

УДК 662.749.33+662.749.38+662.749.39+ 661.715.7

DOI: 10.15372/ChUR2019173

Химические реакции каменноугольного пека с модельными органическими соединениями

Е. И. АНДРЕЙКОВ^{1,2}, Ю. А. ДИКОВИНКИНА¹, М. Г. ПЕРВОВА¹, О. В. КРАСНИКОВА¹¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург (Россия)

E-mail: cc@ios.uran.ru

²Восточный научно-исследовательский углехимический институт, Екатеринбург (Россия)

Аннотация

Изучены химические реакции, протекающие за счет переноса водорода от полиароматических соединений каменноугольного пека к модельным органическим соединениям (нитробензол, хлорфенолы и хлоранилин). В интервале температур 270–360 °С наблюдается полная конверсия нитробензола в анилин (с выходом 75–82 %), оставшийся нитробензол превращается в продукты конденсации. Установлено, что при температуре 300 °С 4-хлорфенол вступает в реакцию гидродеchlorирования с образованием фенола и продуктов конденсации. Реакционная способность 2,4-дихлорфенола и 2,4,6-трихлорфенола в этой реакции выше, чем 4-хлорфенола. Проведен сравнительный анализ особенностей реакций с использованием в качестве донора водорода каменноугольного пека и гидроароматических соединений.

Ключевые слова: каменноугольный пек, перенос водорода, поликонденсация, нитробензол, анилин, хлорфенолы, гидродеchlorирование

ВВЕДЕНИЕ

Каменноугольный пек, остаток дистилляции переработки каменноугольной смолы, получаемой при производстве металлургического кокса, представляет собой сложную гетерогенную систему конденсированных ароматических соединений, с широким распределением по молекулярной массе [1–6]. Термические превращения многоядерных ароматических углеводородов каменноугольного пека при повышенных температурах приводят к образованию с высоким выходом углеродного остатка. Доступность и низкая стоимость каменноугольного пека определяют его перспективность в качестве сырья не только для использования как связующего и пропиточного материала в производстве углеграфитовых материалов и углерод-углеродных композитов, но и для получения углеродных сорбентов, мезофазных микросфер, углеродных пен, электродных материалов для химических источников тока [6].

Важным фактором является стабильный химический состав каменноугольного пека, преимущественно представленный многоядерными ароматическими углеводородами, хорошими прекурсорами для графитоподобных структур.

Сложность химического состава каменноугольного пека, сосуществование жидкой, жидкокристаллической (мезофазной) и твердой (углеродной) фаз при его карбонизации затрудняют идентификацию и исследование термических химических реакций, в которые вступают составляющие его основу многоядерные ароматические углеводороды [7].

Отмечается, что реакции карбонизации ароматических соединений, на примере антрацена в интервале температур 465–525 °С, начинаются с переноса водорода и конденсации (полимеризации) свободных радикалов в соединения с большой молекулярной массой [8]. Поэтому исследование реакций переноса водорода с участием каменноугольного пека имеет значение

как для понимания процессов его карбонизации, так и для модифицирования химическим путем.

При изучении пиролиза высокомолекулярных органических соединений в присутствии каменноугольного пека установлено, что при температурах до 400 °С происходит перенос водорода от соединений каменноугольного пека к промежуточным радикальным продуктам термодеструкции полимера [9–15] и неопределяемому соединению, например стиролу при разложении полистирола [15], инициируя реакции поликонденсации в пеке. Протекание реакции поликонденсации в каменноугольном пеке при термической деструкции полистирола описано ранее в патенте [16]. Перенос водорода при достаточно низких температурах (320–400 °С) от полиядерных ароматических соединений оказался неожиданным процессом. Активными донорами водорода являются гидроароматические соединения пека, такие как тетралин, дигидроантрацен, обеспечивающие перенос водорода к реагирующему соединению с образованием стабильных ароматических соединений, нафталина и антрацена (reverse radical disproportionation [17]).

Цель настоящей работы – исследование возможности реакций переноса водорода от ароматических соединений каменноугольного пека к модельным органическим соединениям – нитробензолу, хлорфенолам и хлоранилину. Реакции этих соединений с дигидроароматическими соединениями ранее изучены в работах [18, 19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов и разработки газохроматографической методики количественного анализа использованы нитробензол, анилин, 4-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол и 4-хлоранилин реактивной чистоты (содержание основного вещества не менее 95 %). Характеристики образцов промышленного каменноугольного пека, используемых в работе, приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Характеристика каменноугольного пека

Образец	Показатели по ГОСТ 10200–83				Элементный анализ					
	T_p , °С	α , %	α_1 , %	V^r , %	С	Н	Н	S	O	Атомное отношение Н/С
Среднетемпературный	68	27.0	5.0	59.0	91.9	4.3	1.8	0.6	1.4	0.56
Высокотемпературный	86	34.0	8.1	55.0	93.7	4.0	2.4	–	–	0.51

Примечание. Здесь и в табл. 4: 1. T_p – температура размягчения по “Кольцу и стержню”; α – массовая доля нерастворимых в толуоле веществ; α_1 – массовая доля нерастворимых в хинолине веществ; V^r – выход летучих веществ при 850 °С. 2. Прочерк обозначает, что измерения не проводились.

Проведение реакции в ампулах

Загружали 0.7 г смеси каменноугольного пека с дифенилом (внутренний стандарт) в соотношении 100 : 1 и навеску нитробензола массой 0.014–0.016 г ($(1.1–1.3) \cdot 10^{-4}$ моль) в стеклянные ампулы объемом 3 мл, ампулы продували аргоном. В опытах с хлорфенолами и хлоранилином использовали 0.5 г смеси каменноугольного пека с дифенилом и 0.025 г исходного соединения ($1.94 \cdot 10^{-4}$ моль 4-хлорфенола, $1.53 \cdot 10^{-4}$ моль 2,4-дихлорфенола, $1.27 \cdot 10^{-4}$ моль 2,4,6-трихлорфенола).

Ампулы запаивались и загружались в муфель, разогретый до заданной температуры, выдерживались в течение определенного времени. После охлаждения до комнатной температуры ампулы вскрывали и вместе с содержимым помещали в конические колбы на 100 мл, в которых находилось 20–30 мл хлористого метилена. Через 1 сут ампулы доставали из раствора, к содержимому колб приливали 20–30 мл изопропилового спирта, колбы помещали на магнитную мешалку для перемешивания в течение 30 мин. Далее раствор фильтровали через фильтр “красная лента” и анализировали методом газовой хроматографии (ГХ) в условиях пламенно-ионизационного детектора (ГХ-ПИД) и масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Опыты в динамических условиях

Проводились путем пропускания 10 г смеси толуол/нитробензол с массовым соотношением 43 : 57 или 4.8 г нитробензола ($390 \cdot 10^{-4}$ моль нитробензола) в течение 30 мин через металлический реактор с пропеллерной мешалкой, в котором находилось 60 г каменноугольного пека. Высота слоя пека составляла 50 мм. Сконденсированные после реактора жидкие продукты и остаток в реакторе взвешивали. Содержание анилина и нитробензола в продуктах реакции определяли методом ГХ с использованием толуола в качестве внутреннего стандарта.

Для идентификации продуктов реакции использовали газовый хромато-масс-спектрометр Trace GC Ultra DSQ II (США) (условия ГХ-МС) с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором и кварцевой капиллярной колонкой Thermo TR-5ms (полидиметилсилоксан, 5 мас. % фенильных групп), длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм. Температура колонки: начальная – 40 °С (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 290 °С (выдержка 30 мин), температура испарителя – 250 °С, температура источника – 200 °С, переходной линии – 250 °С. Газ-носитель – гелий, деление потока 1 : 50, расход через колонку 1.0 мл/мин. Сканирование в режиме электронной ионизации (70 эВ) по полному ионному току (ТIC) в диапазоне масс 20–1000 Да.

Количественный анализ с использованием внутреннего стандарта выполняли с помощью газового хроматографа Shimadzu GC 2010 (Япония) с пламенно-ионизационным детектором (условия ГХ-ПИД), кварцевой капиллярной колонкой ZB-5 (полидиметилсилоксан, 5 мас. % фенильных групп), длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщиной пленки 0.25 мкм. Температура колон-

ки: начальная – 40 °С (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 280 °С (выдержка 30 мин), температура испарителя составляла 250 °С, детектора – 300 °С. Газ-носитель – азот, деление потока 1 : 30, расход через колонку 1.0 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрирование нитробензола

В табл. 2 приведены результаты термолитиза нитробензола в каменноугольном пеке в ампулах. Единственный обнаруженный с помощью метода ГХ продукт реакции переноса водорода от каменноугольного пека к нитробензолу – анилин, выход которого в интервале 270–360 °С составляет 75–82 % при полной конверсии нитробензола. Остальная часть нитробензола (18–25 %) превращается в конденсированные продукты, как показали опыты в динамическом режиме.

При пропускании нитробензола через слой каменноугольного пека реакция проходит на границе газовой (пары нитробензола) и жидкой (расплав пека) фаз. В жидких продуктах реакции, сконденсированных после реактора, содержатся непрореагировавший нитробензол, анилин, вода и летучие соединения каменноугольного пека. Как следует из данных табл. 3, выход анилина на прореагировавший нитробензол составляет 67–75 % при 270–300 °С, количество воды соответствует количеству анилина, 25–33 % нитробензола превращается в результате реакций конденсации в нелетучие продукты, остающиеся в реакторе. Селективность по реакциям конденсации возрастает с увеличением темпе-

ТАБЛИЦА 2

Гидрирование нитробензола водородом, перенесенным от каменноугольного пека (опыты в ампулах)

Температура, °С	Время, мин	Конверсия нитробензола, %	Выход, %	
			Анилин	Продукты конденсации
270	15	100	82	18
300	15	100	75	25
300	30	100	79	21
360	15	100	79	21

ТАБЛИЦА 3

Гидрирование нитробензола водородом, перенесенным от каменноугольного пека (динамический режим)

Номер опыта	Температура, °С	Подано нитробензола, г (моль)	Продукты, г (моль)		Селективность, %		Конверсия нитробензола, %
			Нитробензол	Анилин	Анилин	Продукты конденсации	
1	270	5.7 ^a (463 · 10 ⁻⁴)	1.3 (106 · 10 ⁻⁴)	2.5 (268 · 10 ⁻⁴)	75	25	77
2	300	5.7 ^a (463 · 10 ⁻⁴)	0.8 (65 · 10 ⁻⁴)	2.5 (268 · 10 ⁻⁴)	67	33	86
3	360	4.7 ^a (382 · 10 ⁻⁴)	0.6 (49 · 10 ⁻⁴)	1.5 (161 · 10 ⁻⁴)	48	52	84
4	300	4.8 (390 · 10 ⁻⁴)	1.0 (81 · 10 ⁻⁴)	2.1 (225 · 10 ⁻⁴)	72	28	79
5	300	4.8 (390 · 10 ⁻⁴)	2.7 (219 · 10 ⁻⁴)	0.9 (97 · 10 ⁻⁴)	57	43	44

Примечание. Опыт 1–4 проводились с использованием среднетемпературного пека, опыт 5 – высокотемпературного пека.

^a Подавалась смесь с массовым соотношением толуол/нитробензол = 43 : 57.

ТАБЛИЦА 4

Характеристики каменноугольного пека после пропускания нитробензола (динамический режим)

Номер опыта	Показатели по ГОСТ 10200–83				Атомное отношение Н/С
	T_p , °С	α , %	α_1 , %	V^r , %	
1	Выше 170	55	38	47	0.54
2	Выше 170	55	–	46	0.54
3	161	50	42	49	0.54
5	–	–	–	–	0.49

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

ратуры реакции и составляет 52 % при 360 °С. Количество образовавшейся воды соответствует количеству анилина.

При использовании каменноугольного пека марки В (высокотемпературный), характеризующегося более высоким отношением С/Н и меньшим количеством активного водорода, конверсия нитробензола снижается, и растет доля реакций конденсации с его участием.

Характеристики каменноугольного пека после пропускания через него нитробензола приведены в табл. 4. Отношение Н/С после реакции с нитробензолом уменьшается вследствие переноса водорода от пека к продуктам реакции, анилину и воде. Недостаточная точность элементного анализа не позволяет сделать вывод об изменении содержания азота в каменноугольном пеке после реакции. Рост содержания нерастворимых в толуоле и хинолине соединений, наряду со снижением выхода летучих веществ, свидетельствует о протекании в камен-

ноугольном пеке реакций конденсации, инициируемых переносом водорода. Количество водорода, перенесенного от каменноугольного пека на образование анилина и воды, в опытах 1 и 2 составляет примерно 3 мг ($1.7 \cdot 10^{-4}$ моль) на 1 г каменноугольного пека.

Гидродехлорирование хлорфенолов и хлоранилина

Результаты гидродехлорирования 4-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола и 4-хлоранилина приведены в табл. 5. Гидродехлорирование 4-хлорфенола с образованием фенола начинается при температуре 300 °С, одновременно, как и при гидрировании нитробензола за счет переноса водорода от каменноугольного пека, образуются неидентифицируемые методом ГХ продукты конденсации. Общая конверсия 4-хлорфенола в интервале 300–360 °С достигает 97–98 % при 330 °С, селективность по фенолу составляет 68–88 %.

2,4-Дихлорфенол и 2,4,6-трихлорфенол более реакционноспособны и не обнаружены в продуктах реакции при 300 °С. Основным продуктом гидродехлорирования этих соединений при 360 °С является фенол, при 300 °С в продуктах реакции в значительном количестве содержится 2-хлорфенол, менее реакционноспособный по сравнению с 4-хлорфенолом.

Как показано в работе [18], 4-хлоранилин ведет себя аналогично 4-хлорфенолу и гидродехлорируется в анилин с побочным образованием продуктов конденсации.

ТАБЛИЦА 5

Дегидрохлорирование хлорфенолов и хлоранилина в каменноугольном пеке (опыты в ампулах)

Соединение	Температура, °С	Время, мин	Конверсия, %	Селективность, %		
				Фенол/анилин ^а	2-Хлорфенол ^б	Продукты конденсации
Хлорфенол	270	15	0	–	–	–
«	300	15	20	40	–	60
«	300	60	90	71	–	29
«	330	30	97	68	–	32
«	360	30	98	88	–	12
Дихлорфенол	300	60	100	19	50	31
«	360	60	100	88	5	7
Трихлорфенол	300	60	100	3	58	49
«	360	60	100	61	–	39
Хлоранилин	300	60	0	–	–	–
«	360	60	100	74	–	26

Примечание. Прочерк означает, что измерения не проводились.

^а Продукт дегидрохлорирования анилина.

^б Продукт дегидрохлорирования ди- и трихлорфенола.

Сравнение с реакциями переноса водорода от дигидроароматических соединений

Активность каменноугольного пека в реакциях с переносом водорода, такими как гидрирование нитробензола в анилин и гидрохлорирование 4-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола и 4-хлоранилина с образованием фенола и анилина, сопоставима с активностью классического донора водорода – дигидроантрацена.

В реакции гидрирования нитробензола в ампулах полупериод реакции составил с дигидроантраценом 80 мин при 255 °С и 16 мин при 275 °С, в тетралине – 22 мин при 300 °С [19]. В реакции с каменноугольным пеком полная конверсия нитробензола достигается при 270 °С в течение 15 мин.

В работе [18] при проведении реакции в ампулах при 352 °С в течение 3 ч выход фенола из 4-хлорфенола в дигидроантраcene составил 25 %, из 2,4-дихлорфенола – 21 % для 2-хлорфенола и 79 % для фенола, выход анилина из 4-хлоранилина составил 31 %.

Изменение характеристик каменноугольного пека после участия в реакциях переноса водорода

Изменение характеристик каменноугольного пека после переноса водорода от него к нитробензолу отражено в табл. 4. Потеря водорода уменьшает атомное отношение Н/С каменноугольного пека, одновременно растут температуры размягчения, содержание α - и α_1 -фракций, уменьшается выход летучих веществ. Эти изменения свидетельствуют о протекании в каменноугольном пеке реакций конденсации, идущих через стадию образования свободных радикалов, полученных в результате отрыва водорода от соединений каменноугольного пека.

Таким образом, реакции с нитроароматическими соединениями могут быть использованы для модифицирования каменноугольного пека. Влияние добавок нитроароматических соединений на скорость коксования каменноугольного пека и выход коксового остатка отмечалось ранее [19, 20]. В работе [20] показано, что наряду с увеличением выхода кокса при карбонизации смеси каменноугольного пека с тринитротолуолом подавляется образование мезофазы в пеке, и образуется изотропный неграфитируемый углерод вследствие перекрестного сшивания с выделением воды уже при 200 °С. В патенте [21] для увеличения выхода кокса из каменноугольного пека используется его карбонизация с каменноугольным пеком, содержащим нитрогруппы после реакции нитрования с нитрующим агентом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере реакций с модельными органическими соединениями показано, что каменноугольный пек при использовании в качестве растворителя может проявлять водорододонорные свойства в интервале температур 270–300 °С. Перенос водорода от полиароматических соединений каменноугольного пека, аналогично реакциям переноса водорода от классических доноров водорода – гидроароматических соединений, восстанавливает нитробензол в анилин и приводит к термическому дегалогенированию хлорфенолов. Перенос водорода от полиароматических соединений, составляющих основу каменноугольного пека, сопровождается реакциями их конденсации, в результате которых изменяются характеристики каменноугольного пека.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zander M. // Fuel. 1987. Vol. 66. P. 1459–1466.
- Fan X. H., Li W., Chen L., Ouyang T., Fei Y. // Chemistry Select. 2019. Vol. 4, No. 17. P. 4874–4882.
- Gargiulo V., Apicella B., Alfè M., Russo C., Stanzione F., Tregrossi A. // Energy and Fuels. 2015. Vol. 29, No. 9. P. 5714–5722.
- Gargiulo V., Apicella B., Stanzione F., Tregrossi A., Milan M., Ciajolo A. // Energy and Fuels. 2016. Vol. 30, No. 4. P. 2574–2583.
- Fan X., Fei Y., Chen L., Li W. // Energy and Fuels. 2017. Vol. 31, No. 5. P. 4694–4704.
- Granda M., Blanco C., Alvarez P., Patrick J. W., Menéndez R. // Chem. Rev. 2014. Vol. 114, No. 3. P. 1608.
- Lewis I. C. // Fuel. 1987. Vol. 66. P. 1527–1531.
- Scaroni A. W., Jenkins R. G., Walker Jr. P. L. // Carbon. 1991. Vol. 29, No. 7. P. 969–980.
- Андрейков Е. И., Амосова И. С., Красникова О. В. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83, № 11. С. 1855–1860.
- Андрейков Е. И., Амосова И. С., Диковинкина Ю. А., Первова М. Г. // Химия тв. топлива. 2013. Т. 4. С. 19–28.
- Андрейков Е. И., Сафаров Л. Ф., Первова М. Г., Мехавев А. В. // Химия тв. топлива. 2016. № 1. С. 13–19.
- Кабак А. С., Андрейков Е. И., Первова М. Г., Койтов С. А., Селезнев А. М. // Химия уст. разв. 2018. Т. 26, № 2. С. 135–140.
- Андрейков Е. И., Кабак А. С., Первова М. Г. // Кокс и химия. 2016. № 12. С. 22–27.
- Андрейков Е. И., Диковинкина Ю. А., Первова М. Г., Красникова О. В. // Химия тв. топлива. 2017. № 1. С. 9–20.
- Андрейков Е. И., Амосова И. С., Диковинкина Ю. А., Красникова О. В., Первова М. Г. // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85, № 1. С. 93–102.
- US Pat. No. 4429172 Cl, 1984.
- Ruchardt C., Gerst M., Ebenhoch J. // Angewandte Chemie. 1997. Vol. 109. P. 1474–1498.
- Mulder P., Arends I. W. C. E., Santoro D., Korth H.-G. // J. Org. Chem. 2003. Vol. 68, No. 11. P. 4247–4257.
- Coellen M., Ruchardt C. // Chemistry – A European Journal. 1995. Vol. 1, No. 8. P. 564–567.
- Kawamura K., Bragg R., Kimura S. // Carbon. 1986. Vol. 24, No. 2. P. 227–230.
- US Pat. No. 4755276, 1988.