

В. В. ПЛАТОНОВ, О. А. КЛЯВИНА, А. И. КАМНЕВА

## ЭКСТРАКЦИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ

Развитие фундаментальных представлений о структуре твердых топлив призвано способствовать более рациональному их использованию, а также послужить основой для разработки принципиально новых технологий переработки этого ценного сырья. Для оценки углей, и в частности для оценки их как сырья для ожижения, весьма существенна информация об их структуре и химических свойствах их органической массы [1].

В работах [2, 3] показано, что макромолекула угля содержит в своей микропористой структуре какую-то долю так называемых «растворенных молекул» (подвижная фаза), которые образуются непосредственно из природных веществ и остаются относительно стабильными в ходе углефикации. По ним можно судить о степени изменения органических седиментов. Информация о природе и качественном и количественном составе экстракта служит ключом к пониманию того, как достичь максимальной ожимаемости угля в пластическом состоянии [4].

Влияние экстракции на пластические свойства углей известно уже давно [1, 5]. Экстракцию различными растворителями неоднократно использовали в структурных исследованиях твердых топлив. Однако, хотя число статей по экстракции весьма значительно, лишь небольшая их часть посвящена химической природе и структуре экстрактов. В этих работах сообщается, что в экстрактах идентифицированы алканы, изопреноиды, олефины, алкилированные ароматические углеводороды, бензофураны, алкилфенолы, фурфуроловый спирт, карбоновые кислоты жирного и ароматического ряда, дитетрил, оксикислоты, сесквитерпены, тритерпаны, аминокислоты, углеводы, алкильные заместители  $C_1-C_{30}$ , хелатированные с ОН-группами карбонильные группы, хиноидные и антронные циклы [6—11].

Э. Лейбниц указывал, что выход, состав и свойства битумов изменяются в зависимости от растворителя и условий экстракции [12]. Б. С. Герштайн считал, что экстрагируемость угля пиридином, бензолом, водой и метанолом служит доказательством его полифункциональности [13]. В. Вайс составил обзор работ по экстракции угля растворителями [14].

Одно из важнейших направлений исследования экстрактов — получение информации о биомаркерах. В ряде работ сообщается об идентификации в угольных экстрактах стеранов, стеролов, терпенов, производных тетрагидропицена, ретена, аллобетулана, бутилстеарата, метоксифенолов, порфиринов, углеводов [16—20].

Целью данного исследования было систематическое изучение экстракции бурых углей Канско-Ачинского (Березовское месторождение) и Подмосквовного (шахты «Богородицкая» и «Покровская») бассейнов. Бурые угли последовательно экстрагировали в аппарате Грефе водой, гексаном, толуолом и смесью метанола с бензолом (1 : 1) (рис. 1).

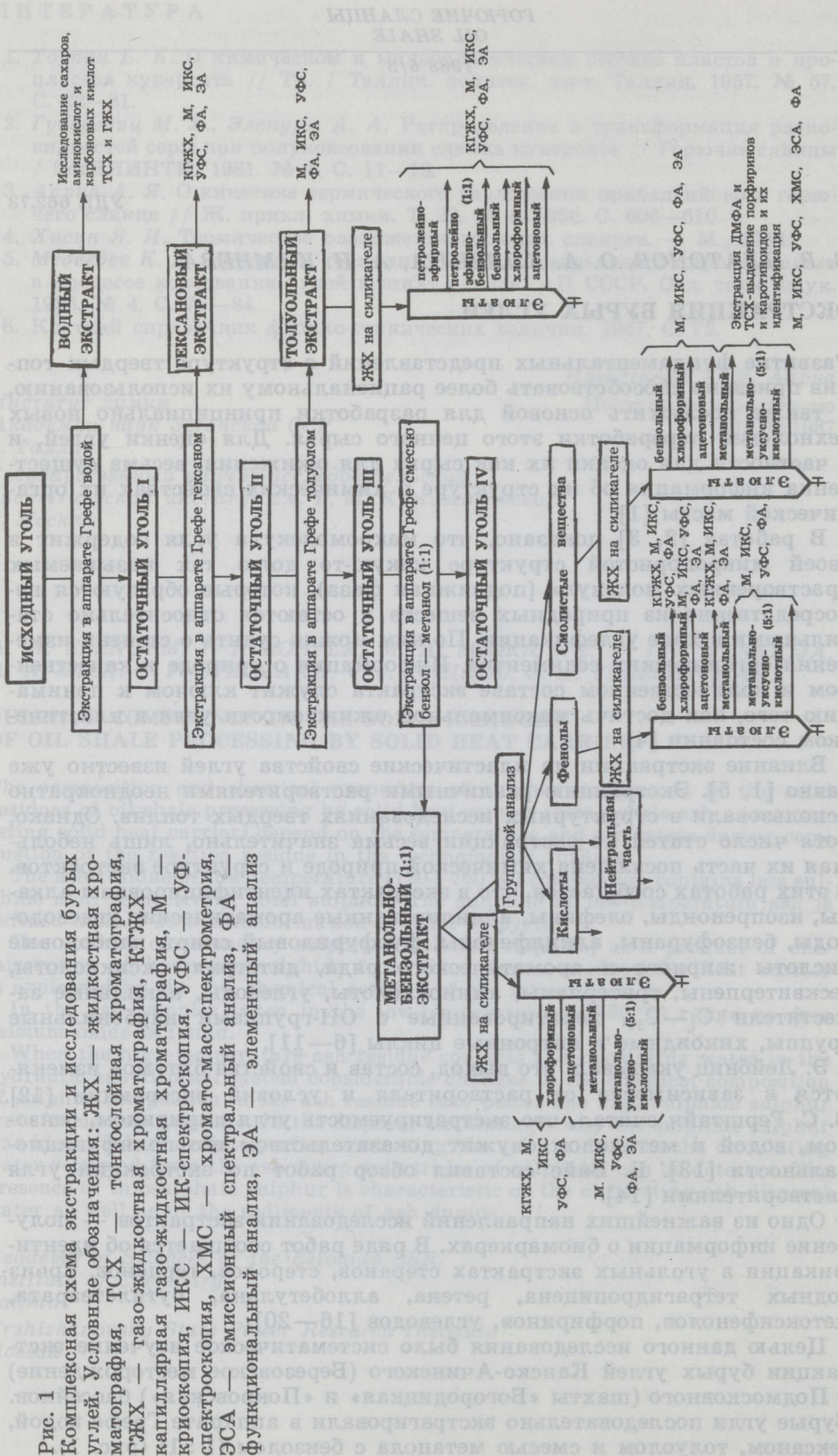


Рис. 1

Комплексная схема экстракции и исследования бурых углей. Условные обозначения: ЖХ — жидкостная хроматография, ТСХ — тонкослойная хроматография, ГЖХ — газо-жидкостная хроматография, КГЖХ — капиллярная газо-жидкостная хроматография, М — криоскопия, ИКС — ИК-спектроскопия, УФС — УФ-спектроскопия, ХМС — хромато-масс-спектрометрия, ЭСА — эмиссионный спектральный анализ, ФА — функциональный анализ, ЭА — элементный анализ

## Водный экстракт (табл. 1)

Для идентификации аминокислот использовали тонкослойную хроматографию (ТСХ) в системах растворителей изопропанол—вода (1 : 1) и изопропанол—аммиак (7 : 3) на активированных пластинках «силу-фол»,  $l = 10$  см; проявитель — нингидрин.

Установлено, что суммарное содержание аминокислот варьирует даже в пределах одного угольного бассейна: для экстракта богородицкого угля оно в полтора раза больше. Из семи аминокислот, идентифицированных в экстракте канско-ачинского угля, лишь аланин присутствует в экстрактах обоих подмосковных углей. Экстракты подмосковных углей различаются по аминокислотному составу и между собой: аспарагиновая кислота и аргинин характерны только для богородицкого, а лизин — только для покровского угля. Серосодержащая

Таблица 1

Компоненты водных экстрактов бурых углей, %  
на органическую массу угля,  $\times 10^3$

Соединение	Уголь*		
	К-А	Б	П
<b>Аминокислоты:</b>			
<i>L</i> -глутаминовая кислота	19,6	—	—
Серин	6,2	—	—
Треонин	32,5	—	—
<i>L</i> -глутамин	18,3	—	—
<i>L</i> - $\alpha$ -аланин	14,2	22,3	18,0
<i>L</i> -гистидин	7,2	—	—
<i>L</i> - $\beta$ -фенил- $\alpha$ -аланин	67,7	—	—
Аспарагиновая кислота	—	42,0	—
Аргинин	—	26,5	—
Лизин	—	—	13,3
Цистеин	—	10,5	49,3
Оксипролин	—	15,5	15,2
Саркозин	—	15,5	—
Валин	—	27,5	17,8
Триптофан	—	24,3	15,9
Тирозин	—	69,0	40,2
<b>Итого</b>	<b>165,7</b>	<b>253,1</b>	<b>169,7</b>
<b>Сахара:</b>			
Мальтоза	2,3	27,8	18,5
<i>L</i> -арабиноза	41,8	—	—
<i>D</i> -галактоза	—	—	33,7
<i>L</i> -рамноза	—	11,0	12,2
<i>D</i> -глюкоза	15,6	30,1	39,0
<b>Итого</b>	<b>44,1</b>	<b>38,8</b>	<b>64,4</b>
<b>Органические кислоты:</b>			
щавелевая	0,90	0,13	0,33
яблочная	0,22	—	—
галловая	0,75	—	—
феруловая	0,17	—	—
янтарная	0,70	0,24	—
ванилиновая	—	0,34	0,08
глутаровая	—	0,25	0,22
<b>Итого</b>	<b>2,74**</b>	<b>0,96</b>	<b>0,63</b>

\* К-А — канско-ачинский, Б — богородицкий, П — покровский уголь, здесь и в таблицах 2 и 3.

\*\* В экстракте канско-ачинского угля посредством КГХ метиловых эфиров в следовых количествах идентифицированы также уксусная, пропионовая, изомасляная, масляная, капроновая, винилуксусная, гликолевая, ванилиновая, галловая, протокатеховая и тримеллитовая кислоты.

аминокислота цистеин обнаружена лишь в экстрактах подмосковных углей, для которых характерно повышенное содержание серы.

Углеводы идентифицировали методом ТСХ на стандартных и модифицированных борной кислотой активированных пластинках «силуфол» в системах элюентов *n*-пропанол—вода—метилэтилкетон (2:1:1) и пропанол—метилэтилкетон—вода—аммиак (20:10:10:1). Хроматограммы проявляли аммиачным раствором нитрата серебра (150 °С) или смесью анилин—дифениламин—фосфорная кислота (80 °С).

Содержание сахаров наибольшее в экстракте покровского угля, причем здесь доминирует *D*-галактоза. Экстракты канско-ачинского и богородицкого углей по суммарному содержанию сахаров сходны, зато резко различаются по их составу: в первом преобладает *L*-арабиноза, во втором — мальтоза, которой в случае канско-ачинского угля почти в 10 раз меньше.

Сахара встречаются в природе не только как строительные элементы углеводов, но и в составе соединений с оксипроизводными, флавоноидами или азотистыми основаниями (гликозиды), благодаря чему они приобретают устойчивость и способность сохраняться длительное время. В гидролизатах, полученных кипячением с 6*n*. HCl, идентифицированы значительные количества глюкозы, не обнаруженной в свободном состоянии. Соотношение глюкоза/галактоза для экстракта покровского угля составляет 1,16, что, согласно Иттекотту, служит признаком терригенного материала.

Водорастворимые кислоты идентифицированы в водных экстрактах методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и ТСХ на пластинках «силуфол-UV-254» в системах элюентов бензол—метанол—уксусная кислота (45 : 8 : 4), бензол—этанол—аммиак (2 : 4 : 1) и этанол—вода—аммиак (25 : 3 : 4). Пластины проявляли бромкрезоловым пурпурным или зеленым, бромтимоловым синим и прочным синим Б.

Оказалось, что общий выход водорастворимых кислот из водного экстракта канско-ачинского угля в 2,6 и 4,3 раза выше, чем из экстрактов богородицкого и покровского углей соответственно, что может быть связано с частичным окислением кислородом воздуха в пласте. Так, при окислении гидроароматических и циклоалкановых структур получают щавелевая, глутаровая и янтарная кислоты, при окислении ароматических структур — галловая и ванилиновая кислоты. Яблочная и феруловая кислоты — скорее всего метаболиты бактерий, которые в свое время оказали воздействие на исходный растительный материал.

## Гексановый экстракт (табл. 2)

Выход гексановых экстрактов из канско-ачинского, покровского и богородицкого углей составил соответственно 4,61, 0,89 и 0,77 % на органическую массу. Их компонентный состав определяли методом капиллярной газовой хроматографии (КГХ) на хроматографе «Хьюлетт-Паккард-5840А»; структурно-групповой состав рассчитывали на основе хроматографических данных.

Оказалось, что по структурно-групповому составу гексановых экстрактов подмосковных углей сходны между собой, зато резко отличаются от канско-ачинского угля. В экстракте последнего доминируют *n*-алканы (более 3/4 экстракта), а в экстрактах подмосковных углей их почти наполовину меньше, в то время как терпенов в три раза, изопреноидов, изопарафинов и олефинов в полтора-два раза и циклоалканов в 25 раз больше, чем в экстракте канско-ачинского угля.

Существенны различия компонентного состава: для экстракта канско-ачинского угля характерен спектр *n*-парафинов C<sub>8</sub>—C<sub>36</sub>, а для экстрактов подмосковных углей — C<sub>7</sub>—C<sub>30</sub>. Различен и набор терпенов. В экстракте канско-ачинского угля идентифицированы туйен, трициклен,  $\alpha$ -пинен,  $\alpha$ -фенхен, сабинен, мирцен, лимонен, карвон,  $\alpha$ -копаен, циклосативен,  $\beta$ -бисаболен и абиетан. В экстрактах подмосковных углей из названных компонентов отсутствовали  $\alpha$ -копаен и циклосативен, зато были идентифицированы  $\alpha$ -фелландрен, *n*-цимен, изоментон, умбеллуол, пулегон, лонгициклен,  $\alpha$ -фарнезен, сативен, лонгифолен, каларен, гумулен,  $\alpha$ -цингиберен,  $\beta$ -селинен,  $\alpha$ -кадинен, пимаран и кауран. Многие из перечисленных терпенов характерны для смол хвойных деревьев.

Таблица 2  
Структурно-групповой состав гексановых экстрактов бурых углей, %

Группа соединений	Уголь		
	К-А	Б	П
<i>n</i> -Алканы	78,70	43,80	46,30
Изоалканы	2,71	3,90	3,63
Изопреноидные алканы	3,26	6,78	7,20
Терпены	12,60	33,20	31,58
Олефины	2,33	5,87	5,00
Циклоалканы	0,15	4,15	4,00
Гетеросоединения	0,25	2,30	2,29

Экстракт канско-ачинского угля выделяется преобладанием монотерпенов при единственном дитерпене — абиетане, в то время как в экстрактах подмосковных углей гамма терпенов шире, и среди них доминируют сесквитерпены, а дитерпены представлены абиетаном, каураном и пимараном. Экстракты подмосковных углей отличаются повышенным содержанием терпеноидных спиртов и кетонов. Очевидно, выявленные различия обусловлены особенностями исходного растительного материала и условиями его преобразования.

### Толуольный и метанольно-бензоольный (1 : 1) экстракты

Чтобы получить более детальную характеристику этих экстрактов, их разделяли на колонке с силикагелем L 100/400 на ряд более однородных по составу элюатов, которые изучали методами ИК- и УФ-спектроскопии, криоскопии, КГХ, а также проводили элементный и функциональный анализ. Охарактеризуем полученные элюаты.

#### 1. Элюаты толуольного экстракта (таблицы 3 и 4)

**Петролейноэфирный** (только для канско-ачинского угля) содержит длинноцепочечные парафины, примесь олефинов, циклоалканов, терпенов и сложных эфиров.

**Петролейноэфирно-бензоольный (1 : 1)** содержит *n*- и изопреноидные алканы, длинноцепочечные алкилгомологи бензола и циклопарафинов, примесь спиртов, сложных эфиров, азуленов, алкилгомологов нафталина и фенантрена.

**Бензоольный** — содержит гомологи моно- и бициклических ароматических и гидроароматических соединений, а также фенантрена; кроме того, идентифицированы метоксильные группы, гетероциклический кислород и терпены.

**Структурно-групповой состав толуольных экстрактов  
(отдельные элюаты) бурых углей, %**

Группа соединений	Элюат			
	петролейноэфирно-бензолный (1 : 1)			бензолный
	Уголь			
	К-А	Б	П	К-А
n-Алканы	14,14	35,30	38,63	6,90
Изоалканы	7,85	5,37	6,98	8,32
Изопреноидные алканы	22,03	33,00	30,22	7,61
Циклоалканы	4,55	0,80	1,31	6,33
Адамантаны	2,30	2,00	2,05	—
Стераны и тритерпены	13,55	5,41	5,98	—
Олефины и диены	1,36	5,10	2,84	0,05
Гидроароматические соединения	1,12	4,63	3,90	4,10
Ароматические соединения	14,30	3,00	4,18	46,00
В том числе:				
моноциклические	3,52	1,00	2,10	0,89
бициклические	0,90	0,80	1,02	23,14
трициклические:				
линейные	0,83	0,05	0,02	3,20
ангулярные	2,83	0,13	0,03	10,62
полициклические	2,22	0,02	0,01	6,53
Терпены	12,40	0,08	1,26	10,04
Азулены	5,51	1,42	0,38	0,10
Гетеросоединения	0,30	—	—	3,33*

Группа соединений	Ацетоновый элюат		
	Уголь		
	К-А	Б	П
Стераны (холестан, ситостан**)	10,66	18,13	16,89
Ароматические соединения (толуол, ксилолы***)	0,32	0,10	0,21
Алкены и диены	19,12	10,33	12,10
Спирты (фарнезол, фитол)	0,17	0,86	0,80
Стеро́лы	50,04	70,58	70,00
В том числе:			
холестеролы	4,84	10,12	8,82
метилхолестеролы	13,24	39,40	40,19
диметилхолестеролы	7,16	4,15	6,60
этилхолестеролы	24,80	16,91	14,39

\* Включая стероиды.

\*\* Только для подмосковных углей.

\*\*\* Только для канско-ачинского угля.

**Х л о р о ф о р м н ы й** — характеризуется повышенным содержанием ароматических и гидроароматических соединений, циклического азота; присутствуют также фенольные и карбоксильные группы, в небольших количествах — амины.

**А ц е т о н о в ы й** — характеризуется высоким содержанием ароматических соединений, фенольных, карбоксильных, спиртовых групп и лактонов; отличительная черта — высокая неопределенность; в элюате концентрируются терпенолы и стеролы.

## Характеристика элюатов толуольных экстрактов бурых углей

Элюат	Выход, %	М	f <sub>0</sub>	Функциональный состав, г-экв/моль										Относительное распределение ароматических соединений (по данным УФ-спектроскопии)			
				ИЧ	ХГ	ФГ	СпГ	СлЭГ и Лк	АГ	Оцикл	КГ	КрГ	Нобщ	Собщ	М	Б	Т
<b>Канско-ачинский уголь</b>																	
<b>Петролейно-эфирный</b>																	
Петролейноэфирный	28,7	260	0,02	0,72	—	—	—	—	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ
но-бензолный (1:1)	16,3	212	0,42	0,25	—	—	—	—	0,04	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ
Бензолный	8,8	179	0,61	0,70	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	0,02	0,09	0,04	0,04	0,03	—	—	12	45
Хлороформный	6,2	237	0,34	0,20	0,05	0,09	0,08	0,08	0,02	0,10	0,15	0,09	0,38	СлЭГ	СлЭГ	4	55
Ацетоновый	38,8	213	0,13	1,63	0,07	0,58	0,11	0,11	0,02	0,10	0,11	0,09	0,14	0,04	0,04	11	24
Метанольный	1,2	331	0,42	2,26	0,12	0,31	0,19	0,24	0,05	0,11	0,10	0,09	0,13	0,04	0,07	2	30
									0,19	0,24	0,21	0,16	0,14	0,06	0,12	1	11
<b>Вогородицкий уголь</b>																	
<b>Петролейноэфирно-бензолный</b>																	
Петролейноэфирно-бензолный (1:1)	36,5	168	0,06	0,44	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	0,05	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	—	СлЭГ	75	20
Бензолный	15,4	172	0,56	0,89	0,07	—	—	—	0,02	0,08	—	0,04	0,08	0,11	0,08	60	29
Хлороформный	5,1	198	0,43	1,64	0,14	0,07	0,10	0,11	0,11	0,11	0,09	0,22	0,06	0,31	0,05	10	39
Ацетоновый	43,0	242	0,63	2,28	0,55	0,14	0,10	0,08	0,09	0,16	0,20	0,10	0,10	0,10	0,07	5	56
<b>Покровский уголь</b>																	
<b>Петролейноэфирно-бензолный</b>																	
Петролейноэфирно-бензолный (1:1)	38,1	192	0,04	0,50	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	—	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	—	СлЭГ	73	25
Бензолный	12,8	150	0,51	0,61	0,05	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	СлЭГ	0,04	0,05	0,03	0,05	СлЭГ	0,14	61	28
Хлороформный	5,0	252	0,40	1,82	0,10	0,05	0,10	0,14	0,10	0,10	0,11	0,27	0,05	0,20	0,08	21	36
Ацетоновый	44,1	299	0,70	2,30	0,42	0,12	0,12	0,10	0,13	0,30	0,30	0,30	0,11	0,06	0,09	9	58

Примечание. Условные обозначения: f<sub>0</sub> — степень ароматичности; ИЧ — йодное число; группы: ХГ — хиноидные, ФГ — фенольные, СпГ — спиртовые, СлЭГ — сложэфирные, АГ — алкоксильные, КГ — кетонные, КрГ — карбоксильные; Лк — лактоны; Оцикл — кислород в циклах; ароматические соединения: М — моноциклические, Б — бициклические, Т — трициклические, П — полициклические, здесь и в таблицах 5 и 6.

## Характеристика элюатов метанольно-бензольных (1 : 1) экстрактов бурых углей

Элюат	Выход, %	M	f <sub>a</sub>	Функциональный состав, г-экв./моль							Общ.	N <sub>общ.</sub>	Соед.	M	B	T	II
				ИЧ	XГ	ФГ	СЛГ	СЛЭГ и ЛК	АГ	Оцикл							
<b>Канско-ачинский уголь</b>																	
Бензольный	8,0	256	0,41	0,98	—	—	0,04	0,12	0,03	0,09	—	След.	10	38	22	30	
Хлороформный	11,0	162	0,26	0,56	—	—	0,06	0,07	0,07	0,11	След.	0,28	13	69	16	2	
Ацетоновый	44,0	179	0,33	1,38	0,13	0,14	0,33	0,11	0,12	0,10	0,07	0,09	7	28	36	29	
Метанольный	20,5	286	0,30	3,17	0,11	0,12	0,21	0,08	0,10	0,25	0,43	0,14	5	14	35	46	
<b>Метанольно-уксуснокислотный (5 : 1)</b>																	
Богородицкий уголь	16,5	399	0,48	4,25	0,29	0,36	0,79	0,19	0,21	0,18	0,20	0,87	1	10	38	51	
<b>Покровский уголь</b>																	
Бензольный	16,7	190	0,39	0,93	0,08	След.	След.	0,11	0,04	0,06	0,06	След.	25	50	19	6	
Хлороформный	8,1	169	0,40	0,80	0,15	0,05	0,07	0,06	0,08	0,12	0,19	0,04	20	55	17	8	
Ацетоновый	40,2	226	0,58	2,96	0,27	0,22	0,19	0,08	0,20	0,15	0,14	0,11	8	41	39	12	
Метанольный	13,8	295	0,71	3,11	0,22	0,28	0,14	0,15	0,07	0,18	0,18	0,29	4	36	42	18	
<b>Метанольно-уксуснокислотный (5 : 1)</b>																	
Покровский уголь	21,2	408	0,52	4,26	0,30	0,37	0,26	0,15	0,18	0,29	0,20	0,48	1	8	55	36	
<b>Покровский уголь</b>																	
Бензольный	17,0	184	0,50	0,98	0,03	След.	След.	0,06	След.	0,02	0,05	След.	30	48	18	4	
Хлороформный	7,2	180	0,43	0,90	0,19	0,05	0,10	0,09	0,05	0,10	0,21	0,05	18	50	29	3	
Ацетоновый	42,6	218	0,61	3,01	0,30	0,30	0,12	0,22	0,10	0,27	0,21	0,11	10	43	40	7	
Метанольный	16,0	330	0,67	3,02	0,20	0,33	0,15	0,19	0,12	0,21	0,20	0,19	5	36	38	21	
<b>Метанольно-уксуснокислотный (5 : 1)</b>																	
Покровский уголь	17,2	389	0,54	5,14	0,28	0,49	0,20	0,35	0,21	0,40	0,28	0,55	3	10	59	28	

Примечание. Условные обозначения см. в примечании к табл. 4.



Метанольный — содержит конденсированные ароматические соединения со средним числом колец 3, связанные метиленовыми и простыми эфирными мостиками; характеризуется высокой концентрацией фенольных, спиртовых и карбоксильных групп, а также азота в различных формах, в том числе в пептидной; присутствуют металлоорганические комплексы.

## 2. Элюаты метанольно-бензольного (1 : 1) экстракта (табл. 5)

Бензольный — обогащен терпенами, моноциклическими ароматическими соединениями с длинными алкильными цепями, содержит примесь спиртов, эфиров, аминов.

Хлороформный — содержит алкилированные гидроароматические соединения с фенольными гидроксилами и лактонными циклами; специфическая черта — повышенная концентрация азота — циклического, аминного и пептидного.

Ацетоновый — содержит би- и трициклические терпены и олефины; идентифицированы фенолы, терпеновые кислоты и спирты.

Метанольный и метанольно-уксуснокислотный (5 : 1) — содержат конденсированные ароматические соединения, связанные -O-, -CO- и -CH<sub>2</sub>-мостиками, фенолы, спирты, амины, лактамы, пептиды и металлоорганические комплексы, в том числе порфириновые.

### Детальное изучение отдельных элюатов

Следующий этап работы — по возможности более детальная расшифровка компонентов ряда элюатов, представляющих наибольший интерес с точки зрения органической химии, гео- и биохимии угля.

Петролейноэфирный (канско-ачинского угля) и петролейноэфирно-бензольные (1 : 1) элюаты толуольных экстрактов всех изученных углей анализировали КГХ. Структурно-групповые составы элюатов толуольных экстрактов подмосковных углей сходны, за исключением доли алкенов, моноциклических ароматических соединений и терпенов, по содержанию которых элюаты богородицкого и покровского углей различаются в 1,8, 2,1 и 3,3 раза. В соответствующем элюате канско-ачинского угля вдвое меньше *n*-алканов, в полтора раза — изопреноидных алканов, в 4 раза — гидроароматических соединений и в среднем в 4,5 раза больше циклоалканов, в 2,8 раза — стеранов и тритерпанов, в 5—10 раз — ароматических соединений (в основном за счет моно- и бициклических) и в 4—14 раз больше азуленов. Отдельно следует упомянуть терпены, которых в элюате канско-ачинского угля в 155 раз больше, чем в элюате богородицкого, и в 48 раз больше, чем в элюате покровского угля.

По данным хроматографического анализа, хлороформный элюат толуольного экстракта канско-ачинского угля содержит, % от фракции: *n*- и изоалканы 10,07, циклоалканы 2,40, адамантаны 2,21, олефины 0,71, гидроароматические 6,75, ароматические 18,78 и серосодержащие соединения 0,30, алкиланилины 3,30, алкилпиридины 6,54, алкилдигидробензпирролы 3,10, алкилхинолины и -изохинолины 3,11 и метилкарбазолы 2,20.

Ацетоновые элюаты с силикагеля толуольных экстрактов бурых углей переводили в летучие BSTFA-производные и анализировали их методом КГХ. Основу элюата составляют стероидные спирты, несомненно, генетически тесно связанные с исходным биологическим материалом. Это холестерол, холестанол, брассикастерол, спонгестерол, 22-метил-5 $\alpha$ -холестерол, 24-метилхолестерол,

Характеристика фенолов и смолистых веществ, выделенных из метанольно-бензольного (1 : 1) экстракта канско-ачинского угля

Элюат	Выход, %	M	f <sub>a</sub>	Функциональный состав, г-экв/моль										
				ИЧ	XГ	ФГ	КГ	КрГ	СлЭГ и Лк	АГ	Нобщ	Собщ	СпГ	Одвкл
<b>Фенолы</b>														
Бензольный	6,98	182	0,30	0,42	0,30	0,48	0,07	След.	0,08	0,02	След.	0,02	0,13	0,02
Хлороформный	3,20	169	0,21	0,70	0,19	0,20	0,06	0,04	След.	0,10	0,08	След.	0,10	0,05
Ацетоновый	40,82	186	0,57	2,64	0,87	0,61	0,11	0,28	0,11	0,09	След.	0,05	0,21	0,06
Метанольный	38,63	419	0,50	3,10	1,11	1,91	0,10	0,37	0,10	0,05	0,06	0,08	0,20	0,05
Метанольно-уксуснокислотный (5 : 1)	10,30	533	0,69	4,81	2,34	2,17	0,19	0,61	0,07	0,10	0,16	0,13	0,45	0,21
<b>Смолистые вещества</b>														
Бензольный	10,01	234	0,21	1,04	0,30	0,13	0,16	След.	0,06	0,08	След.	0,03	0,04	0,02
Хлороформный	4,20	205	0,20	0,56	0,22	0,13	0,13	0,05	0,03	0,13	0,09	След.	0,09	0,03
Ацетоновый	50,11	238	0,45	2,82	0,92	0,20	0,18	0,17	0,09	0,10	0,04	0,08	0,09	0,10
Метанольный	25,77	452	0,49	4,33	1,10	0,22	0,07	0,22	0,10	0,04	След.	След.	0,18	0,06
Метанольно-уксуснокислотный (5 : 1)	9,91	590	0,55	5,06	2,01	0,35	0,19	0,36	0,04	0,25	0,12	0,06	0,22	0,19

Примечание. Условные обозначения см. в примечании к табл. 4.

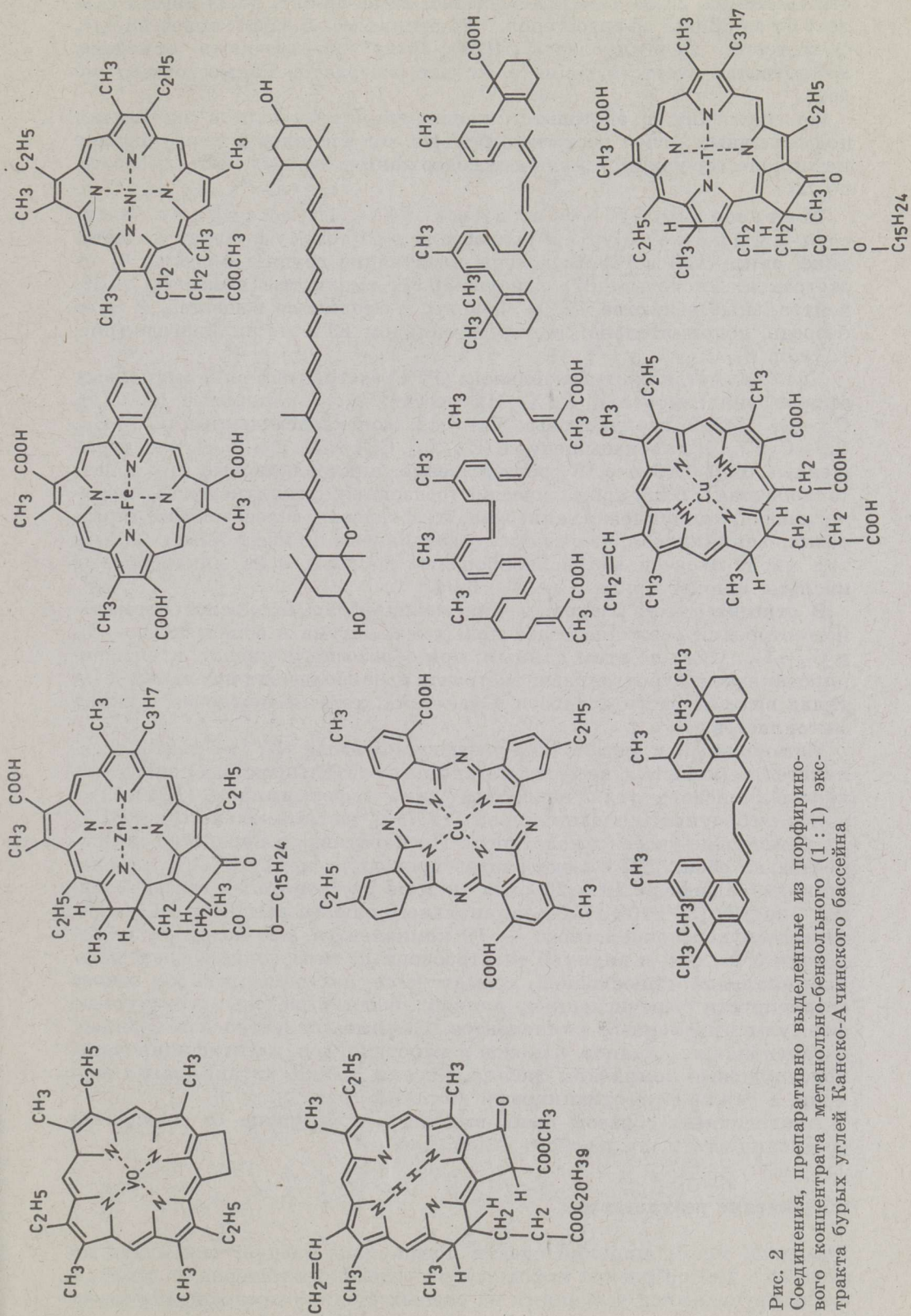


Рис. 2  
Соединения, препаративно выделенные из порфирино-  
вого концентрата метанольно-бензольного (1:1) экс-  
тракта бурых углей Канско-Ачинского бассейна

кампестерол, 23,24-диметил-5 $\alpha$ -холест-22-ен-3 $\beta$ -ол\*, стигмастерол, стигмастанол, 23,24-диметил-5 $\alpha$ -холест-23-ен-3 $\beta$ -ол\*, 23,24-диметилхолест-5 $\alpha$ -ен-3 $\beta$ -ол,  $\beta$ -ситостерол, 24-этилхолест-5,22(25)-триен-3 $\beta$ -ол\*, фукостерол, 24-этилхолест-5,24(28)z-3 $\beta$ -ол\* (звездочками отмечены компоненты, отсутствующие в составе экстрактов подмосковных углей).

По сравнению с экстрактом канско-ачинского угля в экстрактах подмосковных углей несколько больше холестеролов и втрое больше метилхолестеролов при меньшем содержании диметил- и этилхолестеролов.

Метанольно-бензольный (1 : 1) экстракт канско-ачинского угля подвергали групповому анализу по методике, описанной в [2]. Выделены следующие группы веществ, % от экстракта: кислоты 8,07, фенолы 30,56, смолистые вещества 31,59, нейтральные вещества 16,78. Фенолы и смолистые вещества, в свою очередь, дополнительно разделяли методом КГХ на силикагеле (рис. 1, табл. 6).

Кислоты метанольно-бензольного (1 : 1) экстракта в виде метиловых эфиров анализировали КГХ. Их состав, %: *n*-алкановые (C<sub>8</sub>—C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>—C<sub>22</sub>) 51,30, изоалкановые (C<sub>8</sub>) 6,42, мононенасыщенные (C<sub>11</sub>—C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>—C<sub>22</sub>) 7,14, диненасыщенные (C<sub>16</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>22</sub>) 3,59, три- и тетраненасыщенные (C<sub>20</sub>) 0,46 и 0,15 соответственно, циклоалкановые (циклопентакарбоновая) 0,25, ароматические (бензойная, фенилуксусная, изоникотиновая, салициловая, анисовая, изофталева, терефталева, вератровая, ванилиновая, коричная, тетралиновые и нафтойные) 9,05, в том числе окси- и метоксикарбоновые кислоты 3,28, дикарбоновые кислоты жирного ряда (C<sub>4</sub>—C<sub>10</sub>) 6,04.

В относительном распределении монокарбоновых кислот нормального строения различимы два явных максимума в областях C<sub>13</sub>—C<sub>16</sub> и C<sub>18</sub>—C<sub>20</sub>. Судя по этим данным, при образовании кислот, идентифицированных в бурогольных экстрактах, наиболее значительным был вклад высшей растительности и бактерий, хотя не исключен и вклад фитопластов.

Метанольный и метанольно-уксуснокислотный (5 : 1) элюаты с силикагеля смолистых веществ метанольно-бензольного (1:1) экстракта канско-ачинского угля извлекали диметилформамидом (ДМФА) в колбе с обратным холодильником (19,03 % из метанольного и 7,31 % из метанольно-уксуснокислотного). Препаративную наработку компонентов из обоих ДМФА-экстрактов проводили методом ТСХ на пластинках «алюфол» 20 × 20 см в системе растворителей гексан—бензол—ацетон (30 : 10 : 1). Из метанольного элюата выделено 19, из метанольно-уксуснокислотного — 10 компонентов. Все подробно исследовали УФ-, ИК- и видимой спектроскопией, эмиссионным спектральным анализом, криоскопией, хромато-масс-спектрометрией. На основе совокупности перечисленных данных, были выведены структурные формулы выделенных компонентов. Помимо совместно извлеченных изопреноидных алканов, алкенов и каротиноидов, идентифицированы порфириновые комплексы железа, никеля, цинка, титана, ванадия и меди, а также фталоцианиновый комплекс (рис. 2).

Аналогичным образом были выделены порфирины из экстрактов богородицкого и покровского углей (рис. 3).

## Обсуждение результатов

Вероятно, такой широкий спектр порфиринов следует связывать не столько с разнообразием исходного растительного материала, сколько с варьирующимися условиями на разных стадиях превращения мате-

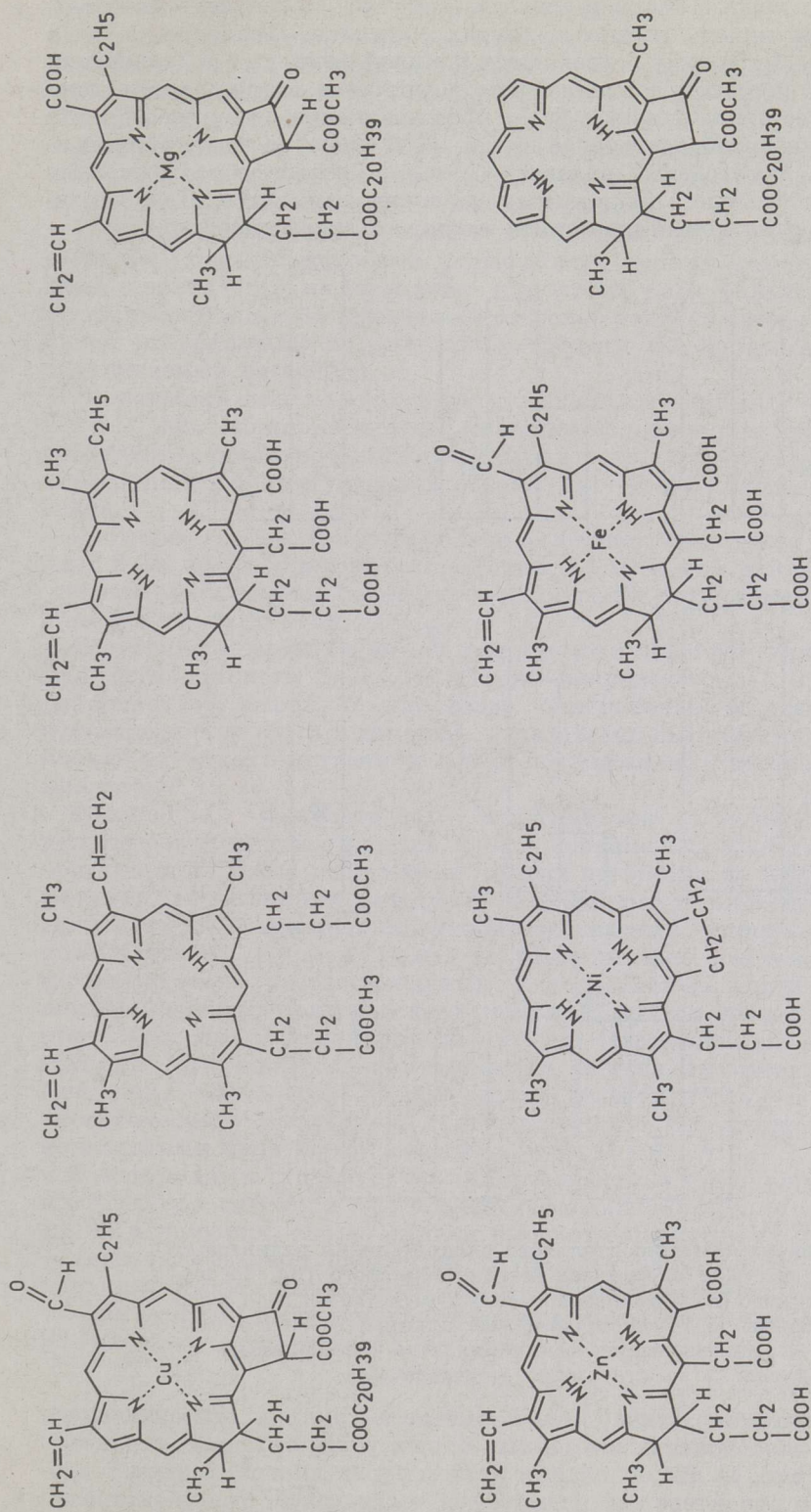


Рис. 3  
Соединения, препаративно выделенные из порфиринового концентрата метанольно-бензольного (1:1) экстракта  
бурых углей Подмосковного бассейна

ринского вещества угля. Действительно, наряду с порфириновыми комплексами железа, меди и магния, в живых организмах известны и порфирины цинка, титана и других металлов. Правда, они пока малоизучены, поскольку встречаются в живой природе в содержаниях на несколько порядков меньших, чем содержание хлорофилла и гема. Поэтому более реалистичным будет предположение, что многообразие металлокомплексобразователей было обеспечено за счет обменных процессов с грунтовыми водами, в ходе которых образовывались наиболее стабильные в конкретных условиях комплексы. Так, в подмосковных углях доминирующими оказались железопорфирины.

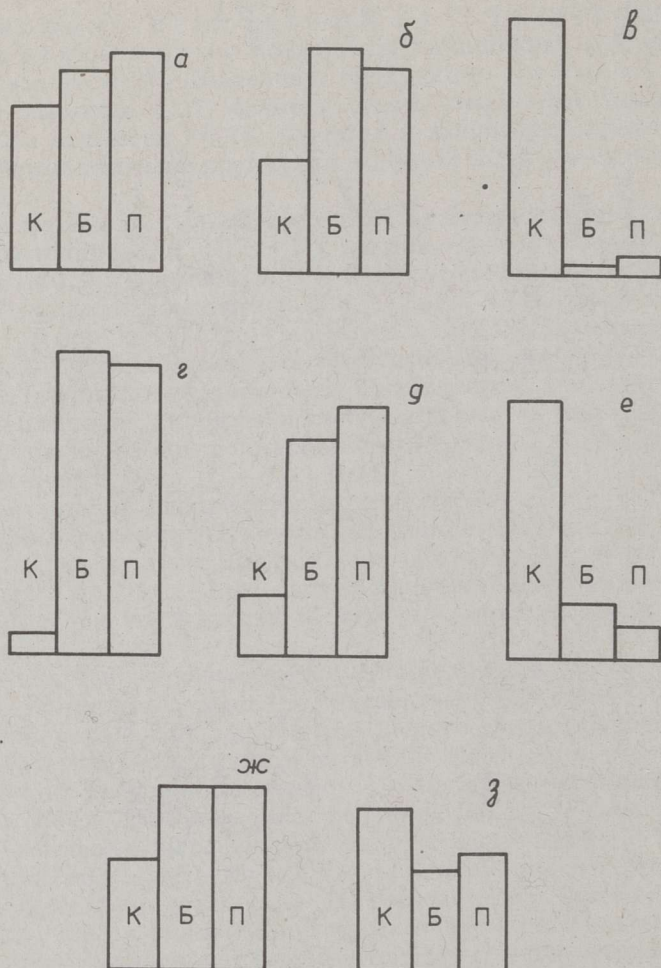


Рис. 4  
 Диаграммы относительного распределения реликтовых структур в экстрактах канско-ачинского (К), богородицкого (Б) и покровского (П) бурых углей: а — *n*-парафины, б — изопреноидные алканы, в — терпены, г — ароматические соединения, д — тритерпаны, е — азулены, ж — стеролы, з — стераны

В геохимическом плане весьма интересен анализ относительного содержания в экстрактах изученных бурых углей основных структурных групп (рис. 4). На основании приведенных диаграмм можно сделать вывод о характере экстрагируемой части углей. Так, в экстракте канско-ачинского угля *n*-парафинов примерно в полтора раза меньше, чем в экстрактах подмосковных углей. Это обусловлено как различия-

ми исходного биологического материала, так и разницей в микробиологической обстановке. Суммарных терпенов в экстракте канско-ачинского угля примерно в 50 раз больше, чем в случае подмосковных углей; экстракты последних гораздо богаче ароматическими соединениями и тритерпенами (их больше соответственно в 30 и 5 раз). Основываясь на этих фактах, можно предположить, что в Подмосковном бассейне было два основных пути преобразования терпенов — ароматизация под каталитическим воздействием серы (которой эти угли обогащены) и восстановление до тритерпенов.

Иную закономерность выявляет зависимость стеролы—стераны: стеролами богаты экстракты подмосковных углей, стеранами — канско-ачинских (где их примерно в полтора раза больше). Характер дегидроксилирования природных стеролов тоже указывает на направление превращений и различия в степени их протекания в углях сравниваемых бассейнов.

В экстракте канско-ачинского угля больше азуленов — примерно в 5—10 раз, что коррелирует с меньшим содержанием ароматических соединений, особенно бициклических, в которые азулены термически перегруппируются в условиях образования углей Подмосковного бассейна.

Соотношение  $17\alpha\text{H}/17\beta\text{H}$  гопанов для канско-ачинского угля составляет 2,90, тогда как для богородицкого 1,10 и для покровского 1,28, что свидетельствует о более высокой зрелости органического вещества канско-ачинского угля.

Соотношение пристан/фитан для канско-ачинского угля равно 0,56, для богородицкого — 0,92 и для покровского — 0,80. Однако однозначный вывод о характере окислительно-восстановительной обстановки только по данному показателю был бы некорректным, поскольку в количественном плане содержание пристана зависит от планктона.

Обобщение результатов исследования углей методами полукоксования и экстракции дает основание для вывода о том, что органическая масса ископаемых топлив построена из большого числа фрагментов, связанных между собой прочными химическими, а также водородными и донорно-акцепторными связями. Определенная часть пребывает в матрице угля в растворенном состоянии (часть, экстрагируемая растворителями). В образовании углей участвовал широкий спектр биологического материала, причем его преобразование протекало самыми различными путями. Определенную роль играли глубина залегания, аэрация пластов, состав грунтовых вод, вид бактерий. По всей видимости, селективность превращений биологического материала определяется металлоорганическими комплексами типа порфириновых.

Информация о структуре органической массы угля, полученная при комплексном изучении ее строения методами экстракции и полукоксования в условиях, исключающих высокотемпературный пиролиз первичных парогазовых продуктов, служит научной основой для рационального выбора методов термохимической переработки ископаемых топлив с целью получить качественные моторные топлива и разнообразное химическое сырье.

1. *Angelova G.* // Freiburger Forschungshefte. Verf. Tech. 1974. A540. С. 93—120.
2. *Juntgen H.* // Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem. 1985. Т. 38, № 10. С. 448—455.
3. *Marzek A.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1985. Т. 8. С. 241—254.
4. *Reasoner J. W., Hower J. C., Yates L. P.* // Fuel. 1985. Т. 64, № 9. С. 1269.
5. *Pierron E., Rees O.* // Illinois State Geol. Survey, Cirk. 259. 1959.
6. *Mc Kay J. F.* Characterisation huiles lourdes et residus petrol // Symp. int. Lyon, juin 25—27, Paris. 1984. С. 257—270.
7. *Spence L. A., Wahrman H.* // Chem. Ind. 1965. С. 1522.
8. *Ouchi K., Imuta R.* // Fuel. 1963. Т. 42. С. 445—456.
9. *Brown J. K.* // Fuel. 1959. Т. 38, № 1. С. 55—63.
10. *Bodzek D., Marzek A.* // Fuel. 1981. Т. 60. С. 47.
11. *Старостина Н., Уров К.* // Изв. АН ЭССР. Хим. 1979. Т. 28, № 4. С. 220.
12. *Leibnitz E.* Die Entstehung der fossilen Brennstoffe aus der Sicht des Chemikers. — Berlin, 1964. С. 88.
13. *Gerstein B. S.* // Magn. Resonance: Introd., Top. and Appl. Fossil Energy: Proc. NATO Adv. Study. Inst. Maleme, 3—15, 1983. 1984. С. 409—439.
14. *Wise W. C.* Solvent Treatment of Coal. Mills and Boon Monograph., CE/2. — London, 1971.
15. *Dodova-Angelova M., Rouschew D.* // Fuel. 1985. Т. 64, № 3. С. 313.
16. *Kirschstein J., Hädike A., Hodek A.* // Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem. 1986. Т. 35, № 5. С. 239—241.
17. *Shaffee A. L., Johns R. B.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. Т. 47. С. 2141—2153.
18. *Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А.* // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по высокомолекулярным соединениям нефти, Томск, 29 сент.—4 окт. 1985. Томск, 1985. С. 39—40.
19. *Bonnett R., Czechwski F.* // J. Chem. Soc. 1984. РТИ, № 1. С. 125—131.
20. *Караваяев М. Н., Румянцева З. А., Полянская В. С.* // Изв. АН Тадж.ССР. Сер. отд. теор. физ. и хим. наук. 1965. Т. 1. С. 79—88.
21. *Камнева А. И., Королев Ю. Г.* Лабораторный практикум по химии топлива. — М., 1976.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию  
9.09.1987

Тулльский государственный  
педагогический институт

V. V. PLATONOV, O. A. KLYAVINA, A. I. KAMNEVA

## EXTRACTION OF BROWN COALS

A scheme has been developed of complex investigation of Kansk-Achinsk coals and two coals from the Moscow region by successive extraction with water, toluene and a 1:1 mixture of benzene—methanol in Grephe's apparatus. The scheme involves separation by using liquid adsorption chromatography, group analysis, thin-layer chromatography, as well as subsequent characterization of eluates by IR- and UV-spectroscopy, cryoscopy, elemental, functional and emission spectral analysis, capillary gas chromatography and chromato-mass-spectrometry.

In water extracts the following amino acids were identified: glutamic, serine, treonine, glutamine, alanine, histidine, phenyl alanine, asparagine, lysine, cysteine, oxypoline, sarcosine, valine, triptophane and tyrosine acids; sugars: maltose, arabinose, galactose, ramnose, glucose; water-soluble acids: oxalic, malic, gallic, ferulic, succinic, vanillic, glutaric, acetic, propionic, isobutyric, caproic, butyric, vinyl acetic, glycolic, protocatechuic and trimellitic acids.



In hexane and toluene extracts *n*-, *iso*- and isoprenoid alkanes, terpenes, olefins, cycloalkanes, adamantanes, steranes, triterpanes, azulenes, aromatic and hydroaromatic hydrocarbons were identified. In the acetone eluate from silica gel of toluene extract sterols are represented by cholesterol, cholestanol, brassicasterol, spongesterol, campesterol, stigmasterol, stigmastanol, sitosterol, fucosterol, methyl, dimethyl and ethyl cholesterol.

The benzene-methanol extracted acids contained *n*-alkanes  $C_8-C_{16}$ ,  $C_{18}-C_{22}$  with two maxima in the carbon atom number range of 13-16 and 18-20, monounsaturated  $C_{11}-C_{14}$ ,  $C_{16}-C_{22}$ , diunsaturated  $C_{16}$ ,  $C_{20}$ ,  $C_{22}$ , tri- and tetraunsaturated  $C_{20}$  acids, dicarboxylic acids  $C_4-C_{10}$ , benzoic, phenyl acetic, isonicotinic, salicyl, isophthalic, terephthalic, anisic, veratric, vanillic, cinnamic acids, etc.

In methanol and methanol-acetic acid eluates from silica gel of shaly substances of benzene-methanol extract carotenoids, porphyrin complexes of iron, nickel, zinc, titanium, vanadium and copper as well as phthalocyanine complex were identified.

On the basis of the data obtained the coals under study have been compared. Correlations between the relative contents of individual compound groups have been elucidated and assumptions about their interconversions and relationship with the initial biological material made.

*Tula State Pedagogical Institute*