

*Л.М. Гріщенко*

## КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ, МОДИФІКОВАНОГО S-ВМІСНИМИ ГРУПАМИ, В РЕАКЦІЇ ДЕГІДРАТАЦІЇ ІЗОПРОПІЛОВОГО СПИРТУ

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Проведено модифікування активованого вугілля сірковмісними функціональними групами та досліджено термодесорбційні властивості одержаних зразків. Показано, що залежно від методу модифікування можна одержати матеріали, що містять на поверхні 0,15–0,98 ммоль/г кислотних груп. Досліджено каталітичні властивості синтезованих зразків в реакції дегідратації ізопропілового спирту в газовій фазі. Встановлено, що каталітична активність модифікованого активованого вугілля залежить від концентрації кислотних центрів, а також від попереднього оброблення поверхні вугілля. Найвищою активністю, що практично не змінюється при багаторазовому використанні каталізатора, характеризуються зразки, одержані за допомогою попереднього оброблення  $\alpha$ -метилстиролом. Для них повне перетворення ізопропілового спирту в пропілен і воду із 100% селективністю спостерігається при температурі 140–160°C.

**Ключові слова:** активоване вугілля, модифікування поверхні, кислотні групи, гетерогенні каталізатори, дегідратація ізопропілового спирту.

Кислотно-основні каталізатори широко використовуються в таких промислово важливих процесах як етерифікація, гідроліз, дегідратація, дегідрування, алкілування, ізомеризація [1,2]. У зв'язку з цим перспективним напрямком є створення низькотемпературних кислотно-основних гетерогенно-каталітичних систем, зокрема на основі модифікованого активованого вугілля (АВ), що має велику площу поверхні, розвинену пористу структуру, високу механічну та термічну стійкість. При отриманні таких систем досягти високої концентрації кислотних груп можна завдяки використанню методу просочування вуглецевих носіїв потрібними компонентами (кислотами, сполуками металів тощо), а також за допомогою сульфування карбонізаторів природних органічних матеріалів, або при карбонізації сірковмісних сполук, зокрема сульфоароматичних вуглеводнів [3–5]. Одержані такими способами каталізатори не мають необхідних механічних характеристик і схильні до дезактивації та зменшення каталітичної активності, що ускладнює їх використання в рідкофазних реакціях та при підвищених температурах [4–5]. Очевидно, що при використанні методу просочування може відбуватися вимивання активного компонента в розчин, видалення його із зони проведення реакції і за рахунок цього – втрата активності каталізатора. У зв'язку з цим

актуальним є створення активних низькотемпературних гетерогенно-каталітичних систем на основі АВ з підвищеною термічною стійкістю та стабільністю каталізатора з метою його багаторазового використання без суттєвої зміни активності.

Метою даної роботи був синтез зразків АВ, модифікованого S-вмісними функціональними групами, дослідження їх термодесорбційних властивостей та каталітичної активності в реакції дегідратації ізопропілового спирту.

Як вихідний матеріал використовували активоване вугілля, отримане із фруктових кісточок з питомою поверхнею 1350 см<sup>2</sup>/г, розмірами гранул 0,5–1,0 мм. Для функціоналізації поверхні використовували дві групи методів обробки – прямі, що включали безпосередню взаємодію вугілля та сульфуючого реагента і непрямі, що полягали у здійсненні попереднього оброблення поверхневого шару АВ перед нанесенням кислотних центрів. Попереднє оброблення поверхні виконували за допомогою окиснення розчинами пероксиду водню та азотної кислоти (для збільшення концентрації полярних груп, що можуть бути місцями для формування кислотних центрів) та нанесення  $\alpha$ -метилстиролу (для збільшення концентрації “ароматичного” водню, що досить легко заміщується на сульфогрупи).

*Модифікування АВ олеумом та хлорсульфоновою кислотою*

Зразки АВ нагрівали з олеумом (вміст  $\text{SO}_3$  – 20%) та хлорсульфоновою кислотою при  $60^\circ\text{C}$  протягом 10 год в співвідношенні: на 1 г вугілля 5 мл модифікуючого агента. Потім суміш промивали сірчаною кислотою, поступово зменшуючи її концентрацію та водою до  $\text{pH}=5,0-5,5$  та висушували на повітрі при  $120^\circ\text{C}$ . Вважається, що в результаті цього синтезу відбувається заміщення ароматичного водню АВ на сульфогрупи з утворенням зв'язку С–S. Отримані зразки позначені як АВ/ $\text{SO}_3$  та АВ/ $\text{ClSO}_3\text{H}$ .

*Модифікування АВ меркаптоацетатом натрію*

Зразки АВ (1 г) витримували при нагріванні з концентрованим розчином (5 мл) меркаптоацетату натрію при  $120^\circ\text{C}$  10 год. Для гідролізу отриманого S-похідного зразок кип'ятили з 15% соляною кислотою, відмивали від кислоти. Потім зразок обробляли 30%-ним розчином пероксиду водню протягом 3 год, відмивали та висушували аналогічно описаним вище. При протіканні даної реакції відбувається приєднання до подвійного зв'язку АВ залишку меркаптоацетату натрію, в результаті подальшого гідролізу та окиснення якого одержано на поверхні сульфогрупи [6]. Одержаний зразок позначено як АВ/МА.

Попереднє оброблення поверхні АВ проводили за такими методиками.

*Окиснення азотною кислотою:*

АВ заливали 30%-ним розчином  $\text{HNO}_3$  (на 2 г вугілля – 60 мл азотної кислоти) і кип'ятили зі зворотним холодильником на піщаній бані протягом 2 год. Після цього зразки АВ промивали дистильованою водою до  $\text{pH}$  промивних вод 5,5–6,0 і висушували на повітрі при  $120^\circ\text{C}$ .

*Окиснення пероксидом водню:*

АВ обробляли 30%-ним розчином пероксиду водню протягом 4-х годин при кімнатній температурі (на 2 г вугілля – 50 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), промивали водою до  $\text{pH}$  промивних вод 5,5–6,0 і висушували на повітрі при  $120^\circ\text{C}$ .

*Нанесення  $\alpha$ -метилстиролу з подальшою його полімеризацією та сульфуванням*

Зразки вихідного та окисненого АВ вакуумували та здійснювали адсорбцію  $\alpha$ -метилстиролу (на 1 г вугілля 2 ммоль мономеру). Далі зразок витримували протягом доби в атмосфері  $\text{HCl}$  для проведення полімеризації, потім проводили сульфування олеумом як описано вище. Активоване вугілля, отримане за допомогою окиснення розчинами пероксиду водню та азотної кислоти позначене як АВ/ $\text{H}_2\text{O}_2$  та АВ/ $\text{HNO}_3$ , а зразок з нанесеним  $\alpha$ -метилстиролом – як АВ/ПМС. Зразки вихідного та окисненого вугілля, одержані нанесенням поліметилстиролу з подальшим сульфуванням олеумом позначені як

АВ/СПС, АВ/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /СПС та АВ/ $\text{HNO}_3$ /СПС.

В роботі було також було використане промислове сульфовугілля (ГОСТ 539-74), яке перед дослідженнями відмивали дистильованою водою до нейтрального  $\text{pH}$  промивних вод від залишків адсорбованої сірчаної кислоти.

Питома поверхня зразків була визначена методом низькотемпературної адсорбції азоту з використанням порозиметра TriStar Micromeritics C10900A. Визначення сорбційного об'єму пор виконували ексікаторним методом (адсорбент – вода). Термодесорбційні дослідження здійснювали з використанням методів термогравіметричного аналізу (ТГА), термопрограмованої десорбції з ІЧ-спектрометричною реєстрацією газоподібних продуктів (ТПДІЧ) та термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС). Дослідження проводили в температурному інтервалі  $30-800^\circ\text{C}$  зі швидкістю нагріву  $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ . При використанні методів ТГА та ТПДІЧ одночасно з реєстрацією зміни маси ІЧ-спектрометрично визначали концентрацію газоподібних продуктів десорбції ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  та  $\text{SO}_2$ ). Газофазну модельну реакцію – дегідратацію ізопропілового спирту вивчали на проточній установці в умовах рівномірного нагріву зі швидкістю  $5^\circ\text{C}/\text{хв}$  в інтервалі температур  $30-300^\circ\text{C}$ . Концентрацію продукту – пропілену визначали за допомогою інфрачервоного спектрометра SPECORD 71-IR на частоті поглинання  $3105\text{ см}^{-1}$ . Мірою каталітичної активності слугувала температура максимального перетворення спирту в пропілен ( $t_{\text{макс}}$ ).

За даними ТПДМС встановлено, що в ТПД-спектрах вихідного вугілля присутні здебільшого сигнали, які відповідають десорбції води,  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$  з поверхні АВ ( $m/z$  18, 28 та 44 відповідно, рис. 1,а). Загальне виділення води має широкий температурний максимум при  $90^\circ\text{C}$ , що вказує на присутність переважно фізично адсорбованої води на поверхні АВ. Десорбція води при температурах  $150-350^\circ\text{C}$  відбувається внаслідок розкладу карбоксильних груп, що підтверджується одночасним виділенням  $\text{CO}_2$  (широкий максимум при  $250^\circ\text{C}$ ) в цьому інтервалі [7]. Десорбція води при вищих температурах пов'язана з руйнуванням, в основному, фенольних груп, що підтверджено значним виділенням  $\text{CO}$  в цих умовах [7]. Десорбція інших фрагментів, в тому числі і частин вуглецевої матриці, в термодесорбційних спектрах для вихідного вугілля практично відсутня. Відносна інтенсивність виділення оксидів вуглецю для вихідного вугілля є невисокою, що свідчить про присутність на поверхні АВ невеликої кількості кисневмісних груп. Ці дані підтверджуються методами ТГА та ТПДІЧ, згідно з якими на поверхні немодифікованого вугілля присутні в ос-

## Каталітична активність активованого вугілля, модифікованого S-вмісними групами, в реакції дегідратації ізопропілового спирту

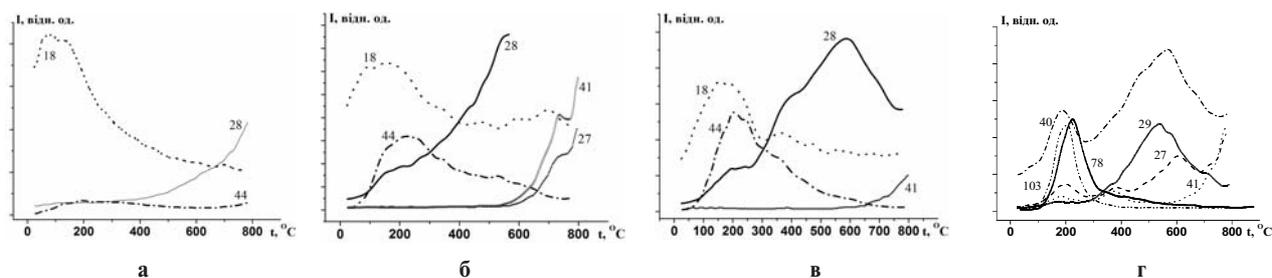


Рис. 1. ТПДМС профілі для зразків активованого вугілля: а – вихідне АВ, б – АВ/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, в – АВ/ННО<sub>3</sub>, г – АВ/ПМС

Таблиця 1

**Вміст кисню (O), питома поверхня (S<sub>пт</sub>), сорбційний об'єм пор (V<sub>s</sub>) та концентрація кисневмісних груп, визначена методом ТПДІЧ**

Зразок	O, ат.%	S <sub>пт</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>s</sub> , см <sup>3</sup> /г	Концентрація функціональних груп, ммоль/г			
				Карбоксильні	Ангідридні та лактонні	Фенольні	Карбонільні
АВ	2,2	1350	0,41	0,11	0	0,45	0,45
АВ/Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub>	7,3	1170	0,35	0,15	0,50	1,80	0,50
АВ/ННО <sub>3</sub>	17,1	470	0,34	1,30	3,80	3,00	0
АВ/ПМС	2,1	695	0,34	0,10	0	0,45	0,45

новному карбоксильні, гідроксильні та карбонільні групи, причому концентрація перших складає 0,11 ммоль/г, а останніх – 0,45 ммоль/г (табл. 1).

При окисненні зразків АВ розчинами пероксиду водню та азотної кислоти відбувається суттєве збільшення концентрації кисневмісних груп, про що свідчить зміна форми та відносних інтенсивностей виділення продуктів десорбції. Залежно від окисника, що застосовується, формування функціональних груп на поверхні вугілля відбувається з різною інтенсивністю. Для зразків АВ/Н<sub>2</sub>О та АВ/ННО<sub>3</sub> значно зростає відносна інтенсивність десорбції СО<sub>2</sub> в всьому досліджуваному інтервалі, особливо в інтервалі температур 150–350°С, що свідчить про формування карбоксильних груп у значній кількості. За даними ТГА та ТПДІЧ встановлено, що концентрація СООН-груп значно зростає для зразків, окиснених азотною кислотою (на порядок), в той же час як для АВ/Н<sub>2</sub>О їх концентрація змінюється значно менше (табл. 1). Внаслідок окиснення поверхні вугілля характерним є виникнення нових СО та СО<sub>2</sub> центрів, що відповідають утворенню лактонних та ангідридних груп, концентрація яких досягає 0,5 та 3,8 ммоль/г для зразків АВ/Н<sub>2</sub>О та АВ/ННО<sub>3</sub>, відповідно (табл. 1). Зростає також десорбція монооксиду вуглецю у високотемпературній області, що згідно з літературними даними свідчить про значний вміст ОН-груп, концентрація яких для АВ/Н<sub>2</sub>О та АВ/ННО<sub>3</sub> зростає у рази у 4 та більш, ніж у 6 разів відповідно, порівняно з вихідним активованим вугіллям [7]. Виділення води в області високих температур підтверджує форму-

вання ОН-груп на поверхні активованого вугілля. В ТПДМС спектрах окиснених зразків АВ на відміну від вихідного вугілля, крім десорбції води та оксидів вуглецю зафіксовано також сигнали, що відповідають продуктам високотемпературної термічної деструкції вуглецевої матриці – при температурах, вище 600°С виникає серія фрагментів з m/z 55, 42, 41, 40, 39, 27, 15.

Отже, при окисненні активованого вугілля розчинами пероксиду водню та азотної кислоти на поверхні АВ відбувається утворення різних кисневмісних груп у значній концентрації, особливо це характерно для зразка, окисненого азотною кислотою. Із усіх типів кисневмісних груп для даного зразка характерним є утворення в найбільшій кількості карбоксильних груп, а для АВ/Н<sub>2</sub>О – фенольних груп.

В ТПД мас-спектрах зразків з нанесеним α-метилстиролом (рис. 1,б) спостерігається наявність фрагментів з досить великими значеннями m/z (105, 103, 91, 78, 77), які мають спільний максимум виділення при 200°С і відповідають деструкції фізично сорбованої форми α-метилстиролу. В більш високотемпературній області (400–700°С) спостерігається десорбція фрагментів з меншими значеннями m/z (29, 27, 15, 14, 12), що, імовірно, пов'язано із деструкцією продуктів його полімеризації. Десорбція фрагментів з порівняно низкими значеннями m/z в інтервалі 400–700°С пов'язана із можливістю розриву при цих температурах будь-якого зв'язку в продукті полімеризації. При температурі вище 600°С для даного зразка спостерігаються іони з m/z 43, 42, 41, 39, 27. Ці фрагменти, як вже зазначалося при описанні окиснених

зразків, є продуктами руйнування вуглецевого каркасу. Таким чином, можна зробити висновок, що нанесення  $\alpha$ -метилстиролу приводить як до формування фізично сорбованих форм мономера, так і до утворення продуктів його полімеризації, що характеризуються досить високою термічною стійкістю.

Отже, залежно від попереднього модифікування одержуються матеріали з істотно різними термохімічними та структурними характеристиками поверхні (табл. 1). Внаслідок попереднього оброблення відбувається суттєве зменшення питомої поверхні, особливо для зразків, окиснених азотною кислотою та модифікованого  $\alpha$ -метилстиролом (у 2–3 рази). Для зразка АВ/Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub> зменшення питомої поверхні є менш значним (на 13%). Також при окисненні концентрованими розчинами пероксиду водню та азотної кислоти відбувається суттєве зростання концентрації кисню, особливо у випадку зразка АВ/НNO<sub>3</sub>, що відповідає, як було зазначено вище, формування кисневмісних функціональних груп у значній кількості.

Таким чином, окиснення поверхні активованого вугілля розчинами пероксиду водню та азотної кислоти призводить до змін у структурі поверхні вугілля та супроводжується утворенням поверхневих сполук, що мають слабкі кислотні властивості. Питома поверхня зменшується в ряду КАВ > КАВ/Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > КАВ/НNO<sub>3</sub> > КАВ/ПМС, що пов'язано з пошкодженням стінок пор внаслідок механічного руйнування (виділення газів, нагрівання) та зміною мікропористої структури АВ при окисненні. При нанесенні  $\alpha$ -метилстиролу концентрація кисневмісних груп практично не змінюється порівняно з вихідним АВ. Суттєве зменшення питомої поверхні відбувається внаслідок адсорбції  $\alpha$ -метилстиролу у мікропорах вугілля.

За даними ТГА для зразків, модифікова-

них олеумом, хлорсульфоновою кислотою та меркаптоацетатом натрію, відбувається суттєве зростання втрати маси порівняно з вихідними зразками (в 1,8–2,6 рази) залежно від сульфуючого агента (табл. 2). На температурних залежностях втрати маси з'являються нові максимуми в інтервал температур 180–600°C, які, згідно даних ТПДІЧ, відповідають десорбції SO<sub>2</sub> з поверхні модифікованих зразків. За даними ТПДІЧ концентрація SO<sub>2</sub> для даних зразків є невисокою і складає 0,15–0,30 ммоль/г. Десорбція діоксиду сірки з поверхні АВ для всіх зразків відбувається у вище згаданому температурному інтервалі з максимумами при 220±40–520±80°C у вигляді двох форм – високо- та низькотемпературної. Згідно отриманих даних найбільша концентрація SO<sub>2</sub> характерна для зразка, обробленого олеумом, найменша – для АВ/ClSO<sub>3</sub>H (табл. 2). Термічна стійкість високотемпературної форми SO<sub>2</sub> зменшується в ряду АВ/SO<sub>3</sub>, АВ/ClSO<sub>3</sub>H та АВ/МА. При протіканні реакції сульфування за наведеними методиками також відбувається паралельний процес окиснення поверхні вугілля, про що свідчить значне збільшення концентрації оксидів вуглецю (в 1,3–2,3 рази) для модифікованих зразків, порівняно з вихідним АВ (табл. 2).

Температурні залежності втрати маси та виділення SO<sub>2</sub> для активованого вугілля, модифікованого  $\alpha$ -метилстиролом з подальшою полімеризацією та сульфуванням олеумом наведені на рис. 2, в. Як видно з отриманих даних (табл. 2) загальна втрата маси для даного зразка порівняно з вихідним вугіллям зростає в два рази (здебільшого внаслідок нанесення мономера). Концентрація SO<sub>2</sub> є найвищою, порівняно з усіма модифікованими зразками і складає 0,98 ммоль/г. Десорбція SO<sub>2</sub> відбувається в температурному інтервалі 200–650°C з двома чітко вираженими максимумами – при 300 та 400°C, причому вміст високотемпературної форми SO<sub>2</sub>

Таблиця 2

Загальна втрата маси ( $\Delta m$ ), температурні інтервали ( $\Delta t$ ) та максимуми десорбції сульфогруп ( $t_1$ ,  $t_2$ ), концентрація SO<sub>2</sub> ( $c(SO_2)$ ) та оксидів вуглецю ( $c(CO_2)$  та  $c(CO)$ ), визначені методами ТГА та ТПДІЧ, температури початку реакції ( $t_{\text{поч}}$ , °C) та максимальної конверсії ізопропанолу в пропілен ( $t_{\text{макс}}$ ), а також вихід пропілену ( $\chi$ ) для першого циклу каталізу

Зразок	$\Delta m$ , г/г	$\Delta t$ , °C	$t_1, t_2$ , °C	$c(SO_2)$ , ммоль/г	$c(CO_2)$ , ммоль/г	$c(CO)$ , ммоль/г	$t_{\text{поч}}$ , °C	$t_{\text{макс}}$ , °C	$\chi$ , %
АВ	0,06	–	–	–	0,74	0,95	205	300	47
АВ/ClSO <sub>3</sub> H	0,16	210–470	350, 420	0,15	0,96	2,20	190	300	50
АВ/МА	0,11	180–390	215, 315	0,26	1,81	2,37	170	250	100
АВ/SO <sub>3</sub>	0,12	190–650	340, 460	0,30	1,26	2,18	155	240	75
Сульфувугілля	0,29	210–720	305, 470	0,48	1,03	1,40	130	230	77
АВ/СПС	0,14	200–650	300, 400	0,98	1,06	1,09	110	160	100
АВ/Н <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /СПС	0,30	190–590	285, 365	0,90	3,06	3,14	85	150	100
АВ/НNO <sub>3</sub> /СМС	0,42	180–560	280, 355	0,93	4,02	3,56	80	140	100

## Каталітична активність активованого вугілля, модифікованого S-вмісними групами, в реакції дегідратації ізопропілового спирту

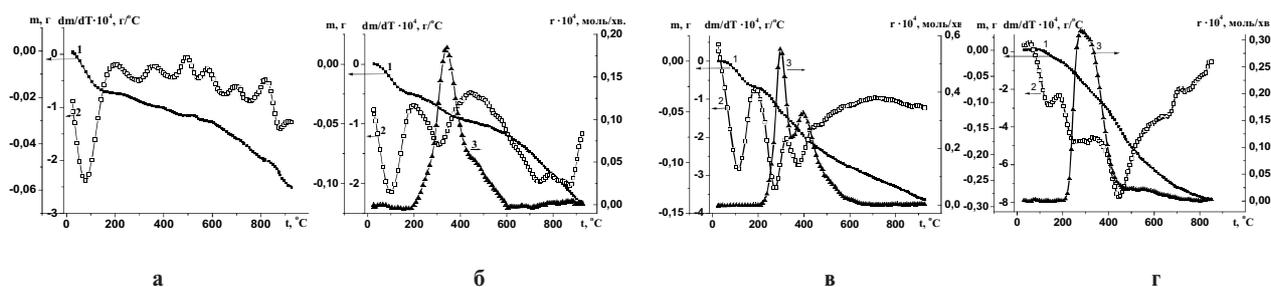


Рис. 2. Типові температурні залежності зміни маси в інтегральній (1), диференціальній формі (2) та швидкість виділення SO<sub>2</sub> (3) для зразків вихідного (а), модифікованого АВ ( б – АВ/SO<sub>3</sub>, в – АВ/СПС) та сульфовугілля (г)

для даного зразка є вищим, порівняно із зразками, одержаними прямим методом.

Загальна втрата маси для зразків АВ/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>/СПС та АВ/ННО<sub>3</sub>/СПС є найбільшою порівняно з усіма іншими зразками (до 30–40%) значною мірою за рахунок попереднього окиснення. Для цих зразків характерним є деяке зменшення температури максимумів десорбції сірководневих груп (на 20–40<sup>0</sup>С) порівняно з АВ/СПС. Концентрація оксиду сірки, що десорбується з поверхні зразків АВ/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>/СПС та АВ/ННО<sub>3</sub>/СПС, визначена методом ТПДІЧ складає 0,90 та 0,93 ммоль/г, відповідно. Зменшення температурного інтервалу десорбції SO<sub>2</sub> для даних зразків можна пояснити наявністю в поверхневому шарі великої кількості кисневмісних груп, значна частина яких починає розкладатись при досить низьких температурах (150–200<sup>0</sup>С), що і тягне за собою деструкцію інших функціональних груп, що знаходяться поряд.

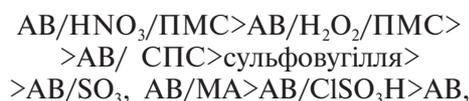
Термічна деструкція кислотних груп сульфовугілля відбувається в досить широкому температурному інтервалі (210–720<sup>0</sup>С) з максимумом десорбції SO<sub>2</sub> при 300<sup>0</sup>С та невеликою пологою ділянкою при t>400<sup>0</sup>С. Концентрація SO<sub>2</sub>, визначена методом ТПДІЧ для даного зразка складає 0,48 ммоль/г. Вміст кислотних груп сульфовугілля є вищим, порівняно із зразками, одержаними прямим методом, але у 2 рази меншим, порівняно із зразками, одержаними за допомогою попереднього оброблення α-метилстиролом.

Таким чином, сульфування АВ з використанням прямих методів призводить до введення в поверхневий шар невеликої кількості сірководневих груп і супроводжується паралельним процесом окиснення поверхні. Використання α-метилстиролу з подальшим сульфуванням олеумом дозволяє одержати матеріали, що містять найвищу концентрацію термічно стійких сильних кислотних центрів, хімічно закріплених на поверхні. Для зразків АВ/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>/СПС та АВ/ННО<sub>3</sub>/СПС відбувається деяке зменшення термічної стійкості сірководневих груп з одного боку, але з іншого – окиснення приводить до формування великої кількості кисневмісних груп

із слабкими кислотними властивостями, які можуть підвищувати активність отриманих матеріалів у реакціях кислотно-основного типу. Одержані зразки характеризуються досить високою термічною стійкістю та можуть бути використані як кислотні каталізatori.

При дослідженні каталітичної активності модифікованого АВ в реакції дегідратації ізопропанолу показано, що повне перетворення спирту в пропілен спостерігається не для всіх зразків. Найменший вихід пропілену відбувається при використанні зразків вихідного вугілля та АВ/СІSO<sub>3</sub>Н (47 та 50% відповідно), він зростає для АВ/SO<sub>3</sub> та сульфовугілля (близько 75%), і найвищим цей показник є для АВ/МА, а також для вихідного та окиснених зразків вугілля, сульфованих олеумом з попереднім нанесенням α-метилстиролу – для усіх цих зразків відбувається повне перетворення реагенту в продукти реакції (рис. 3). Останні зразки мають найвищу каталітичну активність – t<sub>макс</sub> для них складають 140–160<sup>0</sup>С, в той же час, як температури максимальної конверсії ізопропанолу для інших зразків модифікованого АВ є значно вищими (230–300<sup>0</sup>С). Вихідне вугілля проявляє слабкі каталітичні властивості за рахунок присутності на його поверхні різних типів кисневмісних груп, з яких найбільшу кислотність мають карбоксильні групи. Це факт є причиною дещо вищої активності окиснених зразків з нанесеним сульфополістиролом порівняно з АВ/СПС.

Слід відмітити, що для найбільш активних зразків, повне перетворення ізопропанолу в пропілен відбувається при температурах, нижчих температур максимумів розкладу кислотних груп, що свідчить про те, що термічна стійкість одержаних матеріалів є досить високою і дані зразки можна використовувати для дослідження їх каталітичної активності в різних кислотно-основних реакціях при температурах до 200<sup>0</sup>С. За каталітичною активністю зразки модифікованого АВ можна розмістити в наступний ряд:



який добре узгоджується з вмістом сірковмісних груп в одержаних зразках.

Отже, попереднє нанесення  $\alpha$ -метилстиролу з наступним сульфуванням олеумом дозволяє одержати зразки модифікованого АВ, які мають найвищу концентрацію кислотних груп (0,90–0,98 ммоль/г) та каталітичну активність, а використання окиснених матриць дозволяє дещо знизити (до 20°C) температури перебігу реакції дегідратації ізопропілового спирту.

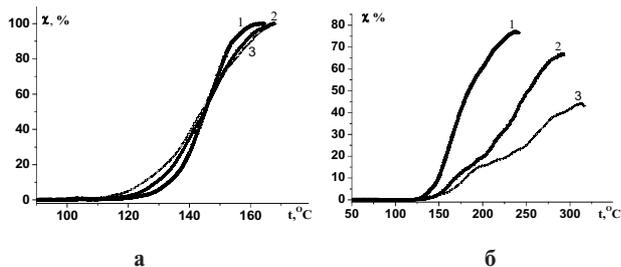


Рис. 3. Типові температурні залежності утворення пропілену для трьох циклів нагрівання для зразків АВ/ПС (а) та сульфовугілля (б)

При дослідженні каталітичної активності зразків у декількох циклах нагрівання-охолодження було встановлено, що для зразків, синтезованих прямим методом, а також для сульфовугілля, характерним є зростання температур перебігу реакції дегідратації з кожним циклом їх використання, причому найшвидша дезактивація відбувається для зразків, що мають найменшу концентрацію кислотних груп. Для всіх зразків (крім матеріалів, синтезованих на основі  $\alpha$ -метилстиролу) зростання температур перебігу реакції відбувається в середньому на 40–60°C для кожного циклу, при цьому відбувається також зменшення виходу пропілену на 10–20% з кожним циклом. Зменшення каталітичної активності пов'язане з руйнуванням кислотних груп зразків модифікованого АВ при температурах перебігу реакції в даних умовах. Менша концентрація кислотних груп у зразку вимагає підвищення температури перебігу реакції для досягнення одного і того ж ступеня перетворення, що і призводить до перегрівання зразків модифікованого вугілля та руйнування їх кислотних груп під дією більш високої температури. Зразки вихідного та окисненого вугілля, синтезовані на основі  $\alpha$ -метилстиролу характеризуються набагато кращою стабільністю – зростання температур перебігу реакції для них є менш значним (5–10°C), при цьому зберігається повне перетворення ізопропанолу в пропілен. Крім того,  $t_{\text{макс}}$  для вказаних зразків зростає лише після першого циклу нагріву-охолодження, а при подальшому нагріванні залишається практично незмінною.

Таким чином, показано, що модифікування поверхні з використанням прямих методів, призводить до введення в поверхневий шар незначної кількості кислотних груп (0,15–0,30 ммоль/г). За рахунок виконання попереднього оброблення зразків  $\alpha$ -метилстиролом з подальшим сульфуванням олеумом одержано зразки вугілля з суттєво вищим вмістом сульфогруп – до 1 ммоль/г. Показано, що синтезовані матеріали проявляють досить високу каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропілового спирту. Попереднє окиснення зразків приводить до деякого зменшення температур перебігу реакції. При використанні зразків з нанесеним сульфолполістиролом як каталізаторів відбувається повне перетворення спирту в продукти реакції, причому дані матеріали характеризуються високою стабільністю в умовах перебігу реакції дегідратації. Отримані каталітичні системи придатні для багаторазового їх використання без суттєвої зміни активності у реакціях кислотно-основного типу в інтервалі температур до 200°C.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лебедев М.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1982. – 605 с.
2. Крилов О.В. Гетерогенный катализ ИКЦ: Академника. – 2004. – 679 с.
3. The influence of surface functionalization of activated carbon on palladium dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation / Radkevich V.Z., Senko T.L., Wilson K., Grishenko L.M., Zaderko A.N., Diyuk V.Y. // Applied Catalysis A: General. – 2008. – Vol.335. – Is. 2. – P.241-251.
4. Carbon Material as a Strong Protonic Acid / Hara M., Yoshida T., Takagaki A., Takata T., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K.A. // Angewandte Chemie International Edition. – 2004. – Vol.43. – Is.22 – P.2955-2958.
5. Boidoiesel made with sugar catalyst / Toda M., Takagaki A., Okamura M., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A., Hara M. // Nature. – 2005. – Vol.438. – Is. 10. – P.178.
6. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration / Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V. // Catalysis-Communications. – 2012. – Vol.27. P.33-37.
7. Modification of the surface chemistry of activated carbons / J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao // Carbon. – 1999. – Vol.37. – P.1379-1389.

Надійшла до редакції 22.05.2015

CATALYTIC ACTIVITY OF ACTIVATED CARBON MODIFIED WITH S-CONTAINING GROUPS IN ISOPROPANOL DEHYDRATION

L.M. Grishchenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

*Acid-base catalysts are widely used in industrially important processes such as esterification, hydrolysis, dehydration, dehydrogenation, alkylation, and isomerization. Therefore, it is important to obtain low-temperature active heterogeneous catalyst systems based on activated carbon with a relatively high thermal resistance and stability of the catalysts in repeated use without substantial decrease in activity. In order to provide the surface functionalization, the modification of activated carbon with sulfur-containing functional groups was carried out and the thermodesorption properties of the samples obtained were investigated. Depending on the method of modification it is possible to obtain materials containing from 0.15 to 0.98 mmol/g acidic groups on the surface. The catalytic properties of the samples synthesized were studied in gas phase isopropyl alcohol dehydration. It has been established that the catalytic activity of the modified activated carbon depends on the concentration of acidic sites as well as pretreatment of the carbon surface. The samples obtained by pretreatment of *o*-methylstyrene are characterized by the highest activity which hardly changes during repeated use of the catalysts. A complete conversion of isopropanol into propylene and water with 100% selectivity has been observed at a temperature of 140-160°C.*

**Keywords:** activated carbon; surface modification; acidic groups; heterogeneous catalysts; isopropyl alcohol dehydration.

REFERENCES

1. Lebedev M.N., *Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza* [Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis]. Khimiya, Moscow, 1982. 605 p. (in Russian).
2. Krylov O.V., *Geterogennyi kataliz* [Heterogeneous catalysis]. Akademiya, Moscow, 2004. 679 p. (in Russian).
3. Radkevich V.Z., Senko T.L., Wilson K., Grishchenko L.M., Zaderko A.N., Diyuk V.Y. The influence of surface functionalization of activated carbon on palladium dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation. *Applied Catalysis, A: General*, 2008, vol. 335, no. 2, pp. 241-251.
4. Hara M., Yoshida T., Takagaki A., Takata T., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A. Carbon material as a strong protonic acid. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2004, vol. 43, no. 22, pp. 2955-2958.
5. Toda M., Takagaki A., Okamura M., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A., Hara M. Biodiesel made with sugar catalyst. *Nature*, 2005, vol. 438, no. 10, pp. 178.
6. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsy-myrskiy A.V., Lisnyak V.V. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration. *Catalysis Communications*, 2012, vol. 27, pp. 33-37.
7. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 1999, vol. 37, pp. 1379-1389.