

УДК 544.7

ПОЛУЧЕНИЕ И ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА СИНТЕТИЧЕСКИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ СТИРОЛДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА

С.В. Журавский, М.Т. Картель, К. Ласло*, Ю.А. Тарасенко

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164*

** Будапештский университет технологий и экономики, 1521 Венгрия*

Разработана методика получения синтетических азотсодержащих активных углей на базе сополимера стирола и дивинилбензола путем его термохимической карбонизации, импрегнирования азотсодержащими соединениями (мочевинной) и последующей термообработки или активирования. Определены постадийные выходы продуктов, структурно-сорбционные характеристики, а также содержание и его химическое состояние азота.

Введение

Активные угли (АУ) являются полифункциональными материалами широкого применения, поскольку проявляют сорбционные, ионообменные, комплексообразующие, восстановительные и каталитические свойства.

Сейчас уже достоверно установлено [1–3], что на многие сорбционно-электрохимические и сорбционно-каталитические процессы, происходящие с участием АУ, существенно влияет наличие в их составе различных элементов (O, S, N, P, B и др.) в виде матричных гетероатомов или поверхностных функциональных групп. Так, введение в АУ гетероатомов азота делает их намного более активными в процессах, сопровождающихся электронным переносом (восстановление молекулярного кислорода и ионов электроположительных металлов, окисление летучих гидридов и органических веществ, а также во многих других процессах) [4–8]. Поэтому одной из важных (технологических) задач является получение АУ, содержащих в своем составе атомы азота в различных химических состояниях.

Азотсодержащие АУ можно получать различными путями:

- 1) карбонизацией и активированием азотсодержащих сополимеров и смол (матрицы акрилонитрила, винилпиридина и др.) [9];
- 2) термообработкой готовых углей в атмосфере азотсодержащих газов ($(\text{CN})_2$, NH_3) [6–8];
- 3) термообработкой окисленных углей, импрегнированных азотсодержащими модификаторами (мочевина, меламин и др.) [10, 11].

Получаемые по первому методу азотсодержащие угли СКН имеют уникальную пористую структуру, развитую химию поверхности и высокие механические свойства, однако их получение сопряжено с использованием экологически небезопасного в переработке продукта – винилпиридиновой ионообменной смолы ВП-1Ап. Кроме того, использование азотсодержащих полимеров в качестве исходного материала для получения АУ экономически не всегда целесообразно из-за их высокой стоимости.

Что касается второго метода, то здесь наиболее подходящим модификатором мог бы служить аммиак. Аммиак является дешевым исходным сырьем, однако его использование сопряжено с большими сложностями из-за высокой токсичности, низкой

реакционной способности и необходимости использования аппаратуры высокого давления.

Из общих (технологических) соображений необходимыми условиями для экономически оправданного использования модификаторов является простота химических процессов и аппаратурного оформления, а так же малые затраты на реактивы и электроэнергию. Рациональным подходом в задаче синтеза азотсодержащих АУ может быть моделирование процессов модифицирования исходных полимерных материалов азотсодержащими веществами на стадии карбонизации. В качестве азотсодержащей добавки, например, можно использовать мочевины ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), как доступное соединение с высоким (46,6 %) содержанием азота.

Обычно для получения АУ типа СКС (рис. 1) используют хлорметиловый сополимер стирола и дивинилбензола (ХМС), который вначале сульфатируют, а полученный продукт (сХМС) последовательно подвергают карбонизации и активированию [12]. Дальнейшее окисление полученного активированного угля СКСа (например азотной кислотой) приводит к образованию его окисленных форм (СКСо), которые можно снова восстановить до СКСа, подвергая окисленную форму дополнительной термообработке с получением активной формы (СКСа), однако с несколько иными структурно-сорбционными параметрами.

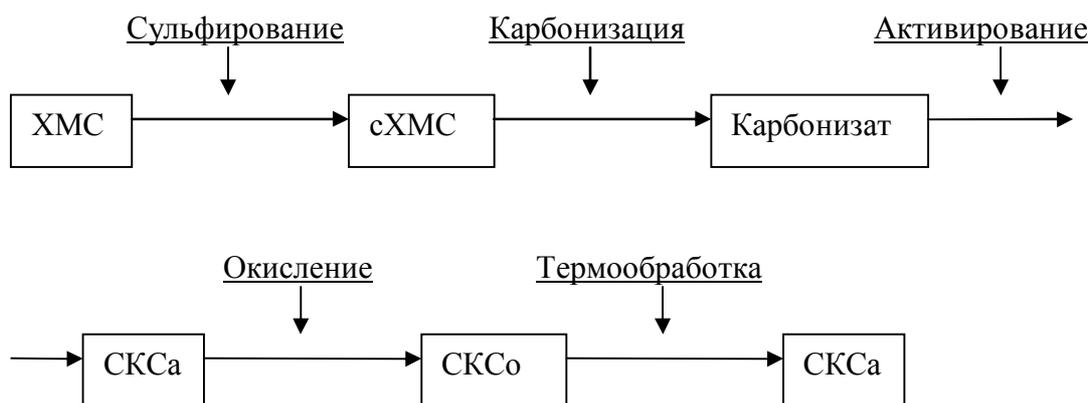


Рис. 1. Схема получения углей СКС.

Поэтому цель настоящей работы – синтезировать функционализированные азотом АУ на основе стиролдивинилбензолного сополимера и мочевины.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали пористый хлорметиловый сополимер стирола и дивинилбензола (ХМС) (дивинилбензол 10 %, порообразователь (этилбензин) 90 %), изготовленный на государственном предприятии "Смолы" (г.Днепропетровск). Внешний вид: белые сферические гранулы диаметром 0,5-1,0 мм. Влажность сырого материала ~ 22 %. Исходные ХМС и сХМС являются макропористыми материалами с невысокой удельной поверхностью ($S_{уд}$).

Для сульфирования ХМС использовали 98 % H_2SO_4 (ч.д.а.). При окислении АУ применяли 20 % раствор HNO_3 (ч.д.а.). Для пропитки образцов использовали насыщенный при комнатной температуре водный раствор $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (ч.д.а.). Все образцы на всех стадиях получали при одинаковых условиях и режимах.

Для определения насыпной плотности взвешивали 10 см^3 материала, полученную массу делили на 10 и получали насыпную плотность в г/см^3 . Содержание влаги определяли как разницу в весе образцов до и после выдержки образцов при температуре 130°C до постоянного веса. В работе определяли два значения выхода продуктов (по массе) – поэтапный *a* и общий *b*:

a – отношение веса конечного продукта после завершения процесса (стадии) к весу исходного материала до процесса (стадии),

b – отношение массы конечного продукта после завершения процесса к массе исходного ХМС (с учетом выхода продукта на каждой стадии при получении данного материала).

Структурно-сорбционные характеристики образцов были рассчитаны по программе “Quantachrome NovaWin2 – Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments” из изотерм адсорбции и десорбции азота, полученных на приборе “Quantachrome Nova2000” (распределение пор рассчитывалось по методу DFT). Для установления химического состояния атомов азота и его количества в полученных углях был применен метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Стадии получения активного угля СКС

Сульфирование. Хлорметилированный сополимер (ХМС) объемом 100 см^3 засыпали в двугорлый стеклянный реактор емкостью 1 л, снабженный термометром и мешалкой, и приливали 200 мл 98 %-ной серной кислоты. Затем включали мешалку, а реактор присоединяли к водоструйному насосу для отсасывания выделяющихся газов. Реакционную смесь нагревали до рабочей температуры $\sim 180^\circ$ в течение примерно получаса. Затем сульфирование продолжали в течение 3 ч. После завершения процесса нагрев отключали, давая реакционной смеси остыть, и промывали водой комнатной температуры до прозрачных сливов. Сульфированный сополимер (сХМС) выдерживали в сушильном шкафу при температуре 130°C до постоянного веса.

Карбонизация. Для этого 50 см^3 сульфированного сополимера (сХМС) засыпали в кварцевый реактор, через который пропускали аргон со скоростью 300 – 400 мл/мин. Реактор помещали в трубчатую печь и включали нагрев. Температуру в печи поднимали до 800°C в течение 1,5 часа. Этот режим поддерживали еще 30 мин., периодически вращая реактор. Затем реактор с карбонизатом вынимали из печи и охлаждали в токе аргона до комнатной температуры.

Активирование. Для этого 50 см^3 карбонизата засыпали в кварцевый реактор, который помещали в трубчатую печь, разогретую до 800°C , и выдерживали 30 мин., пропуская водяной пар. Реактор периодически вращали. Затем реактор с активатом (СКСа) вынимали из печи и в токе аргона охлаждали до комнатной температуры.

Окисление. Уголь помещали в стеклянную коническую колбу и заливали раствором 20 %-ой азотной кислоты в соотношении 1:5 (по объему). Кипячение смеси проводили в течение 4 ч. После завершения процесса уголь промывали водой до нейтральной реакции. Затем окисленный уголь (СКСо) выдерживали в сушильном шкафу при 130°C до постоянного веса.

Термообработка образцов. Прокаливание окисленных углей проводили в трубчатой печи (кварцевый реактор) по методике, аналогичной процессу карбонизации пропитанного мочевиной сополимера.

Мочевину (как и любой азотсодержащий агент) можно вводить на каждой из перечисленных стадий (рис. 1). Однако наиболее целесообразно вводить мочевину в сХМС, так как он обладает большим количеством сульфо- и карбоксильных групп, с помощью которых происходит первичное закрепление мочевины на образцах (рис. 2).

В этом случае также объединяются стадии карбонизации и прокаливания пропитанного мочевиной материала, что важно для технологии получения подобных материалов в промышленных масштабах.

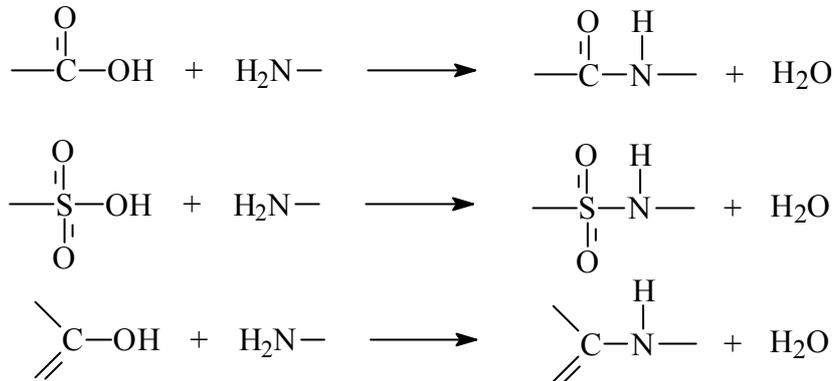


Рис. 2. Связывание поверхностных групп сульфированного сополимера с аминогруппами мочевины.

Поэтому введение мочевины было осуществлено согласно схеме (рис. 3), номера в которой соответствуют образцам из табл. 1.

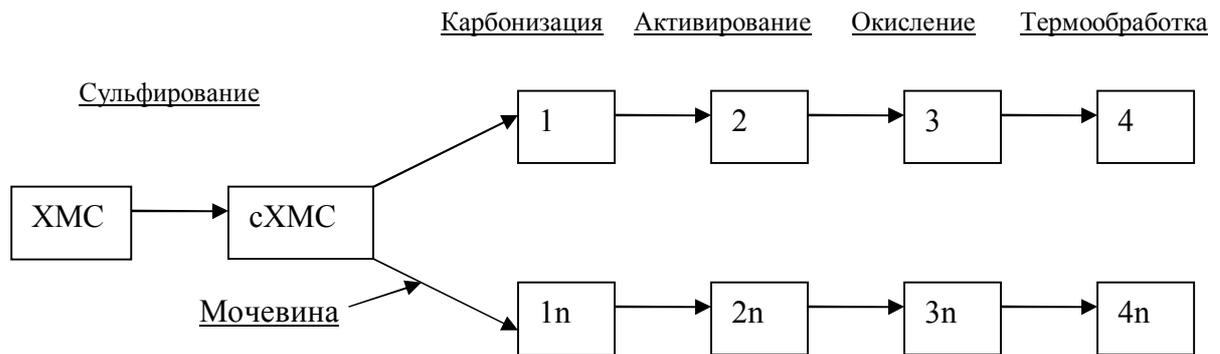


Рис. 3. Схема получения азотсодержащих углей.

Пропитка мочевиной. Образец высушенного сульфированного сополимера (50 см³) взвешивали, добавляли мочевины (весовое соотношение “мочевина / сополимер” составляло 0,5) в виде ее насыщенного при комнатной температуре раствора. Пропитанный материал нагревали на электроплитке в фарфоровой чашке при постоянном перемешивании и температуре не выше 150°C до полного высушивания смеси.

Результаты и их обсуждение

Структурно-сорбционные характеристики

По разработанной методике было синтезировано 8 образцов углеродных материалов, причем 4 из них (с индексом “n”) являются азотсодержащими. Полученные данные определения выходов материалов на всех стадиях синтеза, насыпная плотность, а также рассчитанные из изотерм низкотемпературной адсорбции азота объемы сорбционных пор, удельная поверхность и распределение пор по радиусам полученных образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики процесса и пористая структура полученных образцов

№ образца (рис. 3)	Насыпная плотность, г/см ³	Выход по массе на отдельных стадиях, %	Общий выход продукта по отношению к ХМС, %	Объем сорбционных пор ($R < 1000 \text{ \AA}$), см ³ /г	Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	Пик распределения пор по радиусам, \AA
1	0,57	62	73	0,41	630	2 – 8
1n	0,61	69	82	0,29	250	4 – 10
2	0,41	55	40	0,7	1060	2 – 8
2n	0,42	54	44	0,59	1080	2 – 8
3	0,45	99	39	0,57	950	3, 4 – 6, 7
3n	0,44	102	45	0,55	1000	2 – 8
4	0,4	73	28	0,71	1110	3, 4 – 8
4n	0,39	75	34	0,66	1140	2 – 8

Образец 1. При карбонизации теряется 30 % массы (выход 73 %); происходит развитие пористости и поверхности за счет образования мезо- и микропор (объем пор 0,41 см³/г); пик распределения приходится на 2 – 8 \AA.

Образец 2. После активирования выход АУ СКСа составляет 40%, объем пор достигает 0,7 см³/г, $S_{уд} > 1000$ м²/г, что свидетельствует о дальнейшем развитии пористой структуры материала.

Образец 3. Масса образцов при окислении практически не изменяется (выгоревший углерод замещается кислородом). Объем пор и $S_{уд}$ несколько уменьшаются (0,57 см³/г; 950 м²/г), но при этом происходит существенное изменение распределения пор по радиусам (основной пик смещается до 4 – 6 \AA и появляются еще два новых пика при 3 и 7 \AA).

Образец 4. Происходит уменьшение выхода (теряется более 70 % массы), но увеличивается сорбционный объема и $S_{уд}$ до величин, превосходящих характеристики АУ. Распределение пор становится бимодальным (3 \AA, 4-8 \AA).

Образец 1n. Общий выход составляет 82 % (по сравнению с 73% для неимпрегнированного мочевиной карбонизата). При этом объем пор становится 0,29 см³/г а $S_{уд}$ 250 м²/г, что существенно меньше, чем те же показатели для неимпрегнированного материала. Следует также отметить, что появляется иное распределение пор в образцах: (4 – 10 \AA) по сравнению с 2 – 8 \AA.

Образец 2n. После активирования вдвое уменьшается выход материала (44 %) и резко возрастают объем пор и $S_{уд}$ (0,59 см³/г; 1080 м²/г). Пик распределения пор приходится на 2 – 8 \AA, т.е. практически так же, как и у неимпрегнированного активата (образец 2).

Образец 3n. При окислении выход продукта почти не изменяется (45 %), несколько уменьшается объем сорбционных пор (0,55 см³/г) и $S_{уд}$ (1000 м²/г); распределение пор по радиусам сохраняется. Если сравнивать эти данные с характеристиками окисленного образца 3, у которого выход составляет 30 %, объем пор и $S_{уд}$ 0,57 см³/г 950 м²/г (с распределением 3 \AA; 4 – 6 \AA; 7 \AA), то получается фактически такой же материал, но с иным распределением пор.

Образец 4n. Здесь термообработка приводит к уменьшению выхода (34 %), увеличению объема пор (0,66 см³/г) и $S_{уд}$ (1140 м²/г) при неизменном распределении пор. По отношению к термообработанному образцу 4 выход становится несколько больше (34 %), $S_{уд}$ также становится выше, однако объем пор уменьшается, что связано

со смещением максимума распределения пор (2 – 8 Å) по сравнению с 4 – 8 Å для образца 4.

Если сравнивать азотсодержащие и не содержащие азота угли, то можно сделать общий вывод: введение азота практически не влияет на выход и структурно-сорбционные характеристики материалов (за исключением азотсодержащего карбонизата, у которого существенно более низкие удельная поверхность и объем пор).

Азот в полученных образцах

Известно [13 – 15] несколько типов химического состояния атомов азота в углеродной матрице, каждому из которых в РФЭ-спектрах отвечает соответствующий пик с характеристической для данного состояния энергией связи (рис. 4, табл. 2).

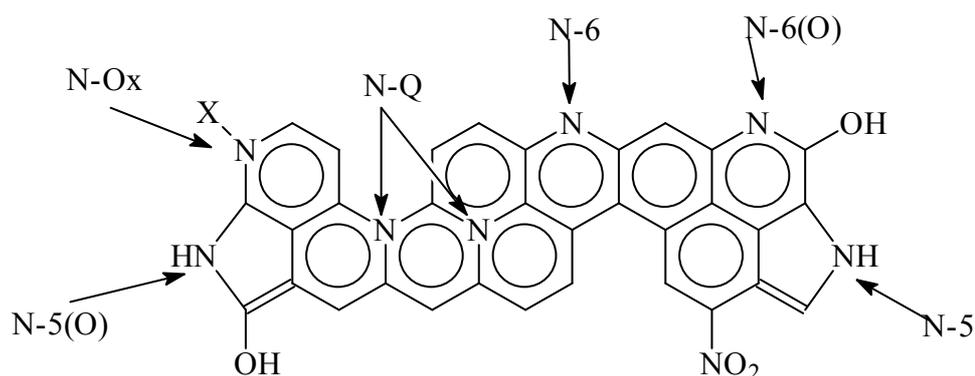


Рис. 4. Формы нахождения азота в углеродной матрице.

Таблица. 2. Характеристические энергии связи для атомов азота различного типа

Типы атома азота	Символ	Энергия связи, эВ
пиридиновый	N-6	398,5 ± 0,4
пиррольный	N-5	400,5 ± 0,3
пиридоновый	N-6(O)	400,5
пирролидоновый	N-5(O)	399,6 ± 0,2
четвертичный	N-Q	401,1 ± 0,3
N-оксид	N-Ox	402,5 – 403,7
NO ₂ - группа	-NO ₂	405 – 406

Расчеты процентного содержания азота, полученные из анализа интенсивностей пиков характеристических энергий связей в РФЭ-спектрах (рис. 5) образцов, представлены в табл. 3. Из этих данных можно видеть, как изменяется состояние атомов азота в образцах после различных обработок углеродных материалов.

При карбонизации сульфированного стиролдивинилбензолного сополимера, пропитанного мочевиной (образец 1n), происходит встраивание атомов азота в углеродную матрицу в различном химическом состоянии. Наибольшее количество азота содержится в виде «четвертичного» (N-Q) (57,61 %) и пиридинового (N-6) (17,8 %) типов, а также в виде N-Ox (12,2 %). При последующем активировании образца 1n водяным паром при температуре 800°C (образец 2n) наблюдается уменьшение доли N-Q атомов азота из-за «выгорания» части матрицы и превращения части N-Q азота в N-5 и

N-6(O) типы, что видно из сдвига пика 401,1 эВ к 400,85 эВ. Наблюдается увеличение доли азота N-6 и исчезновение азота N-5(O) типа. При последующем окислении образца 2n получается образец 3n, для которого характерно снижение долей N-6 и (N-5, N-6(O), N-Q)-серии, а также резкое увеличение доли NO₂-групп.

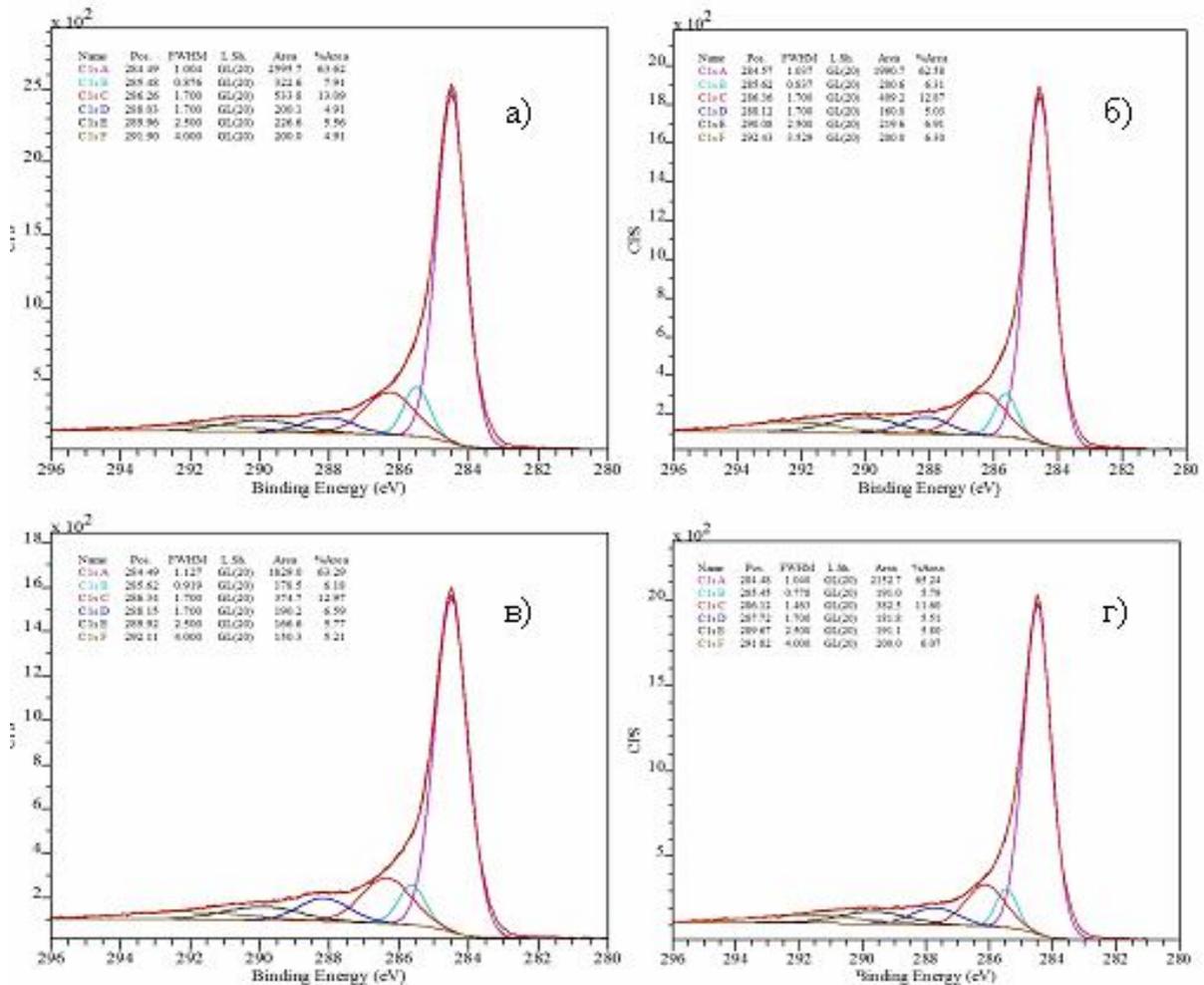


Рис. 5. Энергетические состояния атомов азота в углях на основе ХМС на стадиях карбонизации (а), активации водяным паром (б), окисления азотной кислотой (в), термообработки окисленного образца в инертной атмосфере (г).

Таблица 3. Оценка количественных вкладов различных химических состояний азота от общего содержания азота в образце

Образец	N-6, %	N-5, N-6(O), %	N-Q, %	N-5(O), %	N-Ox, %	-NO ₂ , %	Общее содержание азота, %
1n	17,81	-	57,61	8,12	12,2	4,26	1,9
2n	28,99	56,15	-	-	10,54	4,32	1,2
3n	12,02	36,51	-	10,62	6,58	34,26	2,7
4n	30,36	43,82	-	15,4	7,45	2,96	2,3

Дальнейшая термическая обработка (образец 4n) приводит к большой потере NO₂-групп и к существенному возрастанию доли N-6, и N-Q атомов.

4. Заключение

С помощью модифицирования углеродных материалов мочевиной возможно получать азотсодержащие угли. Такие угли обладают развитой пористой структурой, аналогичной структуре углей, получаемых из стиролдивинилбензольного сополимера, но при этом образцы содержат до 4 % атомов азота, химическое состояние которого можно регулировать. Предложенный метод пригоден для получения азотсодержащих углеродных мезопористых материалов с высокой поверхностью для применения в качестве сорбентов и катализаторов.

Литература

1. Strelko V.V., Kuts V.S., Thrower P.A. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorous in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions // *Carbon*. – 2000. – V. 38. – P. 1499 – 1524.
2. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups / S. Biniak, G. Szymansky, J. Siedlewski, A. Swiatkowski // *Carbon*. – 1997. – V. 35. – P. 1799 – 1810.
3. Transformation of nitrogen structures in carbonization of model compounds determined by XPS / K. Stanczyk, R. Dziembaj, Z. Piwowarska, S. Witkowski // *Carbon*. – 1995. – V. 33. – P. 1383 – 1392.
4. Mikhalovsky S.V., Zaitsev Yu.P. Catalytic properties of activated carbons I. Gas-phase oxidation of hydrogen sulphide // *Carbon*. – 1997. – V. 35. – P. 1367 – 1374.
5. Huang M.C., Teng H. Nitrogen-containing carbons from phenol-formaldehyde resins and their catalytic activity in NO reduction with NH₃ // *Carbon*. – 2003. – V. 41. – P. 951– 957.
6. Ammonia injection enhances capacity of activated carbon for hydrogen sulfide and methyl mercaptane / A. Turk, E. Sakalis, J. Lessuck, H. Karamitos, O. Rado // *Envir. Sci. Techn.* – 1989. – V. 23. – P. 1242 – 1250.
7. Stöhr B., Boehm H.P., Schlögl R. Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate // *Carbon*. – 1991. – V. 26. – P. 707 – 720.
8. Ammoxidation of active carbons for improvement of supercapacitor characteristics / K. Jurewicz, K. Babel, A. Ziolkowski, H. Wachowska // *Electrochim. Acta*. – 2003. – V. 48. – P. 1491 – 1498.
9. Sano H., Ishibashi K. Preparation and application N-containing active carbon // *Osaka Kogyo Gijyetsu Shirnjo Kiho*. – 1976. – V. 27. – P. 529 – 534.
10. Bituminous coal based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulphide / A. Bagreev, J.A. Menendez, S. Kopyl, I. Dukhno, Yu. Zitsev, Yu. Tarasenko, T.J. Badosz. // *Carbon*. – 2004– V. 42. – P. 469 – 476.
11. Adsorption of polar and nonpolar gases of different sizes on nitrogen-containing activated carbon / K. Boki, S. Tanada, O. Nobuhiro, S. Tsutsui, R. Yamasaki, M. Nakamura // *J. Coll. Interf. Sci.* – 1987. – V. 120. – P. 286 – 288.
12. Картель Н.Т. Углеродные гемосорбенты на основе синтетических активных углей // *Рукопись. дисс. д-ра хим. наук*, Киев, ИОНХ АН УССР, 1988, 443.
13. The development of functionality in model chars during gasification in CO₂ and O₂ / F. Kapteijn, J.A. Moulijn, S. Matzner, H.-P. Boehm // *Carbon*. – 1999. – V. 37. – P. 1143– 1150.
14. Change of chemical bonding of nitrogen of polymeric N-heterocyclic compounds during pyrolysis / H. Schmiers, J. Friebel, P. Streubel, R. Hesse, R. Köpsel // *Carbon*. – 1999. – P. 1965 – 1978.

15. Structural characterization of N-containing activated carbon fibers prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin / E. Raymundo-Pinero, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, J. Find, U. Wild, R. Schlögl // Carbon. – 2002. – P. 597 – 608.

OBTAINING AND PORE STRUCTURE OF NITROGEN-CONTAINING SYNTHETIC CARBONS ON THE BASIS OF COPOLYMER OF STYRENE AND DIVINYLBENZENE

S.Zhuravsky, N.Kartel, K.Laszlo*, Yu.Tarassenko

*Institute of Surface Chemistry NAS Ukraine,
17 Generala Naumova str., Kyiv, 03164, Ukraine*

** Budapest University of Technology and Economics, 1521 Hungary*

The procedure of obtaining of synthetic N-containing carbons designed on the basis of copolymer of styrene and divinylbenzene by result of its thermochemical carbonization, impregnation by N-containing compounds (urea), and following heat treatment or activation. The yields of carbons, volumes of sorption pores, specific surface and content of nitrogen are obtained.

ОДЕРЖАННЯ ТА ПОРУВАТА СТРУКТУРА СИНТЕТИЧНОГО АЗОТВМІСНОГО ВУГІЛЛЯ НА ОСНОВІ СТИРОЛДИВІНІЛБЕНЗОЛЬНОГО СПІВПОЛІМЕРУ

С.В.Журавський, М.Т.Картель, К.Ласло*, Ю.А.Тарасенко

*Інститут хімії поверхні ім. А.А. Чуйко НАН України
вул. Генерала Наумова 17, 03164, Київ-164*

** Будапештський університет технологій і економіки, 1521 Угорщина*

Розроблено методику одержання синтетичного азотвмісного активного вугілля на базі співполімеру стиролу та дивінілбензолу шляхом його термохімічної карбонізації, імпрегування азотвмісними сполуками (сечовиною) і наступної термообробки або активування. Визначені поетапні виходи продуктів, структурно-сорбційні характеристики, а також вміст і хімічний стан азоту.