

УДК 66.092-977-922 + 662.749.33

DOI: 10.15372/ChUR2021343

Дехлорирование гидроксипроизводных полихлорбифенилов при термическом сольволизе в среде каменноугольного пека

Е. И. АНДРЕЙКОВ, М. Г. ПЕРВОВА, Ю. А. ДИКОВИНКИНА, О. В. КРАСНИКОВА, Т. И. ГОРБУНОВА, В. И. САЛОУТИН

*Институт органического синтеза им. И. Я. Пастера УрО РАН,
Екатеринбург (Россия)**E-mail: cc@ios.uran.ru*

(Поступила 10.03.21; после доработки 18.06.21)

Аннотация

Проведено дехлорирование гидроксипроизводных полихлорбифенилов в среде каменноугольного пека. Показано, что при термообработке смесей конгенеров полихлорбифенилов и гидроксипроизводных полихлорбифенилов в среде не растворимых в толуоле веществ каменноугольного пека происходят реакции гидродехлорирования хлораренов и их гидроксипроизводных с переносом водорода от соединений каменноугольного пека. Основными продуктами реакции являются продукты конденсации с соединениями каменноугольного пека, а также конгенеры полихлорбифенилов и гидроксипроизводные полихлорбифенилов с меньшим числом атомов хлора.

Ключевые слова: гидроксипроизводные полихлорбифенилов, каменноугольный пек, гидродехлорирование

ВВЕДЕНИЕ

Каменноугольный пек является востребованным на мировом рынке продуктом, выступая важнейшим компонентом для производства анодной массы, графитированных электродов, углеродных конструкционных материалов [1, 2]. В последнее время показано, что каменноугольный пек служит активной средой для проведения реакций термического сольволиза. Например, установлено, что пиролиз поликарбоната в среде каменноугольного пека позволяет снизить температуру деструкции полимера более чем на 100 °С и получить мономерные соединения (фенол и *n*-изопропилфенол) с высокими выходами [3]. Авторы полагают, что химическая сторона термодеструкции поликарбоната связана с процессами переноса водорода от соединений, составляющих каменноугольный пек, к радикальным продуктам распада полимера, что обеспечивает получение фенольных производных и инициирует поликонденсацию камен-

ноугольного пека, модифицируя его. На модельных соединениях установлено, что каменноугольный пек проявляет свойства донора водорода и служит эффективным гидродехлорирующим агентом для моно-, ди- и трихлорфенолов в интервале температур 300–360 °С [4].

По сути, полихлорированные фенолы являются фрагментами структур гидроксипроизводных, синтезированных взаимодействием технических смесей полихлорбифенилов (ПХБ) марок “Совол” и “Трихлорбифенил” со щелочью в среде полиалканоламинов [5]. Сегодня ПХБ относятся к стойким органическим загрязнителям и должны быть уничтожены до 2028 г. [6]. Возможным вариантом утилизации ПХБ с получением полезных продуктов может стать термическая обработка гидроксипроизводных ПХБ в среде каменноугольного пека, обладающего водорододонорными свойствами.

Цель настоящей работы – развитие двухстадийного подхода к переработке технических ПХБ, функционализация на первой стадии смесей

конгенеров ПХБ, а на второй – термическая обработка полученных производных ПХБ в среде каменноугольного пека.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и материалы

В качестве исходных смесей ПХБ были использованы технические смеси ПХБ марок “Трихлорбифенил” (ОСТ 6-01-43-79), представляющие собой смесь конгенеров дипентахлорбифенилов (ПХБ1) [7], и “Совол” (ОСТ 6-01-24-85) – смесь конгенеров тригептахлорбифенилов (ПХБ2) [8].

Для проведения гидроксилирования ПХБ использовали гидроксид калия, 2-аминоэтанол, соляную кислоту, толуол, дихлорметан, изопропиловый спирт (квалификации “х. ч.”, Россия).

В качестве модельного вещества применяли 4-хлорфенол (Sigma-Aldrich, США), содержание основного вещества 99.5 %.

В работе использовали промышленный каменноугольный пек (П) с температурой размягчения 72 °С по методу “Кольцо и стержень” (ГОСТ 9950-83), из которого путем экстракции толуолом в аппарате Сокслета получали нерастворимые в толуоле вещества (α -фракцию) каменноугольного пека (НТ).

Методики исследования

Анализ продуктов взаимодействий. Идентификацию и анализ состава продуктов проводили с использованием газового хроматографа/масс-спектрометра Agilent GC 7890A MS 5975C Inert XL EI/CI (США) (ГХ-МС) с кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS (полидиметилсилоксан, 5 мас. % фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщиной пленки 0.25 мкм и квадрупольным масс-спектрометрическим детектором. 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 – 230 °С, квадруполь – 150 °С, переходной камеры – 280 °С; газ-носитель – гелий; расход через колонку – 1.0 мл/мин. Сканирование в режиме электронной ионизации при энергии излучения 70 эВ по полному ионному току (ТIC) в диапазоне масс 20–1000 Да.

Расчет содержания конгенеров ПХБ и гидроксипроизводных ПХБ (ПХБ-ОН) проводился по методу внутреннего стандарта, в качестве которого использовали 4,4'-дифторбифенил.

Проведение реакции гидроксилирования ПХБ. В колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружали 3.36 г (0.06 моль) КОН и 25 мл (25.55 г, 0.42 моль) 2-аминоэтанола (2-АЭ). При интенсивном перемешивании содержимое колбы нагревали до образования мелкодисперсной суспензии. Затем прикапывали 0.01 моль смеси ПХБ1 или ПХБ2 и кипятили реакционную массу ($T \sim 170$ °С) при перемешивании в течение 13 ч. По окончании массу охлаждали до комнатной температуры, вводили 10 % раствор соляной кислоты до pH 1–2 и экстрагировали толуолом (2 × 10 мл). Толуольный экстракт сушили CaCl_2 и анализировали методом ГХ-МС. После отгонки толуола получали гидроксилированные смеси (ГПХБ1 и ГПХБ2) из смесей ПХБ1 и ПХБ2 соответственно.

Моделирование взаимодействия с П и НТ. Для верификации методики термического дехлорирования производных ГПХБ1 и ГПХБ2 в среде П и НТ проводили реакцию с модельным соединением – 4-хлорфенолом. Термообработку осуществляли в стеклянных ампулах. Навеску 0.025 г (0.2 ммоль) 4-хлорфенола и 0.5 г смеси 0.005 г дифенила (взятого в качестве внутреннего стандарта) и 0.5 г П или НТ помещали в стеклянные ампулы вместимостью 3 мл. Ампулы продували аргоном, запаивали и помещали в муфель, разогретый до температуры 360 °С, выдерживали в течение 60 мин. После выдержки ампулы охлаждали до комнатной температуры, вскрывали и вместе с содержимым помещали в конические колбы на 100 мл, в которых находилось 20–30 мл дихлорметана. На следующий день из ампул извлекали остатки реакционной смеси в раствор, пустые ампулы утилизировали. К содержимому колб приливали около 20–30 мл изопропилового спирта, колбы помещали на магнитную мешалку для перемешивания в течение 30 мин. Полученный раствор отфильтровывали через фильтр “красная лента” и анализировали методом ГХ-МС.

Взаимодействие смесей ГПХБ1 или ГПХБ2 с НТ без термообработки. Схема анализов смесей ГПХБ1 или ГПХБ2 с НТ без термообработки и после термообработки представлена на рис. 1.

Смеси ГПХБ1 или ГПХБ2 смешивали с НТ в массовом соотношении 1 : 30, получали смеси ГПХБ1-НТ или ГПХБ2-НТ соответственно. Полученные смеси ГПХБ1-НТ или ГПХБ2-НТ перемешивали с дихлорметаном при комнатной температуре в течение 30 мин, отфильтровывали

на фильтре “красная лента” и получали фильтраты (ГПХБ1-НТ-Ф или ГПХБ2-НТ-Ф соответственно) и нерастворимые остатки (ГПХБ1-НТ-О или ГПХБ2-НТ-О соответственно). Фильтраты в дихлорметане ГПХБ1-НТ-Ф или ГПХБ2-НТ-Ф концентрировали упариванием растворителя на водяной бане до 2 мл, добавляли раствор внутреннего стандарта (4,4'-дифторбифенил) и анализировали в условиях ГХ-МС. Твердые остатки ГПХБ1-НТ-О и ГПХБ2-НТ-О экстрагировали в аппарате Сокслета смесью гексан/ацетон в объемном соотношении 1 : 1 и получали экстракты (ГПХБ1-НТ-О-Э и ГПХБ2-НТ-О-Э соответственно), которые также концентрировали упариванием растворителя на водяной бане до 2 мл, добавляли раствор внутреннего стандарта (4,4'-дифторбифенил) и анализировали методом ГХ-МС.

Взаимодействие смесей ГПХБ1 или ГПХБ2 с НТ с термообработкой. В подготовленные ампулы загружали 0.5 г смеси ГПХБ1-НТ или ГПХБ2-НТ. Затем ампулы продували аргоном в течение 2 мин и запаивали. Запаиваемые ампулы помещали в муфельную печь, нагревали до 360 °С и выдерживали в течение 60 мин. Получали образцы ГПХБ1-НТ-360 или ГПХБ2-НТ-360. Далее ампулы охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Охлажденные ампулы вскрывали и переносили в колбу объемом 100 мл, в которую добавляли 30 мл дихлорметана, закрывали пробкой и оставляли для растворения в течение 1 сут, периодически помешивая. Далее проводили ту же обработку, что и для опытов без термообработки. Нерастворившийся осадок отфильтровывали на фильтре “красная лента”. Получали фильтраты (ГПХБ1-НТ-360-Ф или ГПХБ2-НТ-360-Ф), которые анализировались в условиях ГХ-МС, а нерастворимые остатки (ГПХБ1-НТ-360-О или ГПХБ2-НТ-360-О) также экстрагировали в аппарате Сокслета, полученные экстракты (ГПХБ1-НТ-360-О-Э или ГПХБ2-НТ-360-О-Э) анализировались методом ГХ-МС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидроксилирование ПХБ

Смеси ГПХБ1 и ГПХБ2 получали взаимодействием смесей ПХБ1 и ПХБ2 соответственно с гидроксидом калия (КОН) в среде 2-аминоэтанола в условиях, рассчитанных с помощью термодинамического моделирования: молярное соотношение смесь ПХБ/2-АЭ/КОН равно 1 : 8 : 6, температура 170 °С, время реакции 13 ч [9]. Методом ГХ-МС установлено, что при взаимодей-

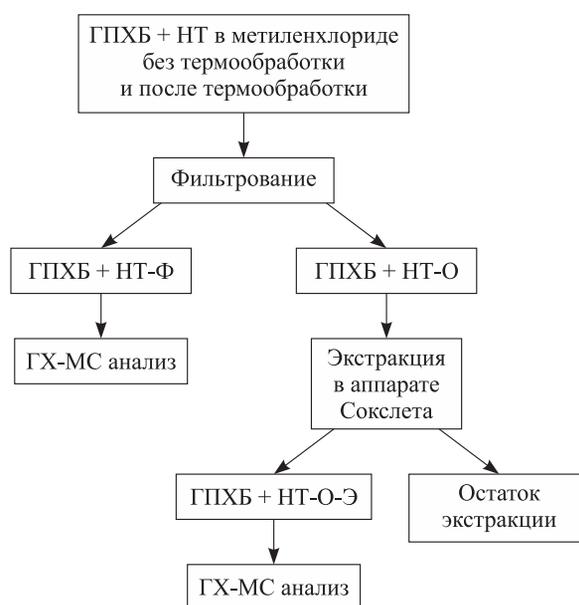


Рис. 1. Схема анализа продуктов опытов с ГПХБ и НТ без термообработки и с термообработкой.

ствии смеси ПХБ1 с КОН в среде 2-АЭ, конверсия исходных конгенов составила 64 % (непрореагировавшими остались преимущественно ди- и трихлорбифенилы – 36 %), а при взаимодействии смеси ПХБ2 – 94 % (непрореагировавшими остались три- и тетрахлорбифенилы – 6 %). В качестве продуктов взаимодействия идентифицированы моно- и дигидроксипроизводные ПХБ. Данные о количественном составе смесей ГПХБ1 и ГПХБ2 представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Данные по составу смесей ГПХБ1 и ГПХБ2

Соединение	Молекулярная масса, г/моль	Относительное содержание, %*	
		ГПХБ1	ГПХБ2
ПХБ			
$C_{12}H_8Cl_2$	222	18.3	–
$C_{12}H_7Cl_3$	256	16.3	0.8
$C_{12}H_6Cl_4$	290	1.6	4.8
ПХБ-ОН			
$C_{12}H_7Cl_2OH$	238	46.1	–
$C_{12}H_6Cl_3OH$	272	16.3	17.2
$C_{12}H_5Cl_4OH$	306	0.4	47.3
$C_{12}H_4Cl_5OH$	340	–	0.4
$C_{12}H_6Cl_2(OH)_2$	254	0.7	–
$C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$	288	0.3	16.8
$C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$	322	–	12.7
Степень конверсии, %		64	94

Примечание. Прочерк – не обнаружены.

* Расчет по методу внутренней нормализации.

Опыты с 4-хлорфенолом

Проведение термообработки смесей ГПХБ1 или ГПХБ2 в среде каменноугольного пека и последующий анализ методом ГХ-МС показали, что в этом случае практически невозможно получить достоверные результаты, поскольку идентификация и количественное определение вновь образованных продуктов затруднено из-за перекрытия пиков конгенеров ПХБ и гидроксипроизводных с пиками соединений, входящих в состав каменноугольного пека. В связи с этим для проведения взаимодействия с ГПХБ1 или ГПХБ2 использовали фракцию НТ, в которой такие соединения отсутствуют.

В качестве модельного соединения был использован 4-хлорфенол. Методом ГХ-МС показано, что в ходе взаимодействия 4-хлорфенола с П или НТ при 360 °С достигается полная конверсия 4-хлорфенола и единственным низкокипящим продуктом реакции является фенол, как результат гидродеchlorирования исходного хлорарена. Кроме того, происходит образование нехроматографируемых продуктов конденсации с большой молекулярной массой в результате вза-

имодействия 4-хлорфенола с промежуточными радикальными продуктами, образующимися из соединений каменноугольного пека (рис. 2). Предлагаемая схема включает взаимодействие доноров водорода, содержащихся в П и НТ, с кето-формами, находящимися в равновесии с исходными фенолами, аналогично работе [10], где в качестве донора водорода для гидродеchlorирования хлорфенолов использовалось гидроароматическое соединение – дигидроантрацен. Возможность переноса водорода от соединений каменноугольного пека показана в ряде работ в термических реакциях с полимерами [3] и индивидуальными соединениями – акцепторами водорода [4, 11–13]. В то же время, сложность состава каменноугольного пека не позволяет однозначно определить, какие именно соединения, входящие в его состав, являются донорами водорода, а также вступают в реакции конденсации.

В табл. 2 приведены результаты гидродеchlorирования 4-хлорфенола в среде П и НТ. Видно, что доля продуктов конденсации, образованных при гидродеchlorировании 4-хлорфенола, значительно выше в случае использования в качестве среды НТ.

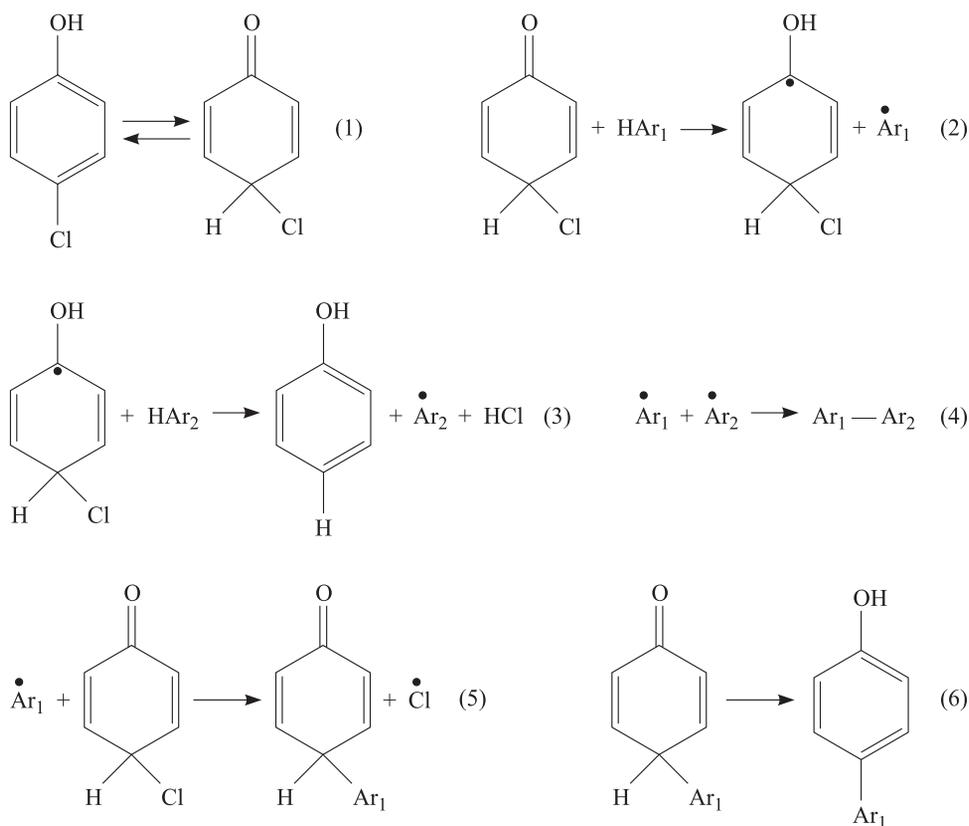


Рис. 2. Схема реакций с переносом водорода от соединений каменноугольного пека: (1)–(4) – гидродеchlorирование хлорфенола с переносом водорода от соединений каменноугольного пека (HAr_1 и HAr_2); (5), (6) – образование продуктов конденсации.

ТАБЛИЦА 2

Гидродехлорирование 4-хлорфенола в среде П и НТ

Реагент	Температура, °С	Время, мин	Конверсия, %	Селективность, %	
				Фенол	Продукты конденсации
П	360	60	100	88	12
НТ	360	60	100	60	40

Примечание. П – каменноугольный пек, НТ – нерастворимые в толуоле вещества (α -фракция) каменноугольного пека.

Опыты без термообработки

При проведении опытов взаимодействия смесей ГПХБ1 или ГПХБ2 с НТ без термообработки методом ГХ-МС показано, что при анализе фильтратов ГПХБ1-НТ-Ф или ГПХБ2-НТ-Ф и экстрактов ГПХБ1-НТ-О-Э или ГПХБ2-НТ-О-Э регистрируется тот же набор конгенов ПХБ и ПХБ-ОН, который присутствовал в исходных смесях, и обнаружена сильная сорбция конгенов ПХБ и ПХБ-ОН на твердой фазе НТ.

В табл. 3 и 4 приведены результаты определения содержания конгенов ПХБ и ПХБ-ОН в фильтратах и экстрактах в опытах без термообработки.

Проведенные исследования показали, что в случае взаимодействия НТ с образцом ГПХБ1 суммарное содержание найденных конгенов ПХБ как в фильтрате, так и в экстракте составило 30.0 % от содержания в начальном продукте. При этом соотношение содержания конгенов ПХБ между собой в исходной смеси, в фильтрате и экстракте не изменяется. Следовательно, сорбция не зависит от числа атомов хлора в конгенере ПХБ. Суммарное содержание найденных конгенов ПХБ в фильтрате и экстракте составило 21.0 % при начальном содержании 36.2 %, т. е. 15.2 % остались адсорбированными.

Суммарное содержание найденных производных ПХБ-ОН в фильтрате составило 20 %, а в экстракте – 36 % от содержания в начальном продукте ГПХБ1. Соотношение содержания производных ПХБ-ОН между собой также не изменяется. Общее же суммарное содержание найденных производных ПХБ-ОН в фильтрате и экстракте составило 35.2 % при начальном содержании 63.8 %, т. е. 28.6 % остались сорбированными.

При взаимодействии НТ с образцом ГПХБ2 суммарное содержание найденных конгенов ПХБ в фильтрате и экстракте было одинаковым – по 26.0 % от содержания в начальном

продукте. Всего же содержание обнаруженных конгенов ПХБ суммарно в фильтрате и экстракте составило 3.2 % при начальном содержании 5.6 %, т. е. сорбированными остались 2.4 %.

Суммарное содержание ПХБ-ОН, найденных в фильтрате, составило 12.0 %, а в экстракте – 32.0 % от содержания в начальном продукте. Общее суммарное содержание обнаруженных производных ПХБ-ОН в фильтрате и экстракте составило 44.9 % при начальном содержании 94.4 %, т. е. сорбированными остались 49.5 %.

Таким образом, сорбция не является избирательной для ПХБ – конгены ПХБ равномерно распределяются между растворителем и твердым остатком (НТ), а гидроксипроизводные ПХБ-ОН больше сорбируются на твердом остатке.

Опыты с термообработкой

Анализ методом ГХ-МС образцов фильтратов и экстрактов после термообработки смесей ГПХБ1 или ГПХБ2 с НТ показал, что происходит гидродехлорирование как оставшихся непрореагировавших конгенов ПХБ, так и гидроксипроизводных ПХБ-ОН.

Так, установлено, что суммарное содержание конгенов ПХБ при анализе образцов фильтрата ГПХБ1-НТ-360-Ф составило около 14.0 %, а при анализе образцов экстракта ГПХБ1-НТ-360-О-Э – менее 4.0 % от содержания в начальном продукте ГПХБ1. При этом тетрахлорбифенилы не регистрировались, увеличилась доля дихлорбифенилов и образовались монохлорбифенилы. Суммарное содержание производных ПХБ-ОН при анализе образца фильтрата ГПХБ1-НТ-360-Ф составило менее 9.0 %, а при анализе экстракта ГПХБ1-НТ-360-О-Э – около 1.0 % от содержания в исходной смеси. В этом случае в качестве гидроксипроизводных регистрировались отсутствующие в исходном образце бифенилолы и (моногокси)хлорбифенилы, резко снизилась доля (моногокси)трихлорбифенилов. Дигидроксипроизводные ПХБ и (мо-

ТАБЛИЦА 3

Результаты анализа образцов (фильтратов и экстрактов) до и после термообработки (исходная смесь ПХБ "Трихлорбифенил")

Соединение	ПХБ1		ПХБ1-НТ-Ф		ПХБ1-НТ-О-Э		ПХБ1-НТ-360-Ф		ПХБ1-НТ-360-О-Э	
	Содержание, %	Соотношение внутри группы, %	Содержание, %	Соотношение внутри группы, %						
$C_{12}H_9Cl$	-	-	-	-	-	-	+	3.7	+	5.2
$C_{12}H_9Cl_2$	18.3	49.3	5.6	48.6	4.66	47.1	3.2	59.4	1.5	53.9
$C_{12}H_9Cl_3$	16.3	45.9	5.1	46.1	4.48	47.3	1.9	36.9	0.2	40.9
$C_{12}H_9Cl_4$	1.6	4.8	0.7	5.2	0.49	5.5	-	-	-	-
$C_{12}H_9OH$	-	-	-	-	-	-	+	1.3	-	-
$C_{12}H_8ClOH$	-	-	-	-	-	-	+	44.4	+	41.8
$C_{12}H_7Cl_2OH$	46.1	70.9	9.5	74.3	16.6	72.2	2.6	45.2	0.4	52.2
$C_{12}H_6Cl_3OH$	16.3	26.9	3.1	25.5	5.4	25.1	0.5	9.0	> 0.1	6.0
$C_{12}H_5Cl_4OH$	0.4	1.1	>0.1	0.3	0.1	0.8	-	-	-	-
$C_{12}H_6Cl_2(OH)_2$	0.7	1.0	-	-	0.5	1.9	-	-	-	-
$C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$	0.3	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание. "-" - не обнаружены, "+" - присутствуют.

ТАБЛИЦА 4

Результаты анализа образцов (фильтратов и экстрактов) до и после термообработки (исходная смесь ПХБ "Совол")

Соединение	ПХБ2		ПХБ2-НТ-Ф		ПХБ2-НТ-О-Э		ПХБ2-НТ-360-Ф		ПХБ2-НТ-360-О-Э	
	Содержание, %	Соотношение внутри группы, %	Содержание, %	Соотношение внутри группы, %						
$C_{12}H_9Cl$	-	-	-	-	-	-	+	13.8	-	-
$C_{12}H_9Cl_2$	0.8	14.1	0.2	16.3	0.2	12.1	0.4	30.0	-	-
$C_{12}H_9Cl_3$	4.8	85.9	1.2	83.7	1.5	87.9	0.8	56.2	-	-
$C_{12}H_9Cl_4$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$C_{12}H_8ClOH$	-	-	-	-	-	-	+	3.9	-	-
$C_{12}H_7Cl_2OH$	-	-	-	-	-	-	+	51.4	+	35.9
$C_{12}H_6Cl_3OH$	17.2	16.6	2.9	22.9	6.4	18.1	3.8	44.8	8.6	62.8
$C_{12}H_5Cl_4OH$	47.3	47.1	8.7	69.7	14.9	43.7	-	-	-	-
$C_{12}H_4Cl_5OH$	0.4	0.6	>0.1	0.37	>0.1	0.3	-	-	-	-
$C_{12}H_6Cl_2(OH)_2$	-	-	-	-	-	-	-	-	+	0.2
$C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$	16.8	18.8	0.7	6.0	5.6	18.6	-	-	-	-
$C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$	12.7	16.8	0.1	1.1	4.9	19.2	-	-	-	-

Примечание. "-" - не обнаружены, "+" - присутствуют.

ТАБЛИЦА 5

Распределение конгенов ПХБ и ПХБ-ОН по продуктам, полученным в опытах без термообработки и с термообработкой, и расчетные значения количества конденсированных продуктов реакции гидрохлорирования

Исходная смесь и условия обработки	Компоненты исходной смеси	Содержание, %		Экстракт	Сорбировано		Исходные соединения (расчет)	Конденсированные продукты в остатке экстракции	Конверсия в конденсированные продукты, %
		Исходное	Фильтрат		Исходные соединения (эксперимент)	Исходные соединения (расчет)			
ГПХБ1 без термообработки	ПХБ	36.2	11.4	9.7	15.1	-	-	-	-
ГПХБ1 с термообработкой	ПХБ-ОН	63.8	12.7	22.6	28.5	-	-	-	-
ГПХБ2 без термообработки	ПХБ	36.2	5.1	1.7	-	2.6	28.8	80.0	80.0
ГПХБ2 с термообработкой	ПХБ-ОН	63.8	3.1	0.5	-	0.6	59.6	93.0	93.0
ГПХБ2 без термообработки	ПХБ	5.6	1.4	1.7	2.5	-	-	-	-
ГПХБ2 с термообработкой	ПХБ-ОН	94.4	12.5	31.9	50.0	-	-	-	-
ГПХБ2 с термообработкой	ПХБ	5.6	1.2	0.0	-	0.0	4.4	79.0	79.0
ГПХБ2 с термообработкой	ПХБ-ОН	94.4	3.8	8.6	-	13.5	68.5	73.0	73.0

Примечание. "-" – не обнаружены.

ногидрокси)тетрахлорбифенилы не обнаружены. Общее суммарное содержание обнаруженных конгенов ПХБ и ПХБ-ОН в фильтрате составило около 11.0 %, в экстракте – около 2.0 % от содержания в продукте ГПХБ1.

При анализе образцов фильтрата ГПХБ2-НТ-360-Ф установлено, что суммарное содержание конгенов ПХБ составило около 25.0 % от содержания в исходной смеси ГПХБ2, при этом уменьшилась доля тетрахлорбифенилов и увеличилась доля трихлорбифенилов, дополнительно регистрировались дихлорбифенилы. Суммарное содержание производных ПХБ-ОН составило менее 13.0 % от содержания в ГПХБ2. При этом в качестве гидроксипроизводных регистрировались отсутствующие в исходном образце (моногокси)моно- и (моногокси)дихлорбифенилы. Дигидроксипроизводные ПХБ, (моногокси)тетра- и (моногокси)пентахлорбифенилы не обнаружены. Общее суммарное содержание обнаруженных конгенов ПХБ и ПХБ-ОН составило около 9 % от содержания в продукте ГПХБ2.

При анализе образцов экстрактов ГПХБ2-НТ-360-О-Э конгенеры ПХБ практически не определяются. Содержание производных ПХБ-ОН составило всего 2.0 % от содержания в продукте ГПХБ2, при этом регистрировались только ди- и трихлор(моногокси)- и дихлор(дигидрокси) производные ПХБ. Общее суммарное содержание зарегистрированных конгенов ПХБ и ПХБ-ОН составило менее 3.0 % от содержания в продукте ГПХБ2.

Таким образом, показано, что после термообработки содержание хроматографируемых конгенов ПХБ и производных ПХБ-ОН резко уменьшается по сравнению как с содержанием в исходных продуктах, так и с опытами без термообработки. Появление в реакционных смесях после термообработки конгенов ПХБ и производных ПХБ-ОН с меньшим числом атомов хлора, чем в исходных смесях, обусловлено дехлорированием конгенов ПХБ и производных ПХБ-ОН с большим числом атомов хлора в результате переноса водорода от нерастворимых в толуоле веществ. Сильная сорбция ПХБ и ПХБ-ОН на НТ затрудняет количественную оценку конверсии ПХБ и ПХБ-ОН в конденсированные продукты. В случае термообработки наблюдается резкое уменьшение содержания продуктов в экстрактах твердых остатков (табл. 5), что свидетельствует о значительном уменьшении количества сорбированных соединений или их отсутствии. Для расчета возможного содер-

жания конгенов ПХБ и производных ПХБ-ОН в реакционных остатках после экстракции сделано предположение, что устанавливается равновесие между сорбированными и растворенными соединениями в таком же отношении, как в опытах без термообработки. Из данных табл. 5 следует, что основными продуктами реакции гидродехлорирования конгенов ПХБ и производных ПХБ-ОН, кроме хроматографируемых производных с меньшим числом атомов хлора, являются конденсированные продукты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при термообработке смесей конгенов ПХБ и производных ПХБ-ОН в среде нерастворимых в толуоле веществ каменноугольного пека происходят реакции гидродехлорирования хлораренов и их гидроксипроизводных с переносом водорода от соединений каменноугольного пека. Основными продуктами реакции являются продукты конденсации с соединениями каменноугольного пека, а также конгенеры ПХБ и производные ПХБ-ОН с меньшим числом атомов хлора.

Предлагаемый двухстадийный подход к утилизации опасных хлораренов в среде каменноугольного пека требует дополнительных исследований.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № АААА-А19-119012290113-8).

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Спектроскопия и анализ органических соединений" (ЦКП "САОС").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Granda M., Blanco C., Alvarez P., Patrick J. W., Menendez R. Chemicals from coal coking // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, No. 3. P. 1608–1636.
- 2 Селезнев А. Н. Углеродистое сырье для электродной промышленности / под ред. А. Н. Селезнева. М.: Профиздат, 2000. 255 с.
- 3 Андрейков Е. И., Сафаров Л. Ф., Первова М. Г., Мехеев А. В. Пиролиз поликарбоната в среде каменноугольного пека // *Химия твердого топлива.* 2016. № 1. С. 13–21.
- 4 Андрейков Е. И., Диковинкина Ю. А., Первова М. Г., Красникова О. В. Химические реакции каменноугольного пека с модельными органическими соединениями // *Химия уст. разв.* 2019. Т. 27, № 6. С. 556–560.
- 5 Горбунова Т. И., Первова М. Г., Салоутин В. И., Чупахин О. Н. Реагентная подготовка полихлорбифенилов к уничтожению // *Журнал прикладной химии.* 2019. Т. 92, № 7. С. 947–952.
- 6 United Nations LDC Portal: International Support Measures for Least Developed Countries, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) [Электронный ресурс]. URL: <https://www.un.org/ldcportal/stockholm-convention-on-persistent-organic-pollutants-pops> (дата обращения: 08.11.2021).
- 7 Первова М. Г., Плотникова К. А., Горбунова Т. И., Салоутин В. И., Чупахин О. Н. Исследование конгенов полихлорированных бифенилов в технической смеси Трихлорбифенил // *Журнал общей химии.* 2015. Т. 85, № 8. С. 1374–1379.
- 8 Кириченко В. Е., Первова М. Г., Промышленникова Е. П., Пашкевич К. И. Идентификация изомерных полихлорированных бифенилов в продукте "Совол" // *Аналитика и контроль.* 2000. Т. 4, № 1. С. 41–44.
- 9 Майорова А. В., Куликова Т. В., Шуляев К. Ю., Горбунова Т. И., Первова М. Г., Плотникова К. А. Оптимизация взаимодействия полихлорбифенилов с бинуклеофилом с помощью термодинамического моделирования // *Журнал прикладной химии.* 2017. Т. 90, № 6. С. 761–769.
- 10 Mulder P., Arends I. W. C. E., Santoro D., Korth H.-G. The surprisingly facile thermal dehalogenation of chlorinated aromatics by a hydroaromatic donor solvent. Tautomerization of chlorinated phenols and anilines // *Journal of Organic Chemistry.* 2003. Vol. 68. P. 4247–4257.
- 11 Кабак А. С., Андрейков Е. И., Первова М. Г., Койтов С. А., Селезнев А. М. Утилизация терморезистивных полимеров на основе эпоксидной смолы путем термического сольволиза в среде каменноугольного пека с получением химического сырья // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 26, № 2. С. 135–140.
- 12 Андрейков Е. И., Диковинкина Ю. А., Первова М. Г., Красникова О. В. Пиролиз лигнина в каменноугольном пеке // *Химия твердого топлива.* 2017. Т. 1. С. 9–21.
- 13 Андрейков Е. И., Амосова И. С., Диковинкина Ю. А., Красникова О. В., Первова М. Г. Пиролиз полистирола в каменноугольном и пиролизном пеке // *Журнал прикладной химии.* 2012. Т. 85, № 1. С. 93–102.