

DOI: 10.26730/1999-4125-2018-1-169-179

УДК 665.7.032.56

ЭКСТРАКЦИЯ И КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ БИТУМОИДОВ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ (ОБЗОР)

EXTRACTION AND COMPONENT COMPOSITION OF BITUMOIDS FROM SOLID FOSSIL FUELS (REVIEW)

Шпакодраев Кирилл Михайлович¹,
аспирант, e-mail: shpakodraevkm@mail.ru

Kirill M. Shpakodraev¹, graduate student

Жеребцов Сергей Игоревич¹,

зав. лабораторией химии бурых углей, доктор хим. наук,
e-mail: sizh@yandex.ru

Sergey I. Zherebtsov¹, Head of laboratory/Chemistry of brown coal, D.Sc., e-mail: sizh@yandex.ru

Исмагилов Зинфер Ришатович^{1,2},

директор, член-корреспондент РАН, профессор, e-mail: zinferl@mail.ru

Заведующий кафедрой углехимии, пластмасс и инженерной защиты окружающей среды Института химических и нефтегазовых технологий

Zinfer R. Ismagilov^{1,2}, director, corresponding member of RAS, Professor, e-mail: zinferl@mail.ru

Head of the Department of coal chemistry, plastics and engineering protection of environment of the Institute of chemical and petrochemical technologies.

¹Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр. 18.

¹Institute of coal chemistry and chemical materials science FRC CCC SB RAS, 650000, Russia, Kemerovo, Soviet PR. 18.

²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

²T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация: Приведен обзор литературы по групповому и компонентному составу буроугольных и торфяных битумов. Групповой состав характеризуется наличием восков и смол. Функциональный и компонентный состав восков и смол включает спирты, карбоновые кислоты, n-, изо- и циклоалканы, стероиды, карбонильные соединения. Наряду с этим велико количество неуставленных соединений. Также рассмотрен ряд выделенных биологически активных веществ, приведены их структурные формулы. Рассмотрены некоторые из условий и способов обработки, влияющие на выход и состав экстрагируемых битумов. Кроме этого, обусловлена важность проведения процесса алкилирования непосредственно перед экстракцией битумов, что позволяет избирательно увеличить выход битумов из твердых горючих ископаемых, в состав которых входят спирты, карбоновые кислоты, длинноцепочные сложные эфиры нормального строения, стероидные и тритерпеновые структуры. Проанализированы существующие отечественные месторождения бурых углей. Подчеркнута актуальность исследований, направленных на изучение компонентного состава экстрагируемых битумоидов и создания методики экстракционной комплексной переработки бурых углей отечественных месторождений. Разработка данной методики позволит закрыть потребность страны в импорте восков из-за рубежа, а так же синтезировать вещества которые могут найти свое применение в различных отраслях промышленности.

Abstract: A review of the literature on the group and component composition of brown coal and peat bitumens is presented. The group composition is characterized by the presence of waxes and resins. The functional and component composition of waxes and resins includes alcohols, carboxylic acids, n-, iso- and cycloalkanes, steroids, carbonyl compounds. Along with this, there is a large number of unidentified compounds. A number of biologically active substances are also considered, their structural formulas are given. Some of the processing

conditions and methods affecting the yield and composition of extractable bitumen are considered. In addition, the importance of carrying out the alkylation process immediately before the extraction of bitumen is determined, which allows to selectively increase the yield of bitumen from solid fuels, which include alcohols, carboxylic acids, long chain esters of normal structure, steroid and triterpene structures. The existing domestic deposits of brown coal are analyzed. The urgency of studies aimed at studying the component composition of extractable bitumen and the development of a methodology for complex extraction processing of brown coal mined from domestic deposits is emphasized. The development of this methodology will close the country's need for importing waxes from abroad, as well as synthesize substances that can be used in various industries.

Ключевые слова: битумы твердых горючих ископаемых, горный воск, компонентный состав.

Keywords: bitumens of solid fossil fuels, mountain wax, component composition.

В настоящее время мировые запасы твердых горючих ископаемых (ТГИ) существенно превышают запасы нефти и газа, в связи с этим все больше внимания уделяется проблемам комплексной переработки ТГИ. Важную роль при решении данной проблемы занимает вопрос переработки окисленных и выветрившихся форм каменных углей низкой степени углефикации, бурых углей, а также торфа, вследствие экономической нецелесообразности использования их в энергетике [1]. Одним из перспективных направлений переработки ТГИ низкой стадии углефикации является экстракция.

При обработке ТГИ различными органическими растворителями получают экстракты, которые принято называть битумами. Количество и состав битумов зависит от способа проведения экстракции, а также от химической природы используемых растворителей и обрабатываемых ТГИ. Применение растворителей, кипящих при температуре не выше температуры термического разложения органического вещества ТГИ, позволяет извлекать вещества без изменения их состава и твердых остатков, что имеет большое значение для изучения химической структуры ТГИ [2].

Различают битумы А, Б, С [3]. Битум А извлекается холодным или кипящим растворителем при нормальном давлении, битум Б вымывается растворителем при повышенном давлении и температуре, битум С получают из сырья освобожденного от битума А и обработанного соляной кислотой. В основном в литературе содержится описание битумов А.

Содержание битумов и их количество различно для всех видов ТГИ: для торфов 5-28 %, бурых углей 5-33 %, для каменных углей до 5 % [4].

На сегодняшний день основным продуктом экстракционной переработки таких видов ТГИ, как торф и бурый уголь является горный воск и соли гуминовых кислот (гуматы), смоляная же часть считается отходом [5].

Благодаря ряду ценных свойств горный воск и продукты его переработки нашли широкое применение в различных отраслях промышленности: бумажное производство, литейное производство, медицина, косметика и др. Стоимость одной тонны горного воска-сырца составляет 3000 € [6]. Крупнейший производитель буроугольных восков

в мире – ROMON-TA GmbH (Германия) выпускает до 30 тыс. т восков в год, что составляет более 80 % мирового производства. В России воски не производятся, и их дефицит в стране, по экспертным оценкам, составляет около 5 тыс. т/год [5].

В исследовании [7] авторами была проведена экстракция битумов из двух видов верхового торфа – фукум-торфа и сфагнового мочажинного. Для экстракции использовалась смесь растворителей гексан-хлороформ. Анализ экстрактов методом газовой хромато-масс-спектрометрии позволил обнаружить: кетоны, биарены, алканы нормального строения, алканы изопреноидного строения, жирные кислоты, триарены, токоферолы, изопреноиды циклического строения.

В [8] авторами исследовались экстракты верхового торфа мохового типа месторождения Брусовица (Архангельская обл.) и Темное (Томская обл.). Экстракция велась методом настаивания и дефлегмации в аппарате Сокслета. Применялись такие растворители как: гексан, этилацетат, этоксиэтан, этанол. На первом этапе полученные битумы исследовались методами газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс спектрометрии (ХМС) на оборудовании ЦКП «Арктика». Методами ГЖХ при анализе экстрактов в метилированном виде определено 11 жирных кислот, преобладали такие кислоты как: лигноцериловая, олеиновая и пальмитиновая. Методами ХМС было выделено 11 соединений принадлежащих к классу органических кислот. Результаты анализов указывают на то, что неомыляемые составляющие экстрактивных веществ торфа, по-видимому, практически полностью находятся в восковой фракции битума. Для определения неомыляемых соединений смолистой части торфяного битума, были использованы методы ГЖХ и ХМС, которые позволили идентифицировать спирты нормального строения C₁₄-C₂₇, стигмастерин, ситостерин, токоферол, а так же алифатические углеводороды C₁₅-C₂₉ [8].

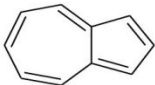
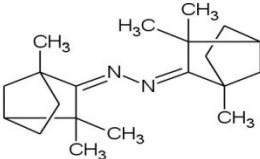
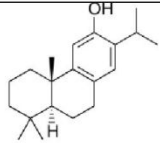
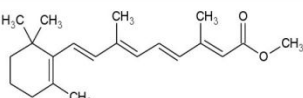
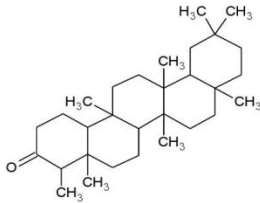
В работе [1] проведено деструктивное алкилирование спиртами бурых углей и торфов. Битумы исходных и алкилированных образцов ТГИ в целях сравнения компонентного состава были разделены по принципу растворимости в различных средах. По данным ИК-, ХМС и ЯМР фракции имели близкий состав по функциональным груп-

пам и структурным фрагментам: они были представлены смесью насыщенных и ненасыщенных кетонов с открытой цепью, вторичных спиртов, алканов, вторичных спиртов, нормальных насыщенных простых и сложных эфиров, ароматических соединений и нормальных насыщенных карбоновых кислот. Битумы алкилированных образцов отличались наличием сложных эфиров, образованных жирными кислотами и алкилирующим спиртом. Выход битумов после деструктивного алкилирования спиртами, заключавшегося в этерификации и переэтерификации карбоновых кислот и сложноэфирных функциональных групп, возрастал в несколько раз. В экстрактивных смо-

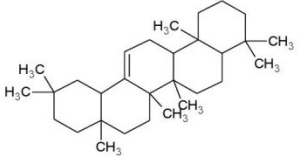
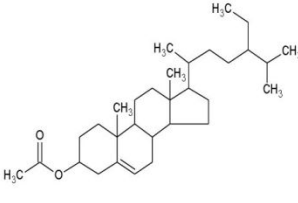
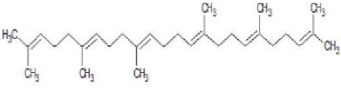
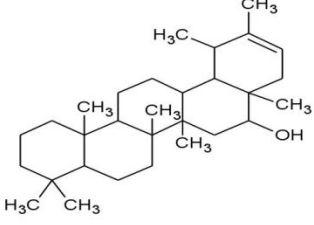
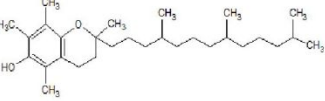
лах исходных и алкилированных бурых углей и торфа методом ХМС обнаружены биологически активные вещества, в частности, азулен, ферругинол, β-ситостерин, сквален, витамин Е и др. Содержание индивидуальных соединений регистрировали по полному ионному току. Надежность идентификации по библиотекам масс-спектров NIST-02 и NIST-08 превышала 90% (таблица 1).

В работе [9] авторами проведено исследование буроугольных экстрактов полученных из семи проб угля различных угольных бассейнов. Экстракция битумов проводилась в аппарате Сокслета, продолжительность экстракции 36 ч. В

Таблица 1. Биологически-активные вещества, обнаруженные в битумоидах торфов и бурых углей методом ХМС [1]

Название	Структура	Образец угля или торфа	Фракция	Содержание во фракции, %	Соответствие по базе NIST 02-08, %
Азулен (Azulene)		Александрийский Морозовский	Воск алкилированного угля	49,3	95
То же	То же	Торф Крапивинский	Воск исходного торфа	36,4	91
Фенхоназин (терпен) (Fenchone azine)		Тюльганский	Смола исходного угля	1,3	91
Ferruginol		Тюльганский	Битум алкилированного угля	16,6	93
retinoic acid, methyl ester		Тюльганский	Битум алкилированного угля	1,2	93
friedelan-3-one (три-терпеноид)		Александрийский Морозовский	Смола из воска исходного угля.	1,7	99
То же	То же	Торф Крапивинский	Воск	29,3	99
То же	То же	Тюльганский	Воск алкилированного угля	18,5	99

Продолжение таблицы 1

Название	Структура	Образец угля или торфа	Фракция	Содержание во фракции, %	Соответствие по базе NIST 02-08, %
olean-12-ene		Александрыйский Морозовский	Смола из воска алкилированного угля	4,1	95
Ситостерин ацетат (β -Sitosterol acetate)		Александрыйский Морозовский	Фракция воска	7,6	90
Сквален (Squalene)		Тюльганский	Бутанольный экстракт из битума алкилированного угля.	8,0	91
То же	То же	Тисульский	Толуольный экстракт	8,8	91
То же	То же	Александрыйский Морозовский	Смола исходного угля	6,2	91
То же	То же	Торф Крапивинский	Торфяной битум	2,7	95
Urs-20-en-16-ol (терпен)		Тюльганский	Битум алкилированного угля	9,0	80
Vitamin E (Витамин E)		Александрыйский Морозовский	Смола из воска алкилированного угля	0,5	93
То же	То же	Барзасский сапромиксит	Воск алкилированного угля	6,8	95

качестве растворителя применялся трихлорметан. Полученные фракции концентрировались в ротаторном испарителе и сушились в эксикаторе. Дальнейший анализ велся такими методами как: УФ-спектрометрия, ИК-спектрометрия с Фурье преобразованием, флуоресцентная спектрометрия. Анализируя полученные результаты авторы [9] заключают, 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 возможность содержания 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, пери-

лен) – присутствие которых в заметных количествах маловероятно.

Аналогичное исследование экстрактов бурого угля Болгарского месторождения Bobov Dol проведено авторами работы [10]. 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 [11], 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 (Бастигмастан), н-алканов, дитерпенов. В свободных жирных кислотах были обнаружены следы присутствия н-алканов, сесквитерпеноидов, дитерпеноидов. Остатки угля после экстракции были подвержены термахемолиту (химическому расщеплению вещества в вакууме, при высокой температуре) с помощью гидроксида тетраметиламмония – $C_4H_{13}NO$ (ТМАН) и исследованы методом ХМС. В результате анализа остатка угля, помимо веществ обнаруженных в битуме были идентифицированы такие вещества как – симонеллит ($C_{19}H_{24}$), тетраметилтетралин ($C_{14}H_{20}$), купарен ($C_{15}H_{22}$), лонгифолан ($C_{15}H_{26}$), седран ($C_{15}H_{26}$), изопатчулан ($C_{15}H_{26}$), дигидрокуркумен ($C_{15}H_{24}$), эудален ($C_{12}H_{16}$), 20-норабиса-5,7,9-триен ($C_{19}H_{28}$), метиловый эфир подокарпатической кислоты ($C_{21}H_{36}O_2$), метиловый эфир дегидроабисетиновой кислоты ($C_{21}H_{30}O_2$) и другие вещества с формулой $C_{12}H_{12}$ - $C_{21}H_{38}$.

Экстрагирование битумов из бурого угля, месторождения Шенгли, внутреннего автономного региона – Внутренняя Монголия (Китай) велось в ультразвуковой ванне, с последовательным применением растворителей: сероуглерод, бензол, метанол, ацетон, тетрагидрофуран. Проведенная ИК-спектрометрия с Фурье преобразованием и ХМС анализ показали наличие соединений относящихся к алканам, циклоалканам, алкенам, аренам, фенолам, спиртам, сложным и простым эфирам, кетонам. Анализируя полученные результаты, авторами было идентифицировано: 19 н-алканов и 30 разветвленных алканов, 28 циклоалканов, 5 алкенов, 62 арена, 51 фенол, 10 спиртов, 20 эфиров, 44 кетона [12].

Ивановой Л. А. и соавторами [13] проводилось разделение сырого торфяного воска по мо-

дифицированному методу Fuch и Jong. Суть метода заключается в последовательном промывании сырого торфяного воска через стеклянные колонки с окисью алюминия II степени активности, следующим рядом элюентов – четыреххлористым углеродом, толуолом, хлороформом, хлороформ+этанол (2:1), хлороформ+уксусная кислота (50:2). При элюировании четыреххлористым углеродом была вымыта смесь насыщенных и ненасыщенных углеводородов, толуолом – смесь подобных углеводородов и эфиров. Хлороформом и смесью хлороформа с этанолом (2:1) была вымыта смесь предельных и непредельных спиртов и стероидов, а смесью хлороформа с уксусной кислотой (50:2) – смесь сложных эфиров и свободных кислот различной степени насыщенности.

Для выделения кислот, содержащихся в свободном и связанном состоянии в виде сложных эфиров, авторами [14-16] было произведено разделение воска на омыляемые и неомыляемые компоненты методом щелочного гидролиза. Омыляемые вещества разделялись на фракции кислот, которые получали из растворимых и нерастворимых в спирто-бензоле натриевых солей этих кислот.

Фракция кислот, выделенная из растворимых натриевых солей – вещество коричневого цвета с фруктовым запахом. Растворимые в метаноле метиловые эфиры кислот были разделены на 3 фракции: МЭ-I; МЭ-II; МЭ-III. Фракция МЭ-I – вязкое вещество коричневого цвета с фруктовым запахом, представляет из себя смесь восковых и смоляных компонентов. Фракция метиловых эфиров насыщенных н-жирных кислот, полученная из суммарной фракции МЭ-I, состоит из метиловых эфиров кислот C_{13} - C_{24} . Фракция МЭ-II представляла из себя воскоподобное вещество светло-коричневого цвета без запаха, была присоединена к фракции метиловых эфиров кислот, выделенных из нерастворимых в спирто-бензоле натриевых солей, так как они имели идентичные свойства. Фракция МЭ-III – асфальтоподобное вещество черного цвета без запаха. При анализе выяснилось, что МЭ-III н-жирных кислот по химическому составу идентичны МЭ-I этих же кислот. Они отличались только количественными соотношениями компонентов смеси [14].

Из нерастворимых в спирто-бензоле натриевых солей было выделено 2 фракции кислот: МЭ-IV и МЭ-V. МЭ-IV представляла собой воскоподобное вещество без цвета и запаха. Метиловые эфиры насыщенных н-восковых кислот состояли из смеси эфиров кислот C_{22} - C_{28} , а метиловые эфиры насыщенных н-жирных кислот из смеси эфиров кислот C_{22} - C_{28} . Фракция МЭ-V представляла собой воскоподобное вещество черного цвета без запаха. Как и предыдущие фракции, состояла из смеси восковых и смоляных веществ. Метиловые эфиры н-жирных кислот данной фракции представлены рядом C_{22} - C_{28} [14].

Исходя из полученных данных, авторы заключают, что сырой торфяной воск состоит из свободных кислот и их сложных эфиров (80,7 %). Из них 27,8 % - насыщенные жирные кислоты. Остальные 52,9 % - оксикарбоновые, оксисмоляные, фенолокислоты, красящие и другие неизвестные вещества [14].

Исследование спиртовой части сырого торфяного воска велось авторами [14]. Ими было произведено хроматографическое разделение неомыляемых соединений сырого торфяного воска на колонках, заполненных нейтральной окисью алюминия II степени активности. Применялось последовательное элюирование следующими растворителями: четыреххлористый углерод, толуол, хлороформ, смеси хлороформ-этанол (50:25) и хлороформ-этанол-уксусная кислота (50:25:2) [16]. Было получено 5 фракций с различными физико-химическими свойствами. Методами тонкослойной хроматографии (ХТС) и ИК-спектроскопии было установлено, что четыреххлористый углерод вымыл смесь циклических и алифатических углеводородов различной степени насыщенности. Толуолом, хлороформом и смесью хлороформ-этанол были вымыты спирты. Реакцией с оксинатом ванадия ($V(C_6H_9N)_3$) было установлено наличие гидроксильных групп. Причем спирты, вымытые толуолом, состояли из смеси прямоцепочных и разветвленных алифатических соединений. Спирты циклического строения преобладали во фракциях, вымытых хлороформом и его смесью с этанолом. Фракция, элюированная смесью хлороформ-этанол-уксусная кислота содержала соединения неустановленной химической природы [15].

В [17] было проведено исследование химического состава неомыляемых соединений обессмоленного торфяного воска. Для разделения и исследования применялся торфяной воск бензиновой экстракции, обессмоленный по методу [18]. Далее проводилось разделение на спирты и углеводороды. В результате были получены следующие фракции: обогащенная углеводородами и две, обогащенные спиртами. В ходе анализа результатов разделения авторы заключают, что разделение неомыляемых частей, использованным ими методом, недостаточно точно в применении к торфяному воску, так как в углеводородную часть переходит значительное количество кислородсодержащих соединений.

Спиртовые фракции торфяного воска подвергали многократной перекристаллизации в различных растворителях, в результате был получен ряд белых кристаллических веществ с различными характеристиками. Полученные результаты показали, что возможно выделенные спирты не являются индивидуальными соединениями, так как незначительная разница в константах усложняет их выделение и идентификацию. Все спиртовые фракции при анализе на стеринны дали положительный результат [17].

Неомыляемые соединения того же торфяного воска [17] были исследованы методом адсорбционной хроматографии. Растворимая в петролейном эфире часть пропускалась через колонку с силикагелем, в качестве элюента использовался петролейный эфир, этиловый спирт, бензол, серный эфир, хлороформ и бутилацетат. Петролейный эфир вымыл фракцию, дальнейший анализ которой показал, что вещества данной фракции подобны стеринам. Остальными элюентами так же были вымыты фракции с различными показателями йодных чисел, температуры плавления, кислотных чисел. Перекристаллизацией из различных растворителей были выделены кристаллические вещества: $C_{17}H_{28}O$ – близкое к вербостеролу, $C_{15}H_{26}$ – гидрированный бициклический сексвитерпен.

Таким образом, авторы показывают возможность разделения неомыляемых соединений посредством адсорбционной хроматографии, а так же возможность дальнейшего разделения вплоть до индивидуальных соединений методами препаративной хроматографии, фракционированной кристаллизации [17].

Исследование стериннов торфяного воска описано в [18]. Выделение стериннов из неомыляемых производилось по методикам [19, 20], которые заключаются в обработке неомыляемых серным или петролейным эфиром, после чего выделенные продукты подвергали кристаллизации из спирта. В результате было выделено шесть фракций, отличающихся друг от друга – йодным числом, молекулярным весом и другими показателями. Из трех фракций многократной перекристаллизацией было выделено кристаллическое вещество, которое по показателям соответствовало стерину $C_{27}H_{46}O$. В связи с тем, что попытки получить другие кристаллические вещества оказались неудачными, была изменена методика получения стериннов. Для дальнейших исследований стериннов обессмоленный торфяной воск, без деления на омыляемую и неомыляемую части, разделялся органическими растворителями на ряд фракций. Фракция с положительной качественной реакцией на стеринны в дальнейшем была разделена на хроматографической колонке с окисью алюминия. В качестве элюента использовался петролейный эфир и метанол. Петролейный эфир вымыл вещество состава $C_{15}H_{26}$, с т. пл. 230 °С. Вымытая метанолом фракция была подвергнута дробной кристаллизации различными растворителями, в результате чего было получено 8 кристаллических веществ. Дальнейший их анализ методами хроматографии и спектроскопии в ИК- и УФ-областях показал принадлежность полученных веществ к классу стериннов.

Из литературных источников [21-22] известно, что смолистая часть битумов представляет собой смесь ароматических и гидроароматических соединений, таких как: резеноловые кислоты, про-

изводные ретена, терпены и их производные, сесквитерпены и соединения класса стериннов.

В [14] полученные по методике [26] неомыляемые соединения смолы пропускались через хроматографическую колонку с Al_2O_3 , предварительно смоченную н-гексаном. В качестве элюентов применялся н-гексан, петролейный эфир, метанол, этанол. После разделения полученные фракции были подвергнуты дробной кристаллизации, в ходе которой было выделено 16 индивидуальных соединений. Шесть из которых являлись высокомолекулярными углеводородами и семь образцов чистых стериннов. Так же все оставшиеся маточные растворы показали положительные качественные реакции на стеринны. В ходе дополнительных анализов было выявлено, что полученные стеринны идентичны β -ситостерину, и другие стеринны с сопряженными двойными связями в разных кольцах.

При вакуумной разгонке смолы с последующей кристаллизацией было получено 10 фракций, которые впоследствии исследовались методами тонкослойной хроматографии [17]. Использовались такие растворители как: бензол, ацетон, хлороформ, этанол, метанол. В ходе анализа установлено, что 3 фракции близки по составу и наряду с другими соединениями содержат стеринны. Пять фракций, были подвергнуты многократной перекристаллизации, в ходе чего был выделен ряд индивидуальных веществ.

При хроматографическом разделении смолистой части торфяного воска, в исследовании, описанном в [17], был получен ряд результатов. При разделении без предварительного омыления смолистой части торфяного воска, на хроматографической колонке с окисью алюминия, был получен ряд фракций, анализ которых показал, что они являются смесью углеводородов изостроения и сложных эфиров. При разделении растворимых в ацетоне веществ на колонке с Al_2O_3 был получен ряд фракций, а после их многократной перекристаллизации были выделены такие вещества как: гетероанулярные стеринны, непредельные спирты, циклические непредельные углеводороды.

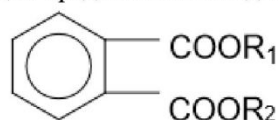
Исследование фракций смолы, растворимых в горячем метаноле, показало возможность выделения из них ряда веществ. Методом хроматографического разделения на колонке с окисью алюминия и последующей перекристаллизацией полученных фракций, были выделены вещества, относящиеся к таким классам соединений как: непредельные углеводороды, непредельные спирты, стеринны, непредельные кислоты [17].

Изучение смолистой части воска методами тонкослойной хроматографии показало наличие в ней таких веществ как – бетулин, β -ситостерин, оксиаллобетулон, фридлин, бициклический гидрированный сесквитерпен [17].

Исследование «парафинов» смолистой части торфяного воска, проведенное авторами [27] пока-

зало, что они содержат 77,6 % высших кислот, связанных в виде эфиров с высшими спиртами, 5,6 % свободных кислот. Содержание углеводородов всего лишь 9,2 %. Так же «Парафинь» содержат 1,4 % азота.

В работе [28] 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.

В связи с содержанием в битумах ряда биологически активных и других веществ, которые могут найти свое применение в различных отраслях промышленности, неоспоримо важными являются исследования направленные на изучения методов влияния на выход и компонентный состав битумов – модифицирования и воздействия.

Одним из способов воздействия на выход и состав экстрактов является воздействие ультразвуковым полем во время экстракции. Из [29] известно, что ультразвук позволяет значительно интенсифицировать процесс экстракции, а так же повысить выход ценных компонентов из исходного сырья. В [30] Москаленко Т. В. и соавторами изучалось влияние ультразвукового воздействия на торф при экстракции гуминовых кислот. Исследование показало, что ультразвуковые колебания вызывают деструктивные процессы в торфе, ускоряют химические процессы, характеризуя этим увеличение выхода гуминовых кислот. При этом ослабление и разрыв связей в молекуле гуминовых веществ, объясняет снижение степени конденсированности.

В [31] авторами изучался состав битумов алкилированного торфа. Исследовался верховой торф Крапивинского месторождения Кемеровской области. Смесь торфа и раствора ортофосфорной кислоты в н-бутаноле кипятили с обратным холодильником, в результате был получен бутанольный экстракт, который отмывали от катализатора водой, отгоняли бутанол и делили на восковую и смоляную части. Групповой состав восковых и смоляных фракций определяли методами: тонко-

слойной хроматографии, инфракрасной и хромато-масс-спектрологии. Анализ полученных результатов показал, что восковая часть битумоидов торфа представляет смесь алканов – свободных и присутствующих в качестве заместителей, вторичных спиртов, нормальных насыщенных карбоновых кислот, непредельных углеводородов, нормальных насыщенных сложных эфиров. С помощью ТСХ были определены такие классы соединений как: углеводороды, спирты в том числе и терпеновые, сложные эфиры, жирные кислоты. При фракционировании смолы исходного торфа в малополярную часть перешли алифатические спирты, фенолы с длинноцепочечными алифатическими заместителями, β -ненасыщенные карбоновые кислоты. В более полярную – третичные спирты, фенолы и полициклические системы с полярными заместителями. При фракционировании смолы алкилированного торфа в малополярную часть перешли фенолы с алифатическими заместителями и эфиры карбоновых кислот. В более полярную – полифенолы с короткими алифатическими и непредельными заместителями [31].

В исследованиях [32, 33] изучалось влияние алкилирования на увеличение выхода фракций битумоидов бурых углей и торфа. В ходе исследования образцы углей и торфа подвергались модифицированию алкилированием спиртами C_1 - C_5 в присутствии протонных кислот в жидкой фазе. Катализатором выступала серная кислота. Затем пробы подвергались экстракции методом Грефе [3], с последовательным использованием таких растворителей как: гексан, смесь этилового спирта и бензола (1:1). Так же для получения нативных продуктов экстракции и их сравнения с модифицированными пробами ТГИ, производили экстракцию модифицированных проб в идентичных условиях, но без применения катализаторов. Состав битумоидов исходных и модифицированных ТГИ исследовался методами: ИК-, ЯМР¹³C-, ЯМР¹H-, хромато-масс-спектрологии. Анализируя результаты, авторы [31] делают выводы, что алкилирование ТГИ при кислотном катализе приводит к значительному увеличению выхода экстрактов. При алкилировании ТГИ, в экстрактах значительно увеличивается содержание алифатических продуктов. Алкилирование ТГИ спиртами позволяет получать воск повышенного качества с высоким выходом. Так же был разработан способ получения буроугольного и торфяного воска с улучшенным качеством и высоким выходом, заключающийся в предварительной обработке ТГИ алифатическими спиртами при температуре кипения спиртов, в присутствии протонных кислот и последующей экстракцией органическими растворителями [33].

ВЫВОДЫ:

Вещественный состав битумов экстрагированных из торфов и бурых углей изучен не достаточно подробно. На сегодняшний день в составе битумов установлено присутствие: смол, восков, спиртов, стероидов, *n*-, *изо*- и циклоалканов, карбонильных соединений, карбоновых кислот. Наряду с этим велико количество неустановленных соединений.

Особой важностью обладают исследования направленные на изучение процессов влияющих на состав и выход битумов. Существующая на сегодняшний день методика алкилирования углей и торфов позволяет избирательно увеличить выход битумов из ТГИ, включая спирты, карбоновые кислоты, длинноцепочечные сложные эфиры нормального строения, стероидные и тритерпеновые структуры [1].

В настоящее время в стране буроугольные воски не производятся, и существует их дефицит. Наряду с этим Россия обладает достаточной сырьевой базой для создания промышленной комплексной экстракционной переработки бурых углей. К перспективным месторождениям относятся [34]: в Южно-Уральском бассейне – Тюльганское (запасы 258,5 млн. т., битуминозность 7-14 %); Южно-Кузургазинское (106 млн. т., битуминозность 7,4 %); Быковское (38 млн. т.); Яман-Юшатырское (78,1 млн. т.); Хабаровское (334 млн. т.); Репьевское (71,2 млн. т.); Маячное (38,4 млн. т., битуминозность 15 %). Так же значительные запасы бурых углей имеются на Дальнем Востоке: Свободное (1691 млн. т., битуминозность 11,7 %); Тыгдинское (446 млн. т., битуминозность 6,3-8 %); Павловское (358 млн. т., битуминозность 6,7 %). В западном регионе БАМа расположено Хандинское месторождение с значительными запасами бурых углей с битуминозностью 3,3-11 % [35]. Исходя из этого, возникает необходимость разработки научных основ производства восков на базе отечественных месторождений битуминозных бурых углей [36]. Особого внимания заслуживают биологически активные вещества, которые могут быть выделены из битумов (стероиды, гопаны и др.), и найти свое применение в таких отраслях как медицина и сельское хозяйство.

Таким образом, исследования направленные на изучение компонентного состава битумов, а так же способов их извлечения, остаются актуальными. В связи с этим необходимо проведение дальнейших исследований с получением новых сведений о компонентном составе битумоидов бурых углей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жеребцов С.И. Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации: дис. ... д-ра. химических наук. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 2017.
2. Белькевич, П.И. Битумы торфа и бурого угля / П.И. Белькевич, Н.Г. Голованов, Е.Ф. Долидович. – Мн.: Наука и техника, 1989. – 125 с.
3. Аронов, С.Г. Химия твердых горючих ископаемых / С.Г. Аронов, Л.Л. Нестеренко. – Харьков: Изд-во Харьковского Гос. Университета, 1960. – 371 с.
4. Жарова, М.Н. Сырьевые ресурсы производства буроугольного воска / М.Н. Жарова, Н.Б. Серова // Химия твердого топлива. – 1975. – № 6. – С. 21-30.
5. Предпосылки создания в России производства горного воска / Г.С. Головин [и др.] // Российский химический журнал. – 1994. – Том XXXYIII, – № 5. – С. 80-82.
6. Комплексная переработка бурых углей с получением восков и углеродных сорбентов / С.Н. Антонюк [и др.] // Вестник МИТХТ. – 2014. – № 1. – С. 53-58.
7. Коронатова, Н.Г. Основные группы органических соединений битумов верховых торфов и изменение их содержания в результате деструкции торфа // Материалы третьей международной научно-практической конференции. – 2015. – С. 136-139.
8. Экстракция битумов из верхового торфа / С.Б. Селянина [и др.] // Arctic environmental research. – 2013. – № 1. – С. 43-50.
9. The spectrometric characterization of lipids extracted from lignite samples from various coal basins / Leoš Doskočil, Vojtěch Enev, Miloslav Pekař, Jaromír Wasserbauer. // Organic Geochemistry. – 2016. – № 95. – P. 34-40.
10. Maya Stefanova. 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.
11. 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.
12. Sequential extraction and thermal dissolution of Shengli lignite / Man Ding [and others] // Fuel Processing Technology. – 2015. – № 135. – P. 20-24.
13. Иванова, Л.А. Весці АН БССР, сер. хім. наук / Л.А. Иванова, П.И. Белькевич, Ф.Л. Каганович // Весці АН БССР. – 1968. – № 3. – С. 62.
14. Весці АН БССР, сер. хім. наук / Л.А. Иванова [и др.] // Весці АН БССР. – 1968. – № 4. – С. 125.
15. Белькевич, П.И. Весці АН БССР, сер. хім. наук / П.И. Белькевич, Л.А. Иванова, Я.В. Церлюкевич // Весці АН БССР. – 1976. – № 3. – С. 122.
16. Церлюкевич, Я.В. О химическом составе неомыляемых соединений торфяного воска / Я.В. Церлюкевич, Л.А. Иванова // Химия твердого топлива. – 1975. – № 6. – С. 60.
17. Торфяной воск и сопутствующие продукты / П.И. Белькевич [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1977. – 232 с.
18. Каганович, Ф.Л. Весці АН БССР, сер. фіз.-тэхн. наук / Ф.Л. Каганович, В.Е. Раковский // Весці АН БССР. – 1958. – № 3. – С. 117.
19. Кизель, А. Р. Практическое руководство по биохимии растений. – М.-Л, 1934.
20. Физер, Л. Химия природных соединений феноатренового ряда / Л. Физер, М. Физер. – М, 1953.
21. Ives, D. Chem. / D. Ives, G. O'Neill. – Canad, 1958. – 434 с.
22. Кафтанов, С. В. Общая химическая технология топлива. – М., 1947.
23. Linser, T. Chemisch-Technische Verendlung, Band 2/ T. Linser, Die Chemie der Braunkohle. – Halle. 1953.
24. Presting, W. Laboratoriumsbuch für die Untersuchung Technischer Wachs-Harz und Ölgemenge. – Salle (Halle), 1958.
25. Vcelak, V.V. Chemie und Technologie des Montanwachs. – Praha, 1959.
26. Каганович, Ф.Л. Тр. Института торфа АН БССР, т. VII. / Ф.Л. Каганович, П.И. Белькевич, В.Е. Раковский. – Минск, 1959. – 131 с.
27. Весці АН БССР, сер. хім. наук / П.И. Белькевич [и др.]. // Весці АН БССР. – 1973. – № 3.
28. 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.
29. Особенности физики и техники ультразвука: Учеб. пособие для вузов / Б.А. Агранат [и др.]. – М: Высш. шк., 1987. – 352 с.
30. Москаленко, Т.В. Воздействие ультразвуковым полем на торф при экстрагировании гуминовых кислот / Т.В. Москаленко, В.А. Михеев, О.С. Данилов // Горный информационно-аналитический бюлле-

ть. – 2010. – № 3. – С. 209-213.

31. Жеребцов, С.И. Состав битумов алкилированного торфа / С.И. Жеребцов, Ю.В. Мусин, А.И. Моисеев // Химия твердого топлива. – 2009. – № 4. – С. 12-14.

32. Жеребцов, С.И. Алкилирование углей и торфа спиртами / С.И. Жеребцов, З.Р. Исмагилов // Химия твердого топлива. – 2012. – № 4. – С. 39-53.

33. Жеребцов, С.И. Модифицирование спиртами органической массы бурых углей / С.И. Жеребцов, Н.В. Малышенко, З.Р. Исмагилов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2017. – № 1. – С. 128-133.

34. Предпосылки создания в России производства горного воска / Г.С. Головин [и др.] // Российский химический журнал. Т. XXXVIII. – 1994. – № 5. – С. 80-82.

35. Битуминозные бурые угли Хандинского месторождения западного региона БАМа / Т.В. Покуль [и др.] // Химия твердого топлива. – 1988. – №1. – С. 3-8.

36. Жеребцов С. И. Модификация углей низких стадий метаморфизма алкилированием метанолом: дис. ... канд. химических наук. Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, 2002.

REFERENCES

1. Zherebcov S.I. Alkilirovanie spirtami tverdyh gorjuchih iskopaemyh nizkoj stepeni uglefikacii: dis. ... d-ra. himicheskikh nauk. Rossijskij himiko-tehnologicheskij universitet im. D.I. Mendeleeva, Moskva, 2017.

2. Bel'kevich, P.I. Bitумы torfa i burogo uglja / P.I. Bel'kevich, N.G. Golovanov, E.F. Dolidovich. – Mn.: Nauka i tehnika, 1989. – 125 с.

3. Aronov, S.G. Himija tverdyh gorjuchih iskopaemyh / S.G. Aronov, L.L. Nesterenko. – Har'kov: Izd-vo Har'kovskogo Gos. Universiteta, 1960. – 371 s.

4. Zharova, M.N. Syr'evye resursy proizvodstva burougol'nogo voska / M.N. Zharova, N.B. Serova // Himija tverdogo topliva. – 1975. – № 6. – S. 21-30.

5. Predposylki sozdanija v Rossii proizvodstva gornogo voska / G.S. Golovin [i dr.] // Rossijskij himicheskij zhurnal. – 1994. – Tom XXXVIII, – № 5. – S. 80-82.

6. Kompleksnaja pererabotka buryh uglej s polucheniem voskov i uglerodnyh sorbentov / S.N. Antonjuk [i dr.] // Vestnik MITHT. – 2014. – № 1. – S. 53-58.

7. Koronatova, N.G. Osnovnye grupy organicheskikh soedinenij bitumov verhovyh torfov i izmenenie ih soderzhanija v rezul'tate destrucii torfa // Materialy tret'ej mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii. – 2015. – S. 136-139.

8. Jekstrakcija bitumov iz verhovogo torfa / S.B. Seljanina [i dr.] // Arctic environmental research. – 2013. – № 1. – S. 43-50.

9. The spectrometric characterization of lipids extracted from lignite samples from various coal basins / Leoš Doskočil, Vojtěch Enev, Miloslav Pekař, Jaromír Wasserbauer. // Organic Geochemistry. – 2016. – № 95. – P. 34-40.

10. Maya Stefanova. 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.

11. 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.

12. Sequential extraction and thermal dissolution of Shengli lignite / Man Ding [and others] // Fuel Processing Technology. – 2015. – № 135. – P. 20-24.

13. Ivanova, L.A. Vesci AN BSSR, ser. him. nauk / L.A. Ivanova, P.I. Bel'kevich, F.L. Kaganovich // Vesci AN BSSR. – 1968. – № 3. – S. 62.

14. Vesci AN BSSR, ser. him. nauk / L.A. Ivanova [i dr.] // Vesci AN BSSR. – 1968. – № 4. – S. 125.

15. Bel'kevich, P.I. Vesci AN BSSR, ser. him. Nauk / P.I. Bel'kevich, L.A. Ivanova, Ja.V. Cerljukevich // Vesci AN BSSR. – 1976. – № 3. – S. 122.

16. Cerljukevich, Ja.V. O himicheskom sostave neomyljaemyh soedinenij torfjanogo voska / Ja.V. Cerljukevich, L.A. Ivanova // Himija tverdogo topliva. – 1975. – № 6. – S. 60.

17. Torfjanaj vosk i soputstvujushhie produkty / P.I. Bel'kevich [i dr.]. – Minsk: Nauka i tehnika, 1977. – 232 s.

18. Kaganovich, F.L. Vesci AN BSSR, ser. fiz.-tjehn. nauk / F.L. Kaganovich, V.E. Rakovskij // Vesci AN BSSR. – 1958. – № 3. – S. 117.

19. Kizel', A. R. Prakticheskoe rukovodstvo po biohimii rastenij. – M.-L, 1934.

20. Fizer, L. Himija prirodnyh soedinenij fenatrenovogo rjada / L. Fizer, M. Fizer. – M, 1953.

21. Ives, D. Chem. / D. Ives, G. O'Neill. – Canad, 1958. – 434 s.

22. Kaftanov, S. V. Obshhaja himicheskaja tehnologija topliva. – M., 1947.

23. Linser, T. Chemisch-Technische Verendlung, Band 2/ T. Linser, Die Chemie der Braunkohle. – Halle. 1953.

24. Presting, W. Laboratoriumsbuch für die Untersuchung Technischer Wachs-Harz und Ölgemenge. – Salle (Halle), 1958.
25. Vcelak, V.V. Chemie und Technologie des Montanwachs. – Praha, 1959.
26. Kaganovich, F.L. Tr. Instituta torfa AN BSSR, t. VII. / F.L. Kaganovich, P.I. Bel'kevich, V.E. Rakovskij. – Minsk, 1959. – 131 s.
27. Vesci AN BSSR, ser. him. nauk / P.I. Bel'kevich [i dr.]. // Vesci AN BSSR. – 1973. – № 3.
28. Zubko S.V. Issledovanie himicheskogo sostava smolistoj chasti burougol'nogo voska / S.V. Zubko, V.K. Zhukov, E.A. Jurkevich // Himija tverdogo topliva. – 1981. – № 6. – S.67-71.
29. Osobennosti fiziki i tehniki ul'trazvuka: Ucheb. posobie dlja vuzov / B.A. Agranat [i dr.]. – M: Vyssh. shk., 1987. – 352 s.
30. Moskalenko, T.V. Vozdejstvie ul'trazvukovym polem na torf pri jekstragirovanii guminovyh kislot / T.V. Moskalenko, V.A. Miheev, O.S. Danilov // Gornyj informacionno-analiticheskij bjulleten'. – 2010. – № 3. – S. 209-213.
31. Zherebcov, S.I. Sostav bitumov alkilirovannogo torfa / S.I. Zherebcov, Ju.V. Musin, A.I. Moiseev // Himija tverdogo topliva. – 2009. – № 4. – S. 12-14.
32. Zherebcov, S.I. Alkilirovanie uglej i torfa spirtami / S.I. Zherebcov, Z.R. Ismagilov // Himija tverdogo topliva. – 2012. – № 4. – S. 39-53.
33. Zherebcov, S.I. Modificirovanie spirtami organicheskoj massy buryh uglej / S.I. Zherebcov, N.V. Malysenko, Z.R. Ismagilov // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta. – 2017. – № 1. – S. 128-133.
34. Predposylki sozdanija v Rossii proizvodstva gornogo voska / G.S. Golovin [i dr.] // Rossijskij himicheskij zhurnal. T. XXXVIII. – 1994. – № 5. – S. 80-82.
35. Bituminoznye burye ugli Handinskogo mestorozhdenija zapadnogo regiona BAMa / T.V. Pokul' [i dr.] // Himija tverdogo topliva. – 1988. – №1. – S. 3-8.
36. Zherebcov S. I. Modifikacija uglej nizkih stadij metamorfizma alkilirovaniem metanolom: dis. ... kand. himicheskijh nauk. Institut himii i himicheskijh tehnologij SO RAN, Krasnojarsk, 2002.

Поступило в редакцию 12.01.2018
Received 12.01.2018