

УДК 541.11:677.46

Г.П. Хохлова, А.С. Семенов, Г.В. Кохно

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА УГЛЕРОДНО-ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС СОЕДИНЕНИЙ Mo

Окислительная модификация углеродных материалов широко используется для увеличения содержания на их поверхности кислородсодержащих функциональных групп, повышающих лиофильность материала, его адгезионные свойства, реакционноспособность, в том числе способность к катионному обмену. В качестве окислителей применяют различные реагенты – кислород, перекись водорода, кислоты и др. [1]. В противоположность зерненым сорбентам (активным углям) модификация волокнистых углеродных материалов изучена крайне слабо. Однако окислительная модификация поверхности может дать наибольший эффект именно применительно к углеродноволокнистым материалам (УВМ), для которых характерно значительно более высокое отношение поверхности к массе, чем для зерненных материалов. Высокоразвитая внешняя поверхность элементарных волокон УВМ позволяет достигать в результате окисления значительно большего содержания полярных групп в модифицируемом материале.

Использование катализаторов окисления еще более расширяет возможности окислительной модификации УВМ. Особенно интересен вариант, когда катализатор карбонизации, используемый при получении УВМ, проявляет каталитический эффект в окислительно-восстановительных реакциях и, оставаясь в полученном материале, влияет

на его дальнейшие превращения, в том числе на окислительную модификацию. В качестве катализаторов карбонизации целлюлозы ранее нами были исследованы аммониевые соли ванадиевой, молибденовой, вольфрамовой и хромовой кислот и показано, что эти соединения действуют как дегидратирующие агенты и сдвигают реакции термолиза целлюлозы в область более низких температур, способствуя реакциям конденсации и, следовательно, увеличивая выход углеродного остатка [2-4]. Оставаясь в полученном УВМ, соединения V, Mo, W и Cr катализируют дальнейший процесс активации при получении углеродного сорбента и влияют на пористую структуру и свойства получаемого активированного УВМ [5,6]. Естественно ожидать, что данные соединения переходных металлов, являющиеся также известными катализаторами окисления углеродсодержащих соединений [7], будут оказывать каталитическое действие на процесс окисления УВМ. Из исследованных соединений переходных металлов лучшим образом проявил себя молибдат аммония, который, наряду с высокой активностью в реакциях карбонизации и активации, обеспечил получение углеродноволокнистых сорбентов с наилучшими адсорбционными и прочностными характеристиками. В связи с этим в данной работе было исследовано влияние именно этого катализатора на окисление кислородом воздуха УВМ на

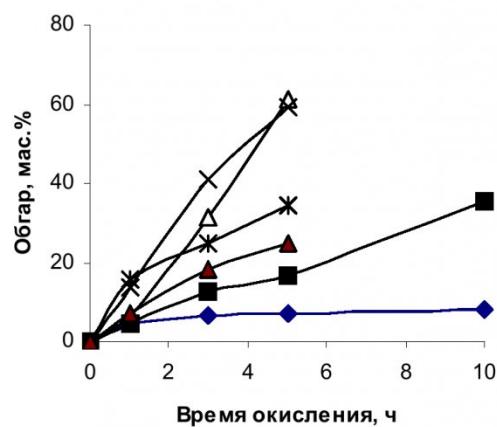


Рис. 1. Обгар различных образцов УВМ в зависимости от времени окисления:

- ◆ - AHM-300, ▲ - AHM-350, Δ - AHM-400, x - KHM-400, + - Mo-AHM-300,
- ж - AHM/Mo-350.

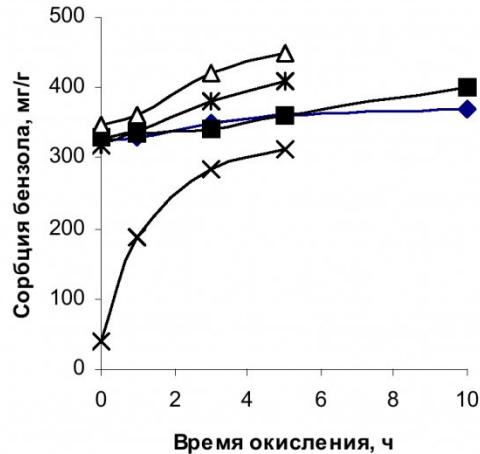


Рис. 2. Сорбция бензола различными образцами УВМ в зависимости от времени окисления: ◆ - AHM-300, Δ - AHM-400, x - KHM-400, + - Mo-AHM-300, ж - AHM/Mo-350.

основе гидратцеллюлозы (ГЦ).

В качестве объектов исследования использовали УВМ марок КНМ и АНМ, получаемые ЭНПО "Неорганика" (г. Электросталь Московской области) карбонизацией в присутствии катализатора ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) нетканого материала из гидратцеллюлозного волокна (КНМ) и его активацией  $\text{CO}_2$  (АНМ) (ТУ 6-16-28-1561-93), а также опытный промышленный образец УВМ, карбонизованный и активированный в аналогичных условиях с применением в качестве катализатора карбонизации ГЦ молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (Мо-АНМ). В процессе карбонизации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  полностью удаляется из УВМ. Молибдат аммония после карбонизации и активации присутствует в УВМ в виде оксидов Mo переменного состава  $\text{MoO}_2\text{-MoO}_3$  [8], которые являются хорошими катализаторами окисления углерода [9]. Было исследовано также окисление АНМ с молибдатом аммония, нанесенным из водного раствора путем пропитки (АНМ/Mo). Содержание катализатора в обоих случаях составляло 0,02 г-ат Mo в 100 г УВМ. Окисление УВМ проводили в течение 1-10 часов атмосферным воздухом в муфельной печи при температурах 350 и 300 (Мо-АНМ и АНМ/Mo), 400 (КНМ) и 400, 350 и 300 °C (АНМ). Более высокая температура вызывала воспламенение УВМ. Глубину окисления характеризовали потерей массы (обгаром) образца. Сорбционную активность полученных материалов оценивали по статической сорбции паров бензола, определяемую экспираторным методом [10]. Общее количество кислотных групп в УВМ определяли титрованием 0,1 н NaOH по известной методике [11].

Зависимости потери массы различных образцов УВМ от времени окисления приведены на рис.1.

Как видно из рисунка, окисление АНМ при 300 °C протекает с очень малой потерей массы.

Увеличение температуры до 350 и 400 °C резко ускоряет процесс. Более интенсивный обгар КНМ по сравнению с АНМ в начальной стадии окисления при той же температуре объясняется, очевидно, более быстрым окислением аморфного углерода, оседающего на поверхности УВМ при карбонизации, который практически отсутствует в АНМ, уже обгорев в процессе его активации. Это предположение согласуется с характером изменения сорбционной активности образцов (рис.2). Сорбционная активность по бензолу у КНМ резко увеличивается в начальный период окисления, затем рост замедляется и стремится к насыщению, приближаясь к величинам, характерным для АНМ. Такой ход кривых сорбции, указывающий на замедление роста удельной поверхности и суммарного объема микропор в процессе окисления, может свидетельствовать об изменении механизма увеличения пористости - после выгорания аморфного углерода, блокирующего поры, образовавшиеся при карбонизации КНМ, наступает более медленный этап образования новых пор и/или расширения уже имеющихся микропор в результате выгорания отдельных слоев относительно упорядоченного углерода. Это подтверждается изменением сорбции в зависимости от времени окисления для изначально активированного УВМ - АНМ, в котором деблокировка пор произошла при активации в процессе получения, в результате чего при окислении пористость растет незначительно и относительно равномерно с самого начала (рис.2).

Незначительный рост сорбции бензола при окислении АНМ свидетельствует об относительно низкой активности кислорода воздуха в процессе развития пористой структуры УВМ. Молекулы кислорода реагируют преимущественно с атомами углерода на поверхности УВМ, почти не проникая в поры. Увеличение температуры окисления уве-

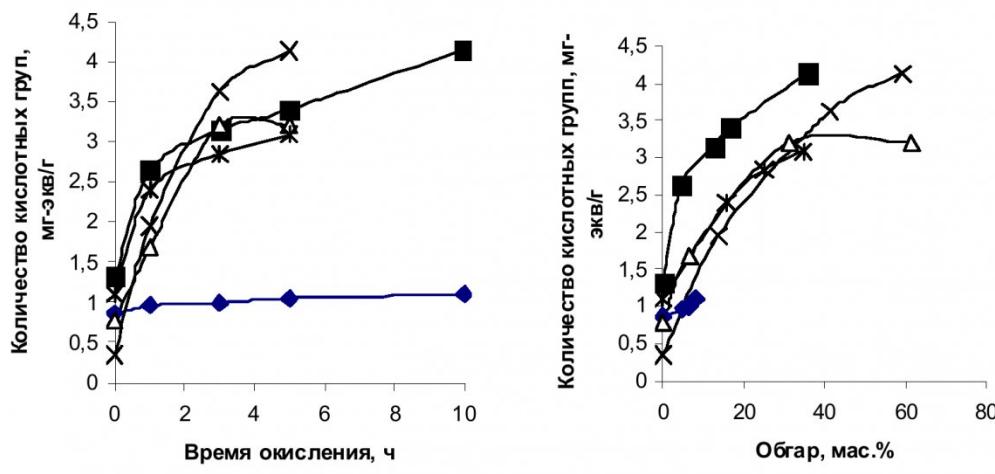


Рис. 3. Количество кислотных групп в различных образцах УВМ в зависимости от времени окисления (а) и обогара (б): ♦ - АНМ-300, Δ - АНМ-400, x - КНМ-400, + - Мо-АНМ-300, ж - АНМ/Mo-350.

личивает диффузию молекул кислорода в поры УВМ и способствует более быстрому развитию пористости (ср. АНМ-300 и АНМ-400 на рис.2), в результате чего в процессе окисления сорбционная активность по бензолу возрастает от 320 до 450 мг/г.

Изменение количества кислотных групп на поверхности УВМ в процессе окисления показано на рис.3а,б. При низкой температуре окисления содержание кислотных групп увеличивается незначительно (АНМ-300); при 400 °C количество кислотных групп как для АНМ, так и для КНМ быстро возрастает с 0,5-0,7 до 3-4 мг-экв/г. Замедление роста и даже некоторое уменьшение количества кислотных групп на поздних стадиях окисления объясняется, очевидно, конкурирующей реакцией отщепления образующихся кислотных групп.

Присутствие соединений Mo существенно интенсифицирует окисление УВМ (ср. АНМ-350 и АНМ/Mo-350, АНМ-300 и Мо-АНМ-300 на рис.1). В случае АНМ/Mo особенно сильно ускоряется обгар в начальный период окисления, очевидно, когда происходит разложение молибдата аммо-

ния, и выделяющиеся вода и аммиак дополнительно окисляют углерод. Затем окисление проходит более равномерно. На этом этапе каталитическую активность проявляют, очевидно, как и в случае Мо-АНМ, оксиды молибдена.

Сорбционная активность УВМ, содержащих Mo, как и в случае аналогичного материала в отсутствии катализатора, в процессе окисления увеличивается незначительно и близка к таковой для АНМ (рис.2). Увеличение же количества кислотных групп по мере окисления в присутствии катализатора происходит гораздо более интенсивно (рис.3а). Добавка катализатора особенно сильно повышает количество кислотных групп при низкой температуре окисления (ср. АНМ-300 и Мо-АНМ-300); увеличение температуры окисления до 350 °C практически не влияет на скорость их образования (ср. Мо-АНМ-300 и АНМ/Mo-350). Количество кислотных групп в образцах с Mo близко к таковым в УВМ, окисленных в течение того же времени в отсутствии катализатора, но при более высокой температуре (КНМ-400 и АНМ-400). Однако, если рассмотреть соотношение между образовавшимися кислотными группами и обгаром, то

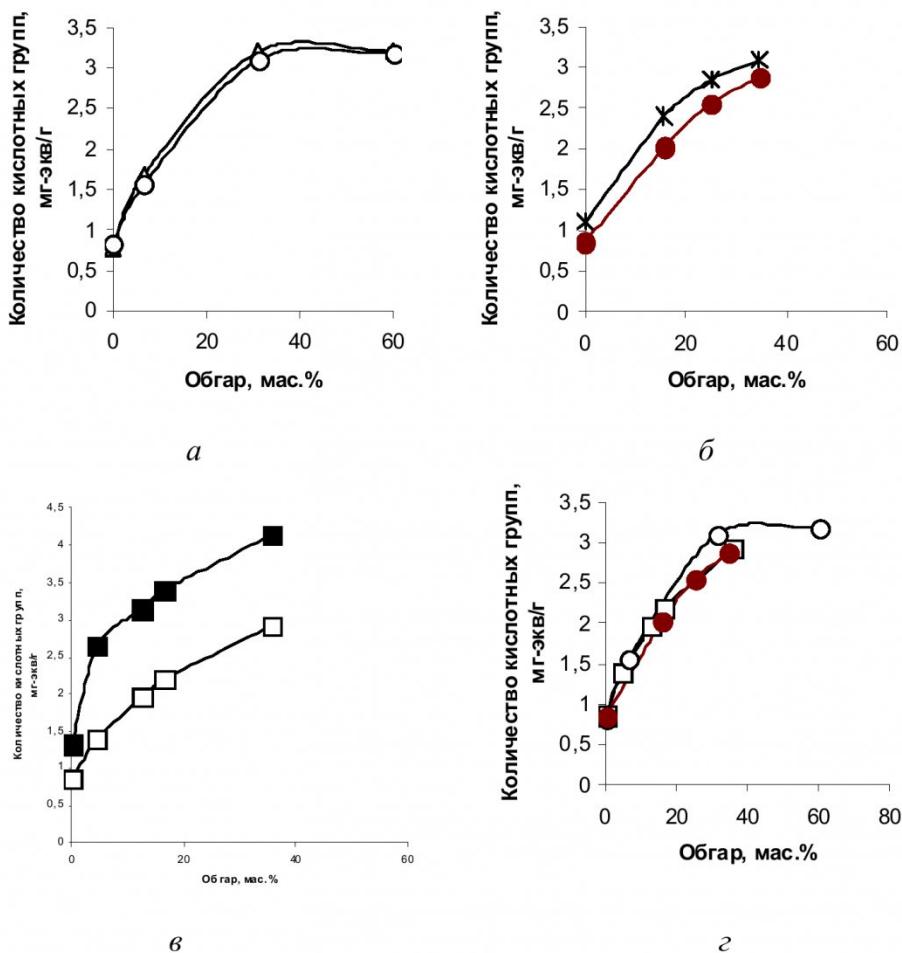


Рис. 4. Общее количество кислотных групп в образцах УВМ до и после регенерации:

(а)  $\Delta$  - АНМ-400,  $\circ$  - АНМ-400 регенерированный; (б)  $\times$  - АНМ/Mo-350,

$\bullet$  - АНМ/Mo-350 регенерированный; (в)  $+$  - Мо-АНМ-300,  $\square$  - Мо-АНМ-300 регенерированный; (г)  $\circ$  - АНМ-400 регенерированный,  $\square$  - Мо-АНМ-300 регенерированный.

наиболее высокое содержание кислотных групп при одинаковых обгарах достигается в случае Мо-АНМ-300 (рис.3б).

Обработка окисленных УВМ при комнатной температуре последовательно 0,1 н NaOH и 0,1 н HCl с последующей отмывкой водой (регенерация сорбента) показала, что кислотные группы, образованные на поверхности УВМ в отсутствии катализатора, обладают устойчивостью к действию этих реагентов в данных условиях и сохраняются в неизменном количестве (рис.4а). При регенерации УВМ, окисленных в присутствии Mo, общее количество кислотных групп снижается, что указывает на нестабильность части образованных кислотных групп к процессам гидролитического расщепления (рис.4б,в). В результате, после регенерации количество кислотных групп в Мо-АНМ-300, АНМ/Mo-350 и АНМ-400 становится примерно одинаковым (рис.4г).

Таким образом, окислением кислородом воздуха можно модифицировать УВМ на основе ГЦ, получая сорбенты с улучшенными сорбционными характеристиками и повышенным содержанием кислотных групп. Добавка оксидов Mo, как при

введении их в исходную ГЦ на стадии карбонизации, так и в случае нанесения на поверхность УВМ перед окислением, позволяет снизить температуру окисления с 400 до 300-350 °C, при этом достичь более высокого содержания кислотных групп на поверхности УВМ при более низкой потере массы образца и сохранению его высокой сорбционной активности. Повышение количества кислотных групп при окислении УВМ в присутствии катализатора происходит, в основном, за счет образования не стойких к гидролитическому расщеплению групп кислотного характера, однако количество устойчивых кислотных групп при этом сохраняется на уровне УВМ, окисленного в отсутствии катализатора при более высокой температуре. Более существенное влияние на результаты окисления оказывают оксиды Mo в случае введения их в исходную ГЦ на стадии карбонизации, что, в дополнение к их высокой каталитической активности в процессах карбонизации и активации, делает этот катализатор весьма перспективным для использования в получении модифицированных УВМ на основе ГЦ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. Думка, 1981. 200 с.
2. Хохлова Г.П., Петров И.Я., Сенкевич С.И., Кантееева Н.И., Сивакова Л.Г., Кряжев Ю.Г. Углеродноволокнистые сорбенты с катионообменными свойствами // ХТТ. 1998. № 1. С. 49-54.
3. 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.
4. 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.
5. Вартапетян Р.Ш., Волоцук А.М., Кряжев Ю.Г., Петров И.Я., Хохлова Г.П. Пористая структура и адсорбционные свойства углеродных волокнистых сорбентов, полученных методом термодеструкции гидратцеллюлозы в присутствии соединений V, Mo, W и Cr // ХТТ. 2000. № 2. С. 34-41.
6. Хохлова Г.П., Кряжев Ю.Г. Влияние соединений некоторых переходных металлов на процесс активации и свойства получаемого на основе гидратцеллюлозы углеродно-волокнистого материала. // ХТТ. 2001. № 4. С. 55-61.
7. Химическая энциклопедия. Т. 2. –М.: Советская энциклопедия. 1990. С. 671-672.
8. 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.
9. Silva I.F., Lobo L.S. Uncatalysed and MoO<sub>3</sub> – catalysed carbon-oxygen reaction: a kinetic study. // J. Catal. 1990. V. 126. P. 489-495.
10. Глузман Л.Д., Эдельман И.И. Лабораторный контроль коксохимического производства. – Харьков: Гос. н.-т. изд-во литер. по черной и цветной металлургии, 1957. С. 228-229.
11. Boehm H.P. Chemical identification of surface groups. // Adv. Catal. and Relat. Subj. 1966. V.16. P.179-274.

□ Авторы статьи:

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

Семенов  
Алексей Сергеевич  
- студент КемГУ

Кохно  
Галина Васильевна  
- канд. хим. наук., доц. каф. химии и технологии неорганических веществ