexadecane	1	99
146.	4,4,8-Trimethyltricyclo[6.3.1.0(1,5)]dodecane-2,9-diol	1	98
147.	9,10-Anthracenediol, 2-ethyl-	1	86
148.	cis-11-Tetradecen-1-ol	1	95
149.	Butyl 4,8,12-trimethyl-tridecanoat	1	86
150.	1-Octadecanol	1	99
151.	2,4(1H,3H)-Pteridinedione, 5,6,7,8-tetrahydro-1,3,6,7,8-pentamethyl-	1	90
152.	17-Octadecenal	1	93
153.	Docosane	1	99
154.	Retene	1	86
155.	n-Propyl 9,12-octadecadienoate	1	92
156.	Tetracosane	1	99
157.	1-Octadecanethiol	1	91
158.	Pentacosane	1	91
159.	Tetratriacontane	1	84
160.	Z-12-Pentacosene	1	96
161.	Cholestanol	1	89

162.	2,6,6,9,2',6',6',9'-Octamethyl-[8,8']bi[tricyclo[5.4.0.0(2,9)]undecyl]	1	76
163.	9-Tricosene, (Z)-	1,2	91
164.	16-Hentriacontanone	1	94
165.	1-Triacontanol	1	99
166.	Lup-20(29)-en-3-one	1	89
167.	Dammarane-3,12,25-triol, 20,24-epoxy-, 12-acetate 3-(hydrogen propanedioate), (3.alpha.,12.beta.,24R)-	1	72
168.	4-Morpholino-2-phenylquinazoline	1	90
169.	n-Propyl 9-octadecenoate	1	94
170.	Octabenzone	1	95
171.	Octacosyl acetate	1	97
172.	Methyl hexadec-9-enoate	1	87
173.	Protriptyline, N-acetyl-	1	76
174.	D:C-Friedoolean-8-en-3-one	1	91
175.	Cyclotriacontane	1	93
176.	Hexanedioic acid (Adipic acid)	1	90
177.	Heptanedioic acid	1,2	83
178.	7-Hexadecene, (Z)-	1	91
179.	Ethyl 9-hexadecenoate	1	83
180.	alpha-Cyperone	1	83
181.	13-Tetradecen-1-ol acetate	1	92
182.	1-Naphthalenecarboxylic acid, 2-benzoyl-	1	83
183.	Shonanol	1	90
184.	beta-Tocopherol	1	91
185.	Cholest-8-en-3-ol, (3.beta.)-	1	80
186.	Octadecanal	1	88
187.	Cyclododecane	1	87
188.	1-Heptene, 2-isohexyl-6-methyl-	1	87
189.	1,14-Tetradecanediol	1	91
190.	2,5-Bornanedione	1	74
191.	3-Methyl-4-(methoxycarbonyl)hexa-2,4-dienoic acid	1	90
192.	5-Eicosene, (E)-	1	96
193.	1,19-Eicosadiene	1	91
194.	2-Isopropyl-10-methylphenanthrene	1	80
195.	2(1H)-Phenanthrenone, 3,4,4a,9,10,10a-hexahydro-6-hydroxy-1,1,4a-trimethyl-7-(1-methylethyl)-, (4aS-trans)-	1	85
196.	1-Cyclohexylheptene	1	87

197.	1,4-Naphthalenedione, 2-(1-butenyl)-3-hydroxy	1	70
198.	16-Heptadecenal	1	86
199.	Benzoic acid, pentyl ester	1	86
200.	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	1	98
201.	Succinic acid, butyl 3-methylbutyl ester	1	83
202.	alpha-Calacorene	1	77
203.	Glutaric acid, butyl 2-chloropropyl ester	1	72
204.	Azulene, 1,4-dimethyl-7-(1-methylethyl)-	1	95
205.	9-Oxononanoic acid (Azelaaldehydic acid)	1	87
206.	1,13-Tetradecadiene	1	94
207.	Cetene	1	96
208.	E-15-Heptadecenal	1	99
209.	Dodecane, 2-methyl-	1	89
210.	1-Nonadecene	1	99
211.	Cyclohexene, 1,5,5-trimethyl-6-acetylmethyl-	1	83
212.	alpha-Tocopherol (Vitamin E)	1,2	96
213.	Glutaric acid, butyl 3-hexyl ester	1	87
214.	Oxalic acid, isobutyl hexadecyl ester	1	80
215.	26,27-Dinorergost-5-en-3-ol, (3.beta.)-	1	92
216.	alpha-Longipinene	1	73
217.	6-Isopropyl-1,4-dimethylnaphthalen	1	93
218.	Cyclododecanol	1	93
219.	1-Pentadecene	1	78
220.	E-14-Hexadecenal	1	97
221.	Z-5-Nonadecene	1	72
222.	n-Propyl 11-octadecenoate	1	90
223.	Cyclohexane, 1,1'-(2-tridecyl-1,3-propanediyl)bis-	1	86
224.	1,30-Triacontanediol	1	74
225.	Olean-13(18)-ene	1	84
226.	Nonanedioic acid	1,2	99
227.	Podocarpa-6,8,11,13-tetraen-12-ol, 13-isopropyl-, acetate	1,2	99
228.	Heptadecenoic acid	2	90
229.	Карбоновая кислота с MW=222	2	
230.	Podocarp-7-en-3-one, 13 β -methyl-13-vinyl-	2	79

231.	Карбоновая кислота с MW=206	2	
232.	Карбоновая кислота с MW=269	2	
233.	Карбоновая кислота с MW=340	2	

Примечание: * карбоновые кислоты представлены в виде бутиловых эфиров; ** 1 – обнаружены в битумах, полученных при последовательной экстракции по методу Грефе, 2 – обнаружены в образцах из алкилированного угля.

На рисунке 3.6 представлена хроматограмма типичная для битума, полученного из Тюльганского бурого угля.

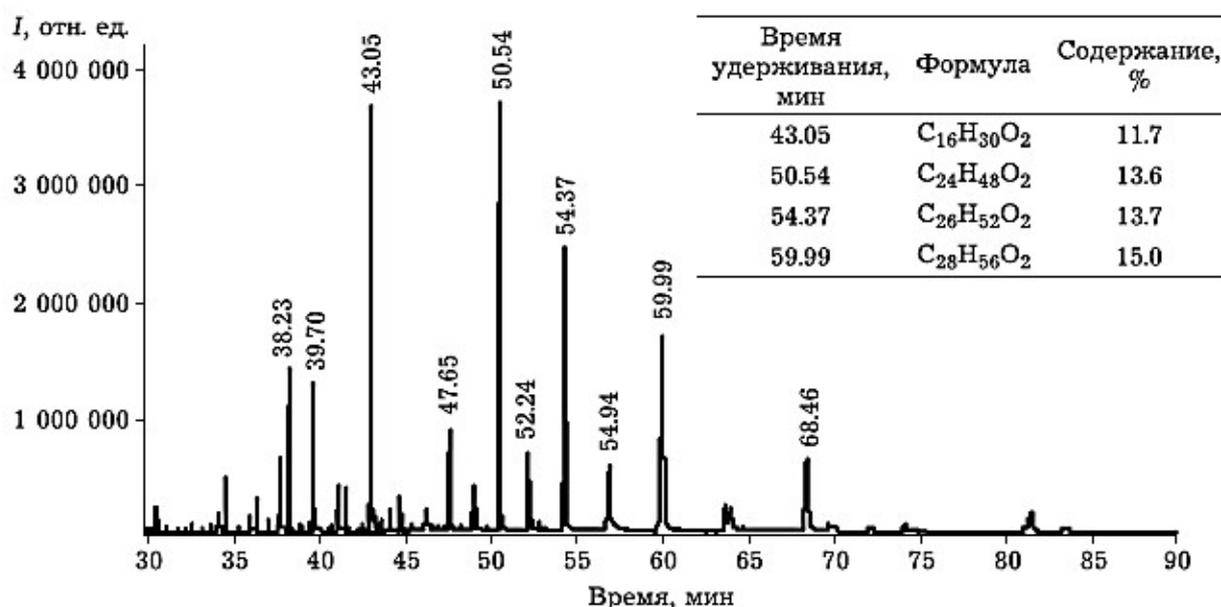


Рисунок 3.6 – Хроматограмма образца I CM1 [163].

3.2.4. Выделение липидных фракций с повышенным содержанием индивидуальных соединений

Исследуемые образцы представляют собой сложные многокомпонентные смеси веществ нерегулярного состава, в особенности образцы битумов, экстрагированных из О-алкилированного угля, для которых наблюдается уменьшение доли идентифицированных индивидуальных соединений при ХМС анализе. В связи с этим для выделения более узких фракций веществ и увеличения доли идентифицируемых соединений проводилось разделение образцов при

применении метода жидкостной колоночной хроматографии. Групповой состав полученных фракций представлен в таблице 3.10, вещества с наибольшими относительными содержаниями в полученных фракциях представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.10 – Групповой состав фракций при ЖХ разделении по данным ЖХ и ХМС исследования, (относительное содержание, %)*

№ п/п	Элюент		Группы веществ								
			Алканы	Карбоновые кислоты**	Сложные эфиры природные	Спирты	Стерины	Терпены	Простые эфиры	Другие	Не идентифицировано
I СМ1											
1	Толуол	Фр. 1	-	17.3	-	33.0	4.4	13.4	-	-	31.9
		Фр. 2	-	54.1	-	37.5	-	-	-	-	8.4
2	Этилацетат		-	61.8	-	-	-	-	3.6	9.8	24.8
3	Бутанол		-	80.7	6.4	-	-	-	-	-	12.9
4	Этанол		-	99.9	-	-	-	-	-	-	0.1
5	Этанол + муравьиная кислота (1:1)		-	32.8	-	-	-	-	-	-	67.2
6	Бутанол (t=118°C)		2.1	50.7	1.2	11.1	-	-	-	-	34.9
I СМ10											
7	Толуол		-	77.3	0.5	2.2	-	-	-	0.8	19.2
8	Этилацетат		-	51.1	-	-	-	-	-	5.5	43.4
9	Бутанол		-	79.7	-	-	-	-	-	20.3	-
10	Этанол		-	91.8	-	-	-	-	-	6.5	1.7
11	Этанол + муравьиная кислота (1:1)		-	88.4	-	-	-	-	-	-	11.6
12	Бутанол (t=118°C)		-	68.7	12.3	-	-	-	-	18.9	0

I CMH											
13	Толуол		0.6	6.0	-	47.9	5.4	16.0	-	3.7	20.4
14	Этилацетат		-	85.0	0.6	1.6	0.3	-	-	0.9	11.6
15	Бутанол		-	65.8	5.3	-	-	-	-	-	28.9
16	Этанол		-	90.8	-	-	-	-	-	5.4	3.8
17	Этанол + муравьиная кислота (1:1)		-	70.3	-	-	-	-	-	-	29.7
18	Бутанол (t=118°C)		-	39.4	3.5	-	-	-	-	8.9	47.7
I B											
19	Толуол		-	28.1	-	25.0	1.3	-	-	0.9	44.7
20	Этилацетат		-	16.6	-	-	-	-	-	-	83.4
21	Бутанол		-	100	-	-	-	-	-	-	0
22	Этанол		-	97.2	-	-	-	-	-	2.8	0
23	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	Фр. 1	-	78.7	-	-	-	-	-	-	21.3
		Фр. 2	-	25.1	-	-	-	-	-	-	74.9
24	Бутанол (t=118°C)		-	20.4	-	-	-	-	-	-	79.6
I BO											
25	Толуол		-	48.9	1.2	17.8	-	-	0.2	5.6	23.7
26	Этилацетат		2.1	32.1	2.6	-	-	-	-	8.8	54.4
27	Бутанол		-	56.4	-	-	-	-	-	33.9	9.7
28	Этанол		-	89.9	-	-	-	-	-	9.4	0.7
29	Этанол + муравьиная кислота (1:1)		-	68.4	-	-	-	-	-	11.5	20.1
30	Бутанол (t=118°C)		-	60.7	-	1.7	1.5	-	-	24.7	11.4
I BH											
31	Толуол		1.8	8.0	-	51.7	4.9	7.7	-	5.8	20.1
32	Этилацетат		-	83.2	0.7	0.5	-	-	-	3.1	12.5
33	Бутанол		1.1	25.0	0.3	-	0.4	-	-	21.0	52.2
34	Этанол		-	82.9	1.5	-	-	-	-	11.3	4.3

35	Этанол + муравьиная кислота (1:1)		-	66.1	-	-	-	-	-	9.0	24.9
36	Бутанол (t=118°C)		-	79.5	0.6	-	-	-	-	4.2	15.7
I CM2											
37	Толуол		0.4	18.4	1.0	10.6	0.9	0.5	-	3.9	64.3
38	Этилацетат		-	62.0	-	-	-	-	-	-	38.0
39	Бутанол		-	86.8	13.2	-	-	-	-	-	0
40	Этанол		-	96.9	-	-	-	-	-	3.1	0
41	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	Фр. 1	-	59.7	8.0	-	-	-	-	-	32.3
		Фр. 2	-	38.7	-	-	-	-	-	-	-
42	Бутанол (t=118°C)		-	34.1	7.9	-	-	-	-	-	58.0
I CM2O											
43	Толуол		0.8	73.9	-	-	1.4	-	-	6.4	17.5
44	Этилацетат		-	59.3	-	-	3.0	-	-	26.5	11.2
45	Бутанол		-	56.7	3.7	-	3.1	-	-	8.3	28.2
46	Этанол		-	83.8	-	-	-	-	-	6.5	9.7
47	Этанол + муравьиная кислота (1:1)		-	49.3	-	-	-	-	-	4.1	46.6
48	Бутанол (t=118°C)		-	48.6	-	-	-	-	-	39.0	12.4
I CM2H											
49	Толуол		0.9	17.2	1.1	52.2	1.4	3.9	-	7.0	16.3
50	Этилацетат		0.7	60.0	-	2.8	1.9	-	-	20.1	14.5
51	Бутанол		-	85.3	1.1	-	1.0	-	-	6.8	5.8
52	Этанол		-	84.53	0,56	-	-	-	0.68	5.81	8.42
53	Этанол + муравьиная кислота (1:1)		-	61.7	-	-	-	-	-	6.7	31.6
54	Бутанол (t=118°C)		-	81.6	-	-	-	-	-	15.3	3.1

Продолжение таблицы 3.10

78	Бутанол (t=118°C)	-	41.4	-	-	-	-	-	36.1	22.5
II СМО										
79	Толуол	-	84.5	-	-	-	-	-	4.1	11.4
80	Этилацетат	-	81.1	-	-	-	-	-	2.0	16.9
81	Бутанол	-	90.1	-	-	-	-	-	1.3	8.6
82	Этанол	-	86.7	-	-	-	-	-	6.2	7.1
83	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	-	-	-	-	-	-	-	-	100
84	Бутанол (t=118°C)	-	39.7	-	-	-	-	-	7.4	52.9
II СМН										
85	Толуол	-	51.5	-	7.8	1.7	18.9	-	9.3	10.8
86	Этилацетат	-	77.5	-	-	1.7	1.4	-	13.7	5.7
87	Бутанол	-	79.5	-	-	-	-	-	6.3	14.2
88	Этанол	3.0	87.1	-	-	-	-	-	7.5	2.4
89	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	-	-	-	-	-	-	-	-	100
90	Бутанол (t=118°C)	-	66.8	-	-	-	-	-	7.6	25.6

* - совпадение по базам NIST более 70 %.

** - карбоновые кислоты обнаружены в виде бутиловых эфиров

Таблица 3.11 – Вещества с наибольшими относительными содержаниями в полученных фракциях при ЖХ разделении, по данным ХМС исследования, (относительное содержание, %)*

Элюент		Название вещества**	Относительное содержание в образце, %	Название вещества**	Относительное содержание в образце, %	Название вещества**	Относительное содержание в образце, %	
		I CM1		I CM10		I CM1H		
Толуол	1	n-Tetracosanol-1	21.4	Octacosanoic acid	14.2	n-Tetracosanol-1	18.6	
		1-Heptacosanol	9.0	Hexacosanoic acid	10.2	1-Heptacosanol	12.4	
		Octadecanoic acid	7.4	Triacotanoic acid	9.5	Behenic alcohol	7.8	
		β -Sitosterol	4.4	Tetracosanoic acid	9.3	1-Octacosanol	7.8	
		Podocarpa-5,8,11,13-tetraen-7-one, 13-hydroxy-14-isopropyl	2.9	Hexadecenoic acid	7.7	Betulin		3.6
		Sugiol	3.0			Lupeol		3.5
	2	Tetracosanoic acid	16.3	Podocarpa-6,8,11,13-tetraen-12-ol, 13-isopropyl-, acetate +Ferruginol		3.3		
		n-Tetracosanol-1	16.2					
		1-Heptacosanol	13.9					
		Octacosanoic acid	12.5					
	Hexacosanoic acid	9.9						
Этилацетат	Octacosanoic acid	16.3	Hexadecanoic acid	12.8	Octacosanoic acid	13.6		
	Hexacosanoic acid	13.1	9-Hexadecenoic acid	8.1	Hexacosanoic acid	12.4		
	Tetracosanoic acid	12.3	Pentadecenoic acid	7.9	Tetracosanoic acid	12.4		
	Triacotanoic acid	9.4	Octadecenoic acid	7.9	Hexadecenoic acid	10.6		
Бутанол	Hexacosanoic acid	17.2	Hexadecanoic acid	30.0	Octacosanoic acid	17.9		
	Oleic acid	15.4	9-Hexadecenoic acid	27.9	Hexacosanoic acid	12.4		
	Tetracosanoic acid	11.6	Oleic acid	21.8	Tetracosanoic acid	10.0		
	Octacosanoic acid	10.7			Triacotanoic acid	8.6		
Этанол	Oleic acid	71.9	Oleic acid	69.4	Oleic acid	66.5		
	Hexadecanoic acid	11.1	Hexadecanoic acid	8.5	Hexadecanoic acid	7.8		
	Decanedioic acid	7.7	Decanedioic acid	4.25				
Этанол + муравьиная кислота (1:1)	Tetracosanoic acid	12.9	Oleic acid	68.4	Oleic acid	41.9		
	Hexacosanoic acid	11.1	Hexadecanoic acid	6.6	Tetracosanoic acid	8.2		

Продолжение таблицы 3.11

Бутанол (t=118°C)		Octacosanoic acid	11.6	Oleic acid	34.7	Oleic acid	15.0
		Triacontanoic acid	8.4	Hexadecanoic acid	24.2	Octacosanoic acid	8.6
		9-Tetradecenoic acid	7.9	Methyl hexadec-9-enoate	12.3	Hexadecanoic acid	8.4
		Hexacosanoic acid	7.0			Triacontanoic acid	5.6
I B			I BO		I BH		
Толуол		9-Hexadecenoic acid	10.5	Triacontanoic acid	19.0	n-Tetracosanol-1	21.5
		n-Tetracosanol-1	7.7	1-Heptacosanol	13.7	1-Heptacosanol	12.0
		Behenic alcohol	5.3	Octacosanoic acid	12.1	Behenic alcohol	11.6
Этилацетат		Hexadecanoic acid	9.1	Octacosanoic acid	14.2	Hexadecenoic acid	22.6
		Octadecanoic acid	3.6	Nonanedioic acid	4.0	Tetradecenoic acid	11.2
		Oleic acid	3.9	Nonacosanoic acid	3.9	Tetracosanoic acid	8.8
Бутанол		Hexadecanoic acid	41.3	Hexadecanoic acid	15.9	Tetracosanoic acid	5.6
		9-Hexadecenoic acid	28.8	Oleic acid	14.6	Octacosanoic acid	4.4
				9-Hexadecenoic acid	13.2		
Этанол		Oleic acid	73.8	Oleic acid	65.7	Oleic acid	64.4
		Hexadecanoic acid	8.8	Hexadecanoic acid	7.4	Hexadecanoic acid	6.2
		Decanedioic acid	7.7	Decanedioic acid	5.1		
Этанол + муравьиная кислота (1:1)	1	Oleic acid	69.9	Oleic acid	49.0	Oleic acid	26.4
	2	Oleic acid	16.8	Hexadecanoic acid	4.7	Tetracosanoic acid	13.3
Бутанол (t=118°C)		Hexadecanoic acid	6.4	Decanedioic acid	4.1	Hexacosanoic acid	7.0
				Tetradecanoic acid	6.6	Oleic acid	19.2
		Hexadecanoic acid	6.4	Hexadecanoic acid	11.2	Hexacosanoic acid	22.3
I CM2			I CM2O		I CM2H		
Толуол		Oleic acid	8.6	Hexadecenoic acid	9.1	n-Tetracosanol-1	14.8
		n-Tetracosanol-1	4.2	Octacosanoic acid	8.4	1-Heptacosanol	7.4
		1-Hexacosanol	3.4	Oleic acid	8.4	Behenic alcohol	7.4
				Triacontanoic acid	7.5	1-Triacontanol	4.8
				Oleic acid	4.3		
Этилацетат		Hexadecanoic acid	61.9	9-Hexadecenoic acid	13.7	9-Hexadecenoic acid	9.8
				Hexadecanoic acid	12.9	Hexadecanoic acid	9.4
				Oleic acid	10.2	Octacosanoic acid	6.3
				Pentadecenoic acid	5.8	Tetracosanoic acid	6.2
				Cholesterol	3.0		

Продолжение таблицы 3.11

Бутанол		Hexadecanoic acid	33.5	9-Hexadecenoic acid	15.0	Hexadecenoic acid	11.8
		9-Hexadecenoic acid	30.0	Hexadecanoic acid	13.7	Octacosanoic acid	10.0
						Tetracosanoic acid	8.9
						Hexacosanoic acid	8.3
Этанол		Oleic acid	75.8	Oleic acid	52.4	Oleic acid	48.6
				Hexyldecanoic acid	8.6	Hexadecanoic acid	7.0
Этанол + муравьиная кислота (1:1)	1	Oleic acid	50.9	Oleic acid	40.2	Oleic acid	35.2
	2	Oleic acid	38.7			Tetracosanoic acid	11.0
						Hexacosanoic acid	8.5
Бутанол (t=118°C)		Oleic acid	14.9	Oleic acid	16.0	Octacosanoic acid	20.8
		Hexadecanoic acid	10.2	Hexadecanoic acid	15.6	Triacotanoic acid	20.6
				9-Hexadecenoic acid	7.3	Hexacosanoic acid	9.1
			II B	II BO		II BH	
Толуол		Tetracosanoic acid	8.6	Octacosanoic acid	17.7	Behenic alcohol	7.2
		Octacosanoic acid	7.8	Triacotanoic acid	16.9	n-Tetracosanol-1	6.7
		Hexacosanoic acid	6.3	Tetracosanoic acid	11.0	Lupeol	6.2
		n-Tetracosanol-1	5.5	Hexacosanoic acid	12.6	Ferruginol	5.7
				n-Tetracosanol-1	4.7	Podocarpa-8,11,13-triene- 7β,13-diol, 14-isopropyl-	5.1
				Hexadecenoic acid	4.6	9-Hexadecenoic acid	4.9
Этилацетат		Tetracosanoic acid	11.5	Hexadecanoic acid	18.5	Hexadecanoic acid	14.0
		Hexacosanoic acid	11.0	9-Hexadecenoic acid	13.9	Tetracosanoic acid	12.1
		Octacosanoic acid	10.8	Oleic acid	7.2	9-Hexadecenoic acid	9.3
		Triacotanoic acid	6.6			Hexadecenoic acid	7.3
Бутанол		Tetracosanoic acid	10.4	Hexadecanoic acid	25.4	Tetracosanoic acid	14.0
		Hexadecanoic acid	9.2	9-Hexadecenoic acid	19.6	9-Hexadecenoic acid	11.0
		9-Hexadecenoic acid	8.5	Oleic acid	10.9	Hexadecanoic acid	10.9
		Octacosanoic acid	7.6	Pentadecanoic acid	6.7	Hexacosanoic acid	9.2
Этанол		Oleic acid	65.1	Oleic acid	50.4	Oleic acid	34.4
		Hexadecanoic acid	7.1	9,12- Octadecadienoic acid (Z,Z)-	12.0	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	8.3

Продолжение таблицы 3.11

			Hexadecanoic acid	9.7	Hexadecanoic acid	7.5
Этанол + муравьиная кислота (1:1)	Oleic acid	28.0	Hexadecanoic acid	24.4	-	-
	Decanedioic acid	10.0	Oleic acid	19.0		
Бутанол (t=118°C)	Octacosanoic acid	13.9	Octacosanoic acid	16.6	Hexadecanoic acid	28.3
	9-Hexadecenoic acid	10.7	Triacontanoic acid	14.4	Oleic acid	20.7
	Hexacosanoic acid	10.7	Hexacosanoic acid	11.5	9-Hexadecenoic acid	19.45
	Tetracosanoic acid	7.9	Hexadecanoic acid	9.0		
	II CM		II CMO		II CMH	
Толуол	Hexadecanoic acid	15.0	9-Hexadecenoic acid	21.0	9-Hexadecenoic acid	10.6
	9-Hexadecenoic acid	9.3	Hexadecanoic acid	19.8	Hexadecanoic acid	10.5
	Pentadecanoic acid	6.0	Oleic acid	15.2	Oleic acid	6.6
	Tetradecanoic acid	4.3			Pentadecanoic acid	6.2
	Sugiol	3.0			Sugiol	5.5
		1-Heptacosanol			4.4	
Этилацетат	Hexadecanoic acid	19.9	Hexadecanoic acid	27.9	Hexadecanoic acid	25.3
	Hexadecenoic acid	15.0	9-Hexadecenoic acid	19.9	9-Hexadecenoic acid	17.6
	Oleic acid	12.4	Oleic acid	10.5	Oleic acid	9.3
			Tetradecanoic acid	9.2	Pentadecanoic acid	8.6
Бутанол	9-Hexadecenoic acid	20.0	9-Hexadecenoic acid	26.4	Hexadecanoic acid	26.5
			Hexadecanoic acid	25.1		
	Hexadecanoic acid	17.8	Oleic acid	10.2	9-Hexadecenoic acid	22.8
	Oleic acid	12.8	Tetradecanoic acid	8.9	Oleic acid	10.1
			Pentadecanoic acid	7.6	Tetradecanoic acid	7.4
Этанол	Oleic acid	54.4	Oleic acid	62.9	Oleic acid	65.6
	9-Hexadecenoic acid	6.4	Hexadecanoic acid	11.3	Hexadecanoic acid	9.8
Этанол + муравьиная кислота (1:1)	-	-	-	-	-	-
Бутанол (t=118°C)	Oleic acid	18.6	Hexadecanoic acid	28.7	Hexadecanoic acid	31.3
	Hexadecanoic acid	13.6	Tetradecanoic acid	6.2	9-Hexadecenoic acid	18.1
					Tetradecanoic acid	7.6

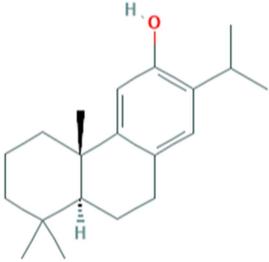
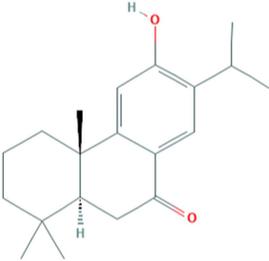
Примечание: * - совпадение с NIST11 не менее 70%; ** - карбоновые кислоты обнаружены в виде бутиловых эфиров.

Из полученных результатов следует отметить, что во фракциях, элюированных толуолом, наблюдается тенденция извлечения веществ, относящихся к спиртам и терпенам, которые концентрировались при разделении посредством реакции омыления в неомыляемых составляющих образцов. Среди веществ, идентифицированных в данных фракциях, присутствуют такие биологически активные вещества как: Sugiol – метаболит растений, обладает противовирусной и противоопухолевой активностью; Ferruginol – метаболит растений, обладает противоопухолевыми свойствами, антибактериальной активностью, демонстрирует уменьшение опухоли толстой кишки, молочной железы, легких и уменьшение количества трансформированных онкогенами клеток; Behenic alcohol – обладает противовирусной активностью; Lupeol – метаболит растений, обладает противоопухолевым и противовоспалительным действием; Betulin – обладает противовирусной активностью, свойствами анальгетика, противовоспалительными и противоопухолевыми свойствами; и др. Также стоит отметить, что элюирование этанолом позволило извлечь ряд фракции с высоким относительным содержанием Oleic acid – до 75.8%, которая также является БАВ. Ряд фракций, элюированных смесью этанола и муравьиной кислоты из алкилированных образцов, проанализировать не удалось. На полученных хроматограммах данных фракций интенсивность пиков веществ относительно пиков растворителя очень низкая, на уровне шума. Изменение параметров хроматографирования при анализе данных фракций, в рабочих пределах прибора не влияло на показания, полученные на хроматограммах. Вероятно, рабочей температуры прибора с данным аппаратным оснащением недостаточно для испарения и разделения фракций, полученных в результате элюирования смесью этанола и муравьиной кислоты при ЖХ разделении.

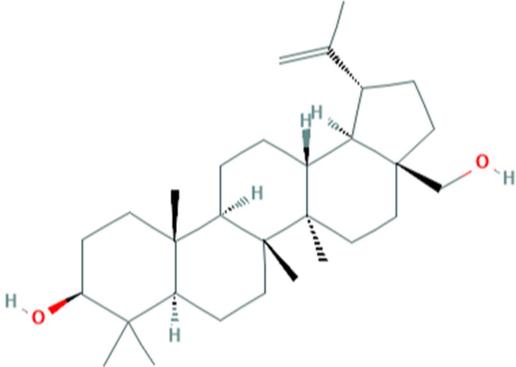
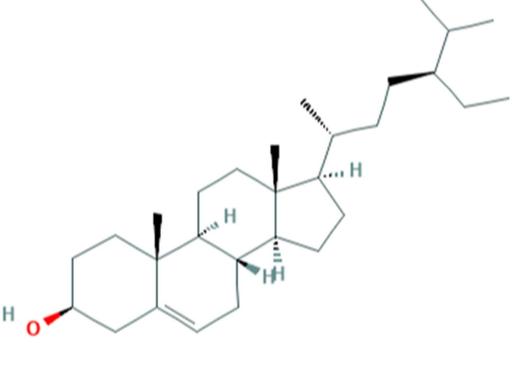
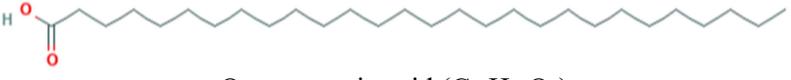
3.2.5. Биологически активные вещества, идентифицированные в составе битумов

Среди идентифицированных соединений идентифицированы вещества, обладающие биологической активностью, некоторые из которых представлены в таблице 3.12. Следует отметить, что с ростом выхода битумов из алкилированного угля возрастает и выход БАВ [176, 177], среди которых: Ferruginol (10.6% в неомыляемой фракции воска); n-Tetracosanol-1 (7.7 и 5.1% в омыляемой фракции воска и неомыляемой смолы соответственно); Betulin (5% в неомыляемой фракции смолы) и др.

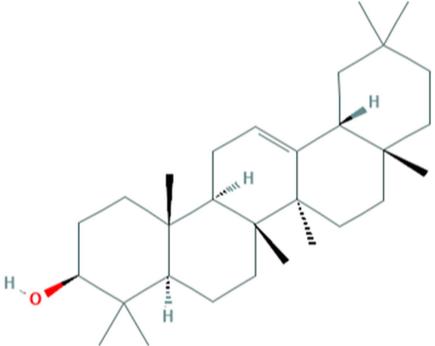
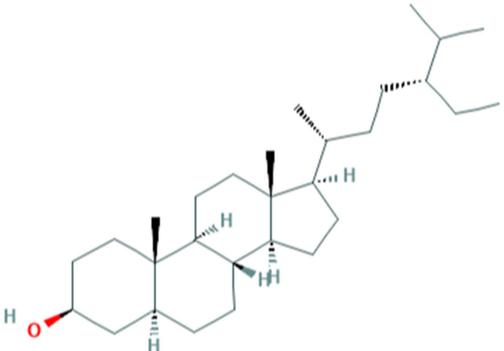
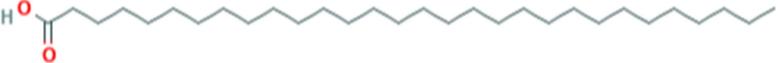
Таблица 3.12 – Биологически активные вещества, обнаруженные в образцах при ХМС исследовании*

Название БАВ** [176, 177]	Относительное содержание по данным ХМС, %									
	Последовательная экстракция по Грефе						О-алкилирование			
	I СМ1О	I СМ1Н	I ВО	I ВН	I СМ2О	I СМ2Н	II ВО	II ВН	II СМО	II СМН
 Ferruginol (C ₂₀ H ₃₀ O)	0.2	0.7	0.2	0.4	-	-	-	10.6	-	-
 n-Tetracosanol-1 (C ₂₄ H ₅₀ O)	-	4.7	-	4.4	-	3.6	7.7	-	-	5.1
 Behenic alcohol (C ₂₂ H ₄₆ O)	-	2.0	-	2.0	-	1.6	1.7	0.7	-	-
 Podocarpa-8,11,13-trien-7-one, 12-hydroxy-13-isopropyl- (Sugiol) (C ₂₀ H ₂₈ O ₂)	0.4	0.7	-	-	0.7	0.5	-	2.1	5.4	7.0

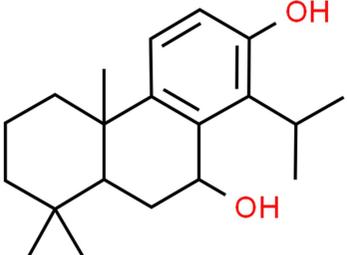
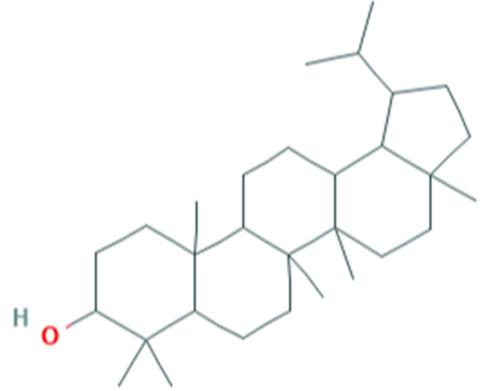
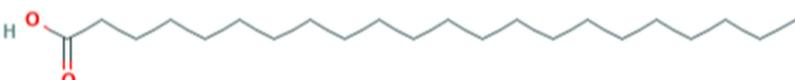
Продолжение таблицы 3.12

 <p>Betulin (C₃₀H₅₀O₂)</p>	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	5.0
 <p>β-Sitosterol (C₂₉H₅₀O)</p>	-	-	-	-	-	-	-	4.2	-	1.4
 <p>Octacosanoic acid (C₂₈H₅₆O₂)</p>	-	-	-	-	-	-	13.2	-	-	4.7

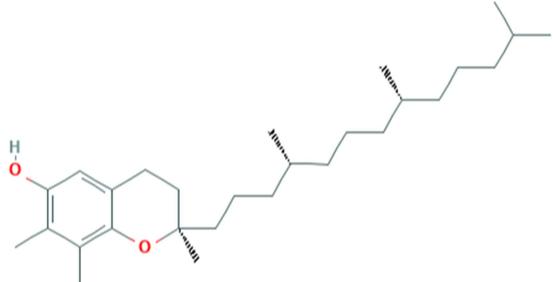
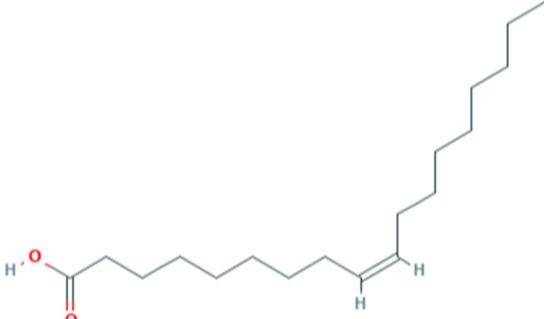
Продолжение таблицы 3.12

 <p>beta-Amyrin (C₃₀H₅₀O)</p>	-	0.4	-	0.3	-	0.1	-	1.0	-	-
 <p>Stigmastanol (C₂₉H₅₂O)</p>	-	-	-	-	-	-	-	2.4	-	1.0
 <p>Triacontanoic acid (C₃₀H₆₀O₂)</p>	-	-	-	-	-	-	12.6	-	-	3.7
 <p>Octacosanol (C₂₈H₅₈O)</p>	-	-	-	4.0	-	-	2.3	-	-	-

Продолжение таблицы 3.12

 <p>Podocarpa-8,11,13-triene-7β,13-diol, 14-isopropyl- (C₂₀H₃₀O₂)***</p>	0.2	0.9	-	0.4	-	0.3	-	0.4	-	8.3
 <p>Hexacosanoic acid (C₂₆H₅₂O₂)</p>	-	-	-	-	-	-	10.3	-	-	2.7
 <p>Lupan-3-ol (C₃₀H₅₂O)</p>	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-
 <p>Docosanoic acid (C₂₂H₄₄O₂)</p>	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	-	-

Продолжение таблицы 3.12

 <p>gamma-Tocopherol (C₂₈H₄₈O₂)</p>	0.3	0.2	-	0.1	-	0.2	-	-	-	-
 <p>Oleic acid (C₁₈H₃₄O₂)</p>	0.6	0.8	1.0	0.3	-	-	-	-	-	-
 <p>Octadecanoic acid (C₁₈H₃₆O₂)</p>	0.3	0.3	0.6	0.3	0.8	0.4	-	-	-	1.6

Примечание: * - совпадение с NIST11 не менее 70%; ** - карбоновые кислоты обнаружены в виде бутиловых эфиров; *** - п в I СМ1О, I СМ1Н, I ВН, I СМ2Н идентифицирован в двух компонентной смеси с Totarol.

Заключение к главе 3

Полученные результаты исследований показали, что битумы, экстрагированные из бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна представляют из себя сложную многокомпонентную смесь веществ преимущественно алифатического характера. Вещества ароматического характера присутствуют в исследуемых образцах в малых количествах.

При разделении образцов на омыляемую и неомыляемую составляющую в омыляемой части концентрируются карбоновые кислоты, основная часть веществ ароматического характера, сложные эфиры, фенолы, фрагменты органической массы кислого характера. В неомыляемой: спирты, фрагменты органической массы нейтрального характера, алканы. Карбоновые кислоты, присутствующие в неомыляемой части и спирты, присутствующие в омыляемой части являются продуктами гидролиза сложных эфиров в условиях проводимой реакции омыления.

Определены оптимальные условия процесса О-алкилирования бутанолом по максимальному выходу битумов: 5 г угля; 69.75 мл *n*-бутанола, *n*-гептан 100 мл, 9.8% (18.3 мл) ОФК ($w=79.9\%$, $\rho=1.626$ г/см³), продолжительность процесса алкилирования 6.0 ч. Выход битумов в условиях эксперимента с рассчитанными оптимальными параметрами процесса составил 44.4%, что на 28.4% больше чем выход битумов при последовательной экстракции по Грефе.

При исследовании битумов методом ХМС в их составе идентифицировано более 200 индивидуальных соединений, среди которых: Hexadecenoic acid; Behenic alcohol; Podocarpa-8,11,13-trien-7-one, 12-hydroxy-13-isopropyl- (8Cl); *n*-Tetracosanol-1; Docosanoic acid; Tricosanoic acid; Tetracosanoic acid; Pentacosanoic acid; 2-Nonacosanone; Hexacosanoic acid; 1-Hexacosanol; β -Sitosterol и др. Среди идентифицированных соединений присутствуют вещества, обладающие биологической активностью: γ -

Tocopherol; Ferruginol; Sugiol; beta-Amyrin; Octadecanoic acid; Ceryl alcohol; Dodecanoic acid; n-Tetracosanol-1; Octadecanoic acid; Tetradecanoic acid. Следует отметить, что с ростом выхода битумов из алкилированного угля пропорционально возрастает выход БАВ [176, 177], среди которых: Ferruginol (10.6% в неомыляемой фракции воска); n-Tetracosanol-1 (7.7 и 5.1% в омыляемой фракции воска и неомыляемой смолы соответственно); Betulin (5% в неомыляемой фракции смолы) и др.

В исследуемых образцах битумов обнаружен гомологический ряд алифатических карбоновых кислот [162, 164]: C₁₈, C₂₀, C₂₂, C₂₄, C₂₆, C₂₈, C₃₀, C₃₂, C₃₄, C₃₆. Преобладают кислоты с четным количеством углеродных атомов.

Следует отметить, что во фракциях элюированных толуолом, наблюдается тенденция извлечения веществ, относящихся к спиртам и терпенам, которые концентрировались при разделении посредством реакции омыления в неомыляемых составляющих образцов. Среди веществ, идентифицированных в данных фракциях, присутствуют такие перспективные биологически активные вещества как: Sugiol, Behenic alcohol, Ferruginol, β -Sitosterol, Lupeol и др. Элюирование этанолом позволило извлечь ряд фракции с высоким относительным содержанием Oleic acid – до 75.8%, которая также является БАВ.

Глава 4. Влияние О-алкилирования под воздействием ультразвука на выход, групповой и компонентный состав битумов

На сегодняшний день применение ультразвукового воздействия при ведении химических процессов нашло широкое применение. Ультразвуковое воздействие на сырье во время процесса алкилирования позволяет увеличить площадь поверхности взаимодействия алкилирующего агента и исходного сырья. Ультразвуковая обработка позволяет уменьшить энергию активации,

что способствует разрыву межмолекулярных связей, тем самым способствуя увеличению скорости процесса [178].

С целью исследования влияния ультразвукового воздействия на выход, групповой и компонентный состав битумов проводилась О-алкилирующая обработка органической массы Тюльганского бурого угля (табл. 4.1) под воздействием ультразвука [179-182], параметры проводимого процесса следующие: растворитель – *n*-гептан 100 мл; алкилирующий спирт – *n*-бутанол 50 мл; катализатор процесса – ОФК 5% по объему смеси (7.9 мл); бурый уголь – 5 г; продолжительность процесса 0.5 ч; процесс проводился при температуре кипения реакционной смеси ($98\pm 5^\circ\text{C}$). По завершении процесса, из оставшейся угольной массы спирто-бензолом (1:1), по методу Грефе, экстрагировались остаточные смолы, в результате чего был получен остаточный уголь (ОУЗ) (табл. 4.1). Опыт проводился троекратно, средний выход битумов составил 52.0% (табл. 4.2), что на 15.7% больше чем при алкилировании при тех же условиях, но без ультразвукового воздействия (см. табл. 3.5, опыт 7). Схема лабораторной установки, на которой проводился процесс, представлена на рисунке 2.4.

Таблица 4.1. – Технический и элементный анализ исходного и остаточного угля

Образец	W ^a , %	A ^d , %	V ^{daf} , %	C ^{daf}	H ^{daf}	H/C _{атомн.}	(O+N+S), по разности
ТБУ	9.1	21.5	65.9	57.3	6.3	1.3	36.4
ОУЗ	1.9	39.3	63.8	67.8	4.5	0.8	27.7

Таблица 4.2 – Выход битумов в результате О-алкилирования органической массы угля под воздействием ультразвука

№ п/п	Воски, % <i>daf</i>	Смолы, % <i>daf</i>	ЭСпба, % <i>daf</i>	Смолы сум., % <i>daf</i>	Эсум, % <i>daf</i>	E ^{daf} _{сред.} , %
1	23.3	15.2	13.0	28.2	51.5	52.0
2	23.4	15.8	13.2	29.0	52.4	
3	23.0	15.6	13.5	29.1	52.1	

При сравнении результатов разделения полученных восков и смол на омыляемую и неомыляемую составляющую (табл. 4.3), с образцами омыляемой и неомыляемой составляющей воска и смол из О-алкилированного угля (см. табл. 3.7), в воске, полученном при О-алкилировании с ультразвуковым воздействием, наблюдаем уменьшение содержания омыляемых веществ. При этом в смолах, из О-алкилированного под ультразвуковым воздействием угля, наблюдается увеличение содержания омыляемых веществ на 9.1%.

Таблица 4.3. – Результаты разделения полученного воска и смолы на омыляемую и неомыляемую составляющую

№ п/п	Фракция	E	E _{сумм.}	Омыляемые*	Неомыляемые*	Потери при разделении
1	III В	23.2	52.0	15.9 (68.6)	6.6 (28.5)	0.7
2	III СМ	28.8		24.7 (85.9)	3.0 (10.2)	1.1

*В скобках указана % доля от воска или смолы, в соответствии с фракцией.

Для подтверждения эффективности применения ультразвукового воздействия проводился ряд опытов: 1) Тюльганский бурый уголь – 5 г, *n*-бутанол – 75 мл, ортофосфорная кислота – 5% по объему раствора, *n*-гептан – 100 мл, продолжительность процесса под ультразвуковым воздействием – 0.5 ч (без ультразвукового воздействия 5.5 ч), температура процесса 98±5°C, частота волн генерируемых ультразвуковой установкой 22 kHz; 2) бурый уголь Маячного месторождения (табл. 4.5) – 5 г, *n*-бутанол – 75 мл, ортофосфорная кислота – 5% по объему раствора, *n*-гептан – 100 мл, продолжительность процесса под ультразвуковым воздействием – 0.5 ч (без ультразвукового воздействия 5.5 ч), температура процесса 98±5°C, частота волн генерируемых ультразвуковой установкой 22 kHz. Остаточные смолы извлекались из углей экстракцией по методу Грефе этанол-бензолом (1:1). Данные по выходу битумов представлены в таблице 4.6, результаты технического и элементного анализа остаточного Маячного бурого угля

после О-алкилирования и извлечения битумов в условиях без применения ультразвука (ОУ4) и с его применением (ОУ5) представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Данные технического и элементного анализа исходного и дебитуминированного Маячного бурого угля, %

Образец*	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	H/C _{атомн.}	(O+N+S) ^{daf} по разности
МБУ	5.3	20.0	63.6	58.6	6.8	1.4	34.6
ОУ4	2.4	37.6	62.2	68.1	5.9	1.0	27.6
ОУ5	1.7	38.8	61.3	69.4	5.3	0.9	26.1

Примечание. Погрешность измерений – не более 2%.

Таблица 4.6 – Сравнительный выход битумов процессов II и III

Процесс	Продолжительность обработки, ч	Выход битума, % на daf	Выход воска, % на daf	Выход смол, % на daf
Бурый уголь Тюльганского месторождения				
Алкилирование (II)	5.5	39.1	11.9	27.2
Алкилирование с ультразвуком (III)	0.5	56.4	19.6	36.8
Бурый уголь Маячного месторождения				
Алкилирование (II)	5.5	51.3	23.2	28.1
Алкилирование с ультразвуком (III)	0.5	56.1	24.5	31.6

Результаты проведенных дополнительных экспериментов (табл. 4.6) подтвердили эффективность применения ультразвукового воздействия на реакционную смесь во время процесса О-алкилирования ОМУ *n*-бутанолом. Интенсификация процесса ультразвуком способствует увеличению выхода экстракционных битумов при значительном снижении продолжительности процесса (табл. 4.6).

Дальнейшие исследования велись только для образцов битумов, полученных из бурого угля Тюльганского месторождения.

4.1. Групповой состав битумов, экстрагированных из бурого угля О-алкилированного под воздействием ультразвука

Отнесение полос поглощения ИК- спектров осуществлялось на основе литературных источников [49, 150-156]. ИК- спектры образцов восковой фракции (III В) углеводородов и ее омыляемой (III ВО) и неомыляемой (III ВН) составляющей, а также смоляной фракции (III СМ) углеводородов и ее омыляемой (III СМО) и неомыляемой (III СМН) составляющей, полученных при О-алкилировании под ультразвуковым воздействием, представлены на рис. 4.1. Образцы воска (III В) и смолы (III СМ), полученные при интенсификации процесса О-алкилирования угля ультразвуком, имеют идентичный групповой состав с воском II В и смолой II СМ (см. рис. 3.5), извлеченными из О-алкилированного угля [166]. В спектрах воска и смол присутствуют полосы поглощения в области $3650-3200\text{ см}^{-1}$ - валентные колебания О-Н групп спиртов и фенолов, обладающие наибольшей интенсивностью в спектрах смол. Полосы поглощения в области $3000-2800\text{ см}^{-1}$ - валентные колебания CH_2 и CH_3 групп, а также в области $1475-1450\text{ см}^{-1}$ - деформационные колебания CH_2 групп. В области $3000-2800\text{ см}^{-1}$ наибольшая интенсивность наблюдается у неомыляемой составляющей воска (III ВН) и смолы (III СМН). Полосы поглощения в области $1750-1710\text{ см}^{-1}$, присутствующие в спектрах образцов, характерны для валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ групп алифатических сложных эфиров карбоновых кислот. В III ВН и III СМН имеются полосы поглощения в области $\approx 1562\text{ см}^{-1}$ - валентные колебания группы $\text{C}=\text{C}$ ароматических систем. Полосы поглощения в спектрах исследуемых образцов в области $1440-1400\text{ см}^{-1}$ характерны для деформационных колебаний группы CH_2 в $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ алкановых цепочек. Полосы поглощения в спектрах образцов смолы в области $1275-1150\text{ см}^{-1}$ - валентные колебания группы $\text{C}-\text{O}$ в спиртах и фенолах. Полосы поглощения в спектрах образцов воска в области $1175-1125\text{ см}^{-1}$ характерны для плоских деформационных колебаний 1-, 1,3-, 1,2,3-, 1,3,5- ароматических соединений.

В спектрах образцов воска (III В) в области $\approx 719 \text{ см}^{-1}$ имеются пики характерные для маятниковых колебаний метиленовых групп длинных алкановых цепочек. В спектре смолы III СМ присутствует интенсивный пик в области $\approx 1002 \text{ см}^{-1}$ характерный для валентных колебаний группы С-О в первичных и вторичных спиртах, отсутствующий на спектрах смолы, полученной при О-алкилировании без ультразвукового воздействия. Данный пик не просматривается в III СМО и III СМН. Предположительно, данные вещества были удалены вместе с водной фазой, участвующей в процессе разделения образцов на омыляемую и неомыляемую составляющую, при удалении избыточной HCl из органической фазы. При сравнении спектров смолы, полученной при О-алкилировании с применением ультразвукового воздействия (рис. 4.1 (б)) и спектров смол, полученных без ультразвукового воздействия (рис. 3.5 (б)), видим, что пик в данной области ($\approx 1002 \text{ см}^{-1}$) присутствует в виде плеча.

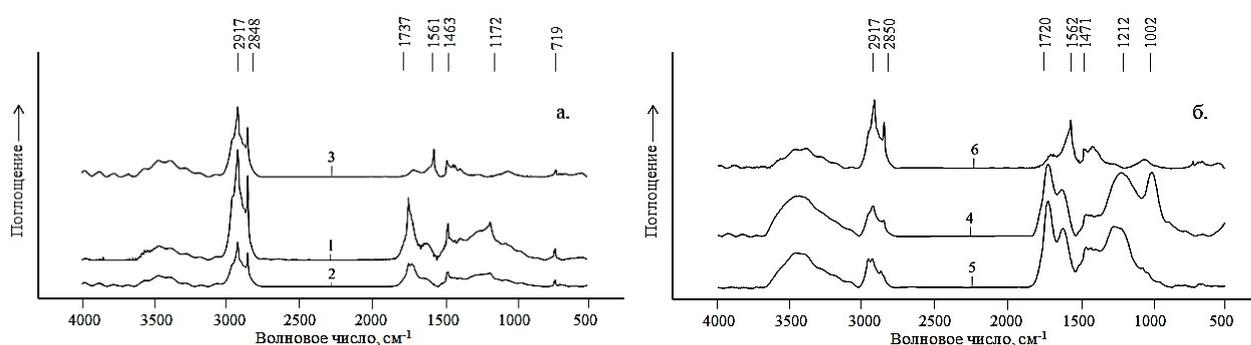


Рисунок 4.1 – ИК- спектры: а – воска (III В) из О-алкилированного под воздействием ультразвука ТБУ (1), его омыляемой (2) и неомыляемой (3) составляющей; б – смолы (III СМ) из О-алкилированного под воздействием ультразвука ТБУ (4), ее омыляемой (5) и неомыляемой (6) составляющей.

Данные ^{13}C ЯМР (CPMAS) исследования [179-182] (табл. 4.7) подтверждают, что битумы, полученные при алкилировании с ультразвуковым воздействием, имеют аналогичный групповой состав с образцами битумов, полученными при алкилировании без ультразвукового воздействия (см. табл. 3.8). Для III В (табл. 4.7) при сравнении с воском II В

(табл. 3.8), полученным при алкилировании без ультразвука, наблюдается увеличение интегральной интенсивности в области 187-145 и 108-48 ppm. При этом интегральная интенсивность для образца III В в области 220-187 ppm (карбонильная группа), 145-108 ppm (ароматическое кольцо) и 48-5 ppm (прямые алкановые цепи и алкильные группы) снижается. Сопоставляя результаты ^{13}C ЯМР (CPMAS) III СМ (табл. 4.7), с результатами для смолы II СМ (см. табл. 3.8), полученной в результате алкилирования без ультразвукового воздействия, наблюдаем увеличение интегральной интенсивности в диапазоне 220-90 ppm, при этом в области 90-48 ppm (вещества группы спиртов) и 48-5 ppm (прямые алкановые цепи и алкильные группы) показатель интегральной интенсивности снижается.

Рассчитанные по данным ЯМР исследования структурно-групповые параметры показали, что при О-алкилировании под ультразвуковым воздействием (табл. 4.7) в сравнении с данными О-алкилирования без применения ультразвукового воздействия (см. табл. 3.8), происходит увеличение экстрагируемости соединений ароматического характера – показатель f_{ar} увеличивается в 2 раза.

Где показатели рассчитываются, как [161]:

$$f_{\text{ar}} = C_{\text{ar-O}} + C_{\text{ar}};$$

$$f_{\text{al}} = C_{\text{O-alk-O}} + C_{\text{alk-O}} + C_{\text{alk}};$$

При этом вещества ароматического характера, сконцентрированные в смолах, при разделении на омыляемую и неомыляемую составляющую, концентрируются в омыляемой составляющей смол (III СМО). Сопоставляя структурно-групповые параметры для воска III В (табл. 4.7), и воска II В (см. табл. 3.8), полученного при алкилировании, но без ультразвукового воздействия, наблюдаем незначительное уменьшение f_{ar} , но при этом отношение $f_{\text{ar}}/f_{\text{al}}=0.09$ остаются равными.

Таблица 4.7 – Интегральные интенсивности (%) спектральных областей на спектрах ^{13}C ЯМР (CP MAS) исследуемых образцов

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}	Параметры		
								f _{ar}	f _{al}	f _{ar/al}
Битум из О-алкилированного под воздействием ультразвука угля, до фракционирования										
Алкил. под уз. битум	3.1	4.0	2.9	9.2	3.2	13.8	61.8	12.2	78.8	0.15
Воск										
III В	1.9	2.8	1.8	5.6	2.8	10.5	72.9	7.4	86.2	0.09
III ВО	1.4	3.0	1.6	5.0	2.5	8.5	77.2	6.6	88.2	0.07
III ВН	1.2	1.6	1.2	4.8	2.2	9.2	79.3	6.0	90.7	0.06
Смолы										
III СМ	6.5	7.3	7.8	23.6	4.7	16.3	31.1	31.4	52.2	0.60
III СМО	5.6	7.4	6.7	20.5	4.4	17.4	35.8	27.2	57.6	0.47
III СМН	1.6	2.4	1.8	7.3	2.1	11.2	73.1	9.1	86.4	0.10

4.2. Компонентный состав битумов, экстрагированных из бурого угля О-алкилированного под воздействием ультразвука

Компонентный состав битумов [179-182], экстрагированных из О-алкилированного под воздействием ультразвука бурого угля, исследовался с применением метода ХМС. Вещества, идентифицированные в составе битумов, представлены в таблице 4.8. Групповой состав воска, смолы и их фракций представлен в табл. 4.9.

С наибольшими относительными концентрациями в III В идентифицированы: Octacosanoic acid 14.2%, Hexacosanoic acid 12.1%, Tetracosanoic acid 11.8%, 9-Hexadecenoic acid 10.6%.

В связи со сложностью многокомпонентной смеси, представляющей из себя смоляную фракцию битумов (III СМ), в исходном виде проанализировать методом ХМС на приборе не удалось. Фракционирование смол на омыляемую и неомыляемую составляющую позволило проанализировать при ХМС только неомыляемую фракцию смол (III СМН).

В дальнейшем для более узкого фракционирования, увеличения доли идентифицируемых соединений и выделения липидных фракций с повышенным содержанием индивидуальных соединений применялся метод ЖХ.

Все идентифицированные карбоновые кислоты, как и в ранее исследованных образцах битумов, дополнительно проверялись с учетом закономерностей фрагментации бутиловых эфиров жирных кислот [163].

Таблица 4.8 – Вещества, идентифицированные в составе битумов из О-алкилированного под воздействием ультразвука бурого угля, по данным ХМС исследования, с совпадением с NIST11 не менее 70%

№ п/п	Название вещества* [163, 176]	Обнаружено в фракции**	Совпадение с NIST 11, %
1.	Dodecanoic acid	1,2	87
2.	Hexacosane	1	86
1.	Tetradecanoic acid	1,2	99
2.	Nonanedioic acid	1,2	91
3.	Pentadecanoic acid	1,2	98
4.	9-Hexadecenoic acid	1,2	90
5.	Hexadecanoic acid	1,2	99
6.	Карбоновая кислота с MW=214	1	
7.	Ferruginol	1,2	94
8.	Oleic acid	1,2	99
9.	Octadecanoic acid	1,2	99
10.	Карбоновая кислота с MW=242	1	
11.	1-Eicosanol	1	70
12.	Eicosanoic acid	1,2	90
13.	Podocarpa-8,11,13-trien-7-one, 12-hydroxy-13-isopropyl- (Sugiol)	1,2	94
14.	1-Heneicosanol	1	93
15.	Карбоновая кислота с MW=270	1,2	
16.	Docosanoic acid	1,2	91
17.	Tricosanoic acid	1,2	90
18.	Docosane	1	83
19.	Tetracosanoic acid	1,2	90
20.	Карбоновая кислота с MW=382	1,2	
21.	Hexacosanoic acid	1,2	90
22.	Карбоновая кислота с MW=410	1	
23.	Octacosanoic acid	1,2	91
24.	Карбоновая кислота с MW=438	1	

25.	Triacontanoic acid	1,2	82
26.	Decanedioic acid	1,2	96
27.	Карбоновая кислота с MW=312	1,2	
28.	n-Tetracosanol-1	1,2	95
29.	Oxacycloheptadecan-2-one	1,2	99
30.	Octanedioic acid	1,2	96
31.	Octacosanol	1	92
32.	Erucic acid	1,2	88
33.	1-Heptacosanol	1,2	95
34.	Pentacosanoic acid	1	87
35.	Tetradecane	1,2	86
36.	Octadecane	1	95
37.	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl	1,2	91
38.	D-Homoandrostane, (5 α ,13 α)-	1	70
39.	Heptadecane	1	72
40.	Podocarpa-8,11,13-triene-7 β ,13-diol, 14-isopropyl-	1	83
41.	Behenic alcohol	1	95
42.	Карбоновая кислота с MW=326	1	
1.	Heptacosanoic acid	1	80
2.	Nonacosanoic acid	1	80
3.	Butyl 15-methylhexadecanoate	2	89
4.	Карбоновая кислота с MW=452	2	
5.	Cholesta-3,5-diene	2	81
6.	9-Tetradecenoic acid	2	76
7.	Карбоновая кислота с MW=206	2	
8.	Cholest-5-en-3-ol (3 β)-, trifluoroacetate	2	83
9.	Карбоновая кислота с MW=256	2	
10.	Heneicosane	2	87
11.	Tridecanol, 2-ethyl-2-methyl-	2	80
12.	Squalene	2	72
13.	Карбоновая кислота с MW=368	2	
14.	Карбоновая кислота с MW=168	2	
15.	Cyclotetradecane	2	80
16.	Butyl 13-methyltetradecanoate	2	79
17.	Octadecanol	2	80
18.	Cycloeicosane	2	78
19.	Cyclotetracosane	2	74
20.	Betulin	2	82
21.	Tridecane, 3-methyl-	2	72
22.	Карбоновая кислота с MW=340	2	
23.	Карбоновая кислота с MW=396	2	
24.	Карбоновая кислота с MW=424	2	

Примечание: 1 – идентифицированы в восковой фракции III В; 2 – идентифицированы в смоляной фракции III СМ.

Таблица 4.9 – Групповой состав восковой и смоляной фракции битумов, их омыляемой и неомыляемой составляющей по данным ХМС исследования (относительное содержание в пробе, %)*

№ п/п	Образец	Группы веществ										
		Алканы	Алкены	Карбоновые кислоты**	Кетоны	Сложные эфиры природные	Спирты	Стерины	Фенолы	Терпены	Другие	Не идентифицировано
1.	Ш В	0.3	-	74.5	-	-	10.1	-	-	2.2	0.4	12.5
2.	Ш ВО	0.5		82.8	-	-	4.3	-	-	-	1.1	11.3
3.	Ш ВН	0.6	-	69.5	0.5	-	13.4	0.2	-	3.9	-	11.9
4.	Ш СМН	-	-	71.3	1.4	-	-	-	-	0.4	1.9	25.0

Примечание: * - совпадение по базам NIST более 70%; ** - карбоновые кислоты обнаружены в виде бутиловых эфиров.

4.2.1. Выделение липидных фракций с повышенным содержанием индивидуальных соединений из битумов О-алкилированного под воздействием ультразвука бурого угля

В дальнейшем с целью увеличения доли идентифицируемых соединений при ХМС исследовании и выделения липидных фракций с повышенным содержанием индивидуальных соединений воск, смолы и их фракции разделялись с применением метода ЖХ разделения [180-182]. Групповой состав полученных фракций по данным ХМС исследования представлен в таблице 4.10, вещества с наибольшими относительными содержаниями в полученных фракциях представлены в таблице 4.11.

Таблица 4.10 – Групповой состав восковой и смоляной фракции битумов угля О-алкилированного под воздействием ультразвука, по данным ЖХ и ХМС исследования, (относительное содержание, %)*

№ п/п	Элюент	Группы веществ									
		Алканы	Карбоновые кислоты**	Сложные эфиры природные	Спирты	Стерины	Терпены	Простые эфиры	Амины	Другие	Не идентифицировано
Воск (III B)											
1	Толуол	0.6	82.9	-	6.6	-	1.1	-	-	0.2	8.6
2	Этилацетат	-	74.8	-	-	-	-	-	-	-	25.2
3	Бутанол	-	74.4	-	-	-	-	-	-	-	25.6
4	Этанол	-	92.4	-	-	-	-	-	-	3.7	3.4
5	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
6	Бутанол (t=118°C)	-	68.8	-	1.5	-	-	-	-	2.0	22.8
Воск, омыляемые (III BO)											
7	Толуол	-	66.9	-	2.4	-	-	-	-	1.5	29.2
8	Этилацетат	-	74.3	-	-	-	-	-	-	2.4	23.3
9	Бутанол	-	65.7	-	-	-	-	-	-	2.1	32.2
10	Этанол	2.3	75.9	-	-	-	-	-	-	4.1	17.2
11	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
12	Бутанол (t=118°C)	1.6	70.0	-	9.1	-	-	-	-	3.2	16.1
Воск, неомыляемые (III BH)											
13	Толуол	0.6	58.8	-	21.4	1.2	4.8	-	-	2.4	10.8
14	Этилацетат	-	65.7	-	5.2	-	-	-	-	2.6	26.5
15	Бутанол	2.3	77.0	-	-	-	-	-	-	3.2	17.5
16	Этанол	-	79.9	-	-	-	-	-	-	1.5	18.6

Продолжение таблицы 4.10

17	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
18	Бутанол (t=118°C)	-	73.6	-	-	-	-	-	-	1.9	24.5
Смолы (III СМ)											
19	Толуол	-	80.1	-	-	-	-	-	-	1.0	18.9
20	Этилацетат	-	80.9	-	-	2.7	-	-	-	-	16.4
21	Бутанол	-	85.2	-	-	-	-	-	-	1.5	13.3
22	Этанол	-	80.7	-	-	0.4	-	-	-	9.2	9.7
23	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
24	Бутанол (t=118°C)	2.6	79.0	-	1.1	-	0.6	-	-	1.2	15.5
Смолы, омыляемые (III СМО)											
25	Толуол	-	84.9	-	-	0.8	1.0	-	-	3.5	9.8
26	Этилацетат	-	63.6	-	-	-	-	-	-	26.4	10.0
27	Бутанол	-	39.9	-	-	-	-	-	-	14.8	45.3
28	Этанол	-	80.9	-	-	-	-	-	-	8.5	10.6
29	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
30	Бутанол (t=118°C)	-	86.3	-	-	-	-	-	-	-	13.7
Смолы, неомыляемые (III СМН)											
31	Толуол	3.8	52.9	-	6.1	-	2.6	-	-	2.4	32.2
32	Этилацетат	0.4	79.6	-	-	-	-	-	-	3.5	16.5
33	Бутанол	-	62.0	-	-	-	-	-	-	2.3	35.7
34	Этанол	-	70.0	-	-	-	-	-	-	3.0	27.0
35	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
36	Бутанол (t=118°C)	-	47.5	-	-	-	-	-	-	4.2	47.9

* - совпадение по базам NIST более 70 %.

** - карбоновые кислоты обнаружены в виде бутиловых эфиров.

В связи со сложностью смесей, которыми являются фракции элюированные смесью этанол+муравьиная кислота (1:1), их не удалось

проанализировать методом ХМС. Смена условий хроматографирования в рабочих пределах прибора с данным аппаратным оснащением не влияла на результаты анализа. На полученных хроматограммах присутствуют только пики растворителя. Вероятно, рабочей температуры прибора недостаточно, для разделения исследуемых фракций веществ.

Таблица 4.11 – Вещества с наибольшими относительными содержаниями в полученных фракциях при ЖХ разделении, по данным ХМС исследования, (относительное содержание, %)*

Элюент	Название вещества**	Относительное содержание в образце, %	Название вещества**	Относительное содержание в образце, %	Название вещества**	Относительное содержание в образце, %
	Воск (III В)		Воск, омыляемые (III ВО)		Воск, неомыляемые (III ВН)	
Толуол	Octacosanoic acid	18.0	Octacosanoic acid	17.6	Tetracosanoic acid	16.5
	Tetracosanoic acid	14.8	Tetracosanoic acid	12.8	Hexacosanoic acid	14.0
	Hexacosanoic acid	14.5	Hexacosanoic acid	12.7	Octacosanoic acid	13.2
Этилацетат	Hexadecanoic acid	27.4	Hexadecanoic acid	18.2	n-Tetracosanol-1	9.8
	9-Hexadecenoic acid	15.6	9-Hexadecenoic acid	15.8	Tetracosanoic acid	17.0
	Oleic acid	8.7			Hexadecanoic acid	14.6
					Hexacosanoic acid	10.8
Бутанол	Hexadecanoic acid	24.7	Hexadecanoic acid	22.2	Oleic acid	5.5
	9-Hexadecenoic acid	21.7	9-Hexadecenoic acid	20.1	Hexadecanoic acid	21.6
	Oleic acid	10.3	Tetradecanoic acid	7.5	9-Hexadecenoic acid	20.0
	Tetradecanoic acid	6.9			Oleic acid	9.5
	Pentadecanoic acid	5.0				
Этанол	Oleic acid	72.2	Hexadecanoic acid	24.2	Tetracosanoic acid	27.5
			9-Hexadecenoic acid	22.9	Hexacosanoic acid	20.6
			Oleic acid	9.8		
Этанол + муравьиная кислота (1:1)	-	-	-	-	-	-
Бутанол (t=118°C)	Octacosanoic acid	14.2	Octacosanoic acid	23.3	Octacosanoic acid	24.1
	Hexacosanoic acid	10.0	Triacosanoic acid	15.7	Hexacosanoic acid	17.8
	Hexadecanoic acid	8.7			Hexadecanoic acid	15.3
					Tetracosanoic acid	9.9
	Смолы (III СМ)		Смолы, омыляемые (III СМО)		Смолы, неомыляемые (III СМН)	
Толуол	Hexadecanoic acid	24.8	9-Hexadecenoic acid	20.3	Oleic acid	17.7
	9-Hexadecenoic acid	22.2	Hexadecanoic acid	19.3	Hexadecanoic acid	11.1
	Oleic acid	19.2	Oleic acid	16.2		

Продолжение таблицы 4.11

Этилацетат	Hexadecanoic acid	32.6	Hexadecanoic acid	19.7	Hexadecanoic acid	22.0
			9-Hexadecenoic acid	17.3	Hexadecanoic acid	16.0
					Oleic acid	13.4
Бутанол	9-Hexadecenoic acid	26.7	Hexadecanoic acid	25.1	Hexadecanoic acid	23.9
	Hexadecanoic acid	24.7			9-Hexadecenoic acid	21.3
	Oleic acid	11.5			Tetradecanoic acid	7.12
	Tetradecanoic acid	8.7				
Этанол	9-Hexadecenoic acid	22.4	Oleic acid	46.9	Hexadecanoic acid	17.8
	Hexadecanoic acid	21.9			9-Hexadecenoic acid	13.1
	Oleic acid	14.6				
Этанол + муравьиная кислота (1:1)	-	-	-	-	-	-
Бутанол (t=118°C)	Hexadecanoic acid	36.5	Hexadecanoic acid	60.4	Hexadecanoic acid	36.3
	Octadecanoic acid	25.2	Octadecanoic acid	25.9		

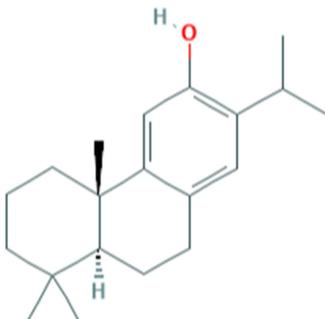
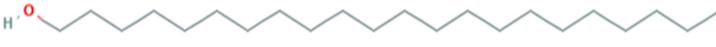
Примечание: * - совпадение с NIST11 не менее 70%; ** - карбоновые кислоты обнаружены в виде бутиловых эфиров.

Следует отметить, что тенденция концентрирования спиртов и терпенов во фракции веществ, элюированных толуолом, сохраняется. При элюировании этанолом получен ряд фракций с высоким содержанием Oleic acid (до 72.2%), при этом до ЖХ разделения данное вещество было идентифицировано только в III СМН. Из полученных данных ХМС исследования видно, что в битумах и их фракциях, полученных из О-алкилированного под воздействием ультразвука бурого угля, с наибольшим относительным содержанием идентифицированы жирные карбоновые кислоты, представленные в виде бутиловых эфиров. Среди обнаруженных карбоновых кислот присутствуют карбоновые кислоты, обладающие биологической активностью: Octacosanoic acid – метаболит растений, применяется в косметике и медицине; Triacosanoic acid – применяется в ряде лекарственных препаратов, а также в косметике; Tetracosanoic acid – метаболит растений и человека, применяется в косметике. Помимо карбоновых кислот в битумах присутствуют и другие БАВ: Sugiol, Ferruginol, n-Tetracosanol-1 и др.

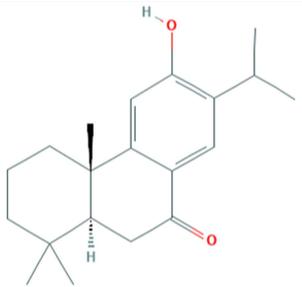
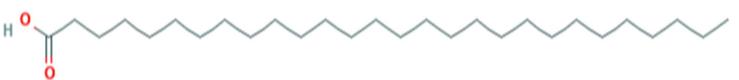
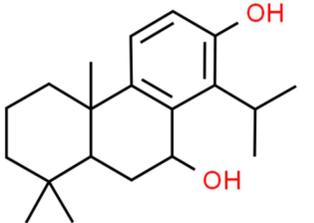
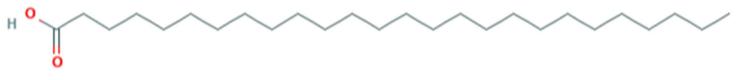
4.2.2. Биологически активные вещества, идентифицированные в составе битумов из О-алкилированного под воздействием ультразвука угля

Среди идентифицированных индивидуальных соединений в битумах из О-алкилированного под воздействием ультразвука бурого угля обнаружен ряд биологически активных веществ (табл. 4.12) [179-182], которые могут найти свое применение в медицине, косметике, сельском хозяйстве.

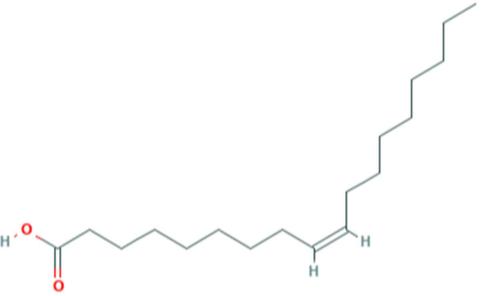
Таблица 4.12 – Биологически активные вещества, обнаруженные в образцах битумов из угля О-алкилированного и О-алкилированного под воздействием ультразвука при ХМС исследованиях*

Название БАВ** [176, 177]	Относительное содержание по данным ХМС, %											
	О-алкилирование						О-алкилирование под воздействием ультразвука					
	II B	II BO	II BH	II CM	II CMO	II CMH	III B	III BO	III BH	III CM	III CMO	III CMH
 Ferruginol (C ₂₀ H ₃₀ O)	-	-	10.6	-	-	-	0.7	-	1.7	-	-	-
 n-Tetracosanol-1 (C ₂₄ H ₅₀ O)	8.1	7.7	-	-	-	5.1	4.9	-	7.3	-	-	-
 Behenic alcohol (C ₂₂ H ₄₆ O)	2.5	1.7	0.7	-	-	-	2.2	-	6.0	-	-	-

Продолжение таблицы 4.12

 <p>Podocarpa-8,11,13-trien-7-one, 12-hydroxy-13-isopropyl- (Sugiol) (C₂₀H₂₈O₂)</p>	0.8	-	2.1	5.0	5.4	7.0	0.7	-	1.2	-	-	0.4
 <p>Octacosanoic acid (C₂₈H₅₆O₂)</p>	12.3	13.2	-	6.8	-	4.7	14.3	21.0	14.0	-	-	9.1
 <p>Triacontanoic acid (C₃₀H₆₀O₂)</p>	10.0	12.6	-	-	-	3.7	8.0	9.5	2.9	-	-	-
 <p>Podocarpa-8,11,13-triene-7β,13-diol, 14-isopropyl- (C₂₀H₃₀O₂)</p>	-	-	0.4	6.7	-	8.3	0.8	-	1.0	-	-	-
 <p>Hexacosanoic acid (C₂₆H₅₂O₂)</p>	10.1	10.3	-	-	-	2.7	12.2	16.9	17.2	-	-	6.3

Продолжение таблицы 4.12

	2.0	2.0	2.0	-	-	-	1.9	3.0	3.3	-	-	1.8
Docosanoic acid (C ₂₂ H ₄₄ O ₂)												
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16.4
Oleic acid (C ₁₈ H ₃₄ O ₂)												
	-	-	-	-	-	1.6	0.4	0.5	0.3	-	-	3.3
Octadecanoic acid (C ₁₈ H ₃₆ O ₂)												
	-	5.8	-	-	-	-	10.6	2.2	3.9	-	-	2.4
9-Hexadecenoic acid (C ₁₆ H ₃₀ O ₂)												
	8.9	8.8	7.3	5.7	-	5.6	11.8	16.1	20.4	-	-	6.8
Tetracosanoic acid (C ₂₄ H ₄₈ O ₂)												
	1.8	1.8	-	-	-	1.5	1.7	1.5	2.0	-	-	-
Pentacosanoic acid (C ₂₅ H ₅₀ O ₂)												

Примечание: * - совпадение с NIST11 не менее 70%; ** - карбоновые кислоты обнаружены в виде бутиловых эфиров.

Заключение к главе 4

Интенсификация процесса О-алкилирования органической массы бурого угля ультразвуковым воздействием позволила увеличить выход битумов до 52.0%, что на 15.7% больше, чем при алкилировании при тех же условиях, но без ультразвукового воздействия.

Групповой состав экстрагированных битумов идентичен составу битумов, полученных в результате О-алкилирования, но без ультразвукового воздействия. При разделении воска (III В) и смолы (III СМ) на омыляемую (III ВО, III СМО) и неомыляемую (III ВН, III СМН) составляющую и сравнении результатов разделения с алкилированными образцами, в III СМ наблюдается увеличение доли омыляемой составляющей.

По данным ЯМР исследования при О-алкилировании под ультразвуковым воздействием, в сравнении с данными О-алкилирования без применения ультразвукового воздействия, происходит увеличение экстрагируемости соединений ароматического характера – показатель f_{ar} увеличивается в 2 раза. При этом ранее наблюдаемая тенденция концентрирования веществ ароматического характера в омыляемой составляющей смол остается прежней. На это также указывают идентичные показатели $f_{ar}/f_{al}=0.09$ у воска, полученного с применением ультразвука и без применения.

Смолы, полученные в результате О-алкилирования под ультразвуковым воздействием, являются сложной многокомпонентной смесью веществ. При хромато-масс-спектрометрическом исследовании смолы и ее омыляемой и неомыляемой составляющей в исходном виде, без ЖХ фракционирования, удалось получить данные только о компонентном составе неомыляемой составляющей.

При ХМС исследовании в составе образцов идентифицирован ряд индивидуальных соединений: 2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl; Охасycloheptadecan-2-one; Tetradecanoic acid; Pentadecanoic acid;

Hexadecanoic acid; 9-Hexadecenoic acid; Tricosanoic acid; Tetracosanoic acid; Hexacosanoic acid; Octacosanoic acid; Ferruginol; 1-Heptacosanol; n-Tetracosanol-1; и др. Среди идентифицированных соединений присутствуют различные биологически активные вещества [176, 177]: Octanedioic acid, Docosanoic acid, Behenic alcohol, Sugirol, Hexacosanoic acid и др. Идентифицированные БАВ могут найти свое применение в медицине, косметике, сельском хозяйстве.

Применение ЖХ разделения позволило получить более узкие фракции веществ, увеличив долю идентифицируемых индивидуальных соединений при ХМС исследовании. При ЖХ разделении выделен ряд фракции с высоким содержанием индивидуальных веществ: во фракциях, элюированных этанолом из III В, относительное содержание Oleic acid – 72.2%, этилацетатом из III СМ элюирована фракция с относительным содержанием – Hexadecanoic acid 32.6%, горячим бутанолом III ВН извлечена фракция с относительным содержанием Octacosanoic acid – 24.1%, из III СМО этанолом извлечена фракция с относительным содержанием Oleic acid – 46.9%, и др. При элюировании толуолом из исследуемых образцов извлекалась основная часть соединений, относящихся к спиртам и терпенам.

Выводы

1. Экстракционные битумы бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна представляют из себя сложную многокомпонентную смесь веществ преимущественно алифатического характера. Вещества ароматического характера присутствуют в малых количествах. Присутствуют БАВ терпенового и стеренового строения.
2. Оптимизированы условия О-алкилирования ОМУ Тюльганского бурого угля по максимальному выходу битумов, получен ряд адекватных моделей ($R^2=0.9$) зависимости общего выхода битумов и их фракций от условий проводимого процесса. Оптимальные условия процесса: 5 г угля; *n*-бутанол - 69.75 мл, растворитель (*n*-гептан) - 100 мл, катализатор (ОФК) - 18.3 мл, продолжительность 6.0 ч. Выход битумов составил 44.4% (восков 16.5%, смол 27.9%).
3. Битумы из О-алкилированного Тюльганского бурого угля представляют собой сложную многокомпонентную смесь веществ – карбоновых кислот, алканов, спиртов, фенолов, сложных эфиров, ароматических соединений, непредельных углеводородов. В их составе увеличивается доля веществ омыляемого характера. С ростом выхода битумов при О-алкилировании возрастает выход БАВ: Ferruginol (10.6% в неомыляемой фракции воска); *n*-Tetracosanol-1 (7.7 и 5.1% в омыляемой фракции воска и неомыляемой смолы соответственно); Betulin (5% в неомыляемой фракции смолы) и др.
4. Впервые показана эффективность интенсификации процесса О-алкилирования органической массы бурого угля ультразвуковым воздействием. Интенсификация процесса ультразвуком позволила увеличить выход битумов до 52% и сократить продолжительность процесса до 0.5 ч. Групповой состав полученных битумов идентичен групповому составу битумов, полученных из О-алкилированного угля. По данным ЯМР исследования применение ультразвука способствует увеличению извлекаемости веществ ароматического характера, показатель

f_{ar} битумов увеличился в 2 раза. В полученных смолах (III CM) наблюдается увеличение массовой доли омыляемых веществ (до 85.9%).

5. В исследуемых битумах идентифицировано более 200 индивидуальных соединений. В составе присутствуют вещества, обладающие биологической активностью: *gamma-Tocopherol*; *Ferruginol*; *Sugiol*; *beta-Amyrin*; *Octadecanoic acid*; *Tetradecanoic acid*, β -*Sitosterol* и др. С применением жидкостной колоночной хроматографии получен ряд фракций с высоким относительным содержанием индивидуальных веществ, обладающих биологической активностью: *Oleic acid* – до 75.8% (фракция, элюированная этанолом из I CM2); *Octacosanoic acid* – 24.1% (фракция, извлеченная горячим бутанолом из III BH); и др. Вещества, относящиеся к спиртам и терпенам, концентрируются в неомыляемых составляющих битумов, при ЖХ разделении практически полностью извлекаются толуолом. В толуольной фракции присутствуют БАВ: *Ferruginol*, *Behenic alcohol*, *Betulin*, *1-Heptacosanol*, *n-Tetracosanol-1* и др.

Список литературы

1. Аронов, С.Г. Химия твердых горючих ископаемых / С.Г. Аронов, Л.Л. Нестеренко. – Харьков: Изд-во Харьковского Гос. Университета, 1960. – 371 с.
2. Steffen K., Bernd M. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry C / K. Steffen, M. Bernd, et. all. –Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. – 3190 p.
3. Yan W., Volker H., Xiang L., Jens-Uwe R. Numerical study and evaluation of solid-liquid extraction of Montan wax in stirred tanks on different scales / W. Yan, H. Volker , L. Xiang, R. Jens-Uwe // Separation and Purification Technology. – 2018. – №204. – С.90-97.
4. Жеребцов С.И. Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации: дис. ... д-ра. химических наук:05.17.07 / Жеребцов Сергей Игоревич. М., 2017. – 314 с
5. Жеребцов С.И. Экстракционные технологии и продукты переработки бурых и некондиционных углей // Уголь. – 2009. – № 7. – С. 63-66.
6. Жеребцов С.И. Нетопливное использование Итатского бурого угля. В сборнике: Опыт и перспективы наукоемких технологий в угольной промышленности Кузбасса. Труды научно-технической конференции. Кемерово: Институт угля и углехимии СО РАН. – 1998. – С. 258-262.
7. Жеребцов С.И. Состав восковой фракции битумоидов метилированных бурых углей / С. И. Жеребцов, А. И. Моисеев // Химия твердого топлива. – 2009. – № 2. – С. 12-21.
8. Жеребцов С.И. Комплексные технологии и продукты переработки торфов, бурых и некондиционных углей Кузбасса / С. И. Жеребцов, А. И. Моисеев // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2008. – № S7. – С. 114-124.
9. Родэ В.В. // Химия твердого топлива. – 1974. – № 6. – С. 105.

10. Lutz M. Natural montan wax and its raffinates // *European Journal of Lipid Science and Technology*. – 2001. – №4, P. 239 – 248.
11. А.С. Малолетнев. Получение горного воска из битуминозных бурых углей // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2018. – № 10. – С. 58–66.
12. Вязова Н. Г. Использование молодых бурых углей Хандинского месторождения Иркутской области / Н. Г. Вязова, А. Г. Пройдаков, Л. П. Шаулина, А. Ф. Шмидт // *Химия твердого топлива*. –2019. –№ 3. –С. 3–8.
13. Жеребцов С.И. Модификация углей низких стадий метаморфизма алкилированием метанолом: дис. ... кандидата химических наук: 05.17.07 / Жеребцов Сергей Игоревич. Кемерово, 2002. – 171 с.
14. Белькевич, П.И. Битумы торфа и бурого угля / П.И. Белькевич, Н.Г. Голованов, Е.Ф. Долидович. – Минск: Наука и техника, 1989. – 125 с.
15. Шпакодраев К.М. Экстракция и компонентный состав битумоидов твердых горючих ископаемых (обзор) / К.М. Шпакодраев, С.И. Жеребцов, З.Р. Исмагилов // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. – 2018. – № 1. – С. 169-180.
16. Шпакодраев К.М. Структурно-групповой и компонентный состав фракций битумов тюльганского бурого угля / К.М. Шпакодраев, С.И. Жеребцов, О. В. Смотрина, Н. В. Малышенко, З.Р. Исмагилов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2018. – №6. – С. 707-716.
17. Калечиц И. В. Химические вещества из угля / И. В. Калечиц; под ред. Ю. Фальбе; пер. с нем. под ред. И. В. Калечица. – М.: Химия, 1980. – 616 с.
18. Уайтхерст Д.Д., Митчел Т.О., Фаркаши М. Ожижение угля : Химия и технология термических процессов. Пер. с англ. / Под ред. В.Г. Липовича. – М.: Химия, 1986. –256 с.
19. Мур Р.Х., Мартин Е.С., Кокс Дж.Л., Эллиот Д.С. Ожижение каменных углей при их взаимодействии с фенолом. В книге: Алкилирование.

- Исследования и промышленное оформление процесса – М.: Химия, 1982. – 432 с.
20. Екатеринина Л.М., Мотовилова Л.В., Долматова А.Г. и др. Экстракция углей активными растворителями в связи со склонностью их к восстановлению. / Л.М. Екатеринина, Л.В. Мотовилова, А.Г. Долматова и др. // Химия твердого топлива. – 1978. – №5. – С.42-43.
21. Derbyshire F. Molecular structure of coal: a debate. / F. Derbyshire, A. Marzec, H.R. Schulten et al. // Fuel. – 1989. – V. 68, – №9. – P. 1091-1106.
22. Marzec A. Macromolecular and molecular structure of coal and the possible role of pyrolysis-field desorption mass spectrometry in its elucidation // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1985. – V.8. – P. 241-254.
23. Given P.H., Marzec A., Barton W.A. et al // Fuel. – 1986. – V.65. – P. 155-163.
24. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: Издательство Московского государственного горного университета. 2003. – 556 с.
25. Кричко А.А. Мультимерная теория строения высокомолекулярного органического топлива. / А.А. Кричко, С.Г. Гагарин, С.С. Макарьев // Химия твердого топлива. – 1993. – №6. – С. 27-41.
26. Гагарин С.Г., Кричко А.А. Концепция самоассоциированного мультимера в строении угля //Химия твердого топлива. – 1984. – №4. – С. 3-8.
27. Krichko A.A., Gagarin S.G. New ideas of coal organic matter chemical structure and mechanism of hydrogenation processes // Fuel. – 1990. – V.69. – P. 885-891.
28. Кричко А.А., Гагарин С.Г. // Успехи химии комплексов с переносом заряда и ион-радикальных солей. – Черноголовка.: Издательство РИО АН СССР. –1986. – 22 с.

29. Iino M. Supramolecular (aggregated) structure of coal: solvent extraction study / M. Iino, T. Takanohashi, H. Liu et al. // Proc. International Coal Science Conference. Germany. –1997, –V.1. – P. 203-206 .
30. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С. Обобщенная модель структуры органической массы углей / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун, С.М. Скопенко // Химия твердого топлива. – 1994. – № 4. – С.14-27.
31. Киблер М.В. Действие растворителей на угли. В сб. Химия твердого топлива. Сборник I. Пер. с англ. / Под ред. Н.М. Караваева . -М.: Изд-во иностранной литературы, 1951. 407 с.
32. Жарова, М.Н. Сырьевые ресурсы производства буроугольного воска / М.Н. Жарова, Н.Б. Серова // Химия твердого топлива. – 1975. – № 6. – С. 21-30.
33. Jun G., Mi Z. Hui-fen Z, Jing H, Yi Q, Bao-cai L. Chemical constituents of montan resin from Yunnan Esan. / G. Jun, Z. Mi, Z. Hui-fen, H. Jing, Q. Yi, L. Bao-cai // J. Chem Pharm Res. – 2014. – №6. – P. 882-885.
34. Wollmerstdt M. Influence of drying on the extraction of different processed lignites / M. Wollmerstdt, R. Lohmeier, V. Herdegen // Eur.J.lipid Sci.Technol. – 2014. – №116. – P. 177-184.
35. Xin H.H. Distribution and quantum chemical analysis of lignite surface functional groups / H.H. Xin, D.M. Wang, X.Y. Qi // J. of Univ. of Sci. and Tech. Beijing. – 2013. – №2. – P. 135-139.
36. Санакулова С.Т. Горный воск. Метод получения воска // XI Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных работ» Россия, Томск 22-25 апреля 2014 г. – С. 469-471.
37. Белькевич П.И., Голованов Н.И. Воск и его технические аналоги. Мн.: Наука и техника, 1980. – 176 с.
38. Белькевич П.И. // ДАН БССР. –1972. – № 11, – С.1018.

39. Стадников Г.Л. Химия угля. –М.-Л.: Химико-техническое издательство, 1933. – 299 с.
40. Warth A.H. The chemistry and technology of Waxes. –New-York,1956. –940 p.
41. Fischer E.G., Presting W.E. Laboratoriumsbuch für die Untersuchung technischer Wachs-,Harz- und Olgemenge. – Halle, 1958. – 715 p.
42. Vcelak V. Chemie und Technologie des Montanwachses. – Praha, 1959. – 818 p.
43. Голованов Н.Г. Бурый уголь как химическое сырье для промышленности. – М., 1955. – 58 с.
44. Zhang H.F., Qi Y. New extraction technology of lignite wax from Yunnan brown coal / H.F. Zhang, Y. Qi, J. He et al // Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory. –2013. – №3. – P. 1272-1276.
45. Тер-Акопянц Л.Д. Исследование некоторых направлений химической переработки землистых бурых углей Грачевского месторождения. Автореф. канд. дисс. / Л., 1974. – 26 с.
46. Leoš D. The spectrometric characterization of lipids extracted from lignite samples from various coal basins / D. Leoš, E. Vojtěch, P. Miloslav, W. Jaromír // Organic Geochemistry. – 2016. – № 95. – P. 34-40.
47. Maya S. Molecular indicators of the Oligocene Bobov Dol coal organic matter composition from bitumen analysis and preparative off-line thermochemolysis // International Journal of Coal Geology. – 2013. – № 118. – P. 1-7.
48. McCarthy R.A. A rapid quantitative method for the separation of free fatty acids from lipids / R.A. McCarthy, A.H. Duthie // Journal of Lipid Research. – 1962. – № 3. – P. 117-119.
49. Родэ В.В. Исследование строения и состава восковой части буроугольных битумов. / В.В. Родэ, Е.А. Папинова // Химия твердого топлива. – 1981. – № 6. – С. 52-66.

50. Tiwari K.K., Banerji S.N. Recovery of wax from Neyveli lignite tar and its structural characterization. / K.K. Tiwari, S.N. Banerji, R.N. Bandopadhyay, R.N. Bhattacharya // Fuel. –1995. – V. 74. – № 4. – P. 517-521.
51. Man D. Sequential extraction and thermal dissolution of Shengli lignite / D. Man et al // Fuel Processing Technology. – 2015. – № 135. – P. 20-24.
52. Носкова Л.П. Экстракционная переработка низкокалорийного угля. // Вестник ИрГТУ. – 2012. – №9. – С.195-200.
53. Геблер И.В. Исследование битумов бурых углей Ярского месторождения Томской области / И.В. Геблер, К.К. Страмковская // Известия Томского ордена трудового красного знамени политехнического института имени С. М. Кирова. – 1948. – Т. 64. – С. 291-294.
54. Корзенева Ю.И., Умник Н.Н. Исследование буроугольной смолы. / Ю.И. Корзенева, Н.Н. Умник, В.К. Комарова и др. // Пром. тов. бытовой химии. – 1976. – № 4. – С.17-20.
55. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Долидович Е.Ф. Химия экстракционных смол торфа и бурого угля // Минск: Наука и техника, 1985. – 168 с.
56. Боброва А. О. Смола битума из Александрийского бурого угля // Киев, –1959. – С. 68
57. Левин И.С., Свиренко В.Д. Южно-уральский угольный бассейн. // Оренбург, 1962. –100 с.
58. Тер-Акопянц Л.Д. О составе буроугольного воска, полученного из углей Грачевского месторождения. / Л.Д. Тер-Акопянц, И.А. Половникова // Химия твердого топлива. –1976. – № 4. – С.60-68.
59. Голованов Н.Г. О составе смоляной части экстрактов бурого угля. / Н.Г. Голованов, В.В. Борисоглебский, Е.А. Кузьменко, Л.Н. Мазыра // Химия твердого топлива. –1967. – № 4. – С. 3-10.
60. Голованов Н. Г. Исследование смоляной части битумов твердых горючих ископаемых. Автореф. докт. дисс. – М., 1969. – С. 32.

61. Зубко С.В. Исследование химического состава смолистой части буроугольного воска / С.В. Зубко, В.К. Жуков, Е.А. Юркевич // Химия твердого топлива. – 1981. – № 6. – С.67-71.
62. Karabon B. Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeit von Montanharz. // Fette-Seifen-Anstrichmittel. –1981. –Bd. 3. – P. 113-122.
63. Липович В.Г. Химия и переработка угля. М.: Химия, 1988. – 336 с.
64. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. М.: Недра, 1993. – 176 с.
65. Арбузов В.А. Получение горного воска при алкилировании бурых углей / В.А. Арбузов, Н.Ж. Балпанова // Достижения вузовской науки. – 2014. – №10. – С. 197-201.
66. Noskova L.P., Sorokin A.P. Methylation as a Method for the Deep Extraction Processing of Coal // Solid Fuel Chemistry – 2014. – № 5. – P. 275-280.
67. Hu G.Z. Ash removal of lignite with chemical treatment and its effect on the extraction of montan wax from lignite / G.Z. Hu, X.X. Shi, H.L. Zhen. // Journal of China University of Mining & Technology. – 2012, – №3, – P. 446–451.
68. Fazylov S.D. Influence of microwave irradiation on extraction yield of bituminous substances of brown coal / Fazylov S.D., Satpaeva Zh.B., Nurkenov O.A., Tateeva A.B., Karipova G.Zh., Karimova A.B., Zhakupova A. // European journal of natural history. – № 3. – 2016. – P. 88-89.
69. Фазылов С.Д. Влияние предварительной деминерализации на алкилирование бурого угля в микроволновом поле / С.Д. Фазылов, Ж.Б. Сатпаева, Г.Ж. Карипова и др. // Химия твердого топлива. – 2018. – № 3. – С. 61-65.
70. Антонюк С.Н. Комплексная переработка бурых углей с получением восков и углеродных адсорбентов / С.Н. Антонюк, В.В. Кравченко, Г.А. Федорова и др. // Вестник МИТХТ. – 2014. – т. 9, – № 1. С. 53-58.

71. Hayatsu R. Terpenoid biomarkers in Argonne premium coal samples and their role during coalification / R. Hayatsu, R.L. McBeth, P.H. Neill, Y. Xia, R.E. Winans // *Energy and Fuels*. – 1990. – №5. – P. 456-463.
72. Каширцев В.А. Терпановые и стерановые углеводороды в углях различных генетических типов Сибири / В.А. Каширцев, В.И. Москвин, А.Н. Фомин, О.Н. Чалая // *Геология и геофизика*. – 2010. т. 51, –№ 4. –С. 516-524.
73. Бушнев Д.А. Биомаркеры углей Интинского месторождения, выделение и анализ химической структуры гиперуглей / Д.А. Бушнев, Н.С. Бурдельная, Д.В. Кузьмин, М.В. Мокеев, И.Н. Бурцев // *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. – 2016. – № 11. – С. 23-30.
74. Ficken K.J. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes / K.J. Ficken, B. Li, D.L. Swain, G. Eglinton // *Organic Geochemistry*. – 2000. – V. 31. – P. 745-749.
75. Andersson R.A. Impacts of paleohydrological changes on n-alkane biomarker compositions of a Holocene peat sequence in the eastern European Russian Arctic / R.A. Andersson, P. Kuhry, P. Meyers, Y. Zebühr, P. Crill, M. Mörth // *Organic Geochemistry*. – 2011. – V. 42. – P. 1065-1075.
76. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. *The biomarker guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*. 2nd Ed. Cambridge University Press. Cambridge, 2005. – 1155 p.
77. Sinninghe Damste J.S. C27—C30 neohop-13(18)-enes and their saturated and aromatic derivatives in sediments: Indicators for diagenesis and water column stratification / J.S. Sinninghe Damste, S. Schouten, J.K. Volkman // *Geochem. et Cosmochim. Acta*. –2014. –V. 133. – P. 402-421.
78. Белькевич П.И., Гайдук К.А. и др. *Торфяной воск и сопутствующие продукты*. Мн., 1977. – 230 с.

79. Севериновский С. Э. Исследование закономерностей обессмоливания с целью создания высокопроизводительного процесса извлечения смолы из буроугольного воска. Автореф. дис. канд. техн. наук. М., 1975. – 26 с.
80. Колосков О.С. Физико-химические и технологические основы процесса обессмоливания буроугольных восков кристаллизацией из растворов. Автореф. дисс. канд. техн. наук. Мн., 1978. – 22 с.
81. Зырянова Е.А., Костюк В.А., Сливинская И.И. // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т. 53, – № 5. – С. 1023-1026.
82. Костюк В.А. // Журнал прикладной химии. – 1982. – Т. 55, – №11. – С. 2468-2489.
83. Зырянова Е.А., Костюк В.А., Родэ В.В. // Химия твердого топлива. – 1979. – №3. – С. 48-53.
84. Пат. РФ № RU 2468067 С1, МПК С10G 73/10. Способ получения обессмоленного воска; заявл. 15.04.2011; опубл. 27.11.2012, Бюл. №33.
85. Xi W. Montan wax: the state-of-the-art review / W. Xi, Y. Cheng, Zh. Huifen, Li. Baocai // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. – 2014, – №6. – P. 1230-1236.
86. Фишман Л.Л., Дидковский В.Е., Калибачик Н.Н. // Культурно-бытовые изделия. Киев. – 1973. – С. 55-58.
87. Фишман Л.Л., Неруш С. А. // Культурно-бытовые изделия. Киев. – 1974. – С. 25-28.
88. Новаковский Е.М., Бунина Н.А., Ларинов А.П. // Тр. по быт. химии. М. – 1976. – № 4. – С. 3-14.
89. Ларинов А.П. Исследование технологических основ хроматного метода рафинации буроугольного воска: Автореф. Дис. ... канд. техн. наук. Мн., 1977.
90. А. с. СССР №679621, МПК С11С 1/00. Способ получения эфирного буроугольного воска; заявл. 12.01.1976; опубл. 18.08.1979, Бюл. № 30.

91. А. с. СССР №857252, МПК С11В 11/00. Способ получения модифицированного воска; заявл. 02.02.1979; опубл. 23.08.1981, Бюл. № 31.
92. А. с. СССР №878783, МПК С11В 11/00. Способ получения модифицированного торфяного или буроугольного воска; заявл. 06.08.1979; опубл. 07.11.1981, Бюл. № 41.
93. А. с. СССР №510503, МПК С11С 3/02. Способ получения этерифицированного торфяного воска; заявл. 21.09.1973; опубл. 15.04.1976, Бюл. № 14.
94. А. с. СССР №405938, МПК С11В 11/00 Способ отбеливания обессмоленного монтан-воска; заявл. 02.03.1971; опубл. 05.11.1973, Бюл. № 45.
95. Ларинов А.П. Исследование технологических основ хроматного метода рафинации буроугольного воска: Автореф. Дис. ... канд. техн. наук. Мн., 1977
96. Ларинов А.П., Новаковский Е.М., Бунина Н.А. // Химия твердого топлива. – 1975. – №6. – С. 37-41.
97. Новаковский Е.М., Бунина Н.А., Ларинов А.П. // Тр. по быт. химии. М., 1976. – №4. – С. 3-14.
98. Гречко Н.К., Михненко А.Ф., Юркевич Е.А. // Вестник АН БССР. Сер. хим. наук. – 1987. – № 3. – С. 103-106.
99. Белькевич П.И., Гайдук К.А., Сасим А.С., Трубилко Э.В. // Торф. пром-сть. – 1980. – №6. – С.21-22.
100. Ткаченко П.В., Шнапер Б.И., Глущенко А.И. Исследование возможности интенсификации комплексной переработки александрийских бурых углей окислительной деструкцией: Тез. докл. 1-й Респ. конф. Киев, 1985. – № 1. – С. 75-76.
101. Чуркина Б.С., Гофман Э.Б., Майзель С.Г. и др. Технология литейного производства. Екатеринбург: Издательство Урал. Гос. проф.-пед. Ун-та, 2000. – 662 с.

102. Репях С.И. Технологические основы литья по выплавляемым моделям. Днепропетровск: ЛИРА ЛТД, 2006. – 1056 с.
103. Раковский В.Е., Ткаченко К.М. // Литейное производство. – 1959. – № 7. – С. 35-37.
104. А. с. СССР №710748, МПК В22С 7/02. Композиция для изготовления выплавляемых моделей; заявл. 12.12.1977; опубл. 25.01.1980, Бюл. № 3.
105. Белькевич П.И., Лыч Н.И., Прохоров Г.М. // Торф. пром-сть. – 1986. – № 7. – С 24-25.
106. Тишина Е.А., Лазаренко В.П. и др. // Химия и технологии топлив и масел. –1984. –№1. –С. 8-9.
107. Патент Евразийский ВУ №022719 В1, МПК В22С 7/02, В22С 1/00. Модельный состав для точного литья и способ его получения; заявл. 12.12.1977; опубл. 20.04.2012, 6 с.
108. Yu J. Optimal Design for Mid Temperature Pattern Wax Modified by EVA / J. Yu, Y. Shi, X.F. Ji, et al. // Hot working technology. – 2013. – №5. – P. 35-36.
109. Hu G.Z., Shi X.X., Zhen H.L., et al. // International Conference on Materials for Renewable Energy & Environment. –2011. –V.7. –P. 63-68.
110. Xi W. Montan wax: the state-of-the-art review / W. Xi, Y. Cheng, Zh. Huifen, Baocai Li. // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. – 2014. – №6. – P. 1230-1236.
111. Тишина Е.А., Лазаренко В.П., Лиштван И.И. и др. //Химия и технология топлив и масел. – 1984. – №1. – С. 8-9.
112. А. с. СССР №598926, МПК С10G 43/00. Способ получения компонента защитных смазок; заявл. 07.04.1976; опубл. 25.03.1978, Бюл. № 11.
113. Мельников В.Г. Использование кислородсодержащих соединений монтан-воска как компонентов защитных пластичных смазок: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1977.

114. Островская Т.К., Мельников В.Г., Морозова Л.И. // Пластичные смазки. – 1976. – №1. – С. 8-11.
115. Коберидзе Л.В. Исследование высокомолекулярных кислородсодержащих соединений и природных восков в качестве присадок при разработке канатных смазок: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1980.
116. Зеленин Н.И., Никитин Е.Е., Тер-Акопянц Л.Д. Экстракционные смолы твердых топлив как присадки к маслам // Тез. Докл. Респ. науч. – техн. совещ. Мн., 1980. – С. 136-137.
117. Мурашов Ю.С., Петрова Е.А. // Химическая промышленность за рубежом. М., 1982. – №4. – С. 43-60.
118. Александрова Ю.В., Крючков Ф.А. Тараканов О.Г. // Свойства и применение вспененных пластических масс. Владимир, 1974. – С. 22-32.
119. Дергунов Ю.И., Голов В.Г., Котляровский В.М. // Химия и технология производства, переработки и применения полиуретанов и сырья для них. Владимир, 1984. – С. 3-4.
120. Вережников В.Н., Кашлинская Л.Е., Нейман Р.Э. // Коллоид. журнал. –1970. – Т. 32. –№ 4. – С. 493-499.
121. Белькевич П.И., Гайдук К.А., Якобсон Б.В. // Пластические массы. – 1965. – С. 64-65.
122. Жмурова Э.А., Нудель Л.Л., Ходаковская Л.Д. // Культурно-бытовые изделия. Киев, 1970. – С. 56-61.
123. Жмурова Э.А. // Культурно-бытовые изделия. Киев, 1972. – С. 46-49.
124. Viswanathan S. S.Wax-based artificial superhydrophobic surfaces and coatings // Colloids and Surfaces. – 2020. –А 602. – Р.1-24.
125. Фишман Л.Л., Неруш С.О. // Культурно-бытовые изделия. Киев, 1973. – С. 58-59.

126. А. с. СССР №594165, МПК C09K 3/30, C11D 1/86, C11D 3/44. Средство для очистки рук; заявл. 28.06.1976; опубл. 23.05.1986, Бюл. № 19.
127. А. с. СССР №1125233, МПК C11D 9/50. Туалетное мыло; заявл. 18.11.1982; опубл. 23.11.1984, Бюл. № 43.
128. Lesar B., Kralj P., Humar M. Montan wax improves performance of boron-based wood preservatives // *International Biodeterioration and Biodegradation*. – 2009. – V.63. – №3. – P. 306-310.
129. Lesar B., Straze A., Humar M. Sorption properties of wood impregnated with aqueous solution of boric acid and montan wax emulsion // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – V. 120. – №3. – P. 1337-1345.
130. Zeisberger E., Heinrichs F.L., Ehrhardt H. Montan waxes: a new class of compounds as adjuvant - new formulations and analytical measurements. // *20th German Conference on Weed Biology and Weed Control (14-16 March, 2000.)*. – 2000. – S7. – P. 613-618.
131. Matthies L. Natural montan wax and its raffinates // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* – 2001. – №4. – P. 239-248.
132. Kubiak S., Klaiman S. // *Zeitschrift für Phytotherapie*. – 1980. – Bd 32. – №4. – P. 227-282.
133. Халецкий А. М., Ли Ч. С. // *Ж.О.Х.* – 1956. – Т.26. – С. 1201-1204.
134. Шермет Л.С. Химический состав и биологическая активность этанольного экстракта смолы торфяного воска: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1987. – 22 с.
135. Белькевич П.И., Фомиченко К.В., Ермаков В.Ф. // *Доклад АН БССР*. – 1988. – Т. 32. – №1. – С. 89-91.
136. Li B.C. Chemical Constituents and Distributive Characteristics of "the Alcohols" in Brown Coal Resins Separated from Montan Waxes from Liaohu and Xundian Brown Coals / B.C. Li, J. Zhang, M.C. Zhou, et al. //

- Journal of Kunming University of Science and Technology. – 2004. – V. 29. – №3. – P. 82-86.
137. Li B.C., Sun P.Y. Chemical Constituents and Structural Characteristic of the Combined Acids in Montan Resin from Chinese Montan waxes // Journal of Kunming University of Science and Technology. – 2000. – №3. – P. 79-84.
138. Shi H.K., Li B.C. Study on Chemical Compositions of Yunnan Montan Resins by GC-MS // Natural Product Research and Development. – 2012. – S1. – P. 11-16.
139. Li B.C. Study on bioactive constituents in alcoholic fractions of montan resins from brown coal waxes / B.C. Li, H.F. Zhang, L. Bi, et al. // Chemistry and industry of forest products. – 2004. – №3. – P. 3-77.
140. Головин Г.С. Предпосылки создания в России производства горного воска / Г.С. Головин и др. // Российский химический журнал. – 1994. – № 5. – С. 80-82.
141. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей. М.: Недра, 1983. – 301с.
142. Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Алкилирование углей и торфа спиртами / Химия твердого топлива. – 2012. – № 4. – С. 39-52.
143. Рудаков О. Б. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Водолей, 2004. – 528 с.
144. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. Москва: Высшая школа, 1968. – 279 с.
145. Микеш О., Новак И., Порохазка З. и др. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам, ч. 1. М.: Мир, 1982. – 400 с.
146. Микеш О., Новак И., Порохазка З. и др. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам, ч. 2. М.: Мир, 1982. – 381 с.

147. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. – 101 с.
148. Шпакодраев К.М. Компонентный состав битумов экстрагированных из бурого угля Тюльганского месторождения / К.М. Шпакодраев, С.И. Жеребцов, З.Р. Исмагилов // IX инновационный конвент «Образование, наука, инновации. Молодёжный вклад в развитие научно-образовательного центра «Кузбасс». Кемерово, 13 декабря 2019 г. – 2019. –С. 435-438.
149. Шпакодраев К.М. Компонентный состав битумов бурого угля / К.М. Шпакодраев, С.И. Жеребцов, З.Р. Исмагилов // Углекимия и экология Кузбасса: материалы международного Российско-Казахстанского симп. Кемерово, 6-10 октября 2019. – 2019. – С. 58.
150. Беллами Л.Д. Инфракрасные спектры молекул. М.: Издательство иностранной литературы, 1957. – 444 с.
151. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. – 219 с.
152. Беллами Л.Д. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. – 318 с.
153. Pretsch E. Structure determination of organic compounds : tables of spectral data / E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter. - 3., completely rev. and enl. engl. ed.. Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hong Kong, London, Milan, Paris, Singapore, Tokyo: Springer, 2000. – 404 p.
154. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. М.: Химия, 1985. – 232 с.
155. Nyquist R.A. Interpreting Infrared, Raman, and NMR Spectra. V. 1. San Diego: Academic press, 2001. – 448 p.
156. Silverstein R.M. Spectrometric identification of organic compounds. Seventh edition. / R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle – Hoboken: John Wiley & Sons. Inc. 2005. – 502 p.
157. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1965. – 216 с.

158. Казицина Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии: Уч. пособие для вузов / Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская –М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
159. Kalaitzidis S. Early coalification features as approached by solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy / S. Kalaitzidis, A. Georgakopoulos, K. Christanis, A. Iordanidis // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2006. – V. 70. – P. 947- 959.
160. Mao J.-D. Structural Features of a Bituminous Coal and Their Changes during Low-Temperature Oxidation and Loss of Volatiles Investigated by Advanced Solid-State NMR Spectroscopy / J-D. Mao, A. Schimmelmann, M. Mastalerz and other // *Energy and Fuels.* – 2010. – № 24. – P. 2536-2544.
161. Калабин Г.А. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки / Г.А. Калабин, Л.В. Каницкая, Д.Ф. Кушнарев. – М.: Химия, 2000. – 408 с.
162. Шпакодраев К.М. Исследование состава этанольного экстракта бурого угля для выделения биологически активных веществ / К.М. Шпакодраев, С.И. Жеребцов, О.В. Смотрина, Н.В. Малышенко, Л.В. Сотникова, З.Р. Исмагилов // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2019. – № 4. – С. 431-436.
163. Сотникова Л.В. Исследование состава высокомолекулярных жирных кислот битумов бурых углей Тюльганского месторождения / Л.В. Сотникова, П.В. Горюнова, К.М. Шпакодраев, С.И. Жеребцов, С.А. Созинов, З.Р. Исмагилов // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2019. – №6. – С. 662-668.
164. Шпакодраев К.М. Исследование состава н-гептанового и спиртобензольного экстракта бурого угля для выделения биологически активных веществ / К.М. Шпакодраев, С.И. Жеребцов, З.Р. Исмагилов // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2019. – №6. – С. 685-691.

165. Шпакодраев К.М. Исследование компонентного состава битумоидов О-алкилированного бурого угля Тюльганского месторождения // Развитие - 2020: матер. ежегодной конф. молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН. Кемерово. – 2020. – С. 166-175.
166. Шпакодраев К.М. Влияние О-алкилирования н-бутанолом бурого угля на выход и состав битумоидов / К.М. Шпакодраев, С.И. Жеребцов, Н.В. Малышенко, З.Р. Исмагилов // Химия твердого топлива. – 2020. – № 4. – С. 34-43.
167. Шпакодраев К.М. Низкотемпературная деполимеризация вещества бурых углей / Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. // Материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы», Улан-Удэ, 23-26 сентября 2020г. – ч.2. – 180 с.
168. Shpakodraev K. M., Zherebtsov1 S.I., Malyshenko1 N.V., Ismagilov1 Z.R. Study of bitumoids extracted from O-alkylated brown coal// IOP: Conference Series. –2021. – С. 1-7.
169. Draper N.R., Smith H. Applied Regression Analysis // John Wiley & sons. Inc, 1998. – 736 p.
170. Карамышева Ф.Н., Жучкова А.Н. Методические рекомендации по планированию эксперимента в технологии стройматериалов. (Планы II порядка на "кубе" размерности 2 и 3). Челябинск, УралНИИСтромпроект, 1973. – 39 с.
171. Box M.J., Draper N.R. Factorial designs the X^*X criterion and same related matters. Technical report 1207. Department of Statistics, 2. Wisconsin, 1960. – P.455-475.
172. Драйпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ: Пер. с англ. – М.: Статистика, 1973. – 392 с.
173. Романенко В.Н. Орлов А.Г. Никитина Г.В. Книга для начинающего исследователя химика –Л.: Химия, 1987. – 280 с.

174. Пустыльник Е.И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. – М: Наука, 1968. – 288 с.
175. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. – Киев: "Вища школа", 1973. – 280 с.
176. 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>, свободный. – Загл. с экрана. – Дата обращения: 23.01.2020.
177. PubMed [Электронный ресурс]: [медицинская база дан.]. – Медицинские и биологические публикации. – USA.: National Center for Biotechnology Information, 1996 – Режим доступа: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/>, свободный. – Загл. с экрана. – Дата обращения: 10.01.2021.
178. Ануфриев Р.В., Волкова Г.И. Влияние ультразвука на структурно-механические свойства нефтей и процесс осадкообразования // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 10. – С. 50-58.
179. Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Исмагилов З.Р. Ультразвуковое воздействие как способ увеличения выхода битумоидов при О-алкилировании бурого угля // Химия твердого топлива. – 2021. – № 5. С. 45-55.
180. Sergey Zherebtsov, Kirill Shpakodraev, Natalia Malyshenko, Konstantin Votolin, Zinifer Ismagilov. Stimulation of Low-Temperature Dissolution of Organic Matter of Brown Coal, Composition of Bitumoids // Atlantis Highlights in Chemistry and Pharmaceutical Sciences. -2021. -V. 2. -P. 108-117.
181. Шпакодраев К.М. Выделение и идентификация фракций буроугольных битумов / Развитие - 2021: матер. ежегодной конф.

молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН (Кемерово, 2021 г.). – Кемерово, 2021. – С. 130-144.

182. Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Исмаги-лов З.Р. Исследование влияния способа экстракционной обработки на выход и состав буроугольных битумов // Химия в интересах устойчивого развития. -2021. –Т. 29. –№5. –С. 637–644.