

EDN: KIODTA

УДК 662.749.33

Development of Methods for Coal tar Extraction Purification from α 1-fraction

**Boris N. Kuznetsov^{*a, b}, Oxana P. Taran^{a, b},
Valerii M. Kirilets^a, Tatyana G. Cherkasova^c,
Alexandr V. Nevedrov^c and Andrei V. Papin^c**

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology of the SB RAS,
Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^bSiberian Federal University

Krasnoyarsk, Russian Federation

*^cKuzbass State Technical University
named after T. F. Gorbachev, KuzSTU
Kemerovo, Russian Federation*

Received 24.04.2023, received in revised form 30.04.2024, accepted 07.05.2024

Abstract. The effectiveness of the methods for extraction purification from the α 1-fraction (substances insoluble in quinoline) of coal tar pitch produced by atmospheric distillation of “PAO Koks” coal tar using aromatic solvents obtained by distillation of coal tar and mixed naphthene-aromatic solvents has been compared. For the production of an electrode binder, it is proposed to use the purification of coal tar pitch by gravitational precipitation of the α 1-fraction from a mixed solvent (crude benzene and 5 % mas of formic acid) after extraction treatment at 85 °C. This method allows to produce purified coal tar with an α 1-fraction content no more than 3 % mas. For the production of needle coke and carbon fibers it is suggested to use a two-stage method of coal tar purification, including, in the first stage, gravitational precipitation of an α 1-fraction from a mixed solvent (crude benzene and 5 % mas of formic acid) after extraction treatment at 85 °C, and at the second stage-additional-purification of pitch by extraction with a mixed solvent (crude benzene and 5 % mas of formic acid) under supercritical conditions at a temperature of 300 °C. This method allows to produce purified coal tar with an α 1-fraction content of no more than 0.2 % mas. The feasibility of using formic acid for pitch purification is due to the fact that it is a hydrogen-donating solvent and can be easily produced with a low carbon footprint from cheap renewable plant raw materials. The obtained samples of purified

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: inm@icct.ru; bnk-icct@yandex.ru

coal pitches were characterized by chemical and elemental analysis, gel penetrating chromatography, IR spectroscopy, H^1 NMR spectroscopy.

Keywords: coal pitch, extraction purification, properties.

Acknowledgements. The study was carried out at the expense of a grant from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Agreement No. 075–15–2022–1193).

Citation: Kuznetsov B. N., Taran O. P., Kirilets V. M., Cherkasova T. G., Nevedrov A. V., Papin A. V. Development of methods for coal tar extraction purification from $\alpha 1$ -fraction. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(2), 207–219. EDN: KIODTA



Разработка методов экстракционной очистки каменноугольного пека от $\alpha 1$ -фракции

**Б. Н. Кузнецов^{а, б}, О. П. Таран^{а, б}, В. М. Кирилец^а,
Т. Г. Черкасова^в, А. В. Неведров^в, А. В. Папин^в**

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»*

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

*^вКузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева ФГБОУ ВО КузГТУ*

Российская Федерация, Кемерово

Аннотация. Сопоставлена эффективность методов экстракционной очистки от $\alpha 1$ -фракции (нерастворимые в хинолине вещества) каменноугольного пека атмосферной перегонки смолы ПАО «Кокс» ароматическими растворителями, полученными дистилляцией каменноугольной смолы и смешанными нафтен-ароматическими растворителями на их основе. Для производства электродного связующего предложено использовать очистку каменноугольного пека путем гравитационного осаждения $\alpha 1$ -фракции из смешанного растворителя (сырой бензол и 5 % мас. муравьиной кислоты) после экстракционной обработки при 85 °С. Этот метод позволяет получить очищенный каменноугольный пек с содержанием $\alpha 1$ -фракции не более 3 % мас. Для производства игольчатого кокса и углеродных волокон предложено использовать двухстадийный метод очистки каменноугольного пека, включающий на первой стадии гравитационное осаждение $\alpha 1$ -фракции из смешанного растворителя (сырой бензол и 5 % мас. муравьиной кислоты) после экстракционной обработки при 85 °С, а на второй стадии – доочистку пека путем его экстракции смешанным растворителем (сырым бензолом и 5 % мас. муравьиной кислоты) в сверхкритических условиях при температуре 300 °С. Этот метод позволяет получить пек с содержанием $\alpha 1$ -фракции

не более 0,2 % мас. Целесообразность использования МК при очистке пека обусловлена тем, что она является водорододонорным растворителем и может быть получена с низким углеродным следом из дешевого возобновляемого растительного сырья. Полученные образцы очищенных каменноугольных пеков охарактеризованы методами химического и элементного анализа, гель-проникающей хроматографии, ИК-спектроскопии, ^1H ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: каменноугольный пек, экстракционная очистка, свойства.

Благодарности. Исследование выполнено за счет средств гранта Минобрнауки России (Соглашение № 075–15–2022–1193).

Цитирование: Кузнецов Б. Н., Таран О. П., Кирилец В. М., Черкасова Т. Г., Неведров А. В., Папин А. В. Разработка методов экстракционной очистки каменноугольного пека от $\alpha 1$ -фракции. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(2). С. 207–219. EDN: K1ODTA

Введение

Каменноугольная смола (КУС) образуется в качестве побочного продукта при получении металлургического кокса, ежегодное производство которого в мире составляет около 600 млн т. При этом образуется около 20 млн т каменноугольной смолы, которая является сырьем для получения многих химических и углеродных продуктов [1].

Переработкой легких фракций КУС получают такие продукты, как бензол, фенолы, нафталин, антрацен, пиридиновые основания и другие востребованные химические вещества [2]. Остатком дистилляции КУС является каменноугольный пек, используемый для производства разнообразных углеродных материалов [3].

В последние годы возрастает спрос на инновационные углеродные материалы, такие как игольчатый кокс, углеродное волокно, графитовый порошок МСМВ, специальные связующие. Эти материалы благодаря их уникальным физико-химическим, физико-механическим и эксплуатационным свойствам находят все возрастающее применение в металлургии, химической и электрохимической промышленности, машиностроении, авиационной и ракетной технике, атомной энергетике и других областях.

Для их производства используется качественный пек, содержащий мало серы, золы и нерастворимых в хинолине веществ ($\alpha 1$ -фракции) [4–7]. Этим определяется высокая актуальность разработки простых и эффективных методов очистки каменноугольного пека (КП). Большинство применяемых способов очистки КП от нерастворимых в хинолине веществ основаны на использовании растворителей (нафтен-ароматических, водорододонорных, сверхкритических и др.) и дополнительных обработок (фильтрования, центрифугирования, дистилляции, физических воздействий) [8–16].

Для удаления $\alpha 1$ -фракции из каменноугольного пека часто используют интеграцию процессов растворения, осаждения и дистилляции [17]. При этом смесь алифатических и ароматических углеводородов с каменноугольным пекком перемешивается в статическом сепараторе при температуре 200–220 °С в течение 2 часов, а затем выдерживается в течение 5–8 часов для осаждения $\alpha 1$ -фракции. Путем дистилляции надосадочной жидкости получают

очищенный пек с пониженным содержанием $\alpha 1$ -фракции (до 0,01 %) и регенерированный растворитель.

Анализ научной и патентной литературы показал, что большинство работ, опубликованных в последние годы, посвящены экстракционным методам очистки каменноугольных пеков от $\alpha 1$ -фракции с использованием в качестве растворителя высококипящих фракций дистилляции каменноугольной смолы.

Целью выполненных в настоящей работе исследований являлась разработка усовершенствованных экстракционных методов удаления $\alpha 1$ -фракции из каменноугольного пека, полученного атмосферной перегонкой КУС ПАО «Кокс». Для этого использована экстракция пека смесью ароматических растворителей, получаемых дистилляцией КУС (сырой бензол, пропиточное масло, нафталиновая фракция, антраценовая фракция), и алифатических растворителей (Нефрас 80/120, муравьиная кислота). Выбор муравьиной кислоты при очистке пека обусловлен тем, что она является водорододонорным растворителем и может быть легко получена с низким углеродным следом из дешевого возобновляемого растительного сырья.

Экспериментальная часть

1. Сырье и реактивы

Исходным сырьем являлась каменноугольная смола производства ПАО «КОКС» и пек, полученный атмосферной дистилляцией этой смолы с использованием аппарата разгонки нефти SetaStill, производства Stanhope – Seta (Англия).

Характеристики исходной каменноугольной смолы и пека, полученного её атмосферной дистилляцией, приведены в табл. 1 и 2.

В качестве растворителей при очистке пека использовались сырой бензол производства ПАО «Кокс», поглотительное масло производства АО «Алтай-Кокс», нафталино--поглотительная фракция (Тк 210–300 °С) и антраценовая фракция (Тк 300–360 °С), полученные атмосферной перегонкой каменноугольной смолы ПАО «Кокс», растворитель Нефрас 80/120 (бензин Калоша) производства АО «Мосхим», муравьиная кислота производства компании «Acros Organics».

При перегонке смолы ПАО «Кокс» получено 54 вес% пека, 28 вес% нафталино--поглотительной и 18 вес% антраценовой фракции. Температура размягчения пека, опреде-

Таблица 1. Характеристики каменноугольной смолы ПАО «Кокс»

Table 1. Characteristics of coal tar of PJSC “Coke”

№ п/п	Наименование показателя	Значения
1	Внешний вид	Чёрная, вязкая, тяжёлая жидкость
2	Плотность при 20 °С, г/см ³	1,198
3	Массовая доля воды, % мас.	2,0
4	Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, % мас.	11,0
5	Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине, % мас.	6,7
6	Зольность, %	0,1

Таблица 2. Характеристика каменноугольного пека, полученного атмосферной перегонкой КУС ПАО «Кокс»

Table 2. Characteristics of coal tar obtained by atmospheric distillation of KUS of PJSC “Coke”

№ п/п	Наименование показателя	Значения
1	Внешний вид	Чёрное пластичное твёрдое в-во
2	Температура размягчения. °С	92,6
3	Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле (α -фракция), %	34
4	Массовая доля веществ, нерастворимых в хиолине ($\alpha 1$ -фракция), %	13
5	Выход летучих веществ. %	60
6	Зольность, %	0,28
7	Атомное отношение С/Н	1,8

ленная по ГОСТ 9950–2020, равна 92,6 °С. Содержание α фракции в пеке 34 вес%, содержание $\alpha 1$ -фракции 13 вес%.

Данные о химическом составе поглотительного масла, нафталино-поглотительной фракции и антраценовой фракции, полученные методом хромато-масс-спектрометрии, приведены в табл. 3–5.

2. Методика экстракционного удаления $\alpha 1$ -фракции из каменноугольного пека

Используемая методика включает следующие основные стадии:

1. Экстракция пека растворителем при перемешивании
2. Отстаивание смеси с последующим фильтрованием
3. Отгонка растворителя из фильтра с получением очищенного пека.

Экстракционную очистку пека осуществляли с использованием сырого бензола, смеси 95 мас.% сырого бензола и 5 % мас. муравьиной кислоты, поглотительного масла, смеси поглотительного масла и Нефраса 80/120 (1:1), смеси нафталино-поглотительной фракции и Нефраса 80/120 (1:1), смеси антраценовой фракции и Нефраса 80/120 (1:1).

Таблица 3. Состав поглотительного масла АО «Алтай-Кокс»

Table 3. Composition of the absorption oil of Altai-Coke JSC

Состав	Содержание, % мас.
Нафталин и его гомологи	40
Бифенил и его гомологи	3,93
Аценафтен	25,28
Дибензофуран	11,35
Флуорен и его гомологи	12,45
Антрацен и фенантрен	1,70
Бензо- и дибензотиофен	0,70
Азотсодержащие	2,09
Всего	96,53

Таблица 4. Состав нафталино-поглощительной фракции (Тк 210–300 °С), полученной при атмосферной дистилляции смолы ПАО «Кокс»

Table 4. Composition of the naphthalene absorption fraction (Tc 210–300 °C) obtained by atmospheric distillation of the resin of PJSC “Coke”

Состав	Содержание, % мас.
Бензол и его гомологи	1,02
Фенол и его гомологи	3,92
Бензофуран и его гомологи	0,66
Индан и его гомологи	2,63
Нафталин и его гомологи	37,45
Бифенил и его гомологи	4,81
Аценафтен	10,21
Дибензофуран и его гомологи	6,80
Флуорен	6,28
Антрацен, фенантрен и их гомологи	9,97
Бензо и дибензтиофены	1,70
Азотсодержащие (карбазол, хинолин и др.)	7,77
Всего	93,15

Таблица 5. Состав антраценовой фракции (Тк 300–360 °С), полученной при атмосферной дистилляции смолы ПАО «Кокс»

Table 5. Composition of the anthracene fraction (Tc 300–360 °C) obtained by atmospheric distillation of the resin of PJSC “Coke”

Состав	Содержание, % мас.
Нафталин и его гомологи	2,28
Бифенил и его гомологи	1,98
Аценафтен	14,39
Дибензофуран и его гомологи	6,63
Флуорен и гомологи	9,16
Антрацен и фенантрен	38,87
Бензофлуорены	0,58
Бензоантрацены	0,67
Флуорантен	7,92
Пирен	4,13
Дибензотиофен	1,01
Азотсодержащие	6,32
Всего	93,94

В керамический стакан диаметром 57,8 мм и высотой 82,4 мм, помещенный в реактор автоклавного типа из нержавеющей стали, добавляется 15 г пека и 60 мл растворителя. Реактор герметично закрывается стальной крышкой с металло-графитовой прокладкой, помещается в цилиндрическую электропечь и нагревается до температуры 85 °С. Затем осуществляется

перемешивание смеси со скоростью 1200 об/мин в течение 30 минут. После отключения перемешивания смесь отстаивается при 85 °С в течение 4 часов. После этого реактор охлаждается до комнатной температуры и содержимое стакана фильтруется на воронке Бюхнера с бумажным фильтром, подключенной к водоструйному насосу. Фильтрат переносится в стеклянную колбу и проводится отгонка растворителя на ротационном испарителе с получением очищенного пека. Из очищенного пека отбирают пробы для определения содержания в них α и $\alpha 1$ -фракций по ГОСТ 10200 и ГОСТ 7847–2020 в среде хинолина ($\alpha 1$ -фракция) и толуола (α -фракция).

Для получения пека, практически не содержащего $\alpha 1$ -фракции, используют дополнительную стадию доочистки очищенного при 85 °С пека путем его обработки смесью 95 % бензола и 5 % муравьиной кислоты в сверхкритических условиях при температуре 300 °С в течение 30 минут.

3. Методы исследования каменноугольных пеков

Метод определения содержания $\alpha 1$ -фракции в каменноугольном пеке основан на определении массовой доли веществ, нерастворимых в хинолине, методом горячего фильтрования по ГОСТ 10200–2017.

Метод определения содержания α фракции в каменноугольном пеке основан на определении массовой доли веществ, нерастворимых в толуоле по ГОСТ 7847–2020.

Определение зольности каменноугольного пека выполняли в соответствии с ГОСТ 70542–2022.

Отбор проб для анализа проводили в соответствии с ГОСТ 5445–2020, предварительно образцы пека тщательно перемешивали и измельчали.

Изучение элементного состава (CHNS-O анализ) проводили с помощью элементного анализатора ELEMENTAR vario EL cube (Германия, 2021).

Молекулярно-массовые характеристики образцов пека, растворенного в тетрагидрофуране, изучали с применением прибора Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System (Германия, 2017) с тройным детектированием: рефрактометром (RI), светорассеянием (LS) и вискозиметром (VS). Сбор и обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения Agilent GPC/SEC MDS.

Регистрацию ИК-спектров проводили с использованием ИК-Фурье спектрометра Tensor 27 (Bruker, Германия, 2005). Образцы прессовали в виде таблеток с порошком бромистого калия в качестве связующего материала. Обработку спектров проводили с использованием пакета программ OPUS версии 5.5.

Исследование методом H^1 ЯМР образцов каменноугольных пеков, растворенных в дейтерированном бензоле, проводили с использованием ЯМР-спектрометра NMReady-60e (Nananalysis, Канада, 2021). Ароматичность, среднюю длину алкильных заместителей и степень замещенности ароматических колец рассчитывали методом Брауна–Ладнера на основе данных ПМР и элементного CHNS-O анализа.

Результаты и обсуждение

1. Влияние природы растворителя на экстракционное удаление $\alpha 1$ -фракции из каменноугольного пека

Нами сопоставлена эффективность очистки пека, полученного атмосферной перегонкой каменноугольной смолы ПАО «Кокс», с использованием индивидуальных ароматических рас-

творителей (сырой бензол, поглотительное масло, нафталин-поглотительная и антраценовая фракции) и смешанных растворителей, содержащих указанные ароматические компоненты, а также нефтяной компонент Нефрас 80/120 (бензин) и водорододонорный компонент муравьиную кислоту.

Данные о выходе пека, очищенного различными растворителями, и содержании в нем α_1 -фракции и золы приведены в табл. 6.

Таблица 6. Выход очищенных каменноугольных пеков и содержание в них α_1 -фракции

Table 6. The yield of purified coal pitches and the content of the α_1 fraction in them

№	Образцы пеков	Выход,% мас.	Содержание,% мас.	
			α_1 -фракции	Золы
1	Пек, очищенный сырым бензолом	48	1,07	0,13
2	Пек, очищенный сырым бензолом, содержащим 5 % муравьиной кислоты, при 85 °С	47	1,02	0,12
3	Пек, очищенный сверхкритической экстракцией сырым бензолом, содержащим 5 % муравьиной кислоты, при 300 °С	48	0,2	0,12
4	Пек, очищенный поглотительным маслом	15	5,4	0,12
5	Пек, очищенный смесью поглотительного масла и Нефраса 80/120	35	0,54	0,1
6	Пек, очищенный смесью нафталино-поглотительной фракции и Нефраса 80/120	21	0,48	0,12
7	Пек, очищенный смесью антраценовой фракции и Нефраса 80/120	38	1,14	0,1

Наиболее эффективно α_1 -фракция удалялась при сверхкритической экстракции пека сырым бензолом, содержащим 5 % муравьиной кислоты (в очищенном пеке содержание α_1 -фракции 0,20 % мас.), а также при экстракции пека смесью нафталин-поглотительной фракции и алифатического растворителя Нефрас 80/120 (содержание в очищенном пеке α_1 -фракции 0,48 % мас.), смесью поглотительного масла и Нефраса 80/120 (в очищенном пеке содержание α_1 -фракции 0,54 % мас.).

2 Физико-химическое исследование исходных и очищенных каменноугольных пеков

2.1 Характеристики молекулярно-массового распределения пеков

Методом гель-проникающей хроматографии исследованы растворы каменноугольных пеков в тетрагидрофуране, в котором они почти полностью растворялись. На рис. 1 приведены профили молекулярно-массового распределения образцов исходного и очищенных от α -фракции пеков.

Основное молекулярно-массовое распределение всех образцов пеков приходится на молекулы с массой 150–2000 г/моль. При этом можно выделить несколько областей: 100–300 г/моль – ароматические углеводороды, содержащие несколько колец; 300–700 г/моль – более конденсированные ПАУ; 700–3000 г/моль – олигомеры, образующиеся при конденсации более низкомолекулярных веществ в процессе перегонки КУС при повышенных температурах.

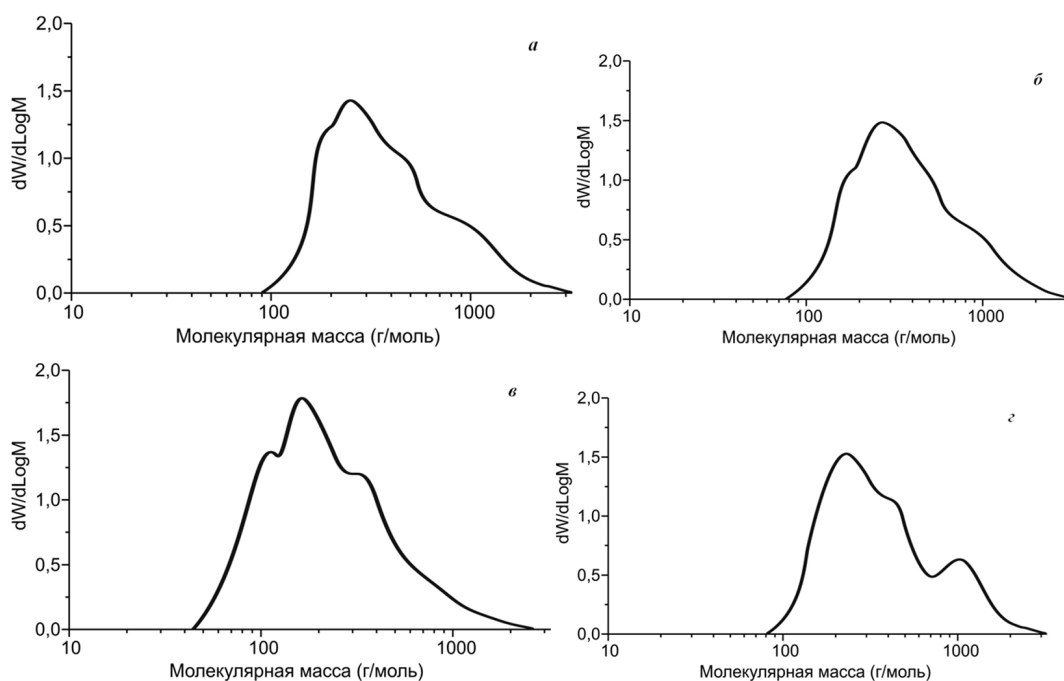


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение пеков: получен атмосферной перегонкой исходной КУС (а); очищен экстракцией сырым бензолом (б); очищен сверхкритической экстракцией сырым бензолом, содержащим 5 % мас. муравьиной кислоты (в), очищен поглотительным маслом (г)

Fig. 1. Molecular weight distribution of pitches: obtained by atmospheric distillation of the initial CUS (a); purified by extraction with crude benzene (б); purified by supercritical extraction with crude benzene containing 5 % by weight. formic acid (в), purified with absorbent oil (г)

Пек, полученный атмосферной перегонкой КУС, и пек, очищенный от $\alpha 1$ -фракции экстракцией сырым бензолом, имеют схожий профиль молекулярно-массового распределения (см. рис. 1а и 1б). Существенным отличием является снижение доли фракции с массой 100–200 г/моль. За счет снижения концентрации низкомолекулярных фракций общие молекулярные массы образца несколько возрастают: среднечисловая молекулярная масса до 289 г/моль, средневесовая до 561 г/моль, при снижении полидисперсности до 1,94.

В процессе очистки пека сверхкритической экстракцией сырым бензолом, содержащим 5 % мас. муравьиной кислоты, наблюдается значительное перераспределение молекулярных масс (см. рис. 1в). При повышенной температуре экстракционной обработки пека (300 °С) одновременно протекают процессы разложения и конденсации компонентов. На кривой молекулярно-массового распределения образцов это выражается в появлении области 50–100 г/моль, соответствующей низкомолекулярным соединениям, а также в увеличении интенсивности пика при 100–200 г/моль, соответствующего три- и тетрациклическим ПАУ. При этом область высоких молекулярных масс (>1000 г/моль) заметно сдвигается влево, что также может являться подтверждением преобладания деполимеризационных процессов в данных условиях обработки пека. С общим смещением кривой молекулярно-массового распределения снижаются среднечисловая молекулярная масса до 156 г/моль, средневесовая до 403 г/моль и повышается полидисперсность до 2,58.

Для пека, очищенного поглотительным маслом ПАО «Кокс», изменяется профиль кривой в области 100–200 г/моль, что обусловлено удалением части низкомолекулярных веществ (см. рис. 1з). Также при очистке происходит конденсация крупных фракций, что выражается в смещении распределения олигомеров (около 1000 г/моль) в высокомолекулярную область. Очистка пека поглотительным маслом приводит к увеличению молекулярных масс (среднечисловой до 305 г/моль, средневесовой до 580 г/моль) и снижению полидисперсности до 1,90.

Обобщенные данные о молекулярно-массовых характеристиках изученных пеков приведены в табл. 7.

Таблица 7. Молекулярно-массовые характеристики образцов пека

Table 7. Molecular weight characteristics of peck images

№ образца	Метод получения	M_n	M_w	PDI
1	Пек получен атмосферной перегонкой КУС	277	552	1,99
2	Пек атмосферной перегонки, очищенный экстракцией сырым бензолом	289	561	1,94
3	Пек атмосферной перегонки, очищенный сверхкритической экстракцией сырым бензолом, содержащим 5 % мас. муравьиной кислоты	156	403	2,58
4	Пек атмосферной перегонки, очищенный поглотительным маслом	305	580	1,90

2.2 Структурные характеристики пеков, определенные методами ИК и 1H ЯМР-спектроскопии

ИК-спектроскопическое исследование пеков

ИК-спектры образцов исходных пеков, очищенных от α_1 -фракции различными растворителями, приведены на рис. 2.

В области 3600–3200 cm^{-1} для всех образцов пеков наблюдается широкая полоса поглощения (п.п.) с максимумом при 3433 cm^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям связей $\bar{\nu}(O-H)$ в фенольных соединениях. Узкая интенсивная п.п. с максимумом при 3040 cm^{-1} относится к валентным колебаниям ароматических $C-H$ -связей.

Интенсивность полос поглощения при 3040 и 2920 cm^{-1} позволяет оценить концентрацию ароматических I_{Ar} и алифатических $C-H$ -связей в образцах. Индексы ароматичности водорода (I_{Ar}) определяли как $Abs_{3040}/(Abs_{3040} + Abs_{2920})$. Наиболее высоким индексом ароматичности отличаются пеки, очищенные поглотительным маслом (54,6) и сырым бензолом с добавкой муравьиной кислоты (52,6).

П.п. с максимумами при 1600, 1505, 1450 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям $\bar{\nu}(C=C)$ ароматических карбоциклических соединений. Такие колебания значительно выражены в ИК-спектрах всех образцов пеков.

Повышенная интенсивность полос поглощения в интервале 700–870 cm^{-1} свидетельствует о конденсированном состоянии бензольных циклов в пеках. В спектрах наблюдаются четыре основные п.п. внеплоскостных деформационных колебаний ароматических связей δ_{C-H} с макси-

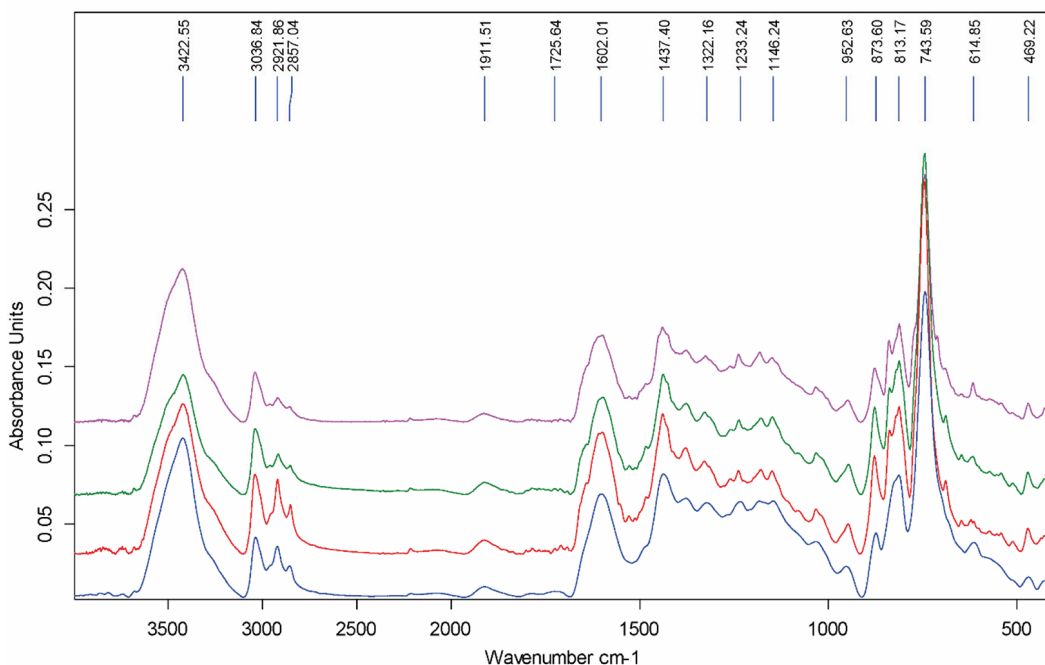


Рис. 2. ИК-спектры образцов пеков: получен атмосферной перегонкой КУС (синяя линия); очищенный экстракцией сырым бензолом (красная линия); очищенный сверхкритической экстракцией сырым бензолом, содержащим 5 % мас. муравьиной кислоты (зеленая линия); очищенный поглотительным маслом (пурпурная линия)

Fig. 2. IR spectra of peck samples: obtained by atmospheric distillation of CUS (blue line); purified by extraction with crude benzene (red line); purified by supercritical extraction with crude benzene containing 5 % by weight. formic acid (green line); purified with absorbent oil (purple line)

мумами при ~ 880 , 840 , 820 и 750 cm^{-1} . Полоса при ~ 880 cm^{-1} может указывать на наличие в пехах пентазамещенных ароматических колец, содержащих изолированные СН-связи. Полосы при 840 и 820 cm^{-1} можно отнести к фрагментам, содержащим два и/или три соседних ароматических атома водорода. Полоса при 750 cm^{-1} обусловлена ортозамещением ароматического кольца. Интенсивность этой полосы для всех образцов в 2–3 раза выше, чем других, характерных для других типов замещения. Эти результаты указывают на преобладание в пехах ароматических структур, содержащих четыре соседних связи С-Н.

Интенсивность полос поглощения при 750 и 880 , 840 cm^{-1} позволяет оценить долю ортозамещенных ароматических структур в пехах. Индексы ортозамещения ($I_{o\text{-sub}}$) определяли как $\text{Abs}_{750}/(\text{Abs}_{750} + \text{Abs}_{880} + \text{Abs}_{840})$. Доля ортозамещенных структур в изученных образцах пеха отличается и составляет 55,4–63,0 %. Наиболее высокие индексы ортозамещения характерны для образцов пеков, очищенных экстракцией сырым бензолом (63,0) и сырым бензолом с добавкой муравьиной кислоты (62,9).

Исследование пеков методом ^1H ЯМР-спектроскопии

Методом спектроскопии протонного магнитного резонанса (ПМР) исследованы экстракты в дейтерированном бензоле исходных каменноугольных пеков и пеков, очищенных от $\alpha 1$ -фракции различными растворителями.

Ароматичность, среднюю длину алкильных заместителей и степень замещённости ароматических колец рассчитывали методом Брауна – Ладнера на основе данных ПМР и элементного CHNS-O анализа.

Почти все образцы пеков имеют близкие структурные параметры, явными отличиями обладает только пек атмосферной перегонки, очищенный от α 1-фракции сверхкритической экстракцией сырым бензолом, с добавкой 5 % мас. муравьиной кислоты. У данного образца ниже ароматичность и выше средняя длина алкильных заместителей.

Заключение

В результате выполненных исследований разработаны эффективные методы удаления α 1-фракции из каменноугольного пека ПАО «Кокс» с получением двух видов очищенных пеков: с содержанием α 1-фракции не выше 3 % мас. (используются для производства электродов) и менее 1 % мас. (используются для производства игольчатого кокса и углеродных волокон).

Наиболее полное удаление α 1-фракции из каменноугольного пека (до остаточного содержания 0,2 % мас.) достигнуто при сверхкритической экстракции пека сырым бензолом, содержащим 5 % муравьиной кислоты, при температуре 300 °С, а также при экстракции смесей Нефраса 80/120 с поглотительным маслом или с нафталин-поглотительной фракцией (0,54 % мас. и 0,48 % мас. соответственно).

Образцы каменноугольных пеков охарактеризованы методами химического и элементного анализа, гель-проникающей хроматографии, ИК и ^1H ЯМР-спектроскопии.

На кривой молекулярно-массового распределения всех образцов пеков можно выделить несколько областей: 100–300 г/моль – ароматические углеводороды, содержащие несколько колец; 300–700 г/моль – более конденсированные ПАУ; 700–3000 г/моль – олигомеры. Пек, полученный атмосферной перегонкой КУС и пек, очищенный от α 1-фракции сырым бензолом, имеют схожий профиль молекулярно-массового распределения, однако в последнем снижена доля фракции с массой 100–200 г/моль.

В пеке, очищенном сверхкритической экстракцией сырым бензолом, содержащим 5 % мас. муравьиной кислоты, происходит значительное перераспределение молекулярных масс: снижается среднечисловая молекулярная масса с 289 г/моль до 156 г/моль, средневесовая с 561 г/моль до 403 г/моль и повышается полидисперсность с 1,94 до 2,58.

Анализ ИК-спектров показал, что наиболее высоким индексом ароматичности отличаются пеки, очищенные поглотительным маслом (54,6) и сырым бензолом с добавкой муравьиной кислоты (МК). Наиболее высокие индексы ортозамещения характерны для пеков, очищенных сырым бензолом (63,0) и сырым бензолом с добавкой МК (62,9).

По данным спектроскопии ^1H ЯМР, почти все образцы пеков имеют близкие структурные параметры, только у пека, очищенного сверхкритической экстракцией сырым бензолом, содержащим 5 % мас. МК, ниже ароматичность и выше средняя длина алкильных заместителей.

Предложенные методы экстракционного удаления α 1-фракции позволяют повысить качество очищенного каменноугольного пека, за счет значительного снижения содержания α 1-фракции позволяют повысить качество очищенного каменноугольного пека, за счет значительного снижения содержания α 1-фракции упростить технологию его получения и снизить затраты на производство электродного связующего, игольчатого кокса и углеродных волокон.

Результаты выполненного исследования демонстрируют возможность замены нефтяных растворителей ископаемого происхождения (керосин, бензин) на продукты, получаемые с низким углеродным следом из возобновляемого растительного сырья (муравьиную кислоту).

Список литературы / References

- [1] Diez M.A., Garcia R. Coal tar: a by-product in cokemaking and an essential raw material in carbochemistry. *New trends in coal conversion*: Woodhead Publishing, 2019. 439–487.
- [2] Granda M., Blanco C., Alvarez P., Patrick J. W., Menendez, R. Chemicals from coal coking. *Chem. Rev.* 2014. 114(3). 1608–1636.
- [3] Blümer G. P., Collin G., Höke H. 6.1.5 Tar and Pitch. *Industrial Carbon & Graphite Materials*. 2021. 1. 172–210.
- [4] Kozlov A. P., Cherkasova T. G., Frolov S. V., Subbotin S. P., Solodov V. S. Innovative Coal-Tar Products at PAO Koks. *Coke and Chemistry*. 2020. 63(7). 344–350.
- [5] Кисельков Д. М., Москалев И. В., Стрельников В. Н. Углеродные материалы на основе каменноугольного сырья. *Вестник ПФИЦ*. 2013. 2. 13–22. [Kiselkov D. M., Moskalev I. V., Strelnikov V. N. Carbonaceous materials based on coal raw materials. *Bulletin of the PFIC*. 2013. 2. 13–22 (In Rus.)]
- [6] Manera C., Fragoso H. P., Agra A. A., Flores B. D., Godinho M., Vilela A. C. F. Systematic Mapping of Studies on Coal Tar and Pitch Over The Last Five Decades (1970–2023). *Chem. Eng. Res. Des.* 2023. 196. 427–450.
- [7] Zhu Y., Liu H., Xu Y., Hu C., Zhao C., Cheng J., Xingxing C., Zhao X. Preparation and characterization of coal-pitch-based needle coke (part III): the effects of quinoline insoluble in coal tar pitch. *Energy Fuels*. 2020. 34(7). 8676–8684.
- [8] An J.C., Lee S. Y., Park J. I., Ha M., Shim J., Hong I. Study of quinoline insoluble (QI) removal for needle coke-grade coal tar pitch by extraction with fractionalized aliphatic solvents and coke formation thereof. *Appl. Sci.* 2021. 11(7). 2906.
- [9] Pat. CN 114517105 A, 2022
- [10] Pat. CN 113061452 A, 2021
- [11] Pat. CN 211921426 U, 2020
- [12] Pat. CN 110628448 A, 2019
- [13] Liu P., Zhang D., Yang X., Cheng B. An integrated method for preparing low quinoline insoluble modified pitch. *Canad. J. Chem. Eng.* 2015. 93(8). 1448–1454.
- [14] Pat. CN 101787299 B, 2013
- [15] Tang X., Wei X., Xu D., Zhang H., He X., Xiong C., Tang H. Removal of QI from medium-temperature coal tar pitch and preparation of needle coke through carbonization. *Chin. J. Mat. Res.* 2016. 30(6). 448–456
- [16] Huang J. C. Li C., Bai L., Nie Y., Wang E., He Y., Zhang S. Extraction of coal-tar pitch using NMP/ILs mixed solvents. *Sci. Chin. Chem.* 2014. 57. 1760–1765.
- [17] Pat. CN 211921426 U, 2020.