

УДК 544.7: 661.183.2

**К. І. Веселовська, В. Л. Веселовський\*, В. Є. Діюк,  
С. В. Гайдай, О. В. Іщенко** (м. Київ)

\*veselovskyi.v@gmail.com

### **Модифікування поверхні активованого вугілля методом газофазного хлорування тетрахлоридом вуглецю**

*Досліджено модифікування поверхні активованого вугілля марки СКН методом газофазного хлорування парою  $CCl_4$ . Вивчено вплив температури проведення реакції на кількість прищепленого хлору в температурному інтервалі 200–500 °С, а також термічну стійкість приєднаного хлору. Показано, що хлорування парою  $CCl_4$  в газовій фазі веде до прищеплення в поверхневий шар вугілля до 19,5 % (за масою) (5,5 ммоль/г) хлору. Встановлено, що амінування хлорвмісними зразків СКН приводить до заміщення поверхневого галогену азотвмісними групами у кількостях до 1,14 ммоль/г.*

**Ключові слова:** вуглецеві матеріали, активоване вугілля, газофазне хлорування, рідкофазне амінування, модифікування поверхні.

За останні роки спостерігається великий прогрес у регулюванні фізико-хімічних характеристик пористих матеріалів. Вуглецеві матеріали (ВМ) із заданими властивостями можна одержати наступними методами функціоналізації: прямим включенням гетероатомів під час синтезу, окисненням, активацією або ж галогенуванням поверхні [1–3]. Характерною особливістю процесу галогенування є можливість подальшого заміщення атома галогену на інші функціональні групи, такі як аміни чи гідроксили [4–7]. Така модифікація поверхні може різко змінити фізичні та хімічні властивості ВМ, зокрема хімічну стійкість, електропровідність, сорбуючу здатність та ін. Останнє є цікавим для широкого спектру застосувань: акумулювання енергії, каталізу та сорбції. Більше того, нові ВМ із заданими властивостями можуть забезпечити значні переваги, пов'язані зі зміною площі поверхні, розподілу пор за розмірами, а також доступу пор. Вивчення результатів галогенування за різних умов дозволяє встановити концентрацію поверхневих активних центрів (внаслідок достатньої селективності процесу) і, таким чином, отримати цінну інформацію про структуру й особливості будови поверхневого шару різних ВМ.

Метою роботи було дослідження кінетики хлорування активованого вугілля (АВ) парою  $CCl_4$  в широкому температурному інтервалі та вивчення термохімічних властивостей хемосорбованого хлору.

#### **ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

Для дослідження використовували вугілля марки СКН (сферичне нітроген-вмісне активоване вугілля) із питомою поверхнею  $S_{\text{БЕТ}} = 1100 \text{ м}^2/\text{г}$  та загальним об'ємом пор  $V_S = 0,41 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Газофазне хлорування проводили парою  $CCl_4$  в потоці аргону за неізотермічних та ізотермічних умов при температурах 200, 300, 400 і 500 °С з граві-

метричним контролем проходження реакції. Швидкість потоку Ag (газ носій) становила  $40 \text{ см}^3/\text{хв}$ , а концентрація  $\text{CCl}_4$  в потоці –  $17,4 \text{ торр}$  ( $2,03 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ), яку досягали насиченням Ag паром  $\text{CCl}_4$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Наважка АВ складала  $\sim 50 \text{ мг}$ . Попередньо вугілля висушувалось при  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 2 год в сушильній шафі. При підвищенні температури хлорування від кімнатної до заданої (неізотермічна ділянка) має місце десорбція деяких функціональних кисневмісних груп ( $m_{\text{фг}}$ ).

Термічну дисоціацію  $\text{CCl}_4$  підтверджували хімічним аналізом. Реакційну суміш, що пройшла через порожній реактор при  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , пропускали через  $0,1 \text{ н}$  розчин  $\text{NaOH}$ . Концентрацію  $\text{Cl}^-$  визначали додаванням надлишку нітрату срібла і його титруванням  $\text{KSCN}$ , концентрацію  $\text{ClO}^-$  – йодометричним методом.

Вміст хлору в досліджуваних зразках визначали хімічним аналізом – оберненим титруванням за методом Фольгарда [8]. Зразок переводили в розчинну форму спалюванням у розплаві  $\text{NaNO}_3\text{--KOH}$ . Термодесорбційні дослідження проводили з використанням термогравіметричного аналізу. Зразок нагрівали в аргоні в температурному інтервалі  $30\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Гідролітичну стійкість приєднаного хлору (гідроліз хлору) вивчали у воді та в  $0,1 \text{ н}$  розчині  $\text{NaOH}$  при кімнатній температурі та при  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Хлоровані зразки СКН амінували наступним чином: герметично закриті автоклави з АВ ( $\sim 0,3 \text{ г}$ ) та диетиламіном  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  (DEA) ( $1,5 \text{ мл}$ ) поміщали у піч і витримували при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 24 год. Залишки  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  розчиняли  $\text{HCl}$  з наступним промиванням великою кількістю дистильованої води до рН промивних вод  $5,5\text{--}6,0$  і висушуванням при  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Температурні залежності зміни маси хемосорбованого  $\text{CCl}_4$  при неізотермічному хлоруванні зразків СКН, незалежно від швидкості нагрівання, мають два максимуми приросту маси в інтервалі  $100\text{--}200$  і  $400\text{--}750 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 1). Низькотемпературний максимум відповідає утворенню фізично адсорбованого  $\text{CCl}_4$  на поверхні АВ, тоді як високотемпературний – хемосорбованому  $\text{CCl}_4$ . Слід відмітити, що при збільшенні швидкості нагрівання другий максимум істотно зміщується в високотемпературну область, що може бути пояснено дифузійними ускладненнями при хлоруванні. Нечітко виражений високотемпературний максимум може свідчити про достатню стійкість поверхневих  $\text{Cl}$ -вмісних груп в інтервалі  $600\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Незважаючи на те, що найбільш інтенсивне приєднання  $\text{CCl}_4$  відбувається при  $300\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ , хлорування при низьких температурах також має місце. Так, при найменшій швидкості нагріву ( $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ ), приріст маси при  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  досягає  $4 \%$  (за масою). Значний кінцевий приріст маси (до  $20 \%$  (за масою)) може бути пов'язаний з утворенням поверхневих  $\text{CCl}_3$ -груп, на що вказує також встановлений факт термічної дисоціації  $\text{CCl}_4$ :



Радикали  $\cdot\text{CCl}_3$  і  $\cdot\text{Cl}$  при рекомбінації можуть утворювати  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , а при дисоціації  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  можливе утворення  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  [9]. Експериментально знайдені концентрації  $\text{Cl}^-$  і  $\text{ClO}^-$  були практично однаковими, що підтверджує наведену вище схему дисоціації  $\text{CCl}_4$ . Концентрація  $\text{Cl}_2$  становить  $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ , що становить близько  $10 \%$  від концентрації  $\text{CCl}_4$ .

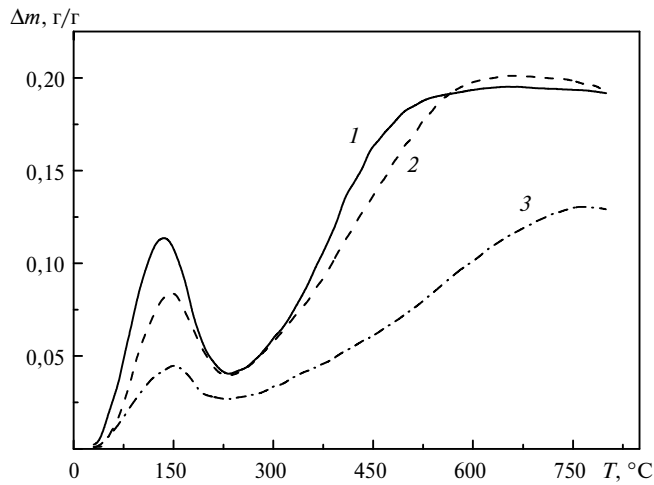


Рис. 1. Температурні залежності маси хемосорбованого  $\text{CCl}_4$  для зразків СКН при різних швидкостях нагріву: 3 (1), 5 (2) та (3)  $10\text{ }^\circ\text{C/хв}$ .

Слід зауважити, що вже при швидкості нагрівання  $5\text{ }^\circ\text{C/хв}$  досягається максимальне значення маси хемосорбованого  $\text{CCl}_4$ , що вказує на практично повне залучення всіх активних центрів СКН в реакцію за даних умов.

Враховуючи складність опису неізотермічної кінетики, було проведено кінетичні дослідження за ізотермічних умов при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (закінчення десорбції фізсорбованого  $\text{CCl}_4$ ),  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (початок хемосорбції  $\text{CCl}_4$ ),  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (інтенсивне приєднання  $\text{CCl}_4$ ) та  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (пік інтенсивного приєднання  $\text{CCl}_4$ ). Наведені кінетичні залежності хлорування зразків СКН при заданих температурах (рис. 2) можна розділити на дві зони, які відповідають стадіям експериментальної методики хлорування, що дозволяє отримувати активні прекурсори для подальших синтезів. Так, перша зона відповідає ізотермічному хлоруванню до приблизно постійної маси зразка ( $m_{\text{Cl}}$ ), а друга – десорбції  $\text{Cl}$ -вмісних груп ( $m_{\text{дес}}$ ) в потоці аргону при заданій температурі.

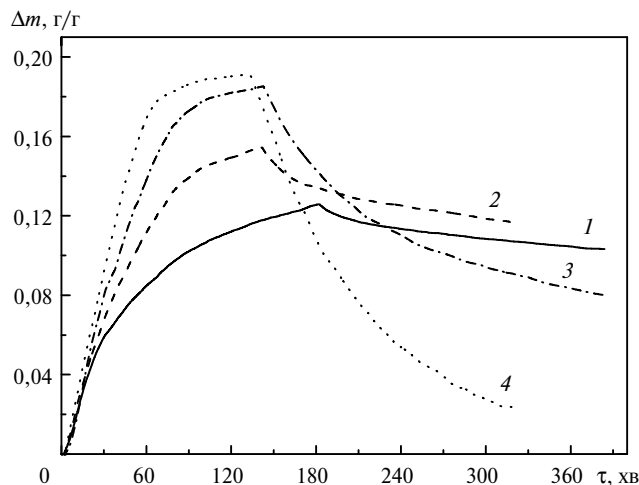


Рис. 2. Кінетичні криві газофазного хлорування і десорбції приєднанням хлору для зразків СКН при  $200$  (1),  $300$  (2),  $400$  (3) та  $500$  (4)  $^\circ\text{C}$ .

Слід зазначити, що хемосорбція  $\text{CCl}_4$  (перша зона) на поверхні СКН описується кривими, що складаються з двох ділянок. Початкова ділянка хлорування є практично лінійною, і час її реалізації  $\tau_1$  збільшується з підвищенням температури (табл. 1). Так, при температурі  $500\text{ }^\circ\text{C}$  тривалість лінійної ділянки складає близько 35 хв з приростом маси до 10 %. Після лінійної ділянки реалізується ділянка “насичення”, що свідчить про дифузійні ускладнення при хлоруванні внутрішньої поверхні АВ. Дифузійні ускладнення реакції можна пояснити лімітуванням транспорту  $\text{CCl}_4$  або радикалів, що виникають при його термічній активації, у пористій структурі ВМ. Слід відмітити, що концентрація хлоруючого агента в газовій фазі була надлишковою порівняно з кількістю активних центрів АВ. З наведених у табл. 1 даних є очевидним характерне збільшення максимальної кількості хемосорбованого  $\text{CCl}_4$  зі зростанням температури і при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  досягає 19,5 % (за масою), що відповідає 5,5 ммоль/г приєднаного хлору.

У суміші газоподібних продуктах реакції виявлено  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$  та  $\text{SOCl}_2$ , що вказує на участь поверхневих функціональних груп у хлоруванні, проте їх кількість ( $m_{\text{фг}}$ ) в 5–10 разів менша кількості приєднаного хлору (див. табл. 1). Таким чином, функціональні групи – не єдині активні поверхневі центри, які залучаються до процесу хлорування.

**Таблиця 1. Кінетичні характеристики газофазного хлорування ВМ і десорбції приєднанням хлору**

Зразок	$m_{\text{фг}}$ , г/г	$\tau_1$ , хв	$m_{\text{Cl}}$ , г/г	$m_{\text{дес}}$ , г/г	$\Delta m$ , г/г
СКН–(200)	0,017	12	0,130	0,030	0,100
СКН–(300)	0,015	16	0,155	0,040	0,115
СКН–(400)	0,019	21	0,190	0,110	0,080
СКН–(500)	0,044	35	0,195	0,175	0,020

Друга зона кривих відображає термічну стійкість хемосорбованого  $\text{CCl}_4$  в потоці аргону. Експериментально було встановлено, що кінцевим продуктом десорбції приєднаного хлору є  $\text{HCl}$ , а молекулярний хлор міститься в продуктах десорбції лише в залишкових кількостях. Початковою стадією десорбції є дисоціація зв'язку  $\text{C}-\text{Cl}$  з утворенням атомарного хлору. Подальші стадії пов'язані з дифузією атомарного хлору, його взаємодією з воднем вуглецевої матриці з утворенням  $\text{HCl}$  і транспортом продукту десорбції з пористої структури АВ у газову фазу. Імовірність таких перетворень підтверджується вмістом водню до 2 % (за масою) в АВ [10]. Як видно з наведених даних у табл. 1, маса десорбованого  $\text{HCl}$  різко зростає зі збільшенням температури і при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  вже досягає 17,5 % (за масою). Величина  $\Delta m$  ( $\Delta m = m_{\text{дес}} - m_{\text{Cl}}$ ) дозволяє оцінити кількість хемосорбованого  $\text{CCl}_4$ , стійкого при даній температурі.

Гідролітичну стійкість приєднаного хлору досліджували на прикладі зразка СКН хлорованого при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Так, у воді прищеплений хлор стійкий при кімнатній температурі та при  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . У холодному 0,1 н розчині  $\text{NaOH}$  спостерігається незначний гідроліз хлору – до 0,2 ммоль/г (3,8 % (за масою)) – лише протягом перших 2 год. Слід відмітити, що в розчині  $\text{NaOH}$  значна кількість приєднаного хлору гідролізує при нагріванні. Так, при  $90\text{ }^\circ\text{C}$  протягом перших 3 годин в розчин перейшло близько 1,3 ммоль/г хлору (24,9 % (за масою)) і додатково 0,5 ммоль/г протягом наступних 24 год. Такий характер десорбції вказує на деяку гідролітичну неоднорідність приєднаного хлору.

Проте значна кількість рухливого хлору дозволяє використовувати такі хлоровані АВ для отримання різноманітних модифікованих сорбентів та носіїв.

Одержані галогеновані зразки було використано в якості прекурсорів для подальшого модифікування їх поверхні нуклеофільними агентами, на прикладі диетиламіну. Температурні інтервали деструкції прищеплених аміногруп ( $\Delta t_{\text{DEA}}$ ), а також кількість прищеплених аміногруп ( $\Delta m_{\text{DEA}}$ ) наведено в табл. 2. Для усіх зразків спостерігаються досить вузькі температурні інтервали деструкції аміногруп – близько 200 °С, окрім зразка хлорованого вугілля при 500 °С, для якого  $\Delta t_{\text{DEA}}$  складає 270 °С. Слід відмітити, що зразок СКН хлорований при 400 °С характеризується найбільшою кількістю прищеплених аміногруп, кількість яких становить 1,14 ммоль/г.

**Таблиця 2. Дані термогравіметричного аналізу амінованих АВ**

Зразок	$\Delta t_{\text{DEA}}$ , °С	$\Delta m_{\text{DEA}}$ , ммоль/г
СКН-(200)-DEA	180–370	0,47
СКН-(300)-DEA	170–380	0,51
СКН-(400)-DEA	160–350	1,14
СКН-(500)-DEA	160–430	1,01

## ВИСНОВКИ

Газофазне хлорування АВ парою  $\text{CCl}_4$  є ефективним методом модифікування і при 500 °С веде до прищеплення 19,5 % (за масою), що відповідає 5,5 ммоль/г приєднаного хлору. Проте, виходячи з термічної стійкості прищепленого хлору, найбільш оптимальною температурою такого хлорування є 300 °С, при якій кількість термічно стійкого поверхневого хлору становить 11,5 % (за масою).

Експериментально визначено, що прищеплений хлор десорбується з поверхні АВ тільки у формі  $\text{HCl}$ . Встановлено, що амінування хлорвмісних зразків СКН приводить до заміщення поверхневого галогену азотовмісними групами у кількостях до 1,14 ммоль/г.

Отримані результати дозволяють використовувати наведений метод модифікування ВМ для отримання носіїв та сорбентів з високою концентрацією прищеплених груп.

*Исследовано модифицирование поверхности активированного угля марки СКН методом газофазного хлорирования парами  $\text{CCl}_4$ . Изучено влияние температуры проведения реакции на количество привитого хлора в температурном интервале 200–500 °С, а также термическую устойчивость присоединенного хлора. Показано, что хлорирование парами  $\text{CCl}_4$  в газовой фазе ведет к присоединению в поверхностный слой угля до 19,5 % (по массе) (5,5 ммоль/г) хлора. Установлено, что аминирование хлорсодержащих образцов СКН приводит к замещению поверхностного галогена азотсодержащими группами в количествах до 1,14 ммоль/г.*

**Ключевые слова:** углеродные материалы, активированный уголь, газофазное хлорирование, жидкофазное аминирование, модифицирование поверхности.

*The surface modification of activated carbons SCN by gas-phase chlorination with  $\text{CCl}_4$  vapor was investigated. The influence of the reaction temperature on the grafted amount of chlorine in the temperature range 200–500°C and thermal stability of the chlorine were studied. It was shown that chlorination with  $\text{CCl}_4$  vapor in gaseous phase leads to grafting of 19.5 wt.% (5.5 mmol/g) chlorine into the surface layer. It was found that amination of chlorin-*

ated samples SCN leads to substitution of the surface-halogen to nitrogen groups up to 1.14 mmol/g.

**Keywords:** carbon materials, activated carbons, gas-phase chlorination, liquid-phase amination, surface modification.

1. Stavropoulos G. G., Samaras P., Sakellariopoulos G. P. Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption // *J. Hazardous Mater.* – 2008. – **151**, N 2–3. – P. 414–421.
2. Xianglan Zh., Shengfu D., Qiong L. *et al.* Surface functional groups and redox property of modified activated carbons // *Min. Sci. Tech. (China)*. – 2011. – **21**, N 2. – P. 181–184.
3. Ledesma B., Román S., Álvarez-Murillo A. *et al.* Cyclic adsorption/thermal regeneration of activated carbons // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2014. – **106**. – P. 112–117.
4. Trostová S., Stibor I., Karpíšková J. *et al.* Characterization of surface chemical modified carbon nano-particles // *Mater. Lett.* – 2013. – **102–103**. – P. 83–86.
5. Veselovska K. I., Veselovskyi V. L., Zaderko O. M. *et al.* Effect of the oxidation and thermal treatment on bromination of activated carbon // *J. Superhard Materials*. – 2015. – **37**, N 1. – P. 39–43.
6. Diyuk V. E., Zaderko A. N., Veselovska K. I., Lisnyak V. V. Functionalization of surface of carbon materials with bromine vapors at mediate high temperature: a thermogravimetric study // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2015. – DOI 10.1007/s10973-015-4495-2.
7. Hanelt S., Friedrich J. F., Orts-Gil G., Meyer-Plath A. Study of Lewis acid catalyzed chemical bromination and bromoalkylation of multi-walled carbon nanotubes // *Carbon*. – 2012. – **50**, N 3. – P. 1373–1385.
8. Алексеевский Е. В., Гольц Р. К., Мусакин А. П. Количественный анализ. – Л.: Госхимиздат, 1955. – 631 с.
9. Bertoti I., Pap I. S., Szekely T., Toth A. Kinetics of  $\gamma$ -alumina chlorination by carbon tetrachloride // *Thermochimica Acta*. – 1980. – **41**. – P. 27–32.
10. Lahaye J., Nansé G., Bagreev A., Strelko V. Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers // *Carbon*. – 1999. – **37**, N 4. – P. 585–590.

Київський національний ун-т  
ім. Тараса Шевченка  
Ин-т надтвердих матеріалів  
ім. В. М. Бакуля НАН України

Надійшла 23.03.15