

УДК 661.183.2+541.128.13

*Л.М. Гріщенко ^а, Н.С. Новиченко ^б, І.П. Матушко ^а, О.В. Місчанчук ^в, В.Є. Діюк ^а***КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ З НАНЕСЕНОЮ ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОЮ КИСЛОТОЮ В РЕАКЦІЇ ДЕГІДРАТАЦІЇ СПИРТІВ**^а Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна^б Інститут ботаніки імені М.Г. Холодного НАН України, м. Київ, Україна^в Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, м. Київ, Україна

В роботі одержано активні низькотемпературні гетерогенні каталізатори кислотно-основних процесів на основі кісточкового активованого вугілля. Досліджено термодесорбційні властивості виготовлених зразків. Показано що, залежно від методу оброблення, можна одержати матеріали, що містять на поверхні 1,20–1,45 ммоль/г кислотних груп. Встановлено, що виготовлені зразки мають досить високу термічну стійкість: розкладання фосфорновольфрамової кислоти на поверхні активованого вугілля не відбувається в температурному інтервалі 30–600°C. За вищих температур відбувається окиснення поверхні активованого вугілля, про що свідчить зростання інтенсивності виділення оксидів Карбону у термодесорбційних спектрах. Досліджено каталітичні властивості синтезованих зразків в реакції дегідратації пропан-2-олу, етанолу та метанолу в газовій фазі. Температури максимального перетворення пропан-2-олу у продукти реакції для одержаних каталізаторів складають 140–155°C, для етанолу – 160–180°C, для метанолу – 180–255°C. Встановлено, що каталітична активність модифікованого активованого вугілля залежить від концентрації кислотних центрів, а також від попереднього оброблення поверхні вугілля. Попереднє окиснення нітратною кислотою приводить до підвищення каталітичної активності при дегідратації усіх трьох спиртів – температури перебігу реакцій знижуються на 10–20°C. Попереднє окиснення пероксидом гідрогену веде до зниження активності одержаних зразків – температури перебігу реакцій дегідратації підвищуються на 5–55°C.

Ключові слова: активоване вугілля, модифікування поверхні, кислотні групи, гетерогенні каталізатори, дегідратація спиртів.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-127-6-53-59

Вступ

В останні десятиліття активоване вугілля (АВ) знаходить все більше застосування в адсорбції [1,2], каталізі [3,4] та електрохімії [5,6]. АВ має унікальні властивості, які поєднують низьку вартість, розвинену пористу структуру і високу хімічну стійкість, що робить його придатним для створення сучасних функціональних матеріалів. Властивості активованого вугілля можна цілеспрямовано змінювати, що досягається як зміною пористості структури, так і хімії поверхні [7]. АВ одержують карбонізацією вуглецевмісної сировини в інертній атмосфері з подальшою активацією водяною парою або нагріванням сировини за присутності H_3PO_4 , $ZnCl_2$,

КОН та інших сполук, які забезпечують хімічну активацію. Добре відомо, що вихід при активаційному обробленні вуглецевих матеріалів може бути збільшений при додаванні фосфатної кислоти, або сполук Фосфору [8,9]. При цьому також формується більш жорстка і стійка вуглецева матриця та покращуються механічні й адсорбційні властивості кінцевого продукту [10]. Таке вугілля містить у поверхневому шарі фосфатні групи [11], має кислотний характер і проявляє значні катіонообмінні властивості, подібні до властивостей окисненого вугілля [12]. Фосфор також може бути введений у вугілля за допомогою іонообмінних смол, що містять реакційноздатні фосфатні групи у складі полімерно-

го прекурсора [13]. Отримання фосфоровмісного АВ, зокрема каталізаторів на його основі, є досить складним та багатостадійним процесом, що здійснюється при високих температурах.

Метою даної роботи було одержання каталізаторів кислотно-основних процесів за допомогою нанесення фосфорновольфрамової кислоти на поверхню АВ та дослідження впливу попереднього окиснювального оброблення на термодесорбційні властивості та каталітичну активність зразків АВ в реакції дегідратації пропан-2-олу, етанолу та метанолу в газовій фазі.

Експериментальна частина

Вихідні матеріали

Як вихідний матеріал використовували активоване вугілля, одержане із фруктових кісточок за допомогою активації водяною парою при температурі 700°C. Питома поверхня АВ складала 1350 м²/г, розміри гранул 1–2 мм. Для функціоналізації поверхні використовували дві групи методів оброблення – прямі, що включали безпосередню взаємодію вугілля та модифікуючого реагенту, та непрямі, що полягали у здійсненні попереднього оброблення поверхневого шару АВ перед нанесенням фосфорновольфрамової кислоти. Попереднє оброблення поверхні виконували за допомогою окиснення розчинами пероксиду гідрогену та нітратної кислоти для збільшення концентрації полярних груп, що можуть бути місцями для формування кислотних центрів.

Методики модифікування

Окиснення нітратною кислотою

АВ заливали 30%-вим розчином HNO₃ (на 2 г вугілля – 60 мл нітратної кислоти) і кип'ятили протягом двох годин. Після цього зразки АВ промивали дистильованою водою до рН промивних вод 5,5–6,0 і висушували на повітрі при 120°C.

Окиснення пероксидом гідрогену

АВ обробляли 30%-вим розчином пероксиду гідрогену протягом чотирьох годин при кімнатній температурі (на 2 г вугілля – 50 мл H₂O₂), промивали водою до рН промивних вод 5,5–6,0 і висушували на повітрі при 120°C.

Нанесення фосфорновольфрамової кислоти

Вихідне АВ та окиснені зразки просочували водним розчином фосфорновольфрамової кислоти (H₇(P(W₂O₇)₆·xH₂O)) протягом двох годин (на 1 г вугілля – 50 мл 10%-вого розчину). Потім зразки сушили на повітрі при 120°C. За даними хімічного аналізу концентрація кислоти в перерахунку на WO₃ складала 1,20–1,45 ммоль/г.

Методи дослідження

Термодесорбційні дослідження здійснювали

з використанням методів термогравіметричного аналізу (ТГА), термопрограмованої десорбції з ІЧ-спектрометричною реєстрацією газоподібних продуктів (ТПДІЧ) та термопрограмованої десорбційної масспектрометрії (ТПДМС). Дослідження здійснювали в температурному інтервалі 30–800°C зі швидкістю нагрівання 10°C/хв. При використанні методів ТГА та ТПДІЧ одночасно з реєстрацією зміни маси ІЧ-спектрометрично визначали концентрацію газоподібних продуктів десорбції (СО, СО₂). Для кількісного визначення вмісту Вольфраму використовували гравіметричний метод [14].

Газофазні модельні реакції дегідратації пропан-2-олу, етанолу та метанолу в газовій фазі вивчали з використанням проточної установки в умовах термопрограмованого нагрівання зі швидкістю 5°C/хв в інтервалі температур 30–300°C. Загальний потік газової суміші аргон-спирт у всіх випадках складав (45 мл/хв), концентрація пропан-2-олу, етанолу та метанолу в потоці складала 1,07·10⁻³ моль/л, 5·10⁻³ моль/л і 8·10⁻² моль/л, відповідно. Після виходу з балона і очищення частина потоку аргону використовувалась для розведення, а друга частина проходила через колонку, в якій відбувалось насичення потоку аргону парою відповідного спирту. Точність визначення концентрацій спиртів у становила 2–3%. Наважка каталізатора складала 0,1 г. Концентрацію продуктів – пропену, діетилового та диметилового етерів – визначали за допомогою ІЧ-спектрометра SPECORD 71-IR, хвильове число для пропену 3105 см⁻¹ (ν_{C=C-H}), для діетилового етеру 1130 см⁻¹ (ν_{C-O-C}) та для диметилового етеру 1170 см⁻¹ (ν_{C-O-C}). Мірою каталітичної активності була температура максимального перетворення спиртів в продукти реакції (t_m), причому на найактивніших зразках відбувалось повне перетворення спиртів у відповідні продукти, для них t_m відповідає 100%-вому перетворенню.

Результати та їх обговорення

Згідно з даними, отриманими методами ТГА та ТПДІЧ, загальна втрата маси (Δm) вихідного АВ є незначною і складає 0,06 г/г (рис. 1,а). Концентрація моно- (C(CO)) та діоксиду карбону (C(CO₂)), які утворюються при розкладанні оксигеномісних груп, для вихідного зразка становить 0,95 і 0,25 ммоль/г, відповідно (таблиця), що задовільно узгоджується з величинами Δm. Для окиснених зразків, порівняно з вихідним, відбувається зростання втрати маси у 1,7 рази для АВ/H₂O₂ і в 16 разів для АВ/HNO₃ (рис. 1,а, таблиця). Про суттєве збільшення кон-

центрації кисневмісних груп при окисненні зразків АВ свідчить 3–14 кратне зростання концентрації Оксигену, визначене методом хімічного аналізу (таблиця). Зростання концентрації монооксида карбону для зразків АВ/Н₂О₂ та АВ/ННО₃ відбувається в 7–17 разів, а діоксида карбону – в 1,4–6,4 рази, відповідно. Криві втрати маси для вихідного та модифікованих зразків в диференціальній формі (рис. 1, б) мають декілька ділянок. В температурному інтервалі 30–220°C відбувається десорбція води, причому для всіх модифікованих зразків температура максимуму зростає на 30–40°C, порівняно з вихідним (немодифікованим) АВ, що свідчить про зростання гідрофільності поверхні внаслідок модифікування. Інтервал 200–400°C відповідає деструкції карбоксильних груп [15]. В температурному інтервалі 400–600°C відбувається деструкція ангідридних і лактонних груп, а вище 600°C на поверхні розкладаються найбільш термічно стійкі фенольні групи [15].

Нанесення на поверхню АВ фосфорновольфрамової кислоти не приводить до значних змін у температурних залежностях порівняно з вихід-

ним АВ (рис. 1). Цей висновок є закономірним, оскільки сама фосфорновольфрамова кислота містить незначну кількість води, а зростання величини втрати маси в області високих температур (понад 600°C) можна пояснити окисно-відновними процесами за участі АВ і Н₇[P(W₂O₇)₆]. Подібні тенденції для кривих втрати маси спостерігаються і для АВ/Н₂О₂/Н₇[P(W₂O₇)₆] і АВ/ННО₃/Н₇[P(W₂O₇)₆]. Більша втрата маси, яка спостерігається для даних зразків, обумовлена здебільшого попереднім окисненням (таблиця).

Як видно з даних, одержаних методом ТПДМС, деструкція поверхневого шару зразків з нанесеною фосфорновольфрамовою кислотою дещо відрізняється від вихідного АВ (рис. 2). Основна відмінність полягає у зростанні виділення СО в інтервалі температур, вищих за 600°C. Цей ефект обумовлений двома основними причинами – окисно-відновними процесами між Н₇[P(W₂O₇)₆] і поверхнею АВ та розкладанням фенольних груп, що інтенсивно формуються на стадії окиснення АВ пероксидом гідрогену або нітратною кислотою. Зростання виділення СО₂ для АВ/ННО₃/Н₇[P(W₂O₇)₆] у температурному

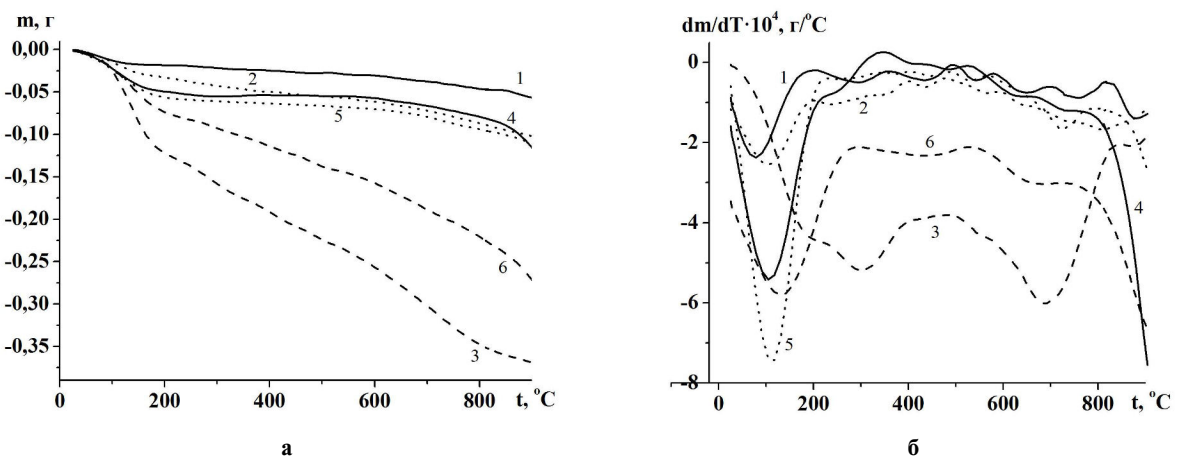


Рис. 1. Температурні залежності втрати маси для вихідного та модифікованих зразків АВ в інтегральній (а) та диференціальній (б) формах: 1 – АВ, 2 – АВ/Н₂О₂, 3 – АВ/ННО₃, 4 – АВ/Н₇[P(W₂O₇)₆], 5 – АВ/Н₂О₂/Н₇[P(W₂O₇)₆], 6 – АВ/ННО₃/Н₇[P(W₂O₇)₆]

Термодесорбційні та каталітичні властивості модифікованих зразків АВ

Зразок	Δm, г/г	C(CO), ммоль/г	C(CO ₂), ммоль/г	ХА, ммоль/г		i-PrOH		EtOH		MeOH	
						t _m , °C	χ, %	t _m , °C	χ, %	t _m , °C	χ, %
КАВ	0,06	0,25	0,74	О	1,37	300	25	310	15	300	5
АВ/Н ₂ О ₂	0,10	1,87	1,03	О	4,56	250	11	280	8	310	3
АВ/ННО ₃	0,34	4,29	4,73	О	10,6	320	29	300	25	280	15
АВ/Н ₇ [P(W ₂ O ₇) ₆]	0,14	1,61	1,46	WО ₃	1,31	150	100	170	100	200	100
АВ/Н ₂ О ₂ /Н ₇ [P(W ₂ O ₇) ₆]	0,12	2,38	1,89	WО ₃	1,45	155	100	180	100	255	100
АВ/ННО ₃ /Н ₇ [P(W ₂ O ₇) ₆]	0,29	3,65	2,52	WО ₃	1,20	140	100	160	100	180	100

інтервалі 150–400°C пов'язано із розкладанням карбоксильних груп, які формуються в результаті окиснення АВ нітратною кислотою. Отримані результати цілком узгоджуються з даними, одержаними методами ТГА та ТПДІЧ, і підтверджують високу термічну стійкість зразків з нанесеною фосфорновольфрамовою кислотою. Високотемпературне руйнування фосфорновольфрамової кислоти є несуттєвим для каталізу, оскільки каталітичний процес відбувається при значно нижчих температурах (до 250–300°C). Концентрація фосфорновольфрамової кислоти на поверхні вугілля є досить високою і складає за даними хімічного аналізу 1,20–1,45 ммоль/г (в перерахунку на WO_3) (таблиця).

При дослідженні поверхні АВ методом сканувальної електронної мікроскопії було встановлено, що зовнішня поверхня гранул вихідного вугілля містить здебільшого круглі канали різної глибини середнього розміру 20–30 мкм, які оточені та/або містять в собі структуру із менших каналів розміром 1–2 мкм (рис. 3,а). Окиснення пероксидом гідрогену дещо «активує» зовні-

шню поверхню і вона стає більш пухлою і пористою з усіх боків (рис. 3,б). Оброблення пероксидом мало позначається на формі та розмірах великих і малих каналів. Зовсім інша картина спостерігається для зразка, окисненого нітратною кислотою (рис. 3,в). Його поверхня стає більш гладкою, але форма великих каналів змінюється, вони втрачають свою початкову круглу форму. Кількість малих отворів у кожному великому каналі суттєво зменшується, а в деяких випадках вони зникають повністю.

Нанесення фосфорновольфрамової кислоти практично не впливає на зовнішню поверхню гранул (рис. 4). На зовнішній поверхні практично не знайдено $H_7[P(W_2O_7)_6]$, при нанесенні основна частина $H_7[P(W_2O_7)_6]$ адсорбується на внутрішній поверхні АВ.

При дослідженні каталітичної активності вихідного та модифікованих зразків в реакції дегідратації пропан-2-олу встановлено, що вихідний АВ та окиснені зразки мають низьку активність. Вихід пропену (χ) для цих зразків складає не більше 10–30% в температурному інтер-

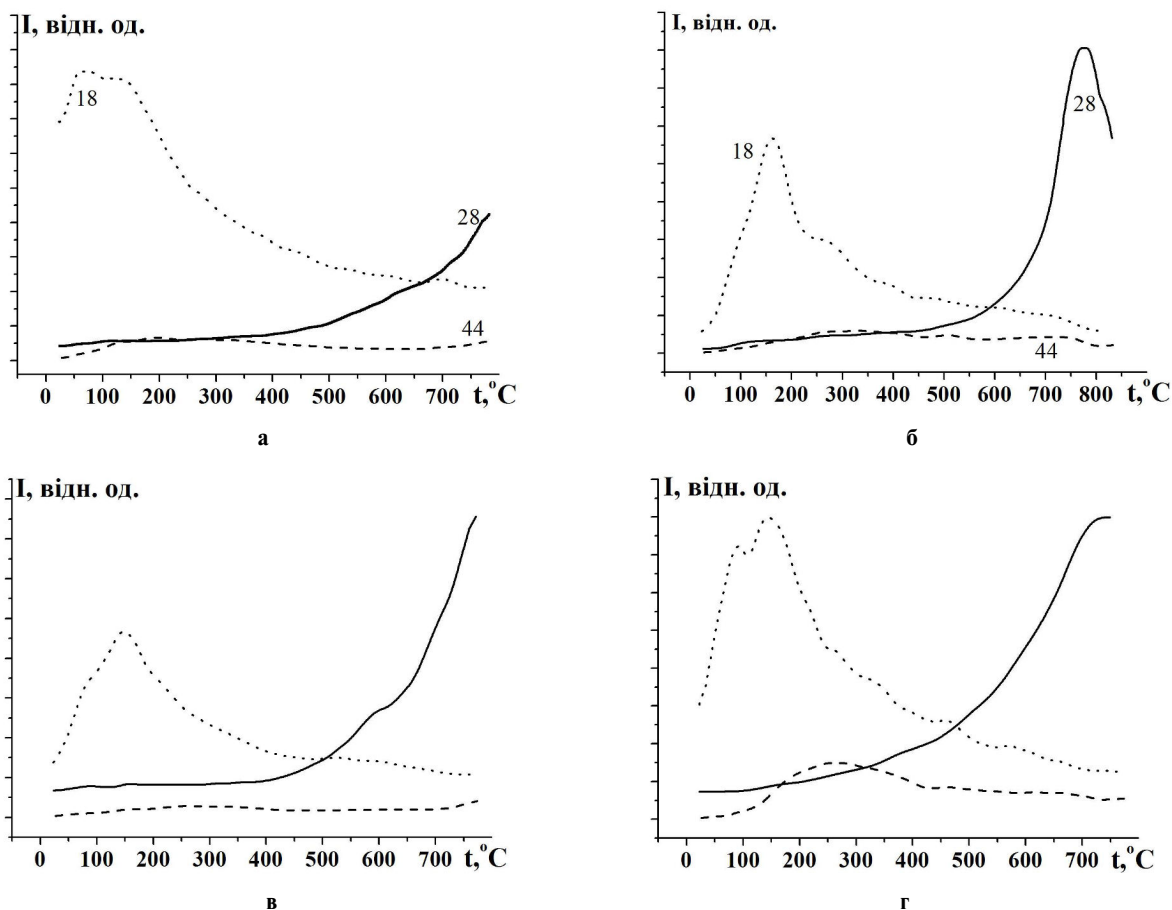
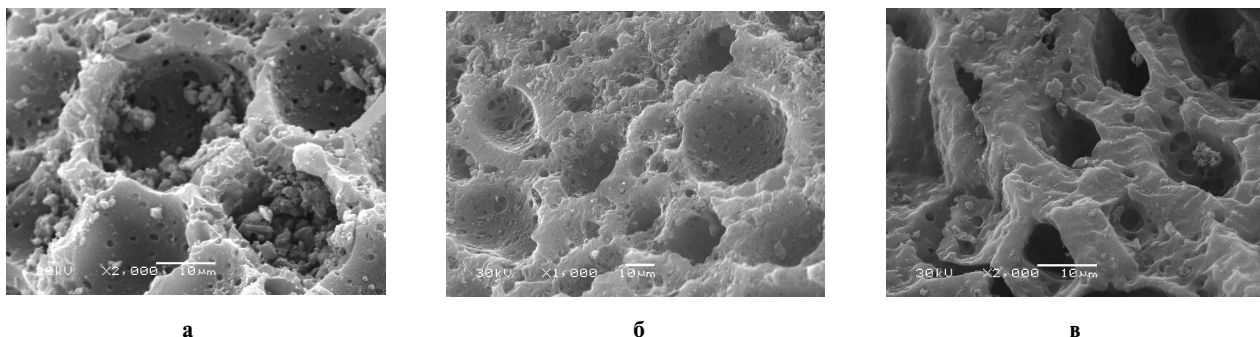
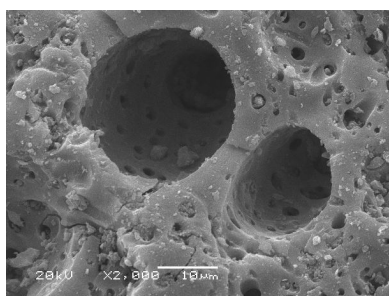


Рис. 2. ТПДМС профілі для вихідного та модифікованих зразків АВ в інтегральній формі: а – АВ, б – АВ/ $H_7[P(W_2O_7)_6]$, в – АВ/ $H_2O_2/H_7[P(W_2O_7)_6]$, г – АВ/ $HNO_3/H_7[P(W_2O_7)_6]$

Рис. 3. Мікрофотографії зразків: а – АВ, б – АВ/Н₂О₂, в – АВ/ННО₃Рис. 4. Мікрофотографія зразка КАВ/Н₇[Р(W₂O₇)₆]

валі 250–320°C (таблиця). Суттєве зростання активності відбувається при нанесенні на поверхню АВ фосфорновольфрамовою кислотою. Для АВ/Н₇[Р(W₂O₇)₆], АВ/Н₂O₂/Н₇[Р(W₂O₇)₆] і АВ/ННО₃/Н₇[Р(W₂O₇)₆] температури повного перетворення пропан-2-олу в пропен (t_m) є досить низькими і складають 140–155°C. Попереднє окиснення пероксидом гідрогену приводить до незначного зменшення активності порівняно з АВ/Н₇[Р(W₂O₇)₆], а у випадку зразка АВ/ННО₃/Н₇[Р(W₂O₇)₆], навпаки, відбувається зростання активності за рахунок значного формування карбоксильних поверхневих груп.

При дослідженні реакції дегідратації етанолу в газовій фазі було встановлено, що АВ та окиснені зразки мають дуже низьку каталітичну активність. Вихід діетилового етеру (χ) для них складає лише 8–25% при t_m , вищих за 300°C. Для зразків з нанесеною Н₇[Р(W₂O₇)₆] утворення діетилового етеру починається при температурі 110–125°C. Максимальний вихід етеру досягає 100% при t_m =160–180°C (таблиця). Попереднє окиснення нітратною кислотою приводить до зростання активності, що має наслідком зменшення t_m на 10°C, а для зразка АВ/Н₂O₂/Н₇[Р(W₂O₇)₆] цей параметр, навпаки, зростає на 10°C.

В реакції дегідратації метанолу утворення диметилового етеру починається при 100–170°C. Максимальне виділення диметилового етеру

досягає 100% при t_m =180–310°C. Попередня окиснювальна обробка має аналогічний вплив на цей процес, як і у випадку дегідратації пропан-2-олу або етанолу. Попереднє окиснення нітратною кислотою приводить до зростання активності, величина t_m зменшується на 20°C, а для зразка АВ/Н₂O₂/Н₇[Р(W₂O₇)₆] t_m , навпаки, зростає на 55°C (таблиця).

Отже, зразки АВ з нанесеною фосфорновольфрамовою кислотою проявляють досить високу каталітичну активність у всіх досліджених реакціях, що пов'язано з вельми високою кислотністю Н₇[Р(W₂O₇)₆] та значною її концентрацією на поверхні АВ (1,20–1,45 ммоль/г). Попереднє окиснення АВ нітратною кислотою підвищує каталітичну активність, а попереднє окиснення АВ пероксидом гідрогену призводить до зменшення активності нанесеної Н₇[Р(W₂O₇)₆] в усіх досліджених реакціях. Зростання активності для зразка АВ/ННО₃/Н₇[Р(W₂O₇)₆], порівняно з іншими, може пояснюватися утворенням великої кількості карбоксильних груп. Ці групи проявляють найсильніші кислотні властивості серед всіх кисневмісних груп та можуть виступати центрами іммобілізації Н₇[Р(W₂O₇)₆] на поверхні. При окисненні АВ пероксидом гідрогену утворення карбоксильних груп на поверхні відбувається в значно меншій кількості і головним продуктом окиснення є фенольні групи.

Висновки

Таким чином, одержано активні низькотемпературні гетерогенні каталізатори кислотно-основних процесів на основі кісточкивого активованого вугілля. Концентрація фосфорновольфрамової кислоти на поверхні вугілля за даними хімічного аналізу складає 1,20–1,45 ммоль/г (в перерахунку на WО₃). За допомогою методів ТГА, ТПДІЧ та ТПДМС досліджено термодесорбційні властивості одержаних зразків. Встановлено що зразки з нанесеною фосфорновольфрамовою кислотою мають високу термічну

стійкість – їх термічна деструкція відбувається при температурі вище 600°C.

Досліджено каталітичні властивості синтезованих зразків в реакції дегідратації пропан-2-олу, етанолу та метанолу в газовій фазі. Температури максимального перетворення спиртів у продукти реакції для отриманих каталізаторів складають 140–255°C. Встановлено, що висока каталітична активність зразків АВ обумовлена значною концентрацією кислотних центрів, а також залежить від попереднього окиснювального оброблення поверхні АВ. Попереднє окиснення АВ нітратною кислотою приводить до підвищення каталітичної активності в реакціях дегідратації спиртів, а попереднє окиснення пероксидом гідрогену веде до зниження активності одержаних каталізаторів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies* / Maneerung T., Liew J., Dai Y., Kawi S., Chong C., Wang C.-H. // *Bioresour. Technol.* 2016. – Vol.200. – P.350-359.
2. *Modeling of copper ions adsorption onto oxidative-modified activated carbons* / Grishchenko L.M., Diyuk V.E., Konoplińska O.P., Lisnyak V.V., Maryichuk R.T. // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 2017. – Vol.35. – No.9-10. – P.884-900.
3. *Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., Diez M.A.* Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons // *Fuel.* – 2013. – Vol.114. – P.235-243.
4. *Covalent bonding of sulfogroups to activated carbon fibers: the role of bromine plasma pre-treatment* / Bezugla T.M., Grishchenko L.M., Vakaliuk A.V., Diyuk V.E., Mischanchuk O.V., Lisnyak V.V. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2018. – Vol.661. – P.58-67.
5. *N-doped ordered mesoporous carbons prepared by a two-step nanocasting strategy as highly active and selective electrocatalysts for the reduction of O₂ to H₂O₂* / Sheng X., Daems N., Geboes B., Kurttepelis M., Bals S., Breugelmans T., Hubin A., Vankelecom I.F.J., Pescarmona P.P. // *Appl. Catal. B.* – 2015. – Vol.176-177. – P.212-224.
6. *Fluoroalkylated nanoporous carbons: testing as a supercapacitor electrode* / Zaderko A.N., Shvets R.Ya., Grygorchak I.I., Afonin S., Diyuk V.E., Maryichuk R.T., Boldyrieva O.Yu., Kanuchova M., Lisnyak V.V. // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – Vol.470. – P.882-892.
7. *Characterization of oxidized carbon materials with photoinduced absorption response* / Uklein A.V., Diyuk V.E., Grishchenko L.M., Kozhanov V.O., Boldyrieva O.Yu., Lisnyak V.V., Multian V.V., Gayvoronsky V.Ya. // *Appl. Phys. B.* – 2016. – Vol.122. – Article. No. 287.
8. *Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation* / Jagtoyen M., Thwaites M., Stencil J., McEnaney B., Derbyshire F. // *Carbon.* 1992. – Vol.30. – P.1089-1096.
9. *Sun J., Wu L., Wang Q.J.* Comparison about the structure and properties of PAN-based activated carbon hollow fibers pretreated with different compounds containing phosphorus // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. – Vol.96. – P.294-300.
10. *Functionalization of activated carbons by HNO₃ treatment: influence of phosphorus surface groups* / Ternero-Hidalgo J.J., Rosas J.M., Palomo J., Valero-Romero M.J., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. // *Carbon.* – 2016. – Vol.101. – P.409-419.
11. *Strelko V., Streat M., Kozynchenko O.* Preparation, characterisation and sorptive properties of polymer based phosphorus-containing carbon // *React. Funct. Polym.* – 1999. – Vol.41. – P.245-253.
12. *Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air* / Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A., Suarez-Garcia F., Tascon J.M.D. // *Carbon.* – 2003. – Vol.41. – P.1181-1191.
13. *Ronka S., Trochimczuk A.W.* Carbon sorbents produced from phosphorylated gel-type styrene/divinylbenzene copolymers // *Carbon.* – 2008. – Vol.46. – P.1098-1100.
14. *Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А.* Аналитическая химия вольфрама. – М.: Наука, 1976. – 240 с.
15. *Modification of the surface chemistry of activated carbons* / Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. // *Carbon.* – 1999. – Vol.37. – P.1379-1389.

Надійшла до редакції 03.09.2019

CATALYTIC ACTIVITY OF ACTIVATED CARBON WITH SUPPORTED PHOSPHORUS-TUNGSTEN ACID IN A REACTION OF ALCOHOLS DEHYDRATION

L.M. Grishchenko^{a,}, N.S. Novychenko^b, I.P. Matushko^a, O.V. Mischanchuk^c, V.E. Diyuk^a*

^a Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

^b M.G. Kholodny Institute of Botany of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

^c Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

* e-mail: liudmyla.grishchenko@gmail.com

Active low-temperature heterogeneous catalysts of acid-base processes based on fruit-stone activated carbon were prepared in this work. Thermodesorption properties of the samples were studied. Depending on the modification method, one can obtain catalytic materials containing 1.20–1.45 mmol g⁻¹ of surface acidic groups. The prepared samples showed a rather high thermal stability: the decomposition of phosphorus-tungsten acid on the surface of activated carbon occurred at the temperatures of above 600°C. It was shown that the modification of the surface of activated carbon by phosphorus-tungsten acid led to the oxidation of the latter, especially at high temperatures; this was confirmed by an increase in the intensity and forms of carbon monoxide evolution in the thermodesorption spectra. The catalytic properties of the synthesized samples were investigated in the reaction of dehydration of isopropyl, ethyl and methyl alcohols

in a gas phase. The catalytic activity of modified activated carbon depended on the concentration of acidic centers and the preliminary treatment of the surface of carbon. The temperatures of the maximum conversion of alcohols to the reaction products on the prepared catalysts were stated to be 140–155°C, 160–180°C and 180–255°C for isopropanol, ethanol and methanol, respectively. Preliminary oxidation by nitric acid resulted in an increase in the catalytic activity towards the dehydration of all three alcohols, the temperatures of the course of dehydration reactions diminished by 10–20°C. Preliminary oxidation by hydrogen peroxide led to a decrease in the activity of the prepared samples, the temperatures of the reaction of dehydration increased by 5–55°C.

Keywords: activated carbon; surface modification; acidic groups; heterogeneous catalysts; alcohols dehydration.

REFERENCES

1. Maneerung T., Liew J., Dai Y., Kawi S., Chong C., Wang C.H. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*, 2016, vol. 200, pp. 350-359.
2. Grishchenko L.M., Diyuk V.E., Konopliiska O.P., Lisnyak V.V., Maryichuk R.T. Modeling of copper ions adsorption onto oxidative-modified activated carbons. *Adsorption Science & Technology*, 2017, vol. 35, pp. 884-900.
3. Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., Diez M.A. Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons. *Fuel*, 2013, vol. 114, pp. 235-243.
4. Bezugla T.M., Grishchenko L.M., Vakaliuk A.V., Diyuk V.E., Mischanchuk O.V., Lisnyak V.V. Covalent bonding of sulfogroups to activated carbon fibers: the role of bromine plasma pre-treatment. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2018, vol. 661, pp. 58-67.
5. Sheng X., Daems N., Geboes B., Kurttepelu M., Bals S., Breugelmans T., Hubin A., Vankelecom I.F.J., Pescarmona P.P. N-doped ordered mesoporous carbons prepared by a two-step nanocasting strategy as highly active and selective electrocatalysts for the reduction of O₂ to H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, vol. 176-177, pp. 212-224.
6. Zaderko A.N., Shvets R.Ya., Grygorchak I.I., Afonin S., Diyuk V.E., Maryichuk R.T., Boldyrieva O.Yu., Kanuchova M., Lisnyak V.V. Fluoroalkylated nanoporous carbons: testing as a supercapacitor electrode. *Applied Surface Science*, 2019, vol. 470, pp. 882-892.
7. Uklein A.V., Diyuk V.E., Grishchenko L.M., Kozhanov V.O., Boldyrieva O.Yu., Lisnyak V.V., Multian V.V., Gayvoronsky V.Ya. Characterization of oxidized carbon materials with photoinduced absorption response. *Applied Physics B*, 2016, vol. 122, article no. 287.
8. Jagtoyen M., Thwaites M., Stencil J., McEnaney B., Derbyshire F. Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation. *Carbon*, 1992, vol. 30, pp. 1089-1096.
9. Sun J., Wu L., Wang Q. Comparison about the structure and properties of PAN-based activated carbon hollow fibers pretreated with different compounds containing phosphorus. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, vol. 96, pp. 294-300.
10. Ternero-Hidalgo J.J., Rosas J.M., Palomo J., Valero-Romero M.J., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. Functionalization of activated carbons by HNO₃ treatment: influence of phosphorus surface groups. *Carbon*, 2016, vol. 101, pp. 409-419.
11. Strelko V., Streat M., Kozynchenko O. Preparation, characterisation and sorptive properties of polymer based phosphorus-containing carbon. *Reactive and Functional Polymers*, 1999, vol. 41, pp. 245-253.
12. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A., Suarez-Garcia F., Tascon J.M.D. Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air. *Carbon*, 2003, vol. 41, pp. 1181-1191.
13. Ronka S., Trochimczuk A.W. Carbon sorbents produced from phosphorylated gel-type styrene/divinylbenzene copolymers. *Carbon*, 2008, vol. 46, pp. 1098-1100.
14. Busev A.I., Ivanov V.M., Sokolova T.A., *Analiticheskaya khimiya vol'frama* [Analytical chemistry of tungsten]. Nauka, Moscow, 1976. 240 p. (in Russian).
15. 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.