

POLYKONDENZACE POLYCYKlickÝCH A HETEROCYKlickÝCH UHLOVO-DÍKŮ ZA PŘÍTOMNOSTI CHLORIDŮ Al, Cu, Fe a Pb

Valovičová Věra ^a, Plevová Eva ^{a*}, Slovák Václav ^b, Kaloč Miroslav ^c

^aÚstav geoniky AV ČR, v.v.i., Studentská 1768, Ostrava, 708 00,

e-mail : eva.plevova@ugn.cas.cz, vera.valovicova@ugn.cas.cz

^bPřírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita, 30. dubna 22, 701 03 Ostrava,

e-mail : vaclav.slovak@osu.cz

^cFMMI, VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava,

e-mail : miroslav.kaloc@vsb.cz

Práce je zaměřena na studium vlivu anorganických sloučenin, a to zejména různých chloridů Al, Cu, Fe a Pb na tepelnou polykondenzaci anthracenu, dibenzo/b,d/furanu, dibenzo/b,d/thiofenu a karbazolu.

Došlo 6. 5. 10, přijato 1. 7. 10

1. Úvod

Uhlí je základní surovinou energetického průmyslu. Je však nutno vzít v úvahu, že zásoby uhlí neustále ubývají a tudíž se stále více projevuje snaha o efektivní nakládání s uhelnými rezervami. Za současné situace, kdy v důsledku poklesu výroby oceli a koksů dochází k poklesu produkce také z pohledu karbochemických surovin, je zřejmé, že existuje trend sledování nových možností získání surovin pro přípravu průmyslového uhlíku a jeho dalších forem. Jednou z těchto variant je řízená termolýza vhodných prekurzorů s cílem zmíněnou surovinovou bázi rozšířit.

Průběh těchto reakcí je možno ovlivnit řadou zásahů, z nichž lze jmenovat i přidavek některých aditiv [1,2]. Katalytický účinek Lewisových kyselin na molekulární růst v černouhelných smolách a ropných asfaltech zkoumají například autoři práce [3], účinkem profoukávání vzduchu se zabývají práce [4] a účinkem síry práce [5]. Nejvíce používaným katalyzátorem polymerizačních a polykondenzačních reakcí aromatických uhlovodíků je $AlCl_3$ [6 - 9]. Práce [6] je zaměřena na studium polymerace anthracenového oleje s $AlCl_3$. Zde autoři poukazují na to, že zpracování anthracenového oleje s $AlCl_3$ vede k získání materiálů podobných smolám, přičemž řídicími parametry konverze anthracenového oleje jsou teplota a koncentrace $AlCl_3$. Použití $AlCl_3$ podporuje nedehydrogenativní polymeraci [6, 8] v jejímž důsledku vznikají vysoce fluidní smoly a zlepšuje se výtěžek karbonů a optická textura výsledných koksů [3, 7].

Základní kinetické parametry postupné přeměny uhlovodíků při zahřívání, vyjádřené např. změnou rozpustnosti ve vhodných činidlech stanovili autoři práce [10], která navazuje na práci [11], v níž byla popsána posloupnost zmíněných přeměn. Kinetikou procesu katalytické polymerace anthracenového oleje s chloridem hlinitým se zabývá práce [12]. Kinetika procesu a konverze anthracenového oleje byly monitorovány pomocí termické analýzy, rozpustnosti a výtěž-

ku uhlíku. Termické analýzy bylo dále využito např. v práci [13], kde byly charakterizovány uhlíkaté materiály spalováním v proudě kyslíku.

Cílem této práce je sledování vlivu chloridu hlinitého, měďnatého, železitého a olovnatého na termickou polykondenzaci vybraných modelových sloučenin – anthracenu, dibenzo/b,d/furanu, dibenzo/b,d/thiofenu a karbazolu.

2. Experimentální část

Pro všechny práce byly použity modelové sloučeniny připravené z běžných dehtochemických produktů nebo výzkumných poloproduktů a.s. DEZA Valašské Meziříčí: anthracen (99,41 % hmot.), dibenzo/b,d/furan (> 99 % hmot.), dibenzo/b,d/thiofen (99,27 % hmot.) a karbazol (99,39 % hmot.). Pro směsi byl použit přídavek aditiv ve formě chloridu olovnatého, měďnatého, železitého a hlinitého (10 % hmot.). Výrobce deklarovaná čistota použitého chloridu hlinitého je 99 %, měďnatého 98 %, železitého 98 % a olovnatého 99,5 %.

2.1. Termolýza modelových látek

Izolované modelové sloučeniny a směsi modelových sloučenin s chloridy umístěné v 50 ml skleněném reaktoru byly tepelně zpracovávány v elektrické odporové peci. Regulaci teploty zajišťoval programovatelný regulátor (MT825), vzorky byly zahřívány 4 hodiny na teplotu 300 °C. Pro zamezení postupného sublimování vzorku bylo použito kondenzátoru umístěného mimo pracovní prostor pece. Po ukončení tepelného zpracování byly reakční produkty ochlazeny na teplotu místnosti, zváženy a zhomogenizovány. U anthracenu byla dosažena výtěžnost procesu 97 % hmot., u dibenzo/b,d/furanu 92,5 % hmot., u dibenzo/b,d/thiofenu 94 % hmot. a u 95,5 % karbazolu hmot.

2.2. Termická analýza modelových látek

Kinetika procesu a konverze modelových sloučenin a jejich směsí s chloridy byla sledována pomocí termogravimetrické analýzy. Simultánní měření TG/DTA byla provedena na přístroji Netzsch STA 409 EP. Při všech experimentech byly dodrženy stejné experimentální podmínky - navážka vzorku cca 20 mg, rychlost ohřevu 10 °C min^{-1} , kelímky z $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, standard 20 mg $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, dynamická atmosféra (vzduch, $100\text{ cm}^3\text{.min}^{-1}$). Dále byl sledován obsah a oxidační reaktivita uhlíkatého polykondenzátu.

3. Výsledky a diskuze

Pro posouzení míry polykondenzace vybraných modelových sloučenin v přítomnosti chloridů kovů byly termogravimetricky stanoveny hmotnostní úbytky vzorku ve vhodném rozsahu teplot.

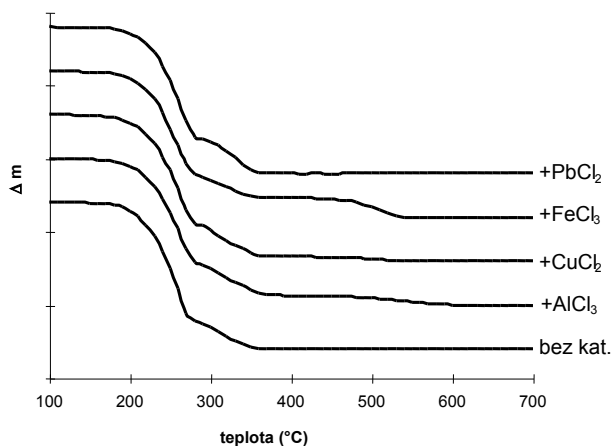
Teplotní rozsah pro vyhodnocení byl zvolen tak, aby v něm již nedocházelo k vypařování nebo chemickým změnám původní organické látky. Takto stanovený hmotnostní úbytek by měl odpovídat oxidaci uhlíkatého polykondenzátu. Výsledky všech experimentů shrnuje tabulka 1.

Tabulka 1: Termogravimetricky stanovené hmotnostní úbytky (% hmot.)

chlorid	anthracen (400 - 600 °C)	dibenzo/b,d/furan (250 - 700 °C)	dibenzo/b,d/thiofen (450 - 700 °C)	karbazol (400 - 700 °C)
bez katalyz.	0,0	1,4	0,5	13,9
AlCl ₃	5,6	1,3	0,9	6,4
CuCl ₂	3,0	3,5	4,4	31,4
FeCl ₃	12,6	7,0	2,6	29,6
PbCl ₂	0,0	10,1	14,5	11,4

3.1. Anthracen

Výsledky získané za daných experimentálních podmínek ukázaly, že anthracen bez přidavku katalyzátorů prakticky žádný uhlíkatý polykondenzát nevytváří (tab. 1). Polykondenzace anthracenu (obr. 1) je nejvýrazněji ovlivněna přítomností chloridu železitého. Chloridy olovnatý a měďnatý mají vliv nepatrný. Překvapující je poměrně malý vliv chloridu hlinitého, který je běžně používán jako katalyzátor polykondenzačních reakcí, ale přesto je jeho účinnost ve srovnání s chloridem železitým nízká.



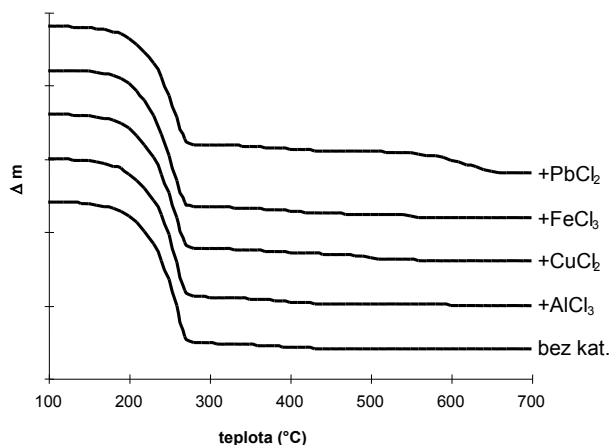
Obr. 1 Vliv chloridů na průběh termického rozkladu anthracenu

Nízké výtěžky jsou poněkud v rozporu s výzkumy prováděnými s anthracenovým olejem, např. v práci [6] byl pro AlCl₃ za stejných podmínek zjištěn výtěžek polykondenzátu 36 % hmot.. To je možné vysvětlit popsávanými reakcemi anthracenu s karbazolem za vzniku 9-(9'-anthryl) karbazolu a 9,10-bis(9-karbazoyl) anthracenu [14].

3.2. Dibenzo/b,d/thiofen

Ze získaných výsledků bylo zjištěno, že dibenzo/b,d/thiofen bez přidavku katalyzátoru za daných experimentálních podmínek netvoří významné množství polykondenzátu (tab. 1).

Byla pozorována podobnost chování dibenzo/b,d/thiofenu a dibenzo/b,d/furanu v přítomnosti chloridů kovů – významný podíl polykondenzátu se tvoří pouze v přítomnosti chloridu olovnatého (obr. 2).

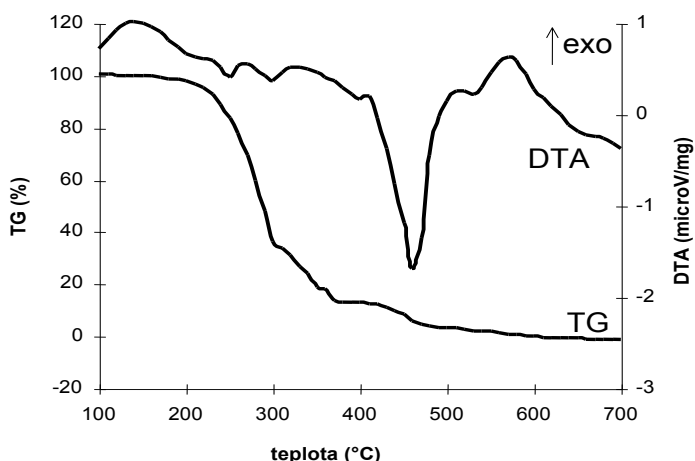


Obr. 2 Vliv chloridů na průběh termického rozkladu dibenzo/b,d/thiofenu

3.3. Karbazol

Získané výsledky ukazují, že samotný karbazol vykazuje za použitých experimentálních podmínek v rozsahu 400 – 700 °C relativně vysoký hmotnostní úbytek - téměř 14 hm. % (tab. 1), který by měl odpovídat oxidaci uhlíkatého polykondenzátu nebo dimerizaci karbazolu za vzniku 9,9'-bikarbazylu. Karbazol tedy tvoří v porovnání s ostatními studovanými látkami zdánlivou výjimku. V tomto případě se ovšem pravděpodobně nejedná o oxidaci uhlíkatého polykondenzátu vzniklého při nižších teplotách.

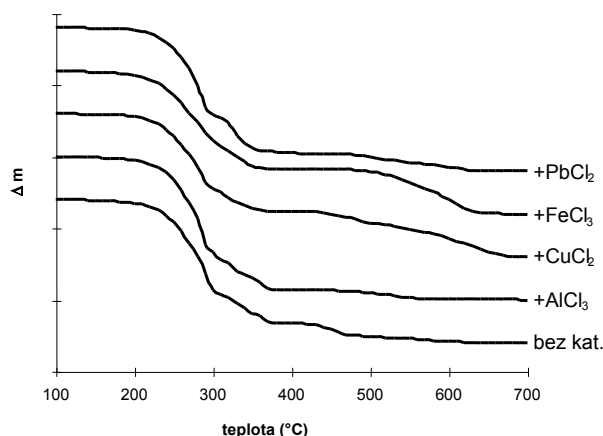
Analýza křivky diferenční termické analýzy (DTA) ukazuje, že tento úbytek je z větší části způsoben dějem, který probíhá při teplotách 400 - 500 °C a je doprovázen výrazným endotermickým efektem na DTA křivce (obr. 3).



Obr. 3 Termoanalytické křivky termického rozkladu karbazolu na vzduchu

Pravděpodobně zde probíhají rozkladné endotermické reakce za vzniku velmi malého hmotnostního podílu polykondenzátu, který pak podléhá oxidaci při teplotách téměř 600 °C (nevýrazný exotermický efekt na DTA).

V přítomnosti chloridů kovů se endotermická fáze rozkladu karbazolu spojená s hmotnostním úbytkem neprojevuje. Naopak se zvyrazňuje úbytek při vyšších teplotách. Tento vliv je nejvýraznější při použití chloridu měďnatého a železitého. Nejmenší efekt má opět překvapivě chlorid hlinitý (obr. 4).

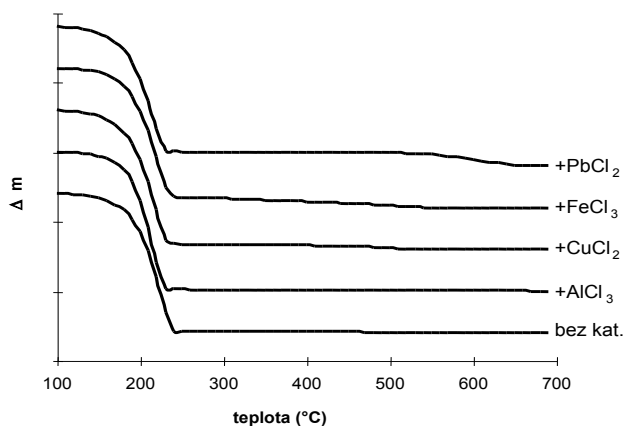


Obr. 4 Vliv chloridů na průběh termického rozkladu karbazolu

3.4. Dibenzo/b,d/furan

Při provedených experimentech bylo zjištěno, že dibenzo/b,d/furan bez přídavku katalyzátoru ve formě uvedených chloridů v podstatě netvoří za daných experimentálních podmínek významnější množství polykondenzátu (tab. 1).

Významný podíl polykondenzátu se vytváří jen v přítomnosti chloridu olovnatého (obr. 5), přičemž tato skutečnost vykazuje podobnost s chováním pozorovaným u dibenzo/b,d/thiofenu při polykondenzaci v přítomnosti chloridů kovů.



Obr. 5 Vliv chloridů na průběh termického rozkladu dibenzo/b,d/furanu

4. Závěr

Při posuzování vlivu přísady katalyzátorů v podobě chloridů kovů k modelovým látkám byla míra polykondenzace stanovována termogravimetrickým stanovením hmotnostních úbytků v takovém teplotním rozsahu, ve kterém již nedocházelo k vypařování nebo chemickým změnám původní organické látky – tento úbytek by měl tedy odpovídat oxidaci uhlíkatého polykondenzátu.

Byl posouzen stupeň polykondenzace modelových sloučenin v přítomnosti chloridů kovů. Čisté modelové sloučeniny a směs anthracenu s chloridem olovnatým uhlíkatý polykondenzát nevytváří. U anthracenu je účinnější chlorid měďnatý a hlinitý v daném pořadí, přísada chloridu železitého polykondenzaci anthracenu ovlivňuje nejvýrazněji. Dibenzo/b,d/furan a dibenzo/b,d/thiofen tvoří významnější podíl polykondenzátu ve směsi s chloridem olovnatým. Vysoký hmotnostní úbytek čistého karbazolu neodpovídá oxidaci uhlíkatého polykondenzátu. Je pravděpodobně důsledkem rozkladných endotermických reakcí, při nichž vzniká malý podíl polykondenzátu podléhající oxidaci při teplotách kolem 600 °C. Nebyla identifikována endotermická fáze rozkladu spojená s hmotnostním úbytkem, nastává však zvýšení úbytku při vyšších teplotách, což je nejvýraznější u chloridu měďnatého a železitého. Efekt přísady chloridu hlinitého byl u všech modelových látek překvapivě malý, vzhledem ke známým katalytickým schopnostem této sloučeniny.

Poděkování

Tato práce byla řešena za finanční podpory Grantové agentury ČR v rámci grantů č. 105/07/P416 a 105/08/1398 a výzkumného záměru AVOZ 30860518.

Literatura

1. Marsh, H., Heintz, E.A., Rodríguez-Reinoso, F.: Introduction to Carbon Technologies. Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 1997.

2. Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F.: Sciences of Carbon Materials. Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 2000.
3. Mochida, I., Sone, Y., Koral, Y.: Carbon 23, 175 (1985).
4. Yamaguchi, C., et al.: Carbon 33, 193 (1995).
5. Fernández, A. L., et al.: Energy Fuels 12, 949 (1998).
6. Fernández, A.L., Granda, M., Bermejo, J.: Carbon 37, 1247 (1999).
7. Rey Boero, J.F., Wargon, J.A.: Carbon 19, 333 (1981).
8. Mora, E et al.: Journal of Colloid and Interface Science 298, 341 (2006).
9. Fanjul, F., Granda, Santamaria, R., Bermejo, J., Menendez, R.: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 58/59, 911 (2001).
10. Miyajima, N., Akatsu, T., Ikoma, T.: Carbon 38, 1831 (2000).
11. Košťál, D., Janík, M., Kaloč, M.: Chemický průmysl 39/64, 1, 32 (1989).
12. Janík, M., Košťál, D.: Chemický průmysl 38/63,10, 526 (1988).
13. Fernández, A.L., Granda, M., Bermejo, J.: Carbon 37, 1247 (1999).
14. Vymětal, J., Chvátal, I., Šimánek, V., Dole, L.: Chemický průmysl 33/58, 12, 649 (1983).

Summary

Valovičová Věra^a, Plevová Eva^a, Slovák Václav^b, Kaloč Miroslav^c

^aInstitute of geonics AS CR, v.v.i., Ostrava

^bFaculty of Science, University of Ostrava

^cFaculty of Metallurgy and Material Engineering, Technical University of Ostrava

Polycondensation of polycyclic and heterocyclic hydrocarbons in presence of chlorides Al, Cu, Fe a Pb

This work was aimed to study the effect of inorganic compounds in *polycyclic and heterocyclic hydrocarbons* especially the influence of lead, copper, iron and aluminum chlorides on the thermal polycondensation of anthracene, dibenzo/b,d/furane, dibenzo/b,d/thiophene and carbazole. For the experiment, prepared pure model compounds (> 99 % wt.) mixed with chlorides (10 % wt.) were used. The time of heat treatment was 4 hours and temperature was above 300°C. The kinetics of the process and the conversion of model compounds and their mixtures with chlorides were investigated by simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis. Also the content and the oxidation reactivity of carbonaceous polycondensates were examined.