

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА ОТ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА К РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ

А.С. Кабак, Е.И. Андрейков, Л.Ф. Сафаров

Александр Сергеевич Кабак*, Евгений Иосифович Андрейков, Леонид Фаридович Сафаров
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20, Екатеринбург, Российская Федерация, 620137
E-mail: kas@ios.uran.ru*, cc@ios.uran.ru, safarov@ios.uran.ru

Изучен процесс совместной термической обработки каменноугольного пека и таких полимеров, как эпоксидная и новолачная смола и поликарбонат, при температурах 380–420 °С. Основными продуктами процесса являются выделяющиеся из реактора жидкие фенольные продукты, образующиеся при деструкции исследуемых полимеров, и остаток в реакторе, модифицированный каменноугольный пек. Модифицированный каменноугольный пек исследовали с использованием ИК-Фурье спектроскопии и ГОСТа 10200-83 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия». На ИК спектрах модифицированного пека, полученного совместной термической обработкой каменноугольного пека и полимеров, отсутствуют характерные для полимеров соответствующие полосы поглощения. Это подтверждает, что модифицированный пек не содержит исходных полимеров. Модифицированный каменноугольный пек, полученный в условиях, при которых достигается степень деструкции полимера, близкая к 100%, представлен соединениями исходного каменноугольного пека, претерпевшими химические превращения. На свойства модифицированных каменноугольных пеков влияют несколько факторов: содержание полимера в исходной смеси пек:полимер, время и температура изотермической выдержки. Изменение свойств каменноугольного пека происходит вследствие переноса водорода от полициклических ароматических соединений каменноугольного пека к радикальным продуктам деструкции полимеров. Одновременно протекают реакции дегидрогенизационной поликонденсации в каменноугольном пеке, в результате которых повышается температура размягчения пека, увеличивается содержание в нем высокомолекулярных фракций, нерастворимых в хинолине и толуоле, а также снижается выход летучих веществ. Полученные термообработкой с полимерами модифицированные каменноугольные пеки могут быть использованы по аналогии с промышленными высокотемпературными пеками, получаемыми с применением технологии окисления каменноугольных пеков кислородом воздуха.

Ключевые слова: каменноугольный пек, перенос водорода, модификация, полимеры

OBTAINING OF HIGH-TEMPERATURE COAL-TAR PITCH BY HYDROGEN TRANSFER REACTIONS FROM MEDIUM-TEMPERATURE COAL-TAR PITCH TO REACTIVE ORGANIC COMPOUNDS

A.S. Kabak, E.I. Andreikov, L.F. Safarov

Aleksandr S. Kabak*, Evgeny I. Andreikov, Leonid F. Safarov

Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the RAS, S. Kovalevskoy st., 22 / Akademicheskaya st., 20, Ekaterinburg, 620137, Russia

E-mail: kas@ios.uran.ru*, cc@ios.uran.ru, safarov@ios.uran.ru

Thermal co-treatment of coal-tar pitch and such polymers as novolac and epoxy resins and polycarbonate was studied at 380-420 °C. The main products of thermal co-treatment are condensed phenol compounds and residue, modified coal-tar pitch. Modified coal-tar pitch was analyzed by FT-IR spectroscopy and GOST 10200-83 «Electrode coal-tar pitch. Specifications». Specific spectral peaks of polymers were absent in IR-spectra of modified coal-tar pitch obtained by thermal co-treatment coal-tar pitch and polymers. Therefore, modified coal-tar pitch didn't contain initial polymers. Because polymers conversion were almost 100 wt % in this process then modified coal-tar pitch consisted of initial coal-tar pitch compounds after chemical transformation. The characteristics of modified coal-tar pitch are affected by several factors: polymer content in the pitch:polymer blend, time and temperature of isothermal exposure. Coal-tar pitch modification is due to hydrogen transfer from coal-tar pitch polycyclic aromatic compounds to polymer destruction radicals. Simultaneously, dehydrogenative polycondensation reactions take place in coal-tar pitch. These reactions lead to increasing in coal-tar pitch softening point, to increasing in toluene- and quinoline-insoluble high-molecular fractions content in coal-tar pitch and to decreasing in volatile product yield. Obtaining of modified high-temperature coal-tar pitch by thermal co-treatment coal-tar pitch and polymers can be used as alternative method of the commercial high-temperature coal-tar pitch producing by air thermo oxidation.

Key words: coal-tar pitch, hydrogen transfer, modification, polymers

Для цитирования:

Кабак А.С., Андрейков Е.И., Сафаров Л.Ф. Получение высокотемпературных пеков с использованием реакций переноса водорода от каменноугольного пека к реакционноспособным органическим соединениям. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 5–10

For citation:

Kabak A.S., Andreikov E.I., Safarov L.F. Obtaining of high-temperature coal-tar pitch by hydrogen transfer reactions from medium-temperature coal-tar pitch to reactive organic compounds. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 5–10

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературный каменноугольный пек используется в производстве пекового кокса в качестве связующего при выпуске анодной массы, конструкционных и углеграфитовых изделий, доменных огнеупорных масс [1]. Традиционный метод получения высокотемпературного каменноугольного пека в промышленности заключается в термоокислительной обработке при температуре 340-380 °С среднетемпературного каменноугольного пека, получаемого фракционированием смолы [2]. Кислород воздуха инициирует реакции полимеризации и поликонденсации соединений, входящих в состав среднетемпературного пека. В

результате возрастают средняя молекулярная масса каменноугольного пека, его температура размягчения и коксовый остаток.

Известно использование совместной термической обработки полимеров с каменноугольным пеком при высоких температурах с последующей карбонизацией для получения углеродных сорбентов [3], анодов для литиевых батарей [4], мезофазных пеков [5]. Ранее нами была показана возможность эффективного использования каменноугольного пека для утилизации поликарбоната и фенольных смол с высоким выходом фенольных продуктов при проведении пиролиза полимеров в среде каменноугольного пека в интервале температур 380-420 °С [6, 7]. Одновременно происходит

модификация каменноугольного пека с изменением его характеристик. В настоящей работе исследовался процесс совместной термической обработки среднетемпературного каменноугольного пека и таких полимеров, как эпоксидная и новолачная смола и поликарбонат, для определения свойств модифицированного каменноугольного пека и направлений его использования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использованы образцы промышленного среднетемпературного каменноугольного пека (далее КП), фенольной новолачной смолы СФ-010 (далее новолачная смола, НС) производства ОАО «Уралхимпласт», эпоксидной диановой смолы ЭД-20 (далее эпоксидная смола, ЭС) с эпоксидным числом 19,2 по ГОСТ 10587-84, поликарбонат (далее ПК) марки Lexan производства фирмы Sabic в виде гранул 3×2×2 мм. Характеристика промышленного среднетемпературного каменноугольного пека приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика среднетемпературного каменноугольного пека

Table 1. Characteristic of medium-temperature coal-tar pitch

Образец	Показатели по ГОСТ 10200-83				
	T _p , °C	α, % масс	α ₁ , % масс	V _r ^r , % масс	A, % масс
КП	68	27,3	5,2	60,8	0,2

Примечания: T_p – температура размягчения по методу «Кольцо и стержень»; α – массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле; α₁ – массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине; V_r^r – выход летучих веществ при 850 °C, А – зольность

Notes: T_p – softening point by «Ring and rod» method; α – toluene-insoluble content; α₁ – quinoline-insoluble content; V_r^r – yield of volatile at 850 °C; A – ash content

Совместную термическую обработку полимера и каменноугольного пека проводили в изотермических условиях в интервале температур 340-420 °C в металлическом реакторе при атмосферном давлении в течение 60 мин. В реактор загружали 50-90 г пека или механической смеси пека и полимера. Смеси с различным содержанием полимера и условия термообработки зашифрованы как КП-НС(ЭС, ПК)-Х-У, где Х – содержание полимера в исходной смеси, % масс., У – температура изотермической выдержки, °C. После расплавления смеси и достижения температуры в реакторе 130-160 °C начинали перемешивание пропеллерной мешалкой. Выделившиеся из реактора жидкие продукты после конденсации и остаток в реакторе

взвешивали. Количество газообразных продуктов вместе с возможными потерями определяли по разности между массой загрузки и суммой масс дистиллятных продуктов и остатка в реакторе.

Исходный и модифицированные каменноугольные пеки, полученные в результате совместной термообработки каменноугольного пека и полимеров, анализировали по ГОСТ 10200-83 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия», а также получали их ИК спектры на спектрометре с преобразователем Фурье «Perkin+Elmer Spectrum VХ+II» методом ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная термическая обработка каменноугольного пека и исследуемых полимеров характеризуется высокой степенью деструкции последних, сопровождающейся образованием большого количества жидких фенольных продуктов, фенола и крезолов для новолачной смолы, фенола и *n*-изопропилфенола для эпоксидной смолы и поликарбоната [8]. В табл. 2 приведен материальный баланс совместной термообработки каменноугольного пека и полимеров в различных условиях.

Таблица 2

Материальный баланс термической обработки смеси каменноугольного пека и полимеров

Table 2. Material balance of thermal treatment of coal-tar pitch and polymers blends

Образец	Масса загрузки, г	Масса продуктов, г		
		пек/полимер	остаток	жидкие продукты
КП-НС25-400	45,1/15,1	47,2	11,5	1,5
КП-НС17-400	50,0/10,0	50,4	8,6	1,0
КП-НС17-420	50,1/10,0	50,1	8,7	1,3
КП-ЭС25-340	45,2/14,4	51,6	7,2	0,8
КП-ЭС25-380	45,2/14,8	47,5	11,4	1,1
КП-ЭС25-380 (120 мин)	45,0/14,6	47,0	10,8	1,8
КП-ЭС50-380 (90 мин)	33,0/32,3	37,3	25,0	3,0
КП-ПК23-380	60,4/18,0	58,0	17,6	2,8
КП-ПК28-380	60,0/24,0	60,6	21,8	1,6
КП-ПК33-380	60,0/30,0	58,2	26,6	5,1

Из табл. 2 видно, что при температурах 380-420 °C достигается степень деструкции полимера, близкая к 100%. Таким образом, остаток в реакторе, модифицированный каменноугольный пек, представлен преимущественно соединениями исходного каменноугольного пека, претерпевшими химические превращения.

В табл. 3 приведены характеристики модифицированных пеков, полученных при совместной термической обработке среднетемпературного пека и полимеров, и высокотемпературного каменноугольного пека по ТУ 1104-345352-164-98.

Как видно из табл. 3, для модифицированных пеков, по сравнению с исходным каменноугольным пеком, значительно возрастают значения температуры размягчения, количеств нерастворимых в толуоле и хинолине веществ и снижается выход летучих веществ. Характеристики модифицированных пеков близки к нормам показателей высокотемпературного каменноугольного пека по ТУ 1104-345352-164-98.

Таблица 3

Характеристики высокотемпературного каменноугольного пека и модифицированных каменноугольных пеков, полученных при термической обработке смесей среднетемпературного пека и полимеров

Table 3. Characteristics of high-temperature coal-tar pitch and modified coal-tar pitches obtained by thermal co-treatment of coal-tar pitch and polymers

Образец	T_p , °С	α , % масс.	α_1 , % масс.	V^r , % масс.
Высокотемпературный пек по ТУ 1104-345352-164-98	135-145	46-54	20-30	40-46
КП-НС25-400	162	59	39	43
КП-НС17-400	120	47	32	48
КП-НС17-420	134	50	34	44
КП-ЭС25-340	116	44	29	51,5
КП-ЭС25-380	153	55	32	44
КП-ЭС25-380 (120 мин)	158	57	35	42
КП-ЭС50-380 (90 мин)	>175	70	67	36
КП-ПК23-380	161	55	31	42
КП-ПК28-380	190	54	32	42
КП-ПК33-380	260	62	34	37

На свойства модифицированного каменноугольного пека влияют несколько факторов. Во-первых, с увеличением содержания полимера в исходной смеси растут значения температуры размягчения, содержания нерастворимых в толуоле и хинолине веществ, снижается выход летучих веществ. Во-вторых, повышение температуры изотермической выдержки также повышает температуру размягчения, содержание нерастворимых в толуоле и хинолине веществ и уменьшает выход летучих веществ. Повышение температуры выше 420 °С нежелательно, поскольку приводит к увеличению уноса компонентов каменноугольного пека.

Увеличение времени выдержки с 60 до 120 мин приводит к незначительному изменению свойств модифицированного каменноугольного пека.

Изменение свойств каменноугольного пека может быть объяснено переносом водорода от полициклических ароматических соединений среднетемпературного каменноугольного пека к радикальным продуктам деструкции полимеров с образованием фенольных продуктов [8]. При этом в каменноугольном пеке протекают реакции дегидрогенизационной поликонденсации [9]. На рис. 1 на примере модельных структур полиароматических соединений приведены возможные пути протекания реакций дегидрогенизационной внутри- и межмолекулярной поликонденсации.

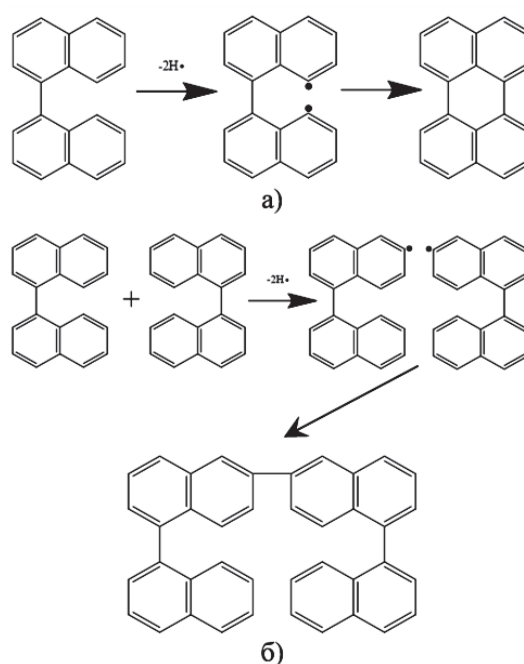


Рис. 1. Реакции внутримолекулярной (а) и межмолекулярной поликонденсации (б), протекающие в каменноугольном пеке при совместной термической обработке с полимерами

Fig. 1. Intramolecular (a) and intermolecular (b) polycondensation reactions during the thermal co-treatment of coal-tar pitch and polymers

В ИК спектрах модифицированного пека, полученного совместной термической обработкой каменноугольного пека и новолачной смолы, отсутствуют характерные для новолачной смолы полосы поглощения в области 3400-3550 см⁻¹, связанные с валентными колебаниями связи О-Н (рис. 2).

Аналогичная ситуация наблюдается для модифицированного пека, полученного совместной термической обработкой каменноугольного пека и эпоксидной смолы. При термообработке поликарбоната в каменноугольном пеке исчезает полоса поглощения карбонатной группы при 1768 см⁻¹ (рис. 3).

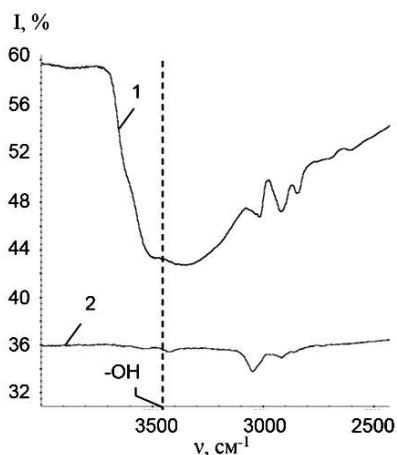


Рис. 2. Фрагменты ИК-Фурье спектров новолачной смолы (1) и модифицированного пека, полученного совместной термообработкой каменноугольного пека и новолачной смолы при 380 °С (2)

Fig. 2. FT-IR spectra fragments of novolac resin (1) and modified coal-tar pitch obtained by thermal co-treatment of coal-tar pitch and novolac resin at 380 °C (2)

Это подтверждает, что модифицированный пек, полученный в результате совместной термообработки каменноугольного пека и полимеров, не содержит исходных полимеров.

Таким образом, при совместной термообработке каменноугольного пека и исследуемых полимеров могут быть получены высокотемпературные каменноугольные пеки. Кроме того, в работе [10] проведено сравнение микроструктуры коксов из высокотемпературных окисленных каменноугольных пеков и модифицированных пеков, полученных термообработкой каменноугольного пека с поликарбонатом, и было показано, что модифицированные пеки могут быть исходным сырьем для получения углеродных материалов различной структуры, в том числе для изотропных коксов, которые не могут быть получены из термоокисленных пеков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. М.: Metallurgia. 1981. 207 с.
2. Макаров Г.Н., Харлампович Г.Д., Королев Ю.Г., Бронштейн А.П., Фомин А.П., Житов Б.Н. Химическая технология твердых горючих ископаемых. М.: Химия. 1986. 496 с.
3. Makomaski G., Ciesinska W., Zielinski J. Thermal properties of pitch-polymer compositions and derived activated carbons. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 109. N 2. P. 767–772.
4. Wang J., Liu J., Wang Y., Wang C. Pitch modified hard carbons as negative materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta.* 2012. V. 74. P. 1–7.
5. Cheng X., Zha Q., Li X. Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding

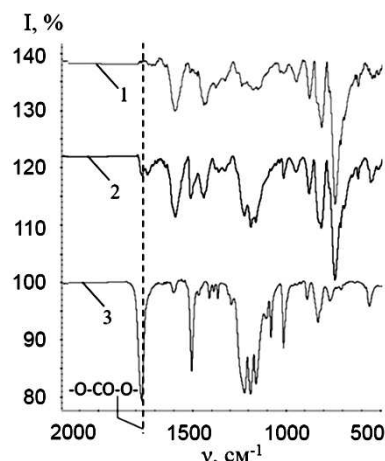


Рис. 3. Фрагменты ИК-Фурье спектров исходного поликарбоната (3) и модифицированных пеков, полученных совместной термической обработкой каменноугольного пека и поликарбоната при 320 °С (2) и при 350 °С (1)

Fig. 3. FT-IR spectra fragments of initial polycarbonate (3) and modified coal-tar pitches obtained by thermal co-treatment of coal-tar pitch and polycarbonate at 320 °C (2) and at 350 °C (1)

ВЫВОДЫ

В основе процесса модифицирования каменноугольного пека при совместной термической обработке с полимерами лежат реакции переноса водорода от полициклических ароматических соединений каменноугольного пека к нестабильным продуктам деструкции исследуемых полимеров. Изменение свойств модифицированных каменноугольных пеков связано с протеканием в пеке реакции дегидрогенизационной поликонденсации. Модифицированные каменноугольные пеки близки по характеристикам к высокотемпературному каменноугольному пеку, получаемому термоокислением среднетемпературного каменноугольного пека.

REFERENCES

1. Privalov V.E., Stepanenko M.A. Coal-tar pitch. M.: Metallurgia. 1981. 207 p. (in Russian).
2. Makarov G.N., Kharlampovich G.D., Korolev Yu.G., Bronshteyn A.P., Fomin A.P., Zhitov B.N. Chemical technology of solid fuels. M.: Khimiya. 1986. 496 p. (in Russian).
3. Makomaski G., Ciesinska W., Zielinski J. Thermal properties of pitch-polymer compositions and derived activated carbons. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 109. N 2. P. 767–772.
4. Wang J., Liu J., Wang Y., Wang C. Pitch modified hard carbons as negative materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta.* 2012. V. 74. P. 1–7.
5. Cheng X., Zha Q., Li X. Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene. *Fuel Proc. Technol.* 2008. V. 89. P. 1436–1441.

- waste polystyrene. *Fuel Proc. Technol.* 2008. V. 89. P. 1436-1441.
6. **Андрейков Е.И., Сафаров Л.Ф., Первова М.Г., Мехяев А.В.** Пиролиз поликарбоната в среде каменноугольного пека. *Химия твердого топлива*. 2016. № 1. С. 13-21.
 7. **Андрейков Е.И., Кабак А.С., Первова М.Г.** Использование каменноугольного пека для утилизации отработанной фенольной смолы. *Кокс и химия*. 2016. № 12. С. 22-27.
 8. **Кабак А.С., Сафаров Л.Ф., Андрейков Е.И.** Применение каменноугольного пека с целью утилизации полимеров, содержащих фенольные фрагменты. Сб. тез. докл. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Екатеринбург. 2016. Т. 4. С. 63.
 9. **Андрейков Е.И., Амосова И.С., Диковинкина Ю.А., Красникова О.В., Первова М.Г.** Пиролиз полистирола в каменноугольном и пиролизном пеках. *Журн. прикладной химии*. 2012. Т. 85. № 1. С. 93-102.
 10. **Сафаров Л.Ф., Андрейков Е.И., Москалев И.В.** Влияние модификации каменноугольного пека термообработкой с поликарбонатом и окислением на микроструктуру коксов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 78-80.
 6. **Andreikov E.I., Safarov L.F., Pervova M.G., Mekhaev A.V.** Pyrolysis of polycarbonate in coal-tar pitch. *Solid fuel chemistry*. 2016. N 1. P. 12-19.
 7. **Andreikov E.I., Kabak A.S., Pervova M.G.** Disposal of spent phenol resin in coal tar pitch. *Coke and Chemistry*. 2016. V. 59. N 12. P. 456-460.
 8. **Kabak A.S., Safarov L.F., Andreikov E.I.** Coal tar pitch using for utilization of polymer materials containing phenolic fragments. Abstracts. XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry. Ekaterinburg. 2016. V. 4. P. 62.
 9. **Andreikov E.I., Amosova I.S., Dikovinkina Yu.A., Krasnikova O.V., Pervova M.G.** Pyrolysis of polyolefins in highboiling solvents. *Solid Fuel Chemistry*. 2013. V. 47. N 4. P. 209-219.
 10. **Safarov L.F., Andreikov E.I., Moskalev I.V.** Effect of coal tar pitch modification by co-pyrolysis with polycarbonate and oxidation on cokes microstructure. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 5. P. 78-80 (in Russian).

Поступила в редакцию 04.07.2017

Принята к опубликованию 07.09.2017

Received 04.07.2017

Accepted 07.09.2017