

УДК 541.11:677.46

Г.П. Хохлова, Н.Ю. Шишлянникова, Т.В. Казарбина

ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА И ЖЕЛЕЗА НА ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗНО-ПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ

Целлюлоза (Ц) и целлюлозосодержащие природные соединения традиционно применяются для получения углеродных материалов различного назначения [1,2]. Однако процесс карбонизации Ц характеризуется низким выходом углеродного остатка (УО). В связи с этим актуальной задачей является исследование процессов термопревращения Ц и изыскание путей подавления деструктивных процессов, приводящих к отщеплению от ее макромолекулы летучих углеродсодержащих фрагментов, что уменьшает выход УО. При получении углеродных материалов часто используют различные катализитические добавки, повышающие выход углерода. Наиболее известными соединениями, используемыми в качестве катализаторов при карбонизации Ц, являются производные фосфорной кислоты и ряд других Р-, В-, N- и галогенсодержащих соединений. Применяются также различные металлсодержащие добавки [3].

Ранее нами в качестве катализаторов карбонизации Ц (вискозных волокон) были исследованы аммониевые соли ванадиевой, молибденовой, вольфрамовой и хромовой кислот и показано, что эти соединения, обладая кислотными функциями, действуют как катализаторы дегидратации и сдвигают реакции термолиза Ц в область более низких температур, способствуя реакциям конденсации и увеличивая выход УО [4-6]. Оставаясь в полученном УО, соединения V, Mo, W и Cr действуют как катализаторы окисления, интенсифицируя процесс активации при получении углеродного сорбента, и влияют на его пористую структуру и свой-

ства [7, 8].

Другим приемом повышения выхода УО при карбонизации Ц может явиться создание на ее основе композиций, в состав которых входит компонент, способствующий повышению выхода углерода. Так, при карбонизации волокон, сформированных из смеси ацетилцеллюлоза-пек, было обнаружено, что пек способствует карбонизации целлюлозной составляющей, не аддитивно увеличивая выход УО композиции [9].

Целью данной работы является исследование совместного действия катализаторов карбонизации и присутствия пека на термопревращения Ц.

В качестве катализаторов карбонизации выбран молибдат аммония и сульфат железа. Молибдат аммония в ряду исследованных нами соединений переходных металлов проявил наиболее высокую активность в реакциях карбонизации волокон на основе гидратцеллюлозы и их последующей активации и наряду с этим обеспечил получение углеродно-волокнистого сорбента с лучшими адсорбционными и прочностными характеристиками [4-8, 10]. Сульфат железа также известен как эффективный катализатор карбонизации Ц [3, 11] и привлекателен более низкой стоимостью и меньшей токсичностью по сравнению с молибдатом аммония. На основании литературных данных сравнительную оценку эффективности этих катализаторов провести трудно, поскольку требуется идентичность всех технологических параметров процесса, которые оказывают сильное влияние на результаты карбонизации [3].

В качестве объекта исследования выбрана мелкокристалли-

ческая Ц для колоночной хроматографии. Пек приготовлен на основе пека Кемеровского коксохимического завода по методике [12], температура размягчения - 180-190 °C, содержание фракций (% мас.): Э (асфальтены) – 35, (мальтены) – 15, \forall_2 (карбены) – 50, \forall_1 (карбоиды) – 0,07.¹ В качестве катализаторов использованы соли $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, которые в дальнейшем для краткости будут обозначаться по атому металла (Mo и Fe, соответственно).

Композицию Ц с каменноугольным пеком готовили в соотношении 50:50 % мас. путем перемешивания соответствующих количеств Ц и разбавленного хлороформом пека с последующим (после испарения растворителя) растиранием смеси в ступке. В Ц катализаторы вносили из водного раствора путем пропитки. В целлюлозно-пековую композицию (ЦПК) катализатор вносили путем предварительной пропитки Ц, после чего указанным выше способом добавляли пек. В пек катализатор добавляли методом механического смешения. Количество катализатора бралось из расчета 0,005 г-ат металла на 100 г Ц или пека; в композиции количество катализатора составляло 0,005 г-ат металла на 100 г Ц, присутствующей в смеси. Термогравиметрические исследования проводили на приборе STA 409 PG/PC фирмы «NETZSCH» нагреванием образца в токе He, подаваемого со скоростью 10 см³/с, при скорости нагрева 10 К/мин.

¹ Авторы выражают благодарность сотруднику КФ ИХТМ СО РАН Бервено В.П. за предоставленный образец пека.

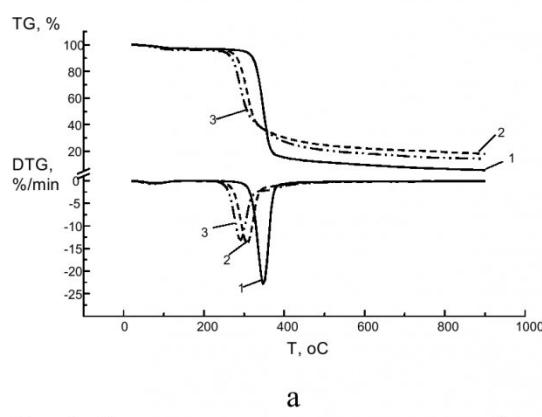
Выходы УО пересчитаны на безводный образец (количество воды в образцах определялось на основании данных термогравиметрии).

Термограммы исходных соединений и композиции приведены на рис. 1-3. Как видно из рис. 1, интенсивная термодеструкция Ц проходит в относительно узком температурном интервале ($300\text{--}380\text{ }^{\circ}\text{C}$) с максимумом при $349\text{ }^{\circ}\text{C}$, которому соответствует эндотермический пик на кривой ДТА. В более низкотемпературной области присутствует эндотермический пик, относящийся, очевидно, к разрушению межмолекулярных связей Ц (без потери массы образца). В высокотемпературной области происходит формирование углеродной структуры, сопровождающееся разрывом и

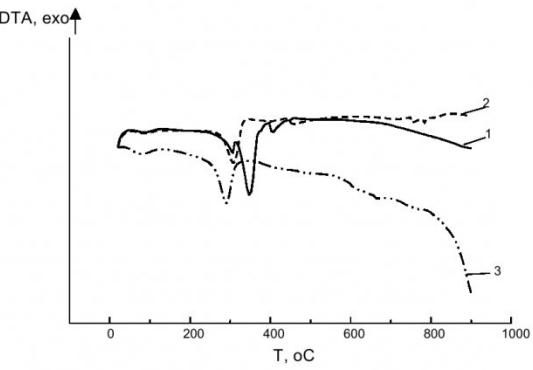
образованием новых связей, при этом потеря массы происходит медленно и относительно равномерно, а на кривой ДТА эндо- и экзо-эффекты практически перекрываются. Выход УО Ц при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в данных условиях составляет довольно низкую величину – 6 % мас..

Как уже отмечалось выше, действие исследуемых катализаторов на термопревращение Ц относится к кислотно-основному катализу и выражается в интенсификации реакций дегидратации и сдвиге реакций термолиза Ц в область более низких температур, что способствует реакциям конденсации и увеличивает выход УО [3-6]. Действительно, из рис. 1 видно, что температура максимальной скорости потери массы Ц в присутствии Mo составляет 312, а в

случае Fe – $291\text{ }^{\circ}\text{C}$, начало разложения сдвигается еще более значительно – до 240 и $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответственно. Скорость разложения Ц в присутствии катализаторов существенно уменьшается. На кривых ДТА происходят аналогичные изменения в положении соответствующих эндотермических пиков и уменьшение их площади. Уменьшение интенсивности эндотермических эффектов в присутствии катализаторов указывает на снижение доли деструктивных процессов в процессе термопревращения Ц, что подтверждается увеличением выхода УО – до 19 и 15 % мас., соответственно, для Mo и Fe. На кривых ДТА Ц в присутствии катализаторов в высокотемпературной области проявляются небольшие тепловые эффекты,

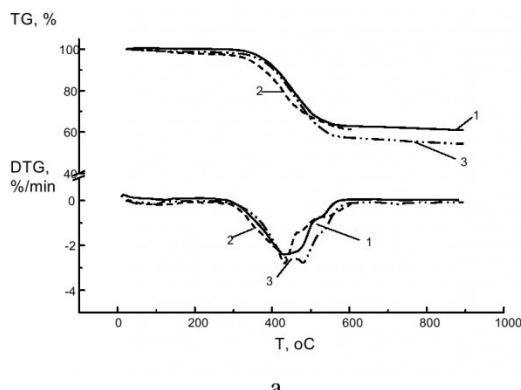


а

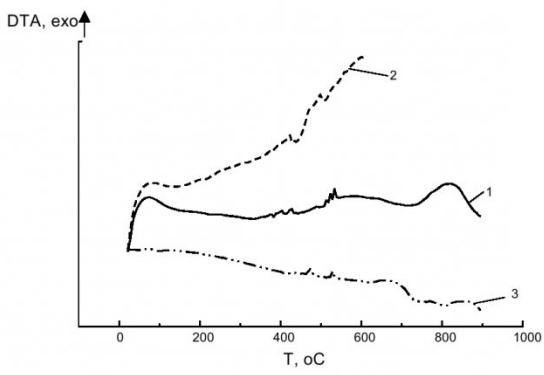


б

Рис. 1. Кривые термогравиметрического (а) и дифференциального-термического анализа (б) исходной Ц (1) и Ц в присутствии молибдата аммония (2) и сульфата железа (3)



а



б

Рис. 2. Кривые термогравиметрического (а) и дифференциального-термического анализа (б) исходного пека (1) и пека в присутствии молибдата аммония (2) и сульфата железа (3)

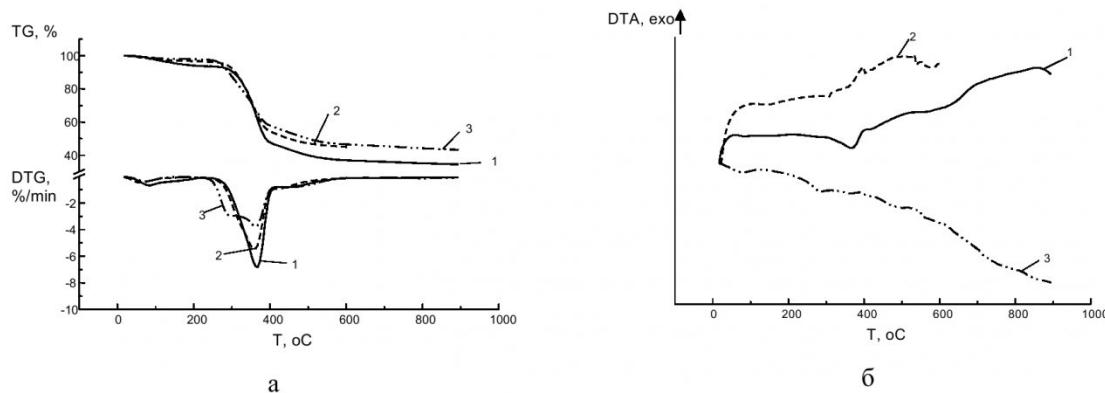


Рис. 3. Кривые термогравиметрического (а) и дифференциально-термического анализа (б) ЦПК (1) и ЦПК в присутствии молибдата аммония (2) и сульфата железа (3)

относящиеся, очевидно, к превращениям соединений металлов и/или их взаимодействиям с углеродом.

Добавка катализатора мало влияет на низкотемпературную область интенсивной термодеструкции пека, а выход УО несколько уменьшает (рис. 2). Отличие в действии катализаторов на термопревращения Ц и пека объясняется, очевидно, тем, что в случае пека отсутствует первая стадия, присущая Ц – реакции дегидратации, более полное протекание которых и обеспечивает увеличение выхода УО при карбонизации Ц. В случае пека действие исследуемых катализаторов объясняется не с позиции кислотно-основного катализа, как в случае Ц, а окислительно-

восстановительного. Оксиды Mo и Fe, в которые переходят исследуемые соли при нагревании, являются, как известно, эффективными катализаторами окисления и могут способствовать образованию окислов углерода, в данном случае, за счет кислорода, входящего в структуру молекул пека и Ц, уменьшая выход УО. Поскольку карбонизация проходит в инертной среде, а содержание кислорода в структуре молекул относительно низкое, потеря массы за счет каталитического ускорения окислительных процессов не очень существенна: в присутствии Mo выход УО пека составляет 60 % мас., в присутствии

Fe – 55 % мас.. Более значительное снижение выхода УО в случае Fe происходит за счет интенсификации потери массы в высокотемпературной области, которая расширяется до ~600 °C. В этой области (580 °C) сульфат железа выделяет SO₂ и SO₃, превращаясь в Fe₂O₃ [14], который, собственно, и является катализатором окисления. В присутствии Mo интенсивная потеря массы пека также продолжается до ~600 °C, но одновременно наблюдается небольшое понижение температуры начала разложения и интенсификация потери массы в области низких температур. Последнее объясняется, вероятно, тем, что, в отличие от Fe₂O₃, образование MoO₃ происходит уже при слабом нагревании, и его взаимодействие с углеродом начинается при гораздо более низкой температуре (~300 °C) [13,14].

Термограммы ЦПК (рис. 3) свидетельствуют о наличии сильного взаимного влияния компонентов на процессы термодеструкции. На кривой ДТГ наблюдается один пик интенсивной термодеструкции, относящийся к совместным термопревращениям Ц и пека и лежащий в области температур 250–400 °C с максимумом при 370 °C. Интенсивная термодеструкция ЦПК начинается при более низкой температуре, чем Ц и, тем более, пека. То есть пек действует на термодеструкцию

Ц аналогично исследуемым катализаторам, правда, менее активно – низкотемпературный сдвиг начала разложения не столь велик. С другой стороны, Ц способствует термодеструкции пековой составляющей, в результате чего процесс интенсивной потери массы ЦПК заканчивается при гораздо менее высокой температуре, чем в случае пека. Скорость разложения ЦПК снижается не сопоставимо с уменьшением концентрации Ц. Интенсивная потеря массы ЦПК сопровождается поглощением тепла, но эндотермический пик на кривой ДТА гораздо менее интенсивный, чем в случае Ц даже с учетом уменьшения ее концентрации. Выход УО ЦПК (37 % мас.) превышает выход, ожидаемый на основании выходов индивидуальных компонентов (33,5 % мас.) (рис. 4). Низкотемпературный сдвиг начала разложения и неаддитивное увеличение выхода УО ЦПК может указывать на катализитическое влияние полисопряженных ароматических систем пека, которые, как известно [15], могут проявлять каталитические свойства в реакциях отщепления – дегидратации, дегидрирования и другие – и способствовать реакциям конденсации и структурообразования, приводящим к образованию углеродной структуры.

Добавка катализатора сдвигает начало интенсивной потери

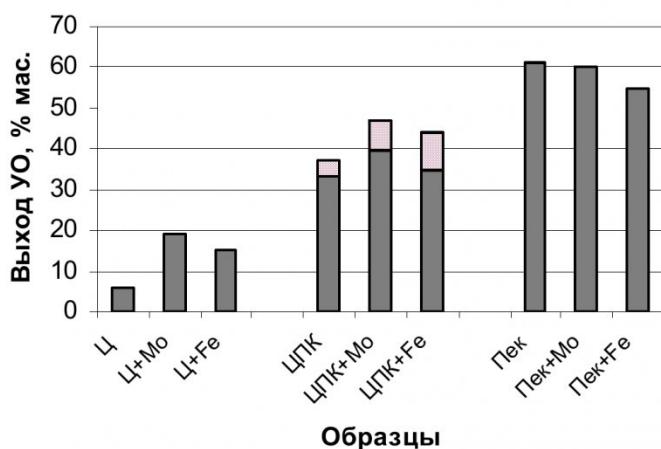


Рис. 4. Выходы УО при 900 °C Ц, пека и ЦПК - исходных и с добавкой катализатора. Более светлые участки на гистограммах ЦПК – превышение выхода УО над рассчитанными на основании выходов индивидуальных компонентов

массы ЦПК в низкотемпературную область (рис. 3). В случае Fe этот сдвиг весьма значительный (до 230 °C, как и в случае Ц) и сопровождается расщеплением пика интенсивной потери массы ЦПК с образованием дополнительного максимума при температуре, соответствующей термодеструкции Ц в присутствии Fe (291 °C) (рис. 1). Основной максимум претерпевает небольшой низкотемпературный сдвиг и характеризуется уменьшением скорости термодеструкции; температура окончания интенсивной потери массы не изменяется. На кривой ДТА этим пикам соответствуют два эндотермических эффекта. В случае Mo низкотемпературный сдвиг небольшой и расщепления пика ДТГ не происходит, но на кривой ДТА наблюдается два эндотермических эффекта примерно в тех же температурных областях, что и в случае Fe. Эти изменения свидетельствуют, что добавка исследуемых катализаторов, наиболее существенно влияющих на термодеструкцию Ц, вызывает частичное выделение целлюлозной составляющей из единого процесса термопревращения композиции. Тем не менее, взаимное влияние компонентов

сохраняется, и наблюдается совместный процесс термопревращения ЦПК без выделения пековой составляющей, как и в случае некатализируемой реакции. Увеличение потери массы в области высоких температур за счет катализа окислительных процессов, наблюдавшееся при термодеструкции пека в присутствии исследуемых катализаторов, в случае ЦПК отсутствует. Последнее объясняется, вероятно, недостаточным контактом катализатора с пеком за счет внесения неорганической соли исключительно в целлюлозную составляющую и преобладающим действием катализаторов как кислотно-основных.

Эндотермические эффекты, соответствующие интенсивной потере массы ЦПК в присутствии катализаторов, имеют весьма низкую интенсивность, что указывает на снижение вклада деструктивных процессов при формировании углеродной структуры в присутствии катализаторов. Это подтверждается увеличением выхода УО ЦПК с 37 до 47 и 44 % мас. для Mo и Fe, соответственно (рис. 3, 4). Выходы УО в присутствии катализаторов, как и в случае некатализируемого процесса, превышают ожидаемые выходы,

расчетанные из данных для индивидуальных компонентов, причем отклонения от аддитивности значительно выше, чем в отсутствие катализаторов (рис. 4). На основании этого можно заключить, что несмотря на частичное выделение целлюлозной составляющей из совместных термопревращений ЦПК исследуемые катализаторы обеспечивают более эффективное взаимодействие фрагментов молекул Ц и пека в процессе их совместной термодеструкции, в результате чего катализитическое влияние полисопряженных систем пека усиливается и синергический эффект увеличивается.

Таким образом, исследуемые катализаторы – молибдат аммония и сульфат железа – сдвигают начало термодеструкции Ц в область более низких температур и увеличивают выход УО. Наибольший низкотемпературный сдвиг обеспечивает Fe, а наибольший выход УО – Mo. Пек также оказывает сильное влияние на термодеструкцию Ц, снижая температуру начала ее термических превращений и скорость разложения. С другой стороны, Ц интенсифицирует реакции термопревращений пека, сдвигая окончание интенсивной потери массы в область более низких температур. В результате этих взаимодействий термодеструкция ЦПК проходит как единое целое, а выход УО не аддитивно увеличивается. Исследуемые катализаторы (как Mo, так и Fe) влияют на процессы термопревращений ЦПК аналогично их влиянию на Ц, сдвигая начало деструктивных процессов в область более низких температур и увеличивая выход УО. Более того, эти катализаторы обеспечивают более эффективное взаимодействие фрагментов молекул Ц и пека в процессе их совместной термодеструкции, усиливая синергический эффект, наблюдаемый для выхода УО ЦПК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. – Новосибирск.: изд. ИК СО РАН, 1995. 518 с.
2. *Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н.* Активные угли России. -М.: Металлургия, 2000. 352 с.
3. *Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В.* Элементосодержащие угольные волокнистые материалы.-Минск: Наука и техника, 1982. 272 с.
4. *Сенкевич С.И., Кантеева Н.И., Сивакова Л.Г., Кряжев Ю.Г.* Углеродноволокнистые сорбенты с катионообменными свойствами // ХТТ. 1998. № 1. С. 49-54.
5. *Кряжев Ю.Г., Калашник А.Т., Хохлова Г.П., Петров И.Я.* Исследование термопревращений гидратцеллюлозы в присутствии соединений вольфрама, молибдена и ванадия // ХТТ. 1998. № 3. С. 28-32.
6. *Патраков Ю.Ф., Петров И.Я., Хохлова Г.П., Кряжев Ю.Г.* Влияние добавок аммониевых солей вольфрама, молибдена и ванадия на процессы газообразования при термодеструкции гидратцеллюлозы // ХТТ. 1998. № 5. С. 59-66.
7. *Хохлова Г.П., Кряжев Ю.Г.* Влияние соединений некоторых переходных металлов на процесс активации и свойства полученного на основе гидратцеллюлозы углеродно-волокнистого материала // ХТТ. 2001. № 4. С. .54-59.
8. *Варташян Р.Ш., Волощук А.М., Кряжев Ю.Г., Петров И.Я., Хохлова Г.П.* Пористая структура и адсорбционные свойства углеродных волокнистых адсорбентов, полученных методом термодеструкции гидратцеллюлозы в присутствии соединений V, Mo, W и Cr // ХТТ. 2000. № 2. С. 34-41.
9. *Щукин С.С., Кряжев Ю.Г., Соколовский А.А.* Исследование термохимических превращений триацетата целлюлозы, нефтяного пека и их композиции методами дифференциального-термического и масс-спектрометрического анализов // Хим. волокна. 1991. № 4. С. 19-22.
10. *Литвинская В.В., Хохлова Г.П., Кряжев Ю.Г.* Получение углеродно-волокнистых сорбентов на основе гидратцеллюлозы с добавками соединений переходных металлов // ХТТ. № 2. 2003. С. 51-55.
11. *Ермоленко И.Н., Сафонова А.М., Малашевич Ж.В.* Влияние ацетата и сульфата железа на термическое разложение гидратцеллюлозы // Весні АН БССР. Сер. Хім. н.. 1983. № 3. С. 37-40.
12. *Бервено В.П., Волгин А.А., Наймушина Т.М., Бабенко Г.Н., Созинов С.А., Тихонова М.В., Щукин Л.И.* Получение трубчатого углеродного волокна из каменноугольного сырья // Труды 2-го международного семинара «Углеродные адсорбенты», Кемерово, 18-21 сентября 2000 г. С. 100.
13. *Silva I.F., Palma C., Klimkiewicz M., Eser S.* Kinetics, *in situ* X-ray diffraction and environmental scanning electron microscopy of activated charcoal gasification catalyzed by vanadium oxide, molybdenum oxide and their eutectic alloy // Carbon. 1998. V. 36. № 7-8. P. 861-868.
14. *Рипан Р., Четяну И.* Неорганическая химия. Т. 2. -М.: Мир, 1972. 872 с.
15. *Берлин А.А., Чайсер М.Г.* Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972. 293 с.

Авторы статьи:

Хохлова
Галина Павловна
- канд.хим.наук, с.н.с. лаб.химии и
химической технологии угля ИУУ
СО РАН

Шишлянникова
Нина Юрьевна
- канд.хим.наук, с.н.с. лаб.химии и
химической технологии угля ИУУ СО РАН

Казарбина
Татьяна Васильевна
канд.хим.наук, доцент кафедры
математической физики Томского
государственного университета