



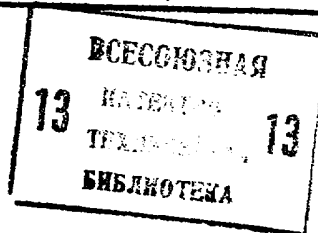
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1168587 A**

(51)4C 10 L 9/02, C 07 C 2/52

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 3665087/23-04
(22) 23.11.83
(46) 23.07.85. Бюл. № 27
(72) Р.О. Кочканян, Г.И. Жерякова,
Т.А. Дмитрук, М.К. Пактер
и С.Н. Баранов
(71) Институт физико-органической
химии и углехимии АН Украинской ССР
(53) 547.68(088.8)
(56) Авторское свидетельство СССР
№ 235046, кл. C 07 B 15/00, 1967.
Duty R.C., Lin H.F. Study of the
reaction of maleic anhydride with
Illinois bituminous coal. - Fuel".
1980, vol. 59, № 8, p. 546-550.

(54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АДДУК-
ТОВ УГЛЯ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ путем
обработки их смеси при повышенной
температуре, о т л и ч а ю щ и й с я
тем, что, с целью упрощения техноло-
гии процесса и повышения качества це-
левого продукта, процесс проводят
при 130-140°C, и атмосферном давле-
нии в течение 5-7 ч.

2. Способ по п. 1, о т л и ч а ю-
щ и й с я тем, что процесс осуществляют
в присутствии пиридина, или антра-
цена, или хлорного железа.

(19) **SU** (11) **1168587 A**

Изобретение относится к переработке углей химическими средствами, в частности малеиновым ангидридом, и может быть использовано в химической промышленности, например в производстве полимерных материалов.

Цель изобретения — упрощение технологического процесса и повышение качества целевого продукта путем проведения процесса в мягких режимных условиях при необходимости в присутствии разрыхляющих добавок.

Пример 1. К расплаву МА (100 г) при перемешивании и температуре 130°C прибавляют 50 г угля Dl_4 ($W^f = 8,7\%$; $V^f = 36,3\%$; $A^c = 1,2\%$; $S_{\text{обл}} = 0,8$) и 5 г антрацена. Через 1,5–2 ч наблюдают значительное вспучивание и загустение реакционной смеси. Добавляют 20 г МА и продолжают перемешивание. Время реакции 5 ч. После окончания реакции массу разбавляют ацетоном и фильтруют, промывают (400 мл) горячим ацетоном, сушат. Привес составляет 30 г (60%). Ацетоновый фильтрат концентрируют перегонкой и продукт высаживают водой. Вес сухого экстракта 8 г (16%). Исходный уголь Dl_4 растворяется по Грефе на 0,68%, а модифицированные МА угли растворяются в ацетоне на 10–17%.

Результаты опыта приведены в табл. 1.

Пример 2. 120 г угля марки Жh_{10} (фракция $<0,2$ мм, данные элементного анализа, %: $C^f 86,4$; $H^f 5,0$; $S^f 4,6$; $N^f 1,7$; $O^f 2,3$; $W^f = 0,6\%$; $A^c = 7,6\%$; $V^f = 25,8\%$; $S_{\text{обл}} = 4,2\%$), 200 г МА, 18 г хлорного железа перемешивают при 130°C 5 ч. Избыточный МА возгоняется. Продукт промывают ацетоном и сушат. Привес угля составляет 104%.

Найдено, %: $C^f 67,0$; $H^f 3,5$; $S^f 2,3$; $N^f 0,9$; $O^f 26,3$.

Растворимость полученного продукта в смеси спирт:бензол 1:1 по Грефе составляет 53%, исходного угля 1,38, продукта с МА без добавки хлорного железа 22%.

ИК-спектры (КВГ): $\nu_{\text{C=O}} 1720 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C=O}} = 1640 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{OH}} 3500 \text{ см}^{-1}$.

Пример 3. 50 г угля Жh_{10} , 100 г МА, 5 г антрацена перемешивают при 130°C 5 ч. Продукт промывают ацетоном и сушат. Привес составляет 22 г (44%).

Найдено, %: $C^f 75,4$; $H^f 3,6$; $S^f 3,3$; $N^f 1,1$; $O^f 16,6$.

Пример 4. 20 г угля Dl_4 (фракция $<0,2$ мм, данные элементного анализа, %: $C^f 83,2$; $H^f 4,2$; $S^f 1,4$; $N^f 1,5$; $O^f 9,7$), 60 г МА, 2 г пиридина перемешивают при 140°C 5 ч. Продукт промывают ацетоном и сушат. Привес составляет 10,5 г (52,5%).

Найдено, %: $C^f 71,5$; $H^f 3,4$; $S^f 0,9$; $N^f 1,0$; $O^f 23,2$.

Пример 5. 50 г угля Dl_4 120 г МА перемешивают при 130°C 5 ч. Продукт промывают ацетоном и сушат. Привес составляет 25 г (50%). Растворимость по Грефе в смеси спирт — бензол 12,5% (исходного угля Dl_4 — 22,4%).

Найдено, %: $C^f 71,8$; $H^f 3,5$; $S^f 0,9$; $N^f 1,0$; $O^f 22,8$.

Пример 6. 50 г угля Жh_{10} , 100 г МА, 10 г (20%) FeCl_3 перемешивают при 130°C 5 ч. Продукт промывают ацетоном и сушат. Привес составляет 53,5 г (107%).

Пример 7. 50 г угля Жh_{10} , 100 г МА, 2,5 г (5%) FeCl_3 перемешивают при 130°C 5 ч. Продукт промывают ацетоном и сушат. Привес составляет 36 г (72%).

Пример 8. 50 г угля Жh_{10} , 100 г МА, 0,5 г (1%) FeCl_3 перемешивают при 130°C 5 ч. Продукт промывают ацетоном и сушат. Привес составляет 22,5 г (45%).

Пример 9. 50 г угля Dl_4 , 100 г МА, 0,5 г (1%) антрацена перемешивают при 130°C 5 ч. Продукт промывают ацетоном и сушат. Привес составляет 26 г (52%).

Пример 10. 50 г угля Dl_4 , 100 г МА, 10 г (20%) антрацена перемешивают при 130°C 5 ч. Продукт промывают ацетоном и сушат. Привес составляет 34 г (68%).

Пример 11. 50 г угля Dl_4 , 100 г МА, (1%) пиридина перемешивают при 130°C 5 ч. Продукт промывают ацетоном и сушат. Привес составляет 25 г (50%).

Пример 12. 50 г угля Dl_4 , 150 г МА, 10 г пиридина перемешивают при 130°C 5 ч. Продукт промывают ацетоном и сушат. Привес составляет 29,5 г (59%).

Реакция МА с углем, как и с антраценом, обратима. При высоких температурах частично происходит распад

аддукта до исходных реагентов. Введение хлорного железа не только катализирует процесс, но и приводит к окислению аддуктов в термически устойчивые формы.

Данные термографического анализа представлены в табл. 2.

По данным термографического анализа процент потери массы при 250–500°C в случае использования хлорного железа меньше, чем при добавке антрацена, не обладающего окислительной способностью.

Данные дериватографического анализа подтверждают, что полученные аддукты МА с углем являются химическими соединениями, обладающими более высокой термостабильностью. Потеря массы, обусловленная возгонкой МА, наблюдается и при 500°C, тогда как сам МА имеет интервал возгонки 57–202°C.

Строение аддуктов подтверждается ИК-спектрами, в которых в отличие от исходных углей наблюдается интенсивная характеристическая полоса карбонильного поглощения в области 1720–1740 см⁻¹. Интенсивность пиков в области 1620–1630 см⁻¹, характерная для ненасыщенных связей, в том числе маленного ангидрида, не возрастает после проведения реакции, т.е. в процессе аддуктообразования затрагивается в основном двойная связь, а не ангидридная группа.

Аддукты угля с маленным ангидридом проявляют свойства катионов и могут использоваться в качестве отвердителя эпоксидных смол.

В реакцию с МА вступают угли различной стадии метаморфизма. Однако наибольшую активность проявляют длиннопламенный и жирный угли.

Т а б л и ц а 1

Марка угля + добавка	Количественный состав реагентов				Привес про- дуктов		Выход аддукта* на ис- ходный уголь, %
	Уголь, г	МА, г	Добавка		г	%	
			г	%			
D1 ₄	50	120	-	-	25	50	165
Жh _ю	50	100	-	-	20	40	150
D1 ₄ + антрацен	50	120	5	10	30	60	176
D1 ₄ + пиридин	20	60	2	10	10,5	52,5	164
Жh _ю + антрацен	50	100	5	10	22	44	158
Жh _ю + FeCl ₃	120	200	18	15	125	104	221
Иллинойский № 6							
250°С	10,9	10	-	-		39,3	-
200°С	10,9	10	-	-		22,5	-

* Выход аддукта приводится с учетом растворимой в ацетоне части.

Т а б л и ц а 2

Образец	Привес, %	Потеря массы аддукта, мас.%, С	
		200	500
Исходный уголь Ж _{h10}	–	–	17
Ж _{h10} + МА	40	24,5	49,0

Продолжение табл. 2

Образец	Привес, %	Потеря массы аддукта, мас.%, С	
		200	500
Ж _{h10} + МА + антрацен	44	26,0	50,0
Ж _{h10} + МА + FeCl	104	37,0	80,0

Редактор Н. Гунько

Составитель Е. Горлов

Техред. Л. Микеш

Корректор М. Самборская

Заказ 4564/25

Тираж 546

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4