

УДК 665.7.032.56

## УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ КАК СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА БИТУМОИДОВ ПРИ О-АЛКИЛИРОВАНИИ БУРОГО УГЛЯ

© 2021 г. К. М. Шпакодраев<sup>1,\*</sup>, С. И. Жеребцов<sup>1,\*\*</sup>, Н. В. Мальшенко<sup>1,\*\*\*</sup>,  
К. С. Вотолин<sup>1,\*\*\*\*</sup>, З. Р. Исмагилов<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, 650000 Кемерово, Россия

\*e-mail: shpakodraevkm@mail.ru

\*\*e-mail: sizh@yandex.ru

\*\*\*e-mail: profkemsc@yandex.ru

\*\*\*\*e-mail: kostvot@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: zinfer1@mail.ru

Поступила в редакцию 17.02.2021 г.

После доработки 16.03.2021 г.

Принята к публикации 02.06.2021 г.

Исследовано влияние ультразвукового воздействия при проведении процесса О-алкилирования органической массы бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна. Показано положительное влияние данного способа обработки на выход битумоидов. Приведены данные о групповом и компонентном составе битумоидов, экстрагированных из О-алкилированного под воздействием ультразвука бурого угля. Методом хромато-масс-спектрометрии в составе исследуемых битумоидов идентифицирован ряд биологически активных веществ, среди которых: *Octacosanoic acid*, *Hexacosanoic acid*, *Oleic acid*, *Ferruginol*, *n-Tetracosanol-1* и др.

Ключевые слова: бурые угли, битумоиды твердых горючих ископаемых, экстракция, ультразвуковое воздействие, О-алкилирование

DOI: 10.31857/S0023117721050054

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основной способ переработки бурых углей – это сжигание для получения тепла и электроэнергии, при этом колоссальный химический потенциал, который в них сконцентрирован, безвозвратно теряется [1]. Наиболее перспективным методом, способным раскрыть этот потенциал, является экстракция, посредством которой из углей выделяют битум и гуминовые вещества (ГВ), которые применяются в сельском хозяйстве и других отраслях. Битум, или сырой горный воск, – ценнейший продукт, импортируется из-за рубежа. Горный воск и продукты его переработки [2, 3] применяются в точном литье, полирующих и смазочных композициях, косметике и других отраслях. Наряду с этим в битумах, как в восковой, так и в смоляной составляющей в существенных концентрациях обнаружены различные биологически активные вещества (БАВ) [3–5], которые могут быть выделены и найти свое применение в косметике, медицине, сельском хозяйстве, среди них: *Ferruginol*,  $\beta$ -*Sitosterin*, *n-Tetracosanol-1*, *Betulin* и др.

При этом особо актуальны исследования, направленные на изучение способов увеличения деполимеризации органической массы бурых углей в условиях экстракции. Один из наиболее перспективных методов – деструктивное О-алкилирование органической массы твердых горючих ископаемых (ТГИ) алифатическими спиртами C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub> в присутствии минеральной кислоты [5–7], который в зависимости от параметров процесса позволяет увеличить выход битумов в 2–3 раза, при этом улучшая качества получаемого горного воска.

Данная работа направлена на изучение возможности интенсификации процесса О-алкилирования посредством ультразвукового воздействия на реакционную смесь, а также его влияния на выход, групповой и компонентный состав экстракционных битумов.

### МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали образцы бурого угля марки 1Б Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики исследуемого угля

Образец	$W^a$	$A^d$	$V^{daf}$	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$H/C_{\text{атомн.}}$	$(O + N + S)^{daf}$ по разности
	мас. %						
Тюльганский бурый уголь	9.1	21.5	65.9	57.3	6.3	1.3	36.4

Примечание.  $W^a$  – аналитическая влага;  $A^d$  – зольность на сухую пробу;  $V^{daf}$  – выход летучих;  $C^{daf}$  – содержание углерода;  $C$ ,  $H$ ,  $O$ ,  $N$ ,  $S$  – содержание углерода, водорода, кислорода, азота и серы;  $H^{daf}$  – содержание водорода;  $daf$  – сухое беззольное состояние.

Процесс О-алкилирования под воздействием ультразвука проводился на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1. Навеска бурого угля 5 г помещалась в круглодонную колбу объемом 500 мл, в колбу заливалось 100 мл *n*-гептана (попутный растворитель), 50 мл алкилирующего спирта (*n*-бутанол) и катализатор – ортофосфорная кислота 5% (ОФК). К колбе с раствором подключался обратный холодильник, она устанавливалась в емкость, выполняющую роль водяной бани (нагретую до 93–98°), в емкость опускался палец ультразвуковой (УЗДН-2Т) установки, включалась генерация ультразвука (22 кГц) и при постоянном перемешивании реакционная смесь выдерживалась в течение 30 мин.

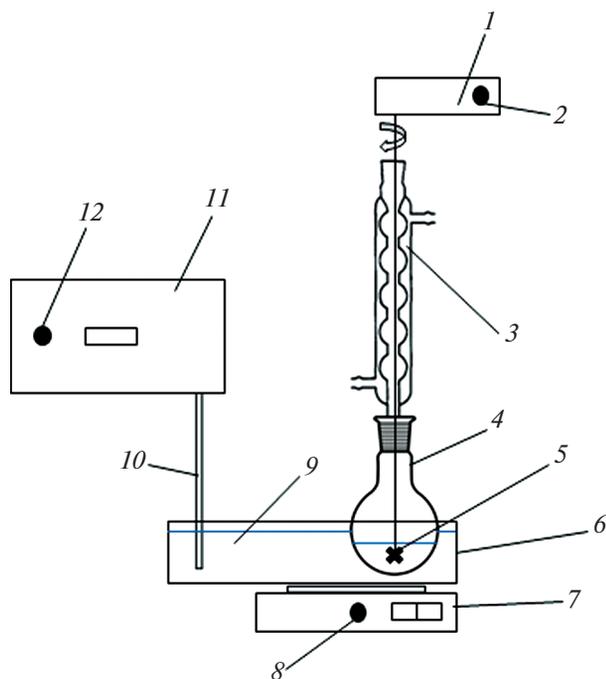


Рис. 1. Установка для деструктивного О-алкилирования органической массы углей под воздействием ультразвука: 1 – привод электромешалки; 2 – регулятор оборотов мешалки; 3 – обратный холодильник; 4 – круглодонная колба; 5 – мешалка; 6 – металлическая емкость для теплоносителя; 7 – нагревательный элемент;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

Выделившиеся битумоиды отфильтровывали от угля, который в дальнейшем промывался смесью исходных растворителей и высушивался. Затем проводилась дополнительная экстракция битумоидов (5 ч) этанол-бензолом (1 : 1) по методу Грефе [5, 7].

Полученные битумоиды разделялись на восковую и смоляную составляющую с применением методики, основанной на растворении смол в ацетоне [5–9]. Затем полученный воск и смола фракционировались на омыляемую и неомыляемую составляющую по схеме, представленной на рис. 2.

Для еще более узкого фракционирования все полученные образцы дополнительно разделялись методом колоночной жидкостной хроматографии (ЖХ), которая проводилась на стеклянных колонках диаметром 10 мм, длиной 500 мм. Колонки были заполнены силикагелем с размером зерен 0.2–0.5 мм (ГОСТ 3956-76). Последовательное элюирование проводилось следующими растворителями: толуол, этилацетат, бутанол, этанол, смесь этанол-муравьиная кислота (1 : 1). Остаточная фракция извлекалась горячим бутанолом. Выход фракций контролировался по показателю преломления используемого элюента [10].

Групповой и компонентный составы исследуемых образцов буроугольных битумоидов и их фракций изучали с привлечением методов ИК (FTIR),  $^{13}\text{C}$  ЯМР (CPMAS) спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

Запись ИК-спектров проводилась на ИК-фурье-спектрофотометре “Инфралюм-ФТ 801” при разрешении  $4\text{ см}^{-1}$  с накоплением 16 сканов в диапазоне  $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$  в сухом КВг.

Хромато-масс-спектрометрия (ХМС) проводилась на хроматографе *Agilent 6890N* с масс-селективным детектором *Agilent 5973* при условиях: капиллярная колонка *HP-5ms*; температура испарителя –  $290^\circ\text{C}$ ; 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  $50^\circ\text{C}$  с выдержкой 3 мин до  $280^\circ\text{C}$  со скоростью  $5^\circ\text{C}$  мин; выдержка при  $280^\circ\text{C}$  – 60 мин. Содержание индивидуальных соединений регистрировалось по полному ионному току.

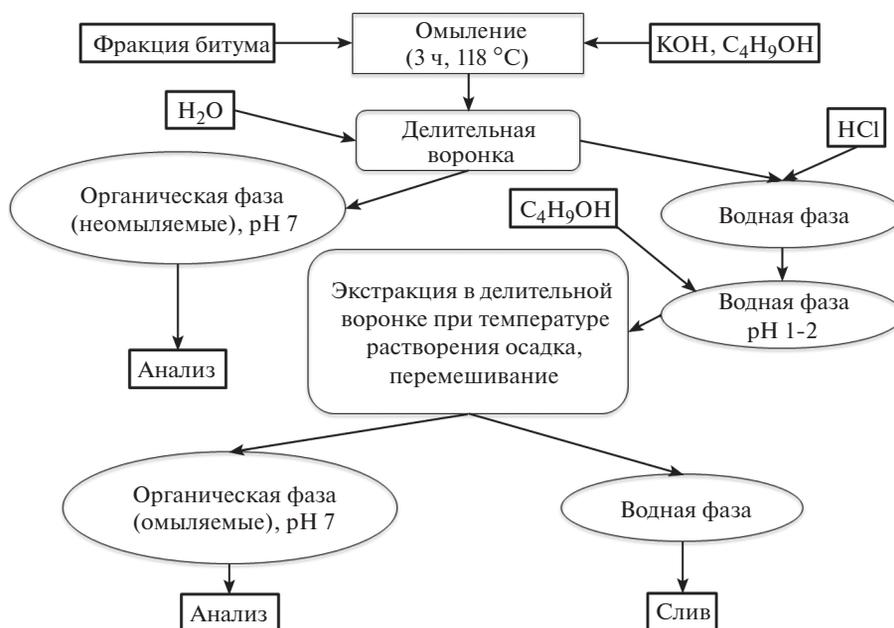


Рис. 2. Схема процесса разделения на омыляемую и неомыляемую составляющую.

Идентификация компонентного состава исследуемых образцов осуществлялась с использованием библиотеки спектров *NIST-11* и *Wiley*.

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 (*CPMAS*). Производилось накопление 1024 сканов при комнатной температуре. Химический сдвиг отсчитывался от ТМС.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведения процесса О-алкилирования под воздействием ультразвука в сравнении с результатами О-алкилирования при анало-

гичных условиях, но без ультразвукового воздействия [7], средний выход битумоидов возрос на 15.7% (табл. 2).

Средний выход воска – на 6.1%, средний выход смол – на 9.6%. При разделении полученных фракций воска и смолы на омыляемую и неомыляемую составляющую наблюдается: у воска алкилированного под воздействием ультразвука возрастает количество неомыляемых соединений, при этом количество омыляемых соединений в смоляной фракции увеличивается (табл. 3).

ИК-спектры образцов восковой фракции (ВФУО) углеводов и ее омыляемой (ВФУ) и неомыляемой (ВФУН) составляющей, а также смоляной фракции (СмФУ) углеводов и ее омыляемой (СмФУО) и неомыляемой (СмФУН) составляющей, полученных при О-алкилирова-

Таблица 2. Выход битумоидов из О-алкилированного угля

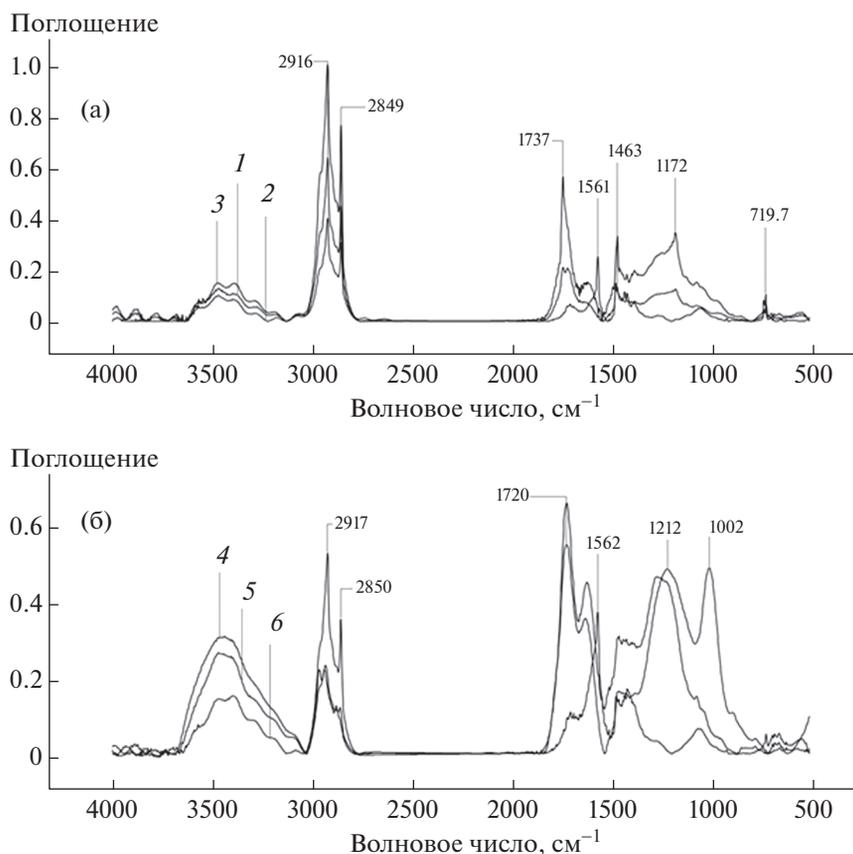
№	Условие процесса			Воски	Смолы	Сумма, %	$E_{\text{сред.}}^{\text{daf}}, \%$
	бутанол, мл	ОФК, %	продолжительность, ч				
О-алкилирование							
1				17.1	19.2	36.3	36.3
2	50	5	0.5	17.0	19.1	36.1	
3				17.3	19.2	36.5	
О-алкилирование под воздействием ультразвука							
4				23.3	28.2	51.5	52.0
5	50	5	0.5	23.3	29.1	52.4	
6				23.0	29.1	52.1	

**Таблица 3.** Выход омыляемой и неомыляемой составляющей

№ п/п	Фракция	Омыляемые, мас. %	Неомыляемые, мас. %	Потери, мас. %	Всего, %
О-алкилирование					
1	Воск	72.5	25.4	2.1	100
2	Смола	76.8	17.3	5.9	100
О-алкилирование под воздействием ультразвука					
3	Воск	68.6	28.5	2.9	100
4	Смола	85.9	10.2	3.9	100

нии под ультразвуковым воздействием, представлены на рис. 3. Отнесение полос поглощения ИК-спектров осуществлялось на основе литературных источников [11–14]. Как видно, они имеют идентичный групповой состав с образцами восков и смол, полученных при О-алкилировании без ультразвукового воздействия [8]. На 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 на спектрах смолы и ее составляющих. Полосы поглоще-

ния в области 3000–2800  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп, а также в области 1475–1450  $\text{см}^{-1}$  – деформационные колебания  $\text{CH}_2$ -групп. В области 3000–2800  $\text{см}^{-1}$  наибольшая интенсивность наблюдается у неомыляемой составляющей воска и смолы. Полосы поглощения в области 1750–1710  $\text{см}^{-1}$ , присутствующие на спектрах образцов, характерны для валентных колебаний С=О-групп алифатических сложных эфиров карбоновых кислот. В ВФУН и СмФУН присутствуют полосы поглощения в области  $\approx 1562 \text{ см}^{-1}$  – валентные колебания группы С=C-ароматиче-



**Рис. 3.** ИК- спектры: (а) – воска (ВФУ) 1, его омыляемой (ВФУО) 2 и неомыляемой (ВФУН) 3 составляющей; (б) – смолы (СмФУ) 4, ее омыляемой (СмФУО) 5 и неомыляемой (СмФУН) 6 составляющей.

**Таблица 4.** Интегральные интенсивности (%) спектральных областей на спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР в твердом теле (CPMAS)

Образец	220–187 C=O	187–165 COOH	165–145 C <sub>ar</sub> -O	145–108 C <sub>ar</sub>	108–90 C <sub>O-alk-O</sub>	90–48 C <sub>alk-O</sub>	48–5 C <sub>alk</sub>	$f_a$	$f_{al}$	$f_a/f_{al}$
О-алкилирование										
Исходный битумоид	1.62	2.06	1.37	4.93	2.15	8.16	78.52	6.3	88.83	0.07
Воск	2.3	2.11	1.63	5.92	2.28	9.65	74.89	7.55	86.82	0.086
Воск, омыляемые	1.18	2.37	1.30	4.14	2.43	8.17	79.89	5.44	90.49	0.06
Воск, неомыляемые	2.31	1.36	1.84	7.91	2.21	12.38	71.19	9.75	85.78	0.11
Смола	5.24	6.13	4.98	15.96	4.19	17.9	40.97	20.94	63.06	0.332
Смола, омыляемые	4.99	7.15	5.76	17.65	4.08	17.79	40.79	23.41	62.66	0.37
Смола, неомыляемые	2.74	2.31	2.02	8.24	2.17	15.16	66.04	10.26	83.37	0.12
О-алкилирование под воздействием ультразвука										
Исходный битумоид	3.08	4.02	2.94	9.24	3.25	13.78	61.8	12.18	78.83	0.154
ВФУ	1.92	2.83	1.85	5.59	2.8	10.49	72.92	7.44	86.21	0.086
ВФУО	1.40	3.00	1.60	5.03	2.51	8.54	77.17	6.63	88.22	0.07
ВФУН	1.18	1.65	1.22	4.77	2.25	9.17	79.28	5.99	90.70	0.06
СмФУ	6.48	7.29	7.84	23.56	4.71	16.32	31.13	31.4	52.16	0.601
СмФУО	5.58	7.39	6.73	20.51	4.37	17.42	35.77	27.24	57.56	0.47
СмФУН	1.65	2.41	1.80	7.33	2.07	11.25	73.10	9.13	86.42	0.10

ских систем. В области 1475–1450  $\text{cm}^{-1}$  на спектрах образцов присутствуют полосы поглощения, характерные для деформационных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп. Полосы поглощения в спектральных данных исследуемых образцов в области 1440–1400  $\text{cm}^{-1}$  характерны для деформационных колебаний группы  $\text{CH}_2$ - в  $-\text{CH}_2-\text{CO}$ -алкановых цепочек. Полосы поглощения на спектрах образцов смолы в области 1275–1150  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания группы C–O- в спиртах и фенолах. Полосы поглощения на спектрах образцов воска в области 1175–1125  $\text{cm}^{-1}$  характерны для плоских деформационных колебаний 1-, 1,3-, 1,2,3-, 1,3,5-ароматических соединений. На спектрах образцов воска в области  $\approx 719 \text{ cm}^{-1}$  имеются пики, характерные для маятниковых колебаний метиленовых групп длинных алкановых цепочек. На спектре исходной смолы присутствует интенсивный пик в области  $\approx 1002 \text{ cm}^{-1}$ , характерный для валентных колебаний группы C–O- в первичных и вторичных спиртах, отсутствующий на спектрах смолы, полученной при О-алкилировании без ультразвукового воздействия. Данный пик не просматривается в СмФУО и СмФУН. Предположительно данные вещества были удалены вместе с водной фазой при удалении избыточной HCl из органической фазы.

Данные  $^{13}\text{C}$  ЯМР (CPMAS) исследования (табл. 4) показывают, что битумоиды, полученные при алкилировании с ультразвуковым воздействием, имеют аналогичный групповой состав

с образцами битумоидов, полученными при алкилировании без ультразвукового воздействия. Для ВФУ при сравнении с воском, полученным при алкилировании без ультразвука, наблюдается увеличение интегральной интенсивности в области 187–145 и 108–48 ppm. При этом интегральная интенсивность для образца ВФУ 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  $^{13}\text{C}$  ЯМР (CPMAS) СмФУ (табл. 4) с результатами для смолы, 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) интегральная интенсивность снижается.

Рассчитанные структурно-групповые параметры для исследуемых образцов показали, что в битумоидах, полученных при О-алкилировании под ультразвуковым воздействием, в сравнении с данными О-алкилирования без применения ультразвукового воздействия происходит увеличение экстрагируемости соединений ароматического характера – показатель  $f_a$  увеличивается в 2 раза.

Где показатели ароматичности ( $f_a$ ) и алифатичности ( $f_{al}$ ) рассчитываются как [15]:

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

Таблица 5. Биологически активные вещества, обнаруженные в образцах методом ХМС

Образец	Название вещества* [16, 17]	Относительное содержание в образце, %	Совпадение по базе NIST, %
Омыляемая фракция воска (ВФУО)	<i>Octanedioic acid</i>	0.19	96
	<i>Docosanoic acid</i>	2.99	90
	<i>Hexacosanoic acid</i>	16.89	85
	<i>Octacosanoic acid</i>	21.03	90
	<i>Triacotanoic acid</i>	9.48	82
	<i>Hexadecanoic acid</i>	1.24	99
	<i>9-Hexadecenoic acid</i>	2.23	70
Неомыляемая фракция воска (ВФУН)	<i>Ferruginol</i>	1.74	83
	<i>n-Tetracosanol-1</i>	7.31	90
	<i>Octacosanoic acid</i>	14.02	91
	<i>Behenic alcohol</i>	6.04	95
	<i>9(1H)-Phenanthrene, 2,3,4,4a,10,10a-hexahydro-6-hydroxy-1,1,4a-trimethyl-7-(1-methylethyl)-, (4aS-trans)-(Sugiol)</i>	1.2	94
	<i>Docosanoic acid</i>	3.27	91
	<i>Hexacosanoic acid</i>	17.21	90
	<i>9-Hexadecenoic acid</i>	3.93	70
Неомыляемая фракция смолы (СмФУН)	<i>9(1H)-Phenanthrene, 2,3,4,4a,10,10a-hexahydro-6-hydroxy-1,1,4a-trimethyl-7-(1-methylethyl)-, (4aS-trans)-(Sugiol)</i>	0.35	86
	<i>Octacosanoic acid</i>	9.08	83
	<i>Hexacosanoic acid</i>	6.29	80
	<i>Oleic acid</i>	16.4	90
	<i>Docosanoic acid</i>	1.78	75
	<i>Hexadecanoic acid</i>	12.59	99

\* Карбоновые кислоты обнаружены в виде бутиловых эфиров.

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

При этом вещества ароматического характера концентрируются в омыляемых составляющих смол (см. табл. 4). Сопоставляя структурно-групповые параметры для ВФУ и воска, полученного при алкилировании без ультразвукового воздействия, наблюдается незначительное уменьшение  $f_a$ , при этом отношения  $f_a/f_{al} = 0.086$  остаются равными.

При хромато-масс-спектрометрическом (ХМС) исследовании в составе битумоидов, полученных в результате О-алкилирования под воздействием ультразвука, был идентифицирован ряд индивидуальных соединений, среди которых [16]: *Heptanedioic acid*; *Hexadecanoic acid*; *Podocarpa-8,11,13-triene-7β,13-diol, 14-isopropyl-*; *Ferruginol*; *1-Heneicosanol*; *Pentacosanoic acid* и др. Среди идентифицированных индивидуальных соединений обнаружены биологически активные вещества (БАВ), некоторые из которых представлены в табл. 5. Проанализировать фракцию смолы и ее омыляемую составляющую в исходном виде методом

ХМС не удалось, ввиду того, что температура испарения образцов выше максимальной рабочей температуры прибора.

С целью выделения более узких фракций веществ и увеличения доли идентифицируемых индивидуальных соединений проводилось ЖХ-разделение образцов восков, смолы и их омыляемых и неомыляемых составляющих. Вещества с наибольшим относительным содержанием, идентифицированные в полученных фракциях методом ХМС, представлены для образцов воска и смолы в табл. 6. Основная часть соединений, относящихся к терпенам, стеринам и спиртам, концентрировалась в неомыляемых составляющих и при ЖХ-элюировались толуолом, среди которых: *1-Heptacosanol*, *Betulin*, *Ferruginol* и др. В табл. 7 приведено групповое отнесение соединений, обнаруженных при ХМС исследовании во фракциях, полученных в результате ЖХ-разделения образцов.

Ввиду того, что фракции, полученные при элюировании смесью этанол–муравьиная кисло-

**Таблица 6.** Вещества с наибольшим относительным содержанием во фракциях после ЖХ-разделения воска, смолы и их составляющих, по данным ХМС

Элюент	Название вещества*	Относительное содержание в образце, %	Название вещества*	Относительное содержание в образце, %	Название вещества*	Относительное содержание в образце, %			
	<b>Воск (ВФУ)</b>			<b>Воск, омыляемые (ВФУО)</b>					
Толуол	<i>Octacosanoic acid</i>	17.98	<i>Octacosanoic acid</i>	17.64	<i>Tetracosanoic acid</i>	16.53			
	<i>Tetracosanoic acid</i>	14.81	<i>Tetracosanoic acid</i>	12.83	<i>Hexacosanoic acid</i>	13.98			
	<i>Hexacosanoic acid</i>	14.53	<i>Hexacosanoic acid</i>	12.73	<i>Octacosanoic acid</i>	13.21			
Этилацетат	<i>Hexadecanoic acid</i>	27.38	<i>Hexadecanoic acid</i>	18.22	<i>n-Tetracosanol-1</i>	9.77			
	<i>9-Hexadecenoic acid</i>	15.61	<i>9-Hexadecenoic acid</i>	15.78	<i>Tetracosanoic acid</i>	17.03			
	<i>Oleic acid</i>	8.71			<i>Hexadecanoic acid</i>	14.63			
					<i>Hexacosanoic acid</i>	10.77			
Бутанол					<i>Oleic acid</i>	5.5			
	<i>Hexadecanoic acid</i>	24.68	<i>Hexadecanoic acid</i>	22.22	<i>Hexadecanoic acid</i>	21.62			
	<i>9-Hexadecenoic acid</i>	21.73	<i>9-Hexadecenoic acid</i>	20.15	<i>9-Hexadecenoic acid</i>	20.01			
	<i>Oleic acid</i>	10.28	<i>Tetradecanoic acid</i>	7.46	<i>Oleic acid</i>	9.47			
	<i>Tetradecanoic acid</i>	6.87							
Этанол	<i>Pentadecanoic acid</i>	5							
	<i>Oleic acid</i>	72.23	<i>Hexadecanoic acid</i>	24.17	<i>Tetracosanoic acid</i>	27.55			
			<i>9-Hexadecenoic acid</i>	22.9	<i>Hexacosanoic acid</i>	20.57			
Этанол + муравьиная кислота (1:1)	–	–	–	–	–	–			
Бутанол (t = 118°C)	<i>Octacosanoic acid</i>	14.19	<i>Octacosanoic acid</i>	23.26	<i>Octacosanoic acid</i>	24.09			
	<i>Hexacosanoic acid</i>	10.01	<i>Tricosanoic acid</i>	15.75	<i>Hexacosanoic acid</i>	17.81			
	<i>Hexadecanoic acid</i>	8.72			<i>Hexadecanoic acid</i>	15.27			
					<i>Tetracosanoic acid</i>	9.89			
	<b>Смолы (СмФУ)</b>			<b>Смолы, омыляемые (СмФУО)</b>			<b>Смолы, неомыляемые (СмФУН)</b>		

Таблица 6. Окончание

Элюент	Название вещества*	Относительное содержание в образце, %	Название вещества*	Относительное содержание в образце, %	Название вещества*	Относительное содержание в образце, %	Название вещества*	Относительное содержание в образце, %
Толуол	<i>Hexadecanoic acid</i>	24.8	<i>9-Hexadecenoic acid</i>	20.34	<i>Oleic acid</i>	17.73		
	<i>9-Hexadecenoic acid</i>	22.2	<i>Hexadecanoic acid</i>	19.31	<i>Hexadecanoic acid</i>	11.15		
	<i>Oleic acid</i>	19.19	<i>Oleic acid</i>	16.2				
Этилацетат	<i>Hexadecanoic acid</i>	32.6	<i>Hexadecanoic acid</i>	19.66	<i>Hexadecanoic acid</i>	21.98		
	<i>9-Hexadecenoic acid</i>	26.66	<i>9-Hexadecenoic acid</i>	17.26	<i>Hexadecanoic acid</i>	16.01		
	<i>Hexadecanoic acid</i>	24.69	<i>Hexadecanoic acid</i>	25.09	<i>Oleic acid</i>	13.43		
	<i>Oleic acid</i>	11.51			<i>Hexadecanoic acid</i>	23.88		
Бутанол	<i>Tetradecanoic acid</i>	8.7			<i>9-Hexadecenoic acid</i>	21.33		
	<i>9-Hexadecenoic acid</i>	22.43	<i>Oleic acid</i>	46.91	<i>Tetradecanoic acid</i>	7.12		
	<i>Hexadecanoic acid</i>	21.93			<i>Hexadecanoic acid</i>	17.78		
Этанол	<i>Oleic acid</i>	14.64			<i>9-Hexadecenoic acid</i>	13.06		
		—						
Этанол + муравьиная кислота (1:1)		—						
Бутанол ( <i>t</i> = 118°C)	<i>Hexadecanoic acid</i>	36.53	<i>Hexadecanoic acid</i>	60.37	<i>Hexadecanoic acid</i>	36.33		
	<i>Octadecanoic acid</i>	25.19	<i>Octadecanoic acid</i>	25.89				

\* Карбоновые кислоты обнаружены в виде бутиловых эфиров.

Таблица 7. Групповой состав восковой и смоляной фракции битумоидов по данным ЖХ- и ХМС (относительное содержание, %)\*

№	Элюент	Группа веществ										Не идентифицировано
		Алканы	Карбоновые кислоты**	Сложные эфиры природные	Спирты	Стерины	Терпены	Простые эфиры	Амины	Другие		
Воск (ВФУ)												
1	Толуол	0.6	82.91	—	6.58	—	1.09	—	—	—	0.17	8.65
2	Этилацетат	—	74.85	—	—	—	—	—	—	—	—	25.15
3	Бутанол	—	74.45	—	—	—	—	—	—	—	—	25.55
4	Этанол	—	92.43	—	—	—	—	—	—	3.74	—	3.38
5	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
6	Бутанол ( $t = 118^{\circ}\text{C}$ )	—	68.77	—	1.48	—	—	—	—	—	1.97	22.78
Воск, омыляемые (ВФУО)												
7	Толуол	—	66.87	—	2.43	—	—	—	—	—	1.49	29.21
8	Этилацетат	—	74.28	—	—	—	—	—	—	—	2.42	23.3
9	Бутанол	—	65.66	—	—	—	—	—	—	—	2.14	32.2
10	Этанол	2.28	75.95	—	—	—	—	—	—	—	4.07	17.2
11	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
12	Бутанол ( $t = 118^{\circ}\text{C}$ )	1.64	70.01	—	9.08	—	—	—	—	—	3.21	16.06
Воск, неомыляемые (ВФУН)												
13	Толуол	0.6	58.77	—	21.39	1.21	4.83	—	—	—	2.43	10.77
14	Этилацетат	—	65.69	—	5.2	—	—	—	—	—	2.58	26.54
15	Бутанол	2.35	77.00	—	—	—	—	—	—	—	3.19	17.46
16	Этанол	—	79.91	—	—	—	—	—	—	—	1.53	18.56
17	Этанол + муравьиная кислота (1 : 1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
18	Бутанол ( $t = 118^{\circ}\text{C}$ )	—	73.56	—	—	—	—	—	—	—	1.91	24.53
Смолы (СмФУ)												

Таблица 7. Окончание

№	Элюент	Группа веществ											Не иденти- фицировано	
		Алканы	Карбоновые кислоты**	Сложные эфиры природные	Спирты	Стерины	Терпены	Простые эфиры	Амины	Другие				
19	Толуол	–	80.08	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1.02	18.9
20	Этилацетат	–	80.89	–	–	2.72	–	–	–	–	–	–	–	16.39
21	Бутанол	–	85.16	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1.48	13.36
22	Этанол	–	80.74	–	–	0.42	–	–	–	–	–	–	9.17	9.67
23	Этанол + муравьиная кислота (1 : 1)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100
24	Бутанол ( $t = 118^{\circ}\text{C}$ )	2.6	79.04	–	1.09	–	0.61	–	–	–	–	–	1.19	15.47
Смолы, омыляемые (СмФУО)														
25	Толуол	–	84.88	–	–	0.83	0.95	–	–	–	–	–	3.55	9.79
26	Этилацетат	–	63.59	–	–	–	–	–	–	–	–	–	26.37	10.04
27	Бутанол	–	39.89	–	–	–	–	–	–	–	–	–	14.83	45.28
28	Этанол	–	80.93	–	–	–	–	–	–	–	–	–	8.43	10.64
29	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100
30	Бутанол ( $t = 118^{\circ}\text{C}$ )	–	86.26	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	13.74
Смолы, неомыляемые (СмФУН)														
31	Толуол	3.79	52.93	–	6.13	–	2.56	–	–	–	–	–	2.41	32.18
32	Этилацетат	0.44	79.56	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3.49	16.51
33	Бутанол	–	61.96	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2.34	35.7
34	Этанол	–	69.96	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3.06	26.98
35	Этанол + муравьиная кислота (1 : 1)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100
36	Бутанол ( $t = 118^{\circ}\text{C}$ )	–	47.48	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4.23	47.93

\* Совпадение по базам NIST более 70%.

\*\* Карбоновые кислоты обнаружены в виде бутиловых эфиров.

та (1 : 1), представляют из себя сложные многокомпонентные смеси веществ с температурой испарения более высокой, чем максимальная рабочая температура прибора, получить данные об их составе не удалось.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью изучения способов увеличения деполимеризации органической массы бурых углей в условиях экстракции воска и смол была проведена интенсификация процесса О-алкилирования органической массы бурого угля ультразвуковым воздействием. Данный способ позволил существенно увеличить выход битумоидов с 36.3% при алкилировании до 52% при алкилировании под воздействием ультразвука.

Групповой состав экстрагированных битумоидов идентичен составу битумоидов, полученных в результате О-алкилирования без ультразвукового воздействия. При О-алкилировании под ультразвуковым воздействием происходит увеличение экстрагируемости соединений ароматического характера — показатель *fa* увеличивается в 2 раза. При разделении воска и смол, полученных с применением ультразвукового воздействия, на омыляемую и неомыляемую составляющую в смолах наблюдается увеличение доли омыляемой составляющей.

В составе битумоидов идентифицирован ряд индивидуальных соединений: *2-Pentadecanone*, *6,10,14-trimethyl*; Охасуcloheptadecan-2-one; Hexadecanoic acid; *9-Hexadecenoic acid*; *Tricosanoic acid*; *Tetracosanoic acid*; *Hexacosanoic acid*; *1-Heptacosanol*; *n-Tetracosanol-1* и др. Среди идентифицированных соединений в существенных концентрациях присутствуют биологически активные вещества [16, 17]: *Octanedioic acid*, *Docosanoic acid*, *Behenic alcohol*, *Sugiol*, *Hexacosanoic acid* и др.

Таким образом, описанный способ интенсификации деполимеризации ОМУ бурых углей в “мягких” технологических условиях может быть востребован в экстракционных процессах углепереработки. Идентифицированные БАВ могут найти применение в косметике, медицине, сельском хозяйстве.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

The reported study was funded by RFBR, project number 19-33-90079, and within the framework of the state assignment of ICCMS FRC CCC SB RAS (project 121031500124-2).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФИЦ ИУУХ СО РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жеребцов С.И., Моисеев А.И. Комплексные технологии и продукты переработки торфов, бурых и некондиционных углей Кузбасса // ГИАБ. 2008. № S7. С. 114.
2. Жеребцов И.П., Лобзин В.И., Жеребцов С.И., Федорова Н.И. Исследование процесса алкилирования угля метанолом // Депонированная рукопись. 1990. № 1523–В90. 26 с.
3. Белькевич П.И. Битумы торфа и бурого угля. Минск: Наука и техника, 1989. 125 с.
4. Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Смотрина О.В., Малышенко Н.В., Исмагилов З.Р. Структурно-групповой и компонентный состав фракций битумов тюльганского бурого угля // ХИУР. 2018. № 6. С. 707.
5. Жеребцов С.И. Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации: дис. ... д-ра хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 2017. 317 с.
6. Жеребцов С.И., Моисеев А.И. Состав восковой фракции битумоидов метилированных бурых углей // ХТТ. 2009. № 2. С. 12. [Solid fuel chemistry, 2009. V. 43. № 2. P. 71. <https://doi.org/10.3103/S0361521909020037>].
7. Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. Харьков: Изд-во Харьковского гос. ун-та, 1960. 371 с.
8. Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Исмагилов З.Р. Влияние О-алкилирования н-бутанолом бурого угля на выход и состав битумоидов // ХТТ. 2020. № 4. С. 34. [Solid fuel chemistry, 2020. V. 54. № 4. P. 19. <https://doi.org/10.3103/S0361521920040059>].
9. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей. М.: Недра, 1984. 301 с.
10. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. Москва: Высшая школа, 1968. 279 с.
11. Родэ В.В., Панирова Е.А. Исследование строения и состава восковой части бурого углей битумов. ХТТ. 1981. № 6. С. 52.
12. Pretsch E., Bühlmann P., Affolter C. Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data. Berlin Heidelberg: Springer, 2009. 431 p.
13. Interpreting Infrared, Raman, and NMR Spectra / Ed. Nyquist R.A. San Diego: Academic press, 2001. V. 1. 448 p.
14. Spectrometric identification of organic compounds. Seventh edition / Silverstein R.M. et al. Hoboken: John Wiley & Sons. Inc. 2005. 502 p.
15. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
16. PubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>)
17. PubMed (<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov>)