

Л.М.Гріщенко, О.М.Задерко, Т.М.Безугла, А.В.Вакалюк, О.В.Місчанчук, В.Є.Діюк

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
ХЛОРОВАНОГО ТА АМІНОВАНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ**

Проведено хлорування кісточкового активованого вугілля (КАВ) тетрахлоридом вуглецю в газовій фазі та досліджено хімічні та термодесорбційні властивості одержаних зразків. Встановлено, що хлорування приводить до введення в поверхневий шар КАВ більше 4.6 ммоль/г хлору. Прищеплений хлор є гідролітично стійким при температурах до 100 °С. Термодесорбція хлоровмісних груп спостерігається в температурному інтервалі 500—900 °С. Частина прищепленого хлору (близько 25 %) є активною і може бути заміщена на азотовмісні функціональні групи. Модифікування хлоровмісного КАВ амінами приводить до прищеплення 0.37—0.81 ммоль/г аміногруп.

*ВСТУП.* Серед вуглецевих матеріалів активоване вугілля (АВ), що має низку унікальних властивостей, займає особливе місце — широко використовується як адсорбент і носій каталізаторів. Окрім великої питомої поверхні та розвиненої пористої структури, для АВ характерне існування поверхневого шару, склад якого визначає його хімічні властивості [1, 2]. Отримання селективних сорбентів і каталізаторів на основі АВ вимагає цілеспрямованої зміни його фізико-хімічних властивостей, що може бути досягнуто введенням у поверхневий шар АВ різних функціональних груп. Формування таких груп є можливим на основі використання розповсюдженого синтетичного підходу, що включає введення активного атома галогену для подальшого заміщення його на цільові функціональні групи.

Дана робота присвячена вивченню хлорування АВ тетрахлоридом вуглецю та можливості використання одержаних хлоровмісних прекурсорів для отримання азотовмісного АВ.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* Як вихідний матеріал було використано активоване вугілля КАВ, виготовлене з фруктових кісточок, з розміром гранул 1—2 мм. Питомі поверхня, визначена методом БЕТ, та сумарний об'єм пор за водою для КАВ складають:  $S_{\text{БЕТ}} = 1350 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_s = 0.41 \text{ см}^3/\text{г}$ . Оскільки хлорування насиченим водним розчином хлору (хлорна вода) веде лише до окиснення поверхні [3], для хлорування було обрано тетрахлорид вуглецю, який не має окислювальних властивостей [4].

Хлорування поверхні КАВ проводили наступним чином. Через наважку КАВ (5 г), нагріту

до 450 °С, пропускали аргон ( $50 \text{ см}^3/\text{хв}$ ), що містить пару  $\text{CCl}_4$ , протягом 1.5 год. Концентрація  $\text{CCl}_4$  в потоці складала  $2.03 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Після проведення реакції зразок хлорованого КАВ ( $\text{КАВ-CCl}_4$ ) витримували в потоці аргону протягом 1 год та охолоджували до кімнатної температури.

З метою дослідження гідролітичної стійкості прищепленого хлору та визначення можливості проведення реакцій з його участю в поверхневому шарі АВ було проведено обробку  $\text{КАВ-CCl}_4$  спиртово-водним розчином  $\text{KOH}$ , спиртовим розчином діетиламіну та водним розчином тіосульфату натрію протягом 40 хв при 110 °С. Далі зразки відмивали до нейтральної реакції промивних вод та висушували на повітрі при 120 °С.

Хлор на залишки амінів заміщували так:  $\text{КАВ-CCl}_4$  (1 г) заливали 20 %-м спиртовим розчином аміну і нагрівали в автоклаві протягом 12 год за температури 110 °С. Після цього вугілля промивали водою та розведеною сірчаною кислотою (або соляною у випадку сульфоланілетилендіаміну) для видалення фізично сорбованого аміну. Далі для відновлення основного стану поверхневих аміногруп вугілля обробляли 10 %-м розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , промивали водою до нейтральної реакції промивних вод та висушували на повітрі при 120 °С. Для модифікування використовували такі аміни: етилендіамін (En), діетиламін ( $\text{Et}_2\text{N}$ ), сульфоланілетилендіамін (SuEn), моноетаноламін (МЕА) та піперазин (Pi); відповідні зразки позначені як  $\text{КАВ-CCl}_4\text{-En}$ ,  $\text{КАВ-CCl}_4\text{-Et}_2\text{N}$ ,  $\text{КАВ-CCl}_4\text{-SuEn}$ ,  $\text{КАВ-CCl}_4\text{-МЕА}$  та  $\text{КАВ-CCl}_4\text{-Pi}$ .

Вміст хлору у зразках встановлювали мето-

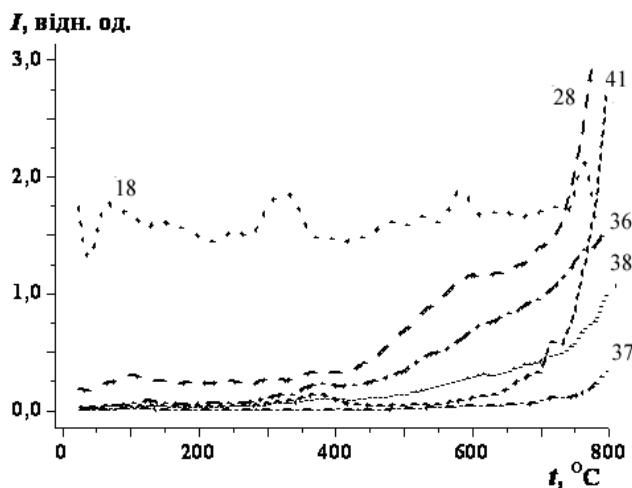


Рис. 1. Частини ТПД мас-спектру для КАВ- $\text{CCl}_4$  за різних  $m/z$  (наведені на рисунку).

дом Фольгарда із попереднім переведенням зразка у розчинну форму, сплавляючи його з сумішшю  $\text{NaOH}$  та  $\text{NaNO}_3$  [5]. Термодесорбційні дослідження здійснювали з використанням методів термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС), термогравіметричного аналізу та термодесорбції з ІЧ-реєстрацією продуктів (ТГА-ТПДІЧ). Дослідження проводили в атмосфері аргону, в температурному інтервалі  $30\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  зі швидкістю нагріву  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Одночасно з реєстрацією зміни маси ІЧ-спектрометрично визначали концентрацію газоподібних продуктів десорбції ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ). Використовували ІЧ-спектрометр Specord 71 IR та мас-спектрометр MX 7304 A.

Окремими дослідженнями встановили, що при температурі перебігу реакції хлорування відбувається процес декарбоксілювання поверхні, що полягає у видаленні карбоксильних та частини лактонних і ангідридних груп. Процес незалежно від попередньої обробки АВ відбувається практично повністю за  $50\text{--}60$  хв.

Хімічним аналізом (ХА) визначили, що хлорування за обраною методикою забезпечує прищеплення хлору ( $\text{C}_{\text{Cl}}$ ) у кількості  $4.6$  ммоль/г. Хлороване КАВ є стійким у воді при нагріванні до температури  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , про що свідчить відсутність хлорид-іонів у рідкій фазі.

ТПД мас-спектри хлорованого АВ наведені на рис. 1. Як видно з рисунку, з поверхні КАВ- $\text{CCl}_4$  відбувається малоінтенсивне і практично стале виділення води в температурному інтер-

валі  $30\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ . Внаслідок декарбоксілювання в ТПД мас-спектрах практично відсутній  $\text{CO}_2$ , а виділення  $\text{CO}$  починається за температур, вищих за температуру хлорування ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ ). Десорбція хлору відбувається у вигляді  $\text{HCl}$  ( $m/z$  при 36 та 38) за температур, вищих ніж  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Співвідношення  $I_{36} : I_{38}$  складає приблизно  $3:1$ , що є природним співвідношенням ізотопів хлору. На відміну від бромованих зразків [6], у ТПД мас-спектрах КАВ- $\text{CCl}_4$  не спостерігається двох піків десорбції галогеноводню, а температури термодеструкції поверхневого шару є суттєво вищими. Отже, порівняно з бромованими зразками, КАВ- $\text{CCl}_4$  характеризуються значно вищою термічною стійкістю.

Одержані методом ТГА—ТПДІЧ температурні залежності зміни маси та виділення  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  з поверхні КАВ- $\text{CCl}_4$  приведені на рис. 2. Загальна втрата маси для цього зразка є в 3 рази

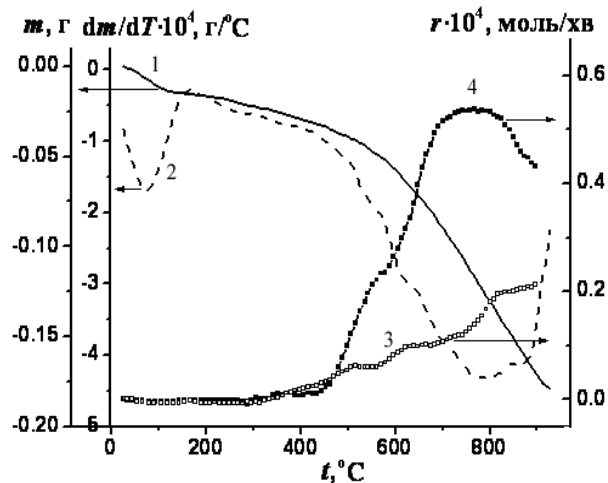
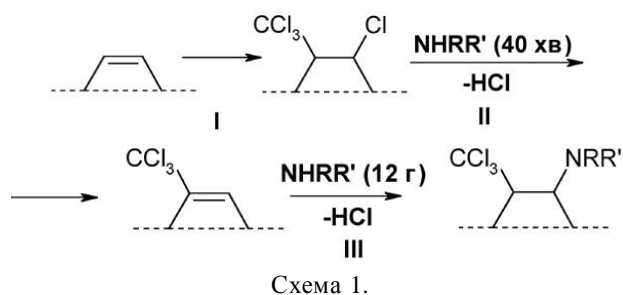


Рис. 2. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1), диференціальній формі (2); швидкості виділення  $\text{CO}_2$  (3) та  $\text{CO}$  (4) для зразка КАВ- $\text{CCl}_4$ .

більшою, порівняно з вихідними АВ. Визначена методом ТГА—ТПДІЧ кількість хлору, що може бути термічно елімінованим в температурному інтервалі до  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (різниця між загальною втраченою масою та масою  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$ ), становить близько  $2.7$  ммоль/г. Елімінування лише частини хлору (близько  $2.7$  ммоль/г) від кількості, яка визначена хімічним аналізом ( $4.6$  ммоль/г), вказує на значну термічну стійкість хлоровмісних поверхневих груп. Значний вміст прищепленого хлору та його висока термічна стійкість може поясню-

ватися утворенням хемосорбованих  $CCl_3$ -груп. Підтвердженням можливості формування саме таких поверхневих центрів є експериментально встановлена термічна гомолітична дисоціація молекул  $CCl_4$  [7–9] за схемою:  $CCl_4 \leftrightarrow \cdot CCl_3 + \cdot Cl$ . В подальшому продукти розкладу можуть приєднуватися до подвійного зв'язку АВ, утворюючи  $Cl$ - та  $CCl_3$ -групи у рівних кількостях. Також вони можуть утворювати шляхом рекомбінації вільний хлор та гексахлоретан (ці продукти у слідових кількостях спостерігаються в умовах хлорування).

Враховуючи одержані дані, можна запропонувати схему реакції хлорування (перша стадія схеми 1), де активним центром АВ виступає крайовий спряжений подвійний зв'язок [6]. При обробці поверхні КАВ паром тетрахлориду вуглецю цей зв'язок приєднує галогенуючий агент з утворенням  $Cl$ - та  $CCl_3$ -групи:



Особливістю процесу хлорування є значне зростання концентрацій  $CO$ - ( $C_{CO}$ ) та  $CO_2$ -центрів ( $C_{CO_2}$ ) на поверхні КАВ- $CCl_4$ , визначених методом ТПДІЧ. Вміст високотемпературної форми  $CO$  після хлорування КАВ зростає на 0,8, а вміст  $CO_2$  збільшується на 0,45 ммоль/г (табл. 1). Згідно з температурними інтервалами виділення  $CO$  та  $CO_2$ , сформованими  $CO$ -центрами є фенольні групи, а  $CO_2$ -центрами — лактонні групи

Т а б л и ц я 1

Загальна втрата маси, вміст оксидів вуглецю та хлору ( $C_{Cl}$ ) у вихідному та модифікованих зразках КАВ

Зразок	Втрата маси	$C_{CO}$	$C_{CO_2}$	$C_{Cl}$
		ммоль/г		
КАВ	0.06	0.76	0.12	—
КАВ- $CCl_4$	0.18	1.62	0.57	4.60
КАВ- $CCl_4$ -Et <sub>2</sub> N	0.20	1.83	0.58	3.47
КАВ- $CCl_4$ -KOH	0.15	1.82	0.56	2.75

[10]. Формування цих центрів відбувається внаслідок старіння зразків після хлорування (схема 2). Очевидно, приєднання частинок  $\cdot CCl_3$  та  $\cdot Cl$  до подвійних зв'язків супроводжується перебудовою спряженої системи зв'язків на невеличких ділянках, виникненням місць з надлишком поверхневої енергії, дефектів, довго живучих радикалів тощо [11, 12]. Ці поверхневі активні центри далі можуть брати участь як в реакції хлорування, так і в окисненні поверхні після завершення хлорування (схема 2).

Нагрівання хлорованого вугілля зі спиртовим розчином діетиламіну протягом 40 хв приводить до елімінування частини хлору у вигляді хлороводню та зменшення вмісту хлору в зразку на 25 % (табл. 1). При обробці КАВ- $CCl_4$  спиртово-водним розчином гідроксиду калію протягом 40 хв відбувається відщеплення трохи більшої кількості галогену (1,8 ммоль/г), імовірно, внаслідок додаткового гідролізу частини трихлорметильних груп. Отже, навіть при слабкому нагріванні (110 °С) як мінімум 25 % (1,15 ммоль/г) прищепленого хлору є активним. Легке відщеплення частини хлору у вигляді хлороводню під

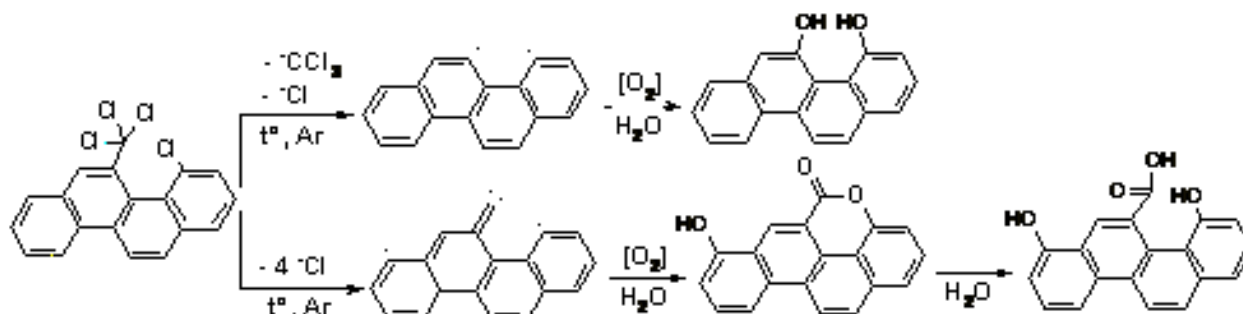


Схема 2.

дією нуклеофільного агенту пояснюється відновленням подвійного зв'язку, що входить у загальну спряжену систему (2 стадія схеми 1). В результаті відщеплення частини хлору на поверхні залишаються  $CCl_3$ -групи, які характеризуються високою стійкістю [13].

За даними ХА для зразків КАВ, оброблених спиртовими розчинами амінів протягом 12 год, спостерігається зменшення концентрації хлору на 30–50 %. Порівняно з КАВ- $CCl_4$ , на кривих зміни маси для зразків, модифікованих амінами (рис. 3), з'являється новий ефект в температурному інтервалі 150–400 °С. Цей ефект, очевидно, відповідає деструкції прищеп-

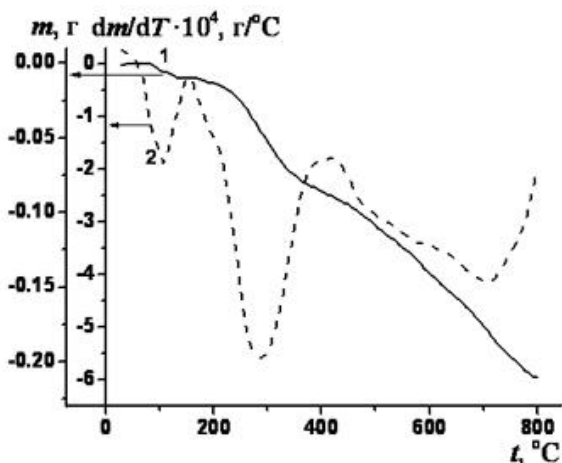


Рис. 3. Типові температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) і диференціальній формі (2) для зразків, модифікованих амінами (КАВ- $CCl_4$ -SuEn).

лених залишків амінів. Температури максимальної швидкості десорбції ( $t_{max}$ ) аміногруп з поверхні КАВ (табл. 2) слабо залежать від нанесеного аміну і складають  $300 \pm 20$  °С, що свідчить про хімічне прищеплення аміну до поверхні. Поверхневі концентрації нанесених амінів ( $C_{NR_1R_2}$ ) було розраховано за ефектом зменшення маси ( $\Delta m_{NR_1R_2}$ ) у температурному інтервалі 150–400 °С. Визначені поверхневі концентрації прищеплених амінів, як і температури їх деструкції, не залежать від природи аміну та його молекулярної маси. Цей факт також підтверджує ковалентне прищеплення амінів до поверхні КАВ. Величини  $C_{NR_1R_2}$  складають 0.37–0.81 ммоль/г, що є дещо меншим порівняно з кількістю активного

Т а б л и ц я 2

Дані ТГА хлоровмісних прекурсорів на основі зразків КАВ, модифікованих амінами: температура максимуму та температурний інтервал десорбції, втрата маси та концентрація аміногруп на поверхні зразків

Зразок	$t_{max}$ , °С	$\Delta T$ , °С	$\Delta m$	$\Delta m_{NR_1R_2}$	$C_{NR_1R_2}$ , ммоль/г
			г/г		
КАВ- $CCl_4$ -En	310	190–510	0.11	0.047	0.78
КАВ- $CCl_4$ -MEA	310	260–530	0.15	0.022	0.37
КАВ- $CCl_4$ -Et <sub>2</sub> N	290	160–430	0.16	0.059	0.81
КАВ- $CCl_4$ -Pi	320	250–410	0.14	0.039	0.45
КАВ- $CCl_4$ -SuEn	285	155–420	0.20	0.079	0.44

хлору в КАВ- $CCl_4$ . У високотемпературному інтервалі 400–850 °С з поверхні всіх амінованих КАВ спостерігається інтенсивна десорбція  $CCl_3$ -груп та фенольних груп (рис. 3). Імовірно причиною меншої концентрації прищепленого аміну є просторові ускладнення, що зв'язані з присутністю  $CCl_3$ -групи поряд із активним центром для прищеплення аміну (3 стадія схеми 1). Внаслідок просторових ускладнень деяка частина активних центрів у реакцію не вступають. Для них поверхневі перетворення закінчуються на стадії елімінування HCl.

Таким чином, хлорування КАВ приводить до одержання активного хлоровмісного прекурсорю з вмістом хлору 4.6 ммоль/г. Частина прищепленого хлору (близько 25 %) є активною і може бути замінена на азотовмісні функціональні групи. Описані хімічні перетворення пояснюються існуванням на поверхні вугілля подвійного спряженого зв'язку типу  $-CH=CH-$ . Одержані матеріали можуть бути використані як сорбенти та носії каталізаторів для процесів окисно-відновного типу.

**РЕЗЮМЕ.** Проведено хлорирование косточкового активированного угля (КАУ) тетрахлоридом углерода в газовой фазе и исследованы химические и термодесорбционные свойства полученных образцов. Установлено, что хлорирование приводит к введению в поверхностный слой КАУ более 4.6 ммоль/г хлора. Привитый хлор гидролитически устойчив при температурах до 100 °С; его термодесорбция наблюдается в температурном интервале 500–900 °С. Показано, что часть привитого хлора (около 25 %) является химически активной и может быть замещена на азотсодержащие

функциональные группы. Модифицирование хлорсодержащего КАУ аминами приводит к введению в поверхностный слой 0.37—0.81 ммоль/г аминогрупп.

**SUMMARY.** Chlorination of activated carbon (KAU) with carbon tetrachloride in the gas phase was carried out and chemical and thermal desorption properties of the samples were studied. It is established that chlorination cause the introduction up to 4.6 mmol/g of chlorine into the surface layer of KAU. The graft chlorine is hydrolytically stable at temperature up to 100 °C. Thermal desorption of the chlorine-containing groups is observed in the temperature range 500—900 °C. It is shown that the part of graft chlorine (approximately 25 %) is chemically active and can be substituted with nitrogen functional groups. Modification of chlorinated KAU with amines allow obtaining the samples with 0.37—0.81 mmol/g of aminogroups on the surface layer.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. -Новосибирск: Изд-во Ин-та катализа СО РАН, 1995.
2. *Карнаухов П.П.* Адсорбция и текстура дисперсных

материалов. -Новосибирск: Наука, 1999.

3. *Yuan J.-M., Chen X.-H., Chen X.-H. et al.* // Carbon. -2008. -**46**, № 9. -P. 1266—1269.
4. *Budarin V.L., Clark J.H., Gorlova A.A. et al.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. -2000. -**62**, № 2. -P. 349—352.
5. *ISO 1841-1:1996.*
6. *Задерко А.Н., Дюк В.Е., Бударин В.Л. и др.* // Катализ и нефтехимия. -2007. -№ 15. -С. 70—73.
7. *Шилов А.Е., Сабирова Р.Д.* // Журн. физ. химии. -1960. -**34**, № 4. -С. 860—865.
8. *Шилов А.Е., Сабирова Р.Д.* // Там же. -1959. -**33**, № 6. -С. 1365—1368.
9. *Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckly F.* Active Carbon. -New York; Basel: Marcel Dekker, 1988.
10. *Shen W., Li Z., Liu Y.* // Recent patents on chemical engineering. -2008. -**1**. -P. 27—40.
11. *Несмеянов А.Н., Кочешков К.А.* Методы элементо-органической химии: Хлор. Алифатические соединения. -М.: Наука, 1973.
12. *Serp P., Figueiredo J.L.* Carbon materials for catalysis. -Hoboken; New Jersey: John Wiley and Sons, 2009.
13. *Elzinga J., Hogeveen H.* // J. Org. Chem. -1980. -**45**, № 20. -P. 3957—3969.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 29.04.2014