

УДК 665.7.032.56

## ВЛИЯНИЕ О-АЛКИЛИРОВАНИЯ *n*-БУТАНОЛОМ БУРОГО УГЛЯ НА ВЫХОД И СОСТАВ БИТУМОИДОВ

© 2020 г. К. М. Шпакодраев<sup>1,\*</sup>, С. И. Жеребцов<sup>1,\*\*</sup>, Н. В. Малышенко<sup>1,\*\*\*</sup>,  
З. Р. Исмагилов<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН 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: zinfer1@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2020 г.

После доработки 16.03.2020 г.

Принята к публикации 30.03.2020 г.

Исследовано влияние деструктивного О-алкилирования органической массы бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна на выход и компонентный состав битумоидов. Показано положительное влияние алкилирования *n*-бутанолом на увеличение выхода алифатических фракций битумоидов бурых углей. Процесс О-алкилирования оптимизирован по массовому выходу битумоидов, получен ряд адекватных регрессионных уравнений зависимости выхода фракций битумоидов от параметров исследуемого процесса. В составе битумоидов и их фракций обнаружены биологически активные вещества: *Ferruginol*, *Betulin*, *n-Tetracosanol-1* и др.

Ключевые слова: *буроугольные битумы, воск, смолы, биологически активные вещества, О-алкилирование*

DOI: 10.31857/S0023117720040052

### ВВЕДЕНИЕ

Бурые угли играют важную роль в топливно-энергетическом комплексе России, однако при сжигании теряется богатый химический потенциал углей. В настоящее время экстракция – наиболее перспективный способ переработки бурых углей для получения широкого ряда ценных химических продуктов. Экстракт (битум) состоит из смоляной и восковой части. В настоящее время горный воск и продукты его переработки находят широкое применение в различных отраслях – от металлургии до медицины. Смоляная составляющая битумов – потенциальный источник биологически активных веществ (БАВ) [1, 2]. На выход битумов оказывает влияние ряд факторов: длительность проведения процесса; давление; размер угольных частиц; степень метаморфизма угольного сырья и др. Содержание битумов (битуминозность) отлично для каждого вида твердого горючего ископаемого (ТГИ): угли каменные – до 5%; торф – от 5 до 28%; угли бурые – от 5 до 33% [3–7].

Ранее было показано [1, 5], что деструктивное О-алкилирование спиртами в присутствии минеральных кислот, как катализаторов, является эффективным способом, позволяющим кардиналь-

но увеличить выход битумоидов. Цель данной работы – применить методику О-алкилирования углей для повышения выхода битумоидов из бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна, оптимизировать условия извлечения битумоидов, а также изучить их групповой и компонентный состав.

### МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали образцы бурого угля марки 1Б Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна. Данные технического и элементного анализов приведены в табл. 1.

Для увеличения выхода битумоидов проводили оптимизацию условий алкилирования угля по выходу битумоидов с учетом факторов: продолжительность процесса; количество попутного растворителя – *n*-гептана, *n*-бутанола и ортофосфорной кислоты (ОФК) 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/см<sup>3</sup>) при температуре кипения смеси 98–103°C. Процесс проводили в стеклянной колбе с обратным холодильником при перемешивании и подогреве.

**Таблица 1.** Результаты технического и элементного анализа тюльганского бурого угля, мас. %

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

*Примечания.* Показатель  $W^a$  – 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.

Соотношения реагентов и продолжительности обработки варьировали согласно матрице планирования эксперимента. Затем пробы остаточного угля подвергали дополнительной экстракционной обработке по методу Грефе спирто-бензолом.

В целях получения зависимостей, количественно отражающих влияние основных факторов процесса алкилирования угля бутанолом на выход битумоидов, была выбрана трехфакторная матрица планирования эксперимента второго порядка Бокса–Дрейпера ( $B-D_{23}$ ) [8]. Значения факторов приведены в табл. 2. Повторяемость в экспериментах трехкратная.

О-алкилирование органической массы угля спиртом заключается в этерификации и переэтерификации карбоксильных групп алкилирующим спиртом. В результате увеличивается экстрагируемость битумоидов преимущественно алифатического состава и уменьшается их содержание в остаточном угле [1, 9]. Битумоиды, полученные в процессе одновременного О-алкилирования и экстрагирования, разделяли на смоляную и восковую составляющую в соответствии с методикой [10].

Навеску битумоидов помещали в каплеобразную колбу и приливали 70 мл гептана. Смесь нагревали до 60–65°C при перемешивании и отфильтровывали. В результате часть воска переходила в гептановую фракцию. Для более полного извлечения воска к нерастворенной части приливали 50 мл ацетона, после растворения – 50 мл гептана. Затем ацетон медленно отгоняли на пленочно-роторном испарителе. Гептановый раствор переливали к раствору восков. Смолы оставались в реакционной колбе в виде нерастворимого осадка. Для более полного разделения смолы и воска процесс повторяли несколько раз.

Остаточный уголь после алкилирования отмывали, сушили от растворителя и проводили дополнительную экстракцию спирто-бензолом 1 : 1 по методу Грефе в течение 5 ч. Полученный экстракт после отгона растворителя объединяли с ранее полученной смоляной частью [1, 4, 9]. Для дополнительного фракционирования образцы разделяли на омыляемую и неомыляемую части по схеме, представленной на рис. 1.

Групповой и компонентный составы исследуемых образцов бурого углей битумоидов изучали

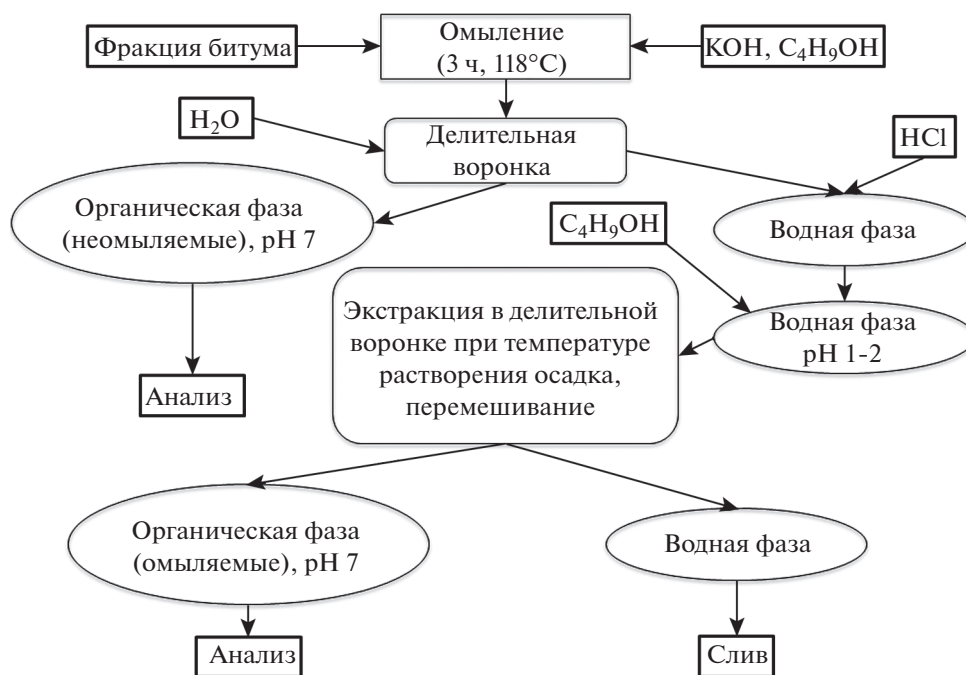
**Рис. 1.** Схема разделения на омыляемые и неомыляемые составляющие.

Таблица 2. Выход экстрактов из О-алкилированного угля, % на *daf*

№ п/п	Матрица планирования эксперимента						Экстракт		
	X1	X2	X3	X1	X2	X3	воски	смолы	сумма
				бутанол, мл	ОФК, % в смеси	продолжительность, ч			
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
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	33.0	19.9
							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).

с привлечением методов ИК (FTIR), хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

Запись ИК-спектров проводили на ИК-фурье спектрофотометре “Инфралюм-ФТ 801” при разрешении  $4 \text{ см}^{-1}$  с накоплением 16 сканов в диапазоне  $4000\text{--}550 \text{ см}^{-1}$  в сухом КВг.

Хромато-масс-спектрометрический анализ (ХМС) проводили 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 газ-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. Идентификация компонентного состава исследуемых образцов осуществлялась с использованием библиотеки спектров *NIST-11* и *Wiley*.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов из образцов угля получен ряд битумоидов с различным количественным выходом и соотношением восковой и смоляной составляющей (см. табл. 2).

В результате математической обработки массива данных (табл. 2) 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 ( $R^2 = 0.9$ ):

$$Y_{\text{сум}} = 31.96 + 3.24X_1 + 4.51X_2 - 0.57X_3 - 4.08X_1^2 - 1.49X_2^2 + 5.41X_3^2.$$

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

$$Y_{\text{воск}} = 13.31 - 0.69X_1 + 0.35X_2 - 1.58X_3 - 0.82X_1^2 + 0.32X_2^2 + 1.87X_3^2.$$

Функция отклика – выход смоляной фракции ( $R^2 = 0.8$ ):

$$Y_{\text{смол}} = 9.79 + 3.58X_1 + 2.47X_2 + 0.38X_3 + 1.57X_1^2 - 0.99X_2^2 - 0.09X_3^2.$$

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

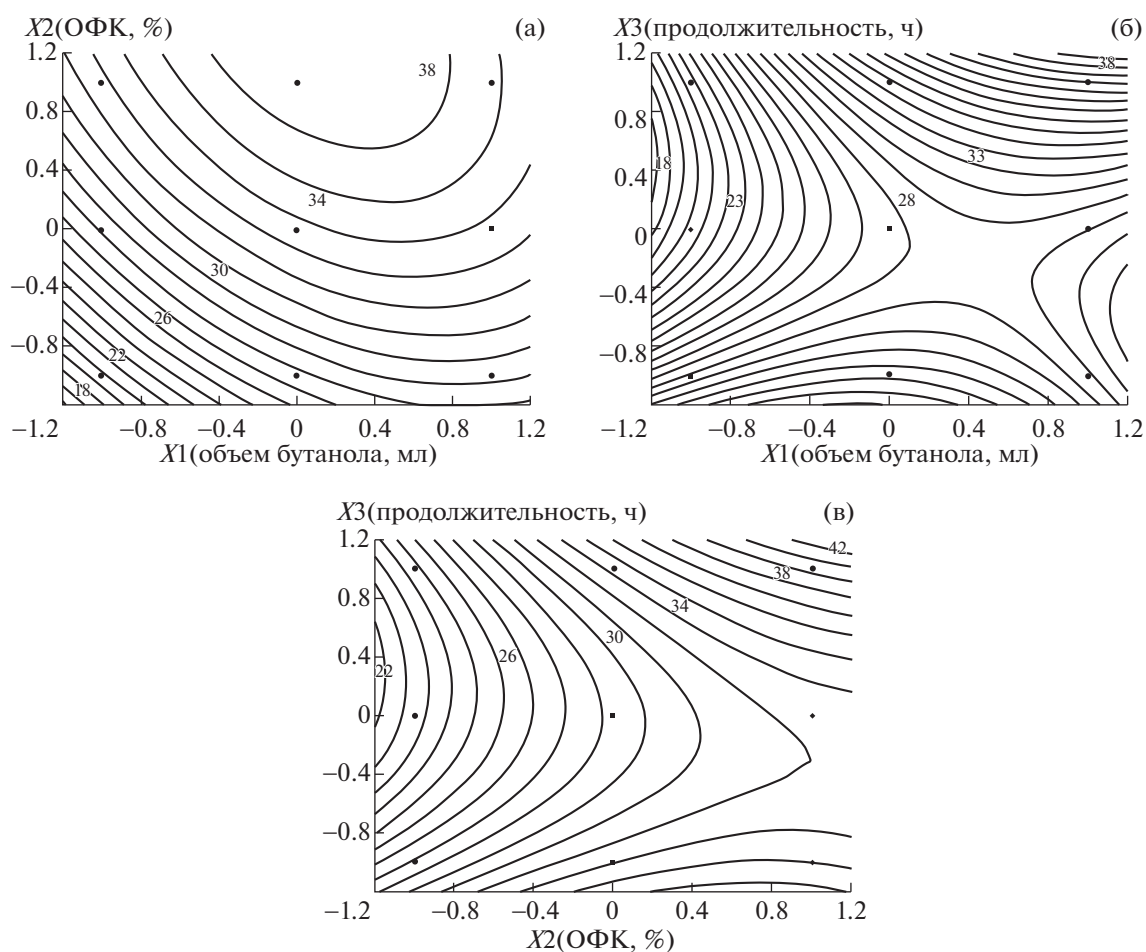
$$Y_{\text{ЭСпб}} = 8.85 + 0.36X_1 + 1.68X_2 + 0.61X_3 + 4.83X_1^2 - 0.82X_2^2 + 3.63X_3^2.$$

Функция отклика – суммарный выход смоляной фракции ( $R^2 = 0.8$ ):

$$Y_{\text{сум.смол}} = 18.65 + 3.94X_1 + 4.15X_2 + 1.0X_3 - 3.25X_1^2 - 1.81X_2^2 + 3.54X_3^2.$$

Проведена оптимизация выхода битумоидов по методу Бокса–Уилсона [11], используя графическое приближение 3D-поверхностей (рис. 2) с использованием пакета программ *Statistica 10*. Согласно рис. 2 координаты максимального выхода битумоидов следующие:  $X_1 = 0.79$ ;  $X_2 = 1.2$ ;  $X_3 = 1.2$ . 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, продолжительность процесса алкилирования – 6.5 ч. Эти условия являются оптимальными для получения битумоидов с максимальным выходом. Расчетное значение максимально возможного выхода битумоидов при оптимальных условиях процесса О-алкилирования составляет  $Y_{\text{сум. max}} = 42.3\%$ . Среднее значение реального эксперимента, повторенного троекратно в данной точке, составило 44.4%. Данное расхождение находится в пределах уровня значимости  $\alpha = 0.05$  (табл. 3).

Отнесение полос поглощения полученных ИК-спектров битумоидов проводили на основе литературных источников [12–15]. На рис. 3 и 4 представлены ИК-спектры образцов восковой фракции битумов, полученных из исходного угля [6, 7] и битумоидов, полученных из О-алкилированного угля, а также их омыляемой и неомыляемой составляющей. На спектрах образцов присутствуют характерные полосы поглощения в области  $3000\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп), а также  $1475\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\text{CH}_2$ -групп). Полосы поглощения в области  $1736 \text{ см}^{-1}$  – валентные колебания группы  $\text{C}=\text{O}$  в насыщенных сложных эфирах. В отличие от образцов восковой фракции битумов, полученных из исходного угля (рис. 4), для битумоидов наблюдаются изменения в области  $1750\text{--}1710 \text{ см}^{-1}$ : уменьшается интенсивность полосы  $1710 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания группы  $\text{C}=\text{O}$  природных сложных эфиров длинноцепочечных карбоновых кислот и длинноцепочечных алифатических спиртов), а интенсивность полосы  $1736 \text{ см}^{-1}$  (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. В исследуемых фракциях присутствуют характерные полосы поглощения в области  $1400\text{--}1440 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания группы  $\text{CH}_2$  в  $-\text{CH}_2-\text{CO}$ -алкановых цепочек). Полосы погло-



**Рис. 2.** Зависимость суммарного выхода битумоидов (цифры на изолиниях, % на *daf*) от:  $X_1$  и  $X_2$  (а),  $X_1$  и  $X_3$  (б),  $X_2$  и  $X_3$  (в) (табл. 2).

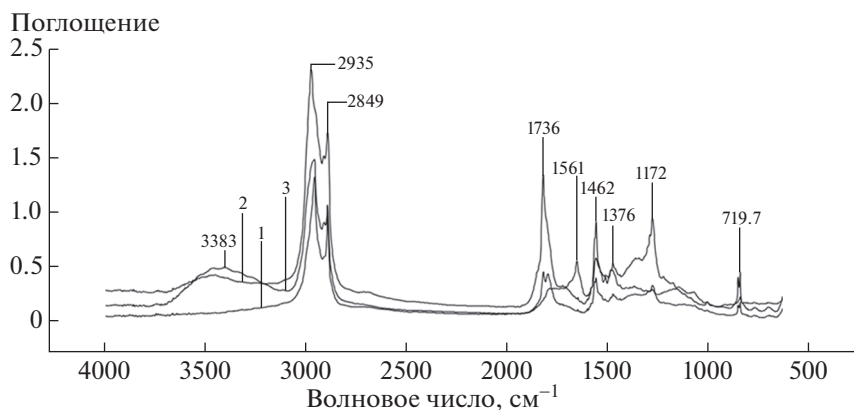
щения в области  $1175\text{--}1125\text{ см}^{-1}$  характерны для плоских деформационных колебаний 1-, 1,3-, 1,2,3-, 1,3,5-ароматических соединений. Полосы поглощения в образцах восковых фракций битумов и битумоидов в области  $717$  и  $719\text{ см}^{-1}$  соответственно характерны для маятниковых колебаний метиленовых групп длинных алкановых цепочек.

На рис. 5 и 6 представлены ИК-спектры смоляной фракции битумов и битумоидов, которые

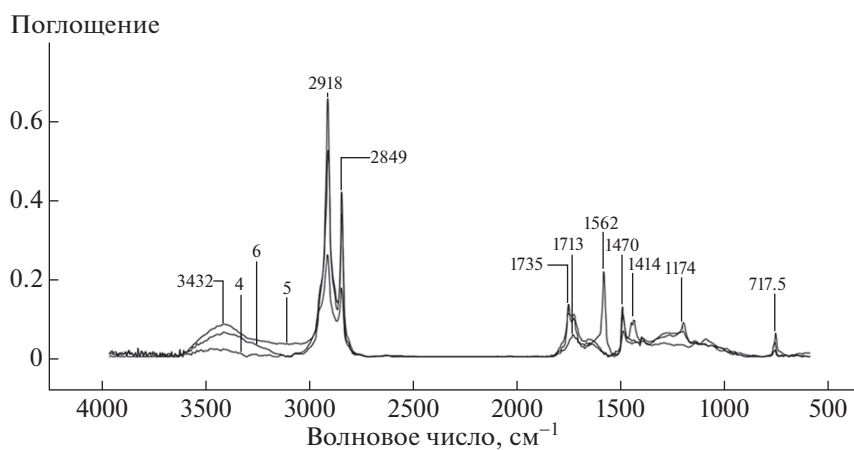
имеют аналогичный групповой состав и являются сложными многокомпонентными смесями веществ. Практически во всей области спектра полосы поглощения смоляной фракции битумоидов, полученных из алкилированного угля, более интенсивные по сравнению с полосами поглощения смоляной фракции битумов из исходного угля. В спектральных данных для неомыляемой составляющей смол из алкилированного угля, в сравнении с неомыляемой частью смол из исход-

**Таблица 3.** Результаты О-алкилирования при рассчитанных оптимальных условиях, % на *daf* ( $E_{\text{сред}} = 44.4\%$ )

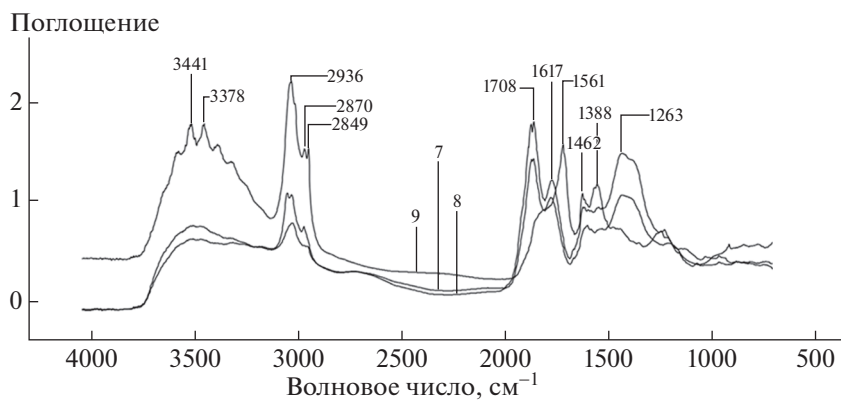
№ п/п	Условие процесса			Воски	Смолы	Сумма
	бутанол, мл	ОФК, %	продолжительность, ч			
1				16.9	27.5	44.4
2	70	13	6	16.0	27.9	43.9
3				16.0	27.9	44.9



**Рис. 3.** ИК-спектры восковой фракции битумоидов, полученной из О-алкилированного угля (1), ее омыляемой (2) и неомыляемой (3) составляющей.



**Рис. 4.** ИК-спектры *n*-гептанового экстракта битумов, полученного из исходного угля (4), его омыляемой (5) и неомыляемой (6) составляющей.



**Рис. 5.** ИК-спектры смоляной фракции (7) битумоидов, полученной из О-алкилированного угля, ее омыляемой (8) и неомыляемой (9) составляющей.

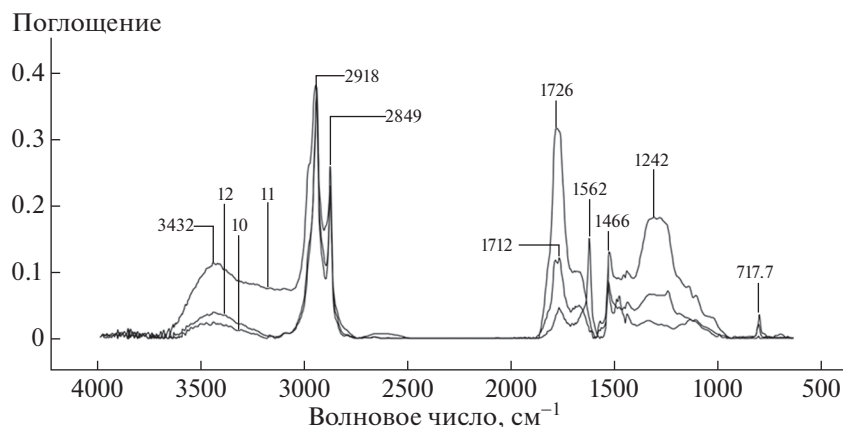


Рис. 6. ИК-спектры спирто-бензольного экстракта битумов, полученного из исходного угля (10), его омыляемой (11) и неомыляемой (12) составляющей.

ного угля, в области  $3650\text{--}3200\text{ см}^{-1}$  имеются ярко выраженные полосы поглощения, характерные для валентных колебаний O–H групп спиртов и фенолов. В области  $1730\text{--}1710\text{ см}^{-1}$  присутствуют характерные полосы поглощения для валентных колебаний C=O-групп алифатических сложных эфиров карбоновых кислот. В спектрах неомыляемой части смол из исходного и алкилированного угля в области  $\approx 1562\text{ см}^{-1}$  присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний группы C=C ароматических систем, в области  $1275\text{--}1150\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания группы C–O спиртов и фенолов.

Методом ХМС исследованы групповой (табл. 4) и компонентный (табл. 5) составы полученных фракций битумоидов и их омыляемых и неомыляемых составляющих. При разделении смоляных веществ на омыляемую и неомыляемую со-

ставляющую карбоновые кислоты, сложные эфиры, фенолы переходят в омыляемую фракцию. В сравнении с образцами битумов из исходного угля, исследуемых ранее [6, 7], в образцах битумоидов, полученных из O-алкилированного угля, наблюдается увеличение концентрации ранее идентифицированных веществ, в том числе и ряда БАВ. Например: *Hexadecanoic acid* – содержание в восковой фракции битумов из исходного угля составляло 0.6%, в той же фракции битумоидов из алкилированного угля 6.0%; *Behenic alcohol* – 1.9 и 2.5% соответственно. *Tocopherol alpha* – в смоляной фракции битумов из исходного угля 0.3%, в битумоидах из алкилированного угля 1.1%; *Behenic alcohol* – 2.3 и 4.2% соответственно. Также существенно увеличиваются концентрации и некоторых других БАВ (см. табл. 5).

В результате реакции переэтерификации, протекающей во время процесса деструктивно-

Таблица 4. Групповой состав восковой и смоляной фракции битумоидов из O-алкилированного угля, по данным ХМС (относительное содержание в пробе, %)\*

№ п/п	Образец	Группа веществ											
		алканы	алкены	карбоновые кислоты**	кетоны	сложные эфиры природные	спирты	стерины	фенолы	терпены	альдегиды	амины	другие
1	Воск	–	–	56.8	1.6	–	16.1	1.1	–	3.1	–	1.2	–
2	Воск, омыляемые	–	4.9	66.8	0.5	–	11.4	–	–	–	–	–	–
3	Воск, неомыляемые	–	5.8	13.4	1.1	–	9.1	6.7	0.7	17.4	–	–	–
4	Смоли	2.2	–	15.1	–	–	6.3	–	4.1	14.2	–	–	–
5	Смоли, омыляемые	–	–	11.2	–	2.6	–	–	–	10.4	–	–	–
6	Смоли, неомыляемые	–	3.5	39.7	1.0	0.8	7.8	2.3	–	24.3	–	–	1.2

\* Совпадение по базам NIST более 70%.

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

Таблица 5. БАВ, обнаруженные ХМС в восковой и смоляной фракции битумоидов алкилированного и исходного угля

Образец, фракция	Битумы исходного угля*			Битумоиды О-алкилированного угля*		
	вещество [16, 17]	относительное содержание во фракции битумоидов, %	совпадение по базе NIST, %	вещество [16, 17]	относительное содержание во фракции битумоидов, %	совпадение по базе NIST, %
Воск, омыляемые	<i>Oleic acid</i>	1.0	99	<i>n-Tetracosanol-1</i>	7.7	95
	<i>Ceryl alcohol</i>	1.0	99	<i>Hexacosanoic acid</i>	10.3	99
	<i>beta-Tocopherol</i>	0.1	89	<i>Triacotanoic acid</i>	12.6	99
	<i>Podocarpa-8,11,13-trien-3-one, 13-hydroxy-14-isopropyl-</i>	0.3	90	<i>Octacosanoic acid</i>	13.2	99
	<i>Ferruginol</i>	0.2	87	<i>Octacosanol</i>	2.3	94
	<i>Butyl myristate</i>	0.7	99	<i>Tetracosanoic acid</i>	8.8	99
	<i>Hexadecanoic acid</i>	2.13	99	<i>Behenic alcohol</i>	1.7	99
Воск, неомыляемые	<i>Ferruginol</i>	0.4	87	<i>Ferruginol</i>	10.6	99
	<i>n-Tetracosanol-1</i>	0.2	93	<i>Beta-Amyrin</i>	1.0	99
	<i>Butyl myristate</i>	0.4	99	<i>Stigmastanol</i>	2.4	99
	<i>Hexadecanoic acid</i>	0.8	99	<i>Hexadecanoic acid</i>	3.4	99
	<i>Oleic acid</i>	0.3	96	<i>Tetracosanoic acid</i>	7.3	99
	<i>beta-Amyrin</i>	0.3	99	$\gamma$ - <i>Sitosterol</i>	4.2	99
	<i>Behenic alcohol</i>	2.0	99	<i>Behenic alcohol</i>	0.7	95
	<i>Urs-20-en-16-ol, (16.beta., 18.alpha., 19.alpha.)-</i>	0.2	64	<i>Urs-20-en-16-ol, (16.beta., 18.alpha., 19.alpha.)-</i>	1.9	72
	<i>Hexadecanoic acid</i>	1.5	99	<i>Podocarpa-6,8,11,13-tetraen-12-ol, 13-isopropyl-, acetate</i>	4.9	99
	<i>Decanedioic acid</i>	1.7	91	<i>Nonanedioic acid</i>	7.1	99
Смолы, омыляемые	<i>Podocarpa-8,11,13-trien-7-one, 12-hydroxy-13-isopropyl- (8CI)</i>	0.7	99	<i>Heptanedioic acid</i>	2.3	83
	<i>gamma-Tocopherol</i>	0.2	99	$\beta$ - <i>Sitosterol</i>	1.4	99
	<i>n-Tetracosanol-1</i>	2.0	95	<i>n-Tetracosanol-1</i>	5.1	87
Смолы, неомыляемые	<i>Butylmyristate</i>	0.3	99	<i>Podocarpa-8,11,13-triene-7<math>\beta</math>,13-diol, 14-isopropyl-</i>	8.3	99
	<i>Octadecanoic acid</i>	0.4	99	<i>Octadecanoic acid</i>	1.7	89
	<i>beta-Amyrin</i>	0.1	97	<i>Tricosanoic acid</i>	8.9	99
	<i>Hexadecanoic acid</i>	0.9	99	<i>Hexadecanoic acid</i>	1.8	99
	<i>Podocarpa-8,11,13-trien-7-one, 12-hydroxy-13-isopropyl- (8CI)</i>	0.5	99	<i>Betulin</i>	5.0	99

\* Карбоновые кислоты представлены в виде бутиловых эфиров.

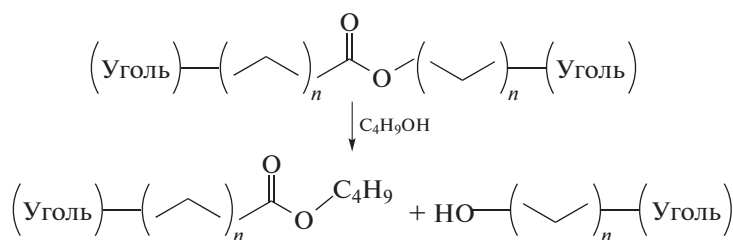


**Таблица 6.** Содержание БАВ в восковой и смоляной фракции битумоидов из О-алкилированного угля, % на *daf*

№ п/п	Название вещества [16]	Содержание
Восковая фракция		
1	<i>Ferruginol</i>	2.2
2	<i>Podocarpa-8,11,13-trien-13-ol, 14-isopropyl</i>	2.3
3	<i>Tetracosanoic acid</i>	8.9
4	$\beta$ - <i>Sitosterol</i>	1.1
5	<i>Hexacosanoic acid</i>	10.1
6	<i>Triacontanoic acid</i>	10.0
7	<i>Hexadecenoic acid</i>	6.0
8	<i>Behenic alcohol</i>	2.5
Смоляная фракция		
9	<i>Podocarpa-8,11,13-triene-7<math>\beta</math>,13-diol,14-isopropyl</i>	6.6
10	<i>Podocarpa-8,11,13-trien-7-one,12-hydroxy-13-isopropyl</i>	5.0
11	<i>Podocarpa-5,8,11,13-tetraen-7-one,13-hydroxy-14-isopropyl</i>	2.6
12	<i>Tetracosanoic acid</i>	5.7
13	<i>Octacosanoic acid</i>	6.8
14	<i>Betulin</i>	1.1

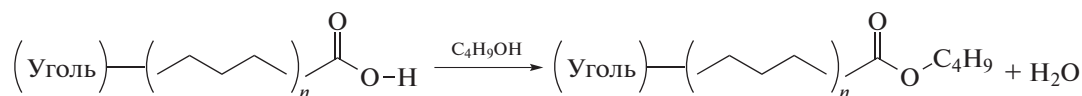
го алкилирования, в полученных (см. табл. 4) восках и его фракциях сложные эфиры природного

происхождения переходят в сложные бутиловые эфиры [1]:



Также возможно протекание реакции этерификации, что приводит к снижению содержания карбоксильных групп ОМУ и частично-

му нарушению системы водородных связей внутри и между отдельными ассоциатами вещества угля:



В табл. 6 приведены примерные расчеты процентного содержания (на *daf*) некоторых из идентифицированных в восковой и смоляной фракции битумоидов БАВ [16, 17], полученных из О-алкилирования угля, среди них: *Triacontanoic acid* (10.0%), *Podocarpa-8,11,13-triene-7 $\beta$ ,13-diol,14-isopropyl* (6.6%), *Tetracosanoic acid* (5.7%) и др.

## ВЫВОДЫ

Получен ряд адекватных полиномиальных регрессионных уравнений зависимости общего выхода битумоидов и их восковой и смоляной фракции от условий проводимого процесса деструктивного О-алкилирования органической массы бурых углей Тюльганского месторождения

Южно-Уральского бассейна. Методом Бокса–Уилсона определены оптимальные условия процесса О-алкилирования по максимальному выходу битумоидов (5 г угля; 69.75 мл *n*-бутанола, *n*-гептан 100 мл, 9.8% ОФК ( $w = 79.9\%$ ,  $\rho = 1.626$  г/см<sup>3</sup>), продолжительность процесса алкилирования 6.5 ч). На практике средний выход битумоидов (% на *daf*) при оптимальных условиях составил 44.4%, восков 16.5%, смол 27.9%.

Образцы исследуемых битумоидов представляют собой сложные многокомпонентные смеси веществ. В отличие от образцов битумов из исходного угля, наблюдается увеличение содержания спиртов, карбоновых кислот, сложных эфиров, терпенов, одновременно происходит увеличение содержания БАВ в соответствии с [16, 17]: *Feruginol* (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) и др.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90079.

*The reported study was funded by RFBR, project number 19-33-90079.*

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФИЦ ИУУХ СО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жеребцов С.И.* Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углекислотности: дис. ... д-ра хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. 314 с.
2. *Жеребцов С.И.* // Уголь. 2009. № 7. С. 63.
3. *Жеребцов С.И.* // Тр. научно-технической конференции. Кемерово: Изд-во ин-та угля и углехимии СО РАН, 1998. С. 258.
4. *Белькевич П.И.* Битумы торфа и бурого угля. Минск: Наука и техника, 1989. 125 с.
5. *Жеребцов С.И., Мусеев А.И.* Состав восковой фракции битумоидов метилированных бурых углей // ХТТ. 2009. № 2. С. 12. [Solid fuel chemistry, 2009, vol. 43, no. 2. p. 71. <https://10.3103/S0361521909020037>]
6. *Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Смотрина О.В., Малышенко Н.В., Исмаилов З.Р.* Структурно-групповой и компонентный состав фракций битумов тюльганского бурого угля // ХИУР. 2018. № 6. С. 707.
7. *Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Смотрина О.В., Малышенко Н.В., Сотникова Л.В., Исмаилов З.Р.* Исследование состава этанольного экстракта бурого угля для выделения биологически активных веществ // ХИУР. 2019. № 4. С. 431.
8. *Draper N.R., Smith H.* Applied Regression Analysis. John Wiley & Sons. Inc., 1998. 736 p.
9. *Жеребцов С.И., Исмаилов З.Р.* Алкилирование углей и торфа спиртами // ХТТ. 2012. № 4. С. 39. [Solid fuel chemistry, 2009, vol. 46 no. 4. p. 241. <https://10.3103/S0361521912040131>]
10. *Тайц Е.М., Андреева И.А.* Методы анализа и испытания углей. М.: Недра, 1983. 301 с.
11. *Романенко В.Н., Орлов А.Г., Никитина Г.В.* Книга для начинающего исследователя химика. Л.: Химия, 1987. 280 с.
12. *Родэ В.В., Папирова Е.А.* Исследование строения и состава восковой части буроугольных битумов // ХТТ. 1981. № 6. С. 52.
13. Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data / Ed. *Pretsch E. et al.* Berlin: Springer, 2009. 431 p.
14. Interpreting Infrared, Raman, and NMR Spectra / Ed. *Nyquist R.A.* San Diego: Academic press, 2001. V. 1. 448 p.
15. Spectrometric identification of organic compounds / Ed. *Silverstein R.M. et al.* Hoboken: John Wiley & Sons. Inc., 2005. 502 p.
16. PubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>)
17. PubMed (<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/>)