

УДК 661.183.2+541.128.13

*Л.М. Грищенко ^a, О.М. Задерко ^a, Г.Г. Цапюк ^a, І.П. Матушко ^a, А.В. Яцимирський ^a,
О.В. Місчанчук ^b*

ДЕГІДРАТАЦІЯ ІЗОПРОПІЛОВОГО СПИРТУ АКТИВОВАНИМ ВУГІЛЛЯМ, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИМ Вг- ТА S-ВМІСНИМИ РЕАГЕНТАМИ

^a Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

^b Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, м. Київ, Україна

Здійснено бромовання активованого вугілля ГСГД (гемосорбент гранульований делігандизуючий) та одержано активні бромовмісні прекурсори, в яких бром здатний до заміщення на сірковмісні функціональні групи. Показано, що бромовання рідким бромом та розчином бромиду калію при кімнатній температурі приводить до введення в поверхневий шар активованого вугілля 0,44–0,45 ммоль/г бромиду. Встановлено, що при обробленні бромованих зразків сірковмісними реагентами з подальшим окисненням можна одержати зразки вугілля, які є каталітично активними в реакції дегідратації ізопропілового спирту в газовій фазі. Мірою каталітичної активності є температура повного перетворення ізопропілового спирту в пропілен. Концентрація сульфогруп в одержаних зразках складає до 0,3 ммоль/г. Методами термогравиметрії та термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів було досліджено термічну стійкість зразків модифікованого активованого вугілля. Вивчено вплив природи бромуючих реагентів, умов гідролізу та умов окиснення на будову, поверхневу концентрацію прищеплених S-вмісних груп та каталітичні властивості одержаних матеріалів. Встановлено, що попереднє бромовання приводить до зростання каталітичної активності активованого вугілля, модифікованого сірковмісними групами: температури повного перетворення ізопропілового спирту в пропілен знижуються до 40°C залежно від концентрації сульфогруп.

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

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-136-3-90-99

Вступ

Активоване вугілля (АВ) завдяки великій питомій поверхні, розвиненій пористій структурі та хімічній стійкості у різних середовищах є перспективним матеріалом для адсорбції і каталізу. Властивості АВ суттєво залежать від функціональних поверхневих груп, які формуються при його одержанні або можуть бути введені в поверхневий шар при модифікуванні. На даний час можна виділити два найпоширеніших методи модифікування АВ. Перший полягає в окисненні АВ в газовій або рідкій фазі [1,2]. Основним недоліком окиснення є його неселективність. Шляхом окиснення важко одержати як значну кількість основних центрів, так і сильнокислотних групи. Другий метод модифікуван-

ня АВ ґрунтується на фізичній адсорбції речовин в мікропорах АВ. Використання фізичної адсорбції не гарантує рівномірного розподілення нанесених речовин на поверхні та часто супроводжується їх десорбцією під час застосування. Сучасні вимоги до носіїв, сорбентів і каталізаторів на основі АВ ґрунтуються на цілеспрямованій зміні його фізико-хімічних властивостей шляхом введенням в поверхневий шар специфічних N-, S-, Hal-вмісних груп, що неможливо без урахування властивостей активних центрів АВ. Синтез твердих кислотних каталізаторів можна проводити за допомогою оброблення сульфуючими реагентами, такими як концентрована сірчана кислота, олеум, хлорсульфонова кислота, тощо [3,4]. Цей підхід є ефективним

для сульфування карбонізацій [5,6], які найбільш легко реагують з цими сульфуючими реагентами. Тим не менш, він рідко забезпечує значну концентрацію прищеплених сильнокислотних SO_3H -груп на поверхні АВ. Оскільки сірчана кислота є сильним окисником, то одночасно із сульфуванням відбувається паралельний процес окиснення поверхні, який може приводити до одержання зразків, що містять на поверхні більше кисневмісних груп, ніж сірковмісних. Синтез сірковмісних вуглецевих матеріалів і пошук факторів, які впливають на фізико-хімічні властивості поверхневого шару є необхідною умовою для створення ефективних твердих кислотних каталізаторів та керування каталітичним процесом взагалі.

Модифікування поверхні АВ сполуками, що містять атоми азоту і сірки є перспективним напрямом у створенні матеріалів з заданими властивостями. N- та S-вмісні вуглецеві матеріали можуть використовуватися як носії і каталізатори в окисно-відновному та кислотно-основному каталізі [7–9], застосовуватися як адсорбенти для видалення як неорганічних, так і органічних забруднювачів, бути наповнювачами хроматографічних колонок для розділення речовин, тощо. Формування N- та S-вмісних функціональних груп часто ґрунтується на розповсюдженому синтетичному підході, який включає введення активного атома галогену у склад молекули з подальшим заміщенням цього галогену на потрібні функціональні групи [10,11]. Для введення бромовмісних груп часто використовують агресивні та складні у виконанні методи плазмохімічної обробки зразків вуглецевих матеріалів, які потребують спеціального обладнання та складних установок [12,13]. В даній роботі розглянуто досить простий метод введення бромовмісних груп на поверхню АВ, який полягає в його обробці бромовмісними реагентами при кімнатній температурі.

Методика експерименту

Вихідні матеріали

В роботі використовували активоване вугілля ГСГД (гемосорбент гранульований делігандизуючий), з розмірами частинок 0,5 мм, одержаний в Інституті експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р.Є. Кавецького НАН України. Величина питомої поверхні вихідного АВ, визначена за БЕТ, $S_{\text{пнт}}$ складає 2000 м²/г. Обране АВ відноситься до неокиснених вуглецевих матеріалів, поверхня яких має високу реакційну здатність щодо бромовання [14]. Модифікування АВ проводили наступним чином.

Методики модифікування

Бромовання розчином бромиду калію в розчині бромиду калію (бромовання розчином $\text{KBr} \cdot \text{Br}_2$)

Зразок АВ масою 5 г обробляли протягом години 50 мл водного розчину, що містив 10% бромиду та 15% бромиду калію. Після бромовання зразок відфільтровували та обробляли 200 мл 10% розчину оксалату калію до припинення виділення вуглекислого газу. Зразок відфільтровували та промивали водою до відсутності у промивних водах іонів бромиду (за допомогою реакції з розчином нітрату срібла). Потім вакуумували при 80°C протягом 2 годин.

Бромовання молекулярним бромом

Зразок АВ масою 5 г обробляли 5 мл рідкого бромиду, попередньо висушеного при перегонці над концентрованою сірчаною кислотою. Після бромовання зразок вакуумували годину за допомогою масляного насоса. Після вакуумування зразок обробляли так само як і в попередньому випадку. Далі бромоване АВ обробляли S-вмісними нуклеофільними агентами з подальшим окисненням меркаптопохідних.

Модифікування АВ меркаптоацетатом натрію з подальшим гідролізом та окисненням поверхневого S-похідного (методика С1)

1 г бромовмісного прекурсор, одержаного в результаті бромовання АВ, заливали концентрованим розчином меркаптоацетату натрію (5 мл) і витримували протягом 10 годин при 110°C. Для гідролізу отриманого S-похідного зразок кип'ятили з 25% соляною кислотою 2 години, відмивали від кислоти, обробляли 30% розчином пероксиду водню протягом 3 годин, промивали водою та висушували при 120°C.

Модифікування АВ сульфідом натрію з подальшим окисненням поверхневого S-похідного (методика С2)

1 г бромовмісного прекурсор нагрівали із гексагідратом сульфиду натрію протягом 10 годин при 110°C, потім промивали водою, 20% соляною кислотою та знову водою для видалення хлоридів. Для окиснення SH-груп зразок обробляли 30%-вим розчином пероксиду водню протягом 3 годин, промивали та сушили аналогічно попередній методиці.

Вибір сірковмісних реагентів був обумовлений тим, що меркаптоацетова кислота легко приєднується до активованого акцепторним замісником подвійного зв'язку та заміщує активні галогени в органічних сполуках. Також зв'язок S–C у цій кислоті є нестійким і може бути відносно легко гідролізований з утворенням меркаптани. Дисульфід натрію зазвичай використо-

вують в органічному синтезі для алкілування сірки з одержанням органічного дисульфиду, який потім окиснюють чи відновлюють з розривом зв'язку S-S. Для запобігання подвійного алкілування та утворенню дисульфиду застосовують гідросульфід натрію. У випадку ж модифікування поверхні вугілля мала молекула дисульфиду може взаємодіяти із поверхнею тільки одним атомом сірки і тому методи її модифікування значно спрощуються. До того ж, розплав гептагідрату сульфиду натрію за підвищеної температури містить значну кількість гідросульфід-іонів внаслідок гідролізу.

Окремі дослідження були направлені на з'ясування впливу на поверхневу концентрацію прищеплених S-вмісних груп таких факторів:

– попереднє галогенування АВ. Одержано зразок ГСГД@С1, де замість бромованого прекурсору було взято вихідне АВ;

– умови гідролізу. Одержано зразок ГСГД@С1', для якого стадії гідролізу та окиснення було об'єднано із застосуванням суміші оцтова кислота-пероксид водню;

– умови окиснення. Синтезовано зразок ГСГД@Br₂@С1", для якого виконували стадію окиснення пероксидом без попереднього кислотного гідролізу.

Методи дослідження

Для визначення вмісту броду зразки вугілля розчиняли в розплаві NaOH та NaNO₃ в скловуглецевому або срібному тиглі за температури 500–600°C. Після охолодження розплав розчиняли у воді та переносили у колбу, підкислювали азотною чи сірчаною кислотою і визначали вміст бромідів оберненим титруванням за методом Фольгарда. До аліквоти додавали титрований розчин нітрату срібла та визначали його надлишок титруванням 0,05 N розчином роданіду калію в присутності розчину залізо-амонійних галунів.

У дослідженнях морфології поверхні був використаний скануючий електронний мікроскоп (СЕМ) Jeol JSM 6060LA. Зображення з високою роздільною здатністю (ТЕМ) були одержані на просвічувальному електронному мікроскопі JEOL JEM-2100F, що працює при прискорювальній напрузі 200 кВ. Зразки для ТЕМ подрібнювали в агатовій ступці, а потім диспергували у розчині етанолу. 10 мкл підготовленого колоїдного розчину наносили на мідну мікросітку з вуглецевим покриттям і поміщали у вакуумну камеру для випаровування розчинника [15].

Термодесорбційні дослідження здійснювали з використанням методів термогравіметри-

чного аналізу, термопрограмованої десорбції з ІЧ-спектроскопічною реєстрацією газоподібних продуктів та термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС). Дослідження здійснювали в температурному інтервалі 30–800°C зі швидкістю нагріву 10°C/хв. При використанні методів термогравіметричного аналізу та термопрограмованої десорбції з ІЧ-спектроскопічною реєстрацією газоподібних продуктів одночасно з реєстрацією зміни маси ІЧ-спектрометрично визначали концентрацію газоподібних продуктів десорбції (CO, CO₂) [11].

Газофазну модельну реакцію дегідратації ізопропілового спирту в газовій фазі вивчали з використанням проточної установки в умовах рівномірного нагріву зі швидкістю 5°C/хв в інтервалі температур 30–300°C [9]. Концентрація ізопропілового спирту в потоці газової суміші аргон-спирт (45 мл/хв) дорівнювала 1,07·10⁻³ моль/л. Наважка каталізатора складала 0,1 г. Концентрацію продукту реакції – пропілену визначали за допомогою ІЧ-спектрометра SPECORD 71-IR на частоті поглинання 3105 см⁻¹ (ν_{C=C-H}). Мірою каталітичної активності була температура максимального перетворення спирту в продукти реакції (t_m), причому для всіх зразків відбувалося повне перетворення спирту в пропілен, для них t_m відповідає 100%-му перетворенню.

Результати досліджень та їх обговорення

АВ являє собою гранули сферичної форми (рис. 1,г,е). Дані щодо електронної дифракції показують, що дифракційні кільця є характерними для напівморфних матеріалів (рис. 1,в). Ці кільця відповідають (002) та (100) графітовим площинам (а, б). Вуглецеві шари зміщені один відносно одного, що є типовим для даного класу матеріалів. Сульфування мало впливає на зовнішню та внутрішню поверхню гранул (рис. 1,г–е). На зовнішній поверхні не помітно видимих змін, при механічному подрібненні гранул видно, що внутрішня поверхня теж майже не змінюється.

Хімічним аналізом на бром за методом Фольгарда встановлено, що бромовання за обраними методиками веде до прищеплення броду у кількості 0,44–0,45 ммоль/г. Десорбція броду у зразках АВ відбувається в температурному інтервалі 70–670°C з максимумами десорбції HBr при 150–340°C. Більш детально термодесорбційні властивості бромованого АВ описано в роботах [11,15].

За даними ТПДМС (рис. 2,а) встановлено, що в спектрах вихідного АВ спостерігається десорбція з поверхні води та оксидів вуглецю, що

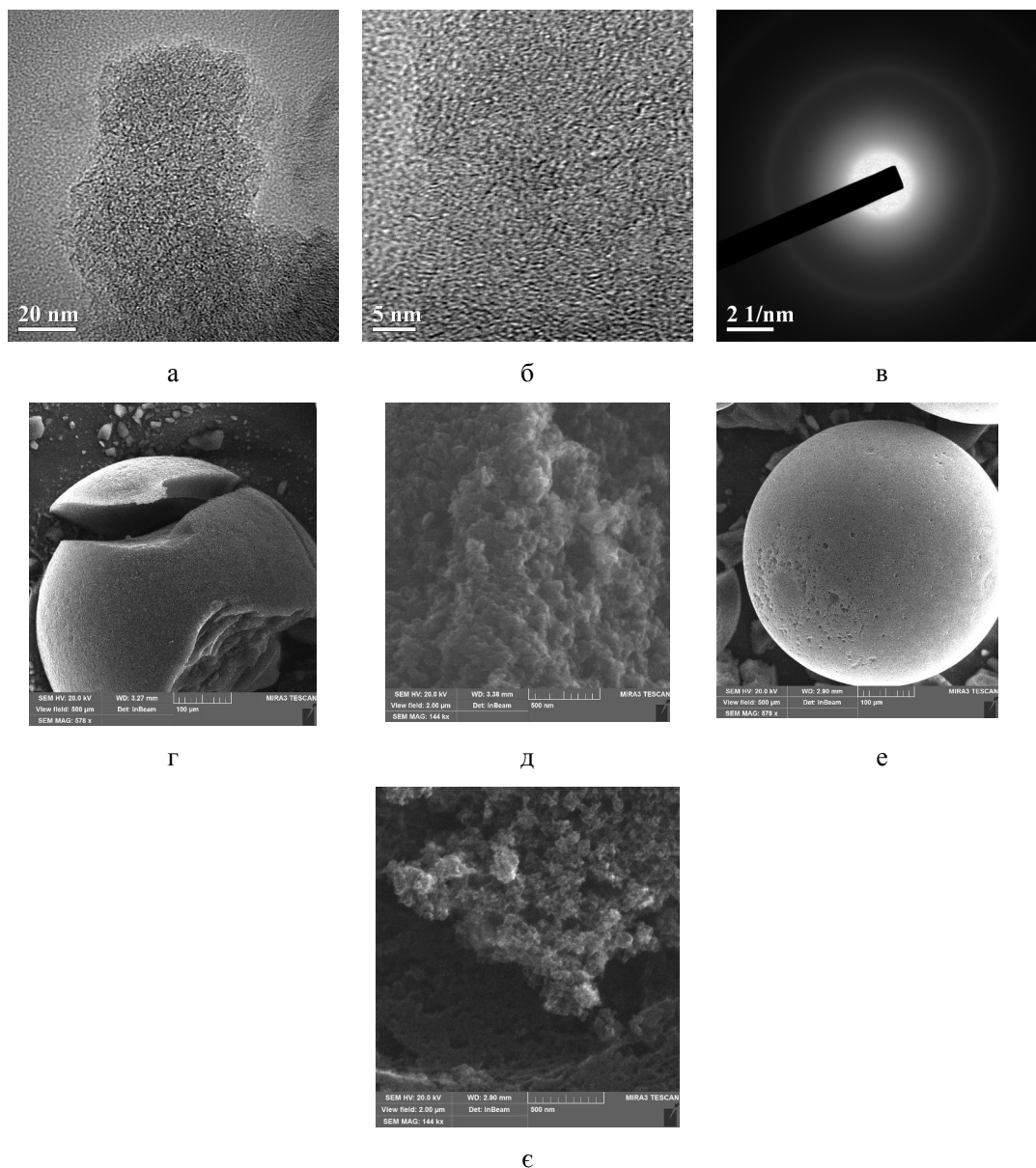
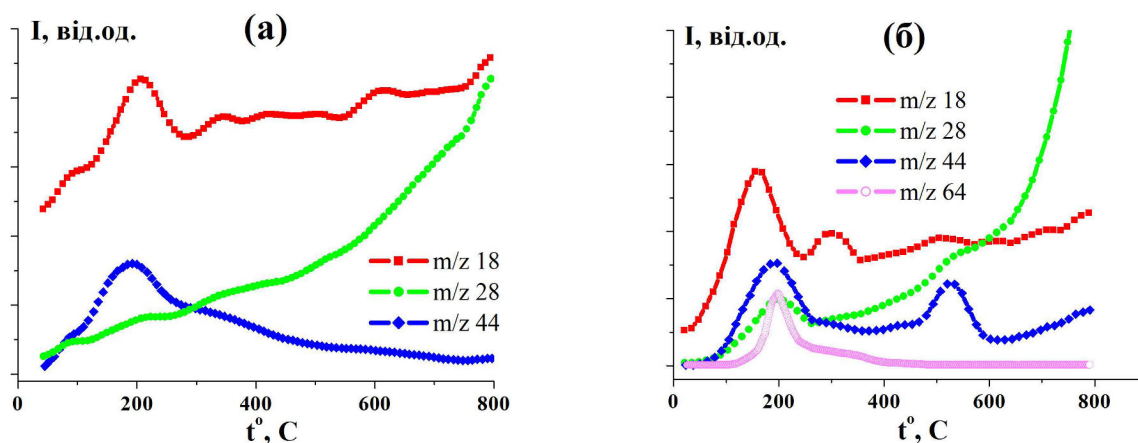


Рис. 1. Мікрофотографії поверхні АВ, одержані методами ТЕМ (а–в) та СЕМ (г–е)

обумовлено наявністю кисневмісних груп на поверхні вугілля. Максимум десорбції CO_2 спостерігається при 190°C та відповідає термодеструкції частини карбоксильних груп. Десорбція CO_2 при вищих температурах відповідає розкладанню карбоксильних, а також лактонних та ангідридних груп [10,11]. Інтенсивна десорбція CO при температурах вищих за 600°C вказує на розкладання фенольних груп.

Методом ТПДМС показано, що з поверхні зразків АВ, оброблених сірковмісними реагентами з подальшим окисненням пероксидом водню, відбувається десорбція SO_2 (m/z 64) в інтервалі температур $80\text{--}450^\circ\text{C}$ (рис. 2,б), що харак-

терно для розкладу сульфогруп [10]. У ТПДМС-спектрі є також сигнал при m/z 48, що відповідає десорбції SO , але його інтенсивність нижча за інтенсивність SO_2 . Температурний інтервал виділення SO_2 з поверхні більшості зразків є достатньо широким і може бути розділений на дві ділянки: низько- та високотемпературну при $80\text{--}250^\circ\text{C}$ та $250\text{--}470^\circ\text{C}$, відповідно. Оброблення температурної залежності виділення SO_2 за допомогою функцій Гауса дає можливість виділити дві складові з температурами максимумів при $195\pm 5^\circ\text{C}$ і $300\pm 20^\circ\text{C}$ (рис. 2,б). Ці форми можуть бути пов'язані з різним оточенням SO_3H -груп. У ТПДМС спектрах, крім оксиду і

Рис. 2. Типові ТПДМС профілі для зразків ГСГД (а) та ГСГД@КВr₃@С1 (б)

діоксиду сірки, спостерігається інтенсивна десорбція оксидів вуглецю і води, що вказує на формування додаткових кисневмісних груп на поверхні вугілля. Оскільки на ТПДМС спектрах вихідного вугілля спостерігаються сигнали незначної інтенсивності оксидів вуглецю і води, то можна стверджувати, що утворення різних кисневмісних груп на поверхні відбувається при окисненні вугілля на останній стадії синтезу.

У порівнянні з вихідним вугіллям для сірковмісних зразків збільшується десорбція CO₂ на низькотемпературній ділянці, що вказує на формування карбоксильних груп, а також збільшується його десорбція на високотемпературній ділянці (вище 200°C), що відповідає формуванню лактонних і ангідридних груп [10,11] і підтверджується даними по десорбції СО: його інтенсивна десорбція спостерігається вище 300°C (рис. 2,б). Також спостерігається інтенсивна десорбція СО в інтервалі температур вище 600°C, що вказує на утворення фенольних груп. Десорбція води для всіх сірковмісних зразків також істотна, що пов'язано зі збільшенням гідро-

фільності вугілля після модифікування. Найбільш інтенсивно вода десорбується в температурному інтервалі до 300–350°C, що вказує на присутність фізично адсорбованої води, а також води, що утворюється в результаті взаємодії кисневмісних груп (наприклад, взаємодія двох близько розташованих карбоксильних груп може приводити до утворення поверхневого ангідриду і води). Виділення води при більш високих температурах пов'язано з деструкцією фенольних груп [10,11].

Хімічним аналізом за методом Фольгарда встановлено, що бром в сульфованих зразках відсутній, при цьому для останніх зразків характерним є суттєве зростання втрати маси порівняно з вихідним АВ (таблиця). Зростання величини втрати маси у всіх випадках є значно вищим для попередньо бромованих зразків – в 3–4 рази, в той час як для зразків без попереднього бромовання – до двох разів, найбільшою вона є для зразка ГСГД@Br₂@C₂.

Концентрація SO₂ є вищою для зразків, отриманих на основі АВ, бромованих рідким

Загальна втрата маси, температурний інтервал та температури максимумів термічного розкладу (t_{m1} , t_{m2}) кислотних груп, загальна концентрація SO₂, концентрація низько- (c_1) і високотемпературних (c_2) форм SO₂-центрів, концентрація оксидів вуглецю для S-вмісних зразків на основі бромованого АВ та температури максимального виходу пропілену

Зразок	Δm , г/г	Δt , °C	t_{m1} , t_{m2} , °C	Концентрація, ммоль/г				$t_{100\%}$, °C
				$c(SO_2)$	c_1 , c_2	$c(CO)$	$c(CO_2)$	
ГСГД@C1	0,058	195–620	295, 395	0,12	$8 \cdot 10^{-5}$; $7 \cdot 10^{-5}$	0,44	0,36	270
ГСГД@C1'	0,059	145–570	265, 380	0,11	$6 \cdot 10^{-5}$; $6 \cdot 10^{-5}$	0,86	0,28	270
ГСГД@KBr ₃ @C1	0,095	205–570	310, 395	0,17	$5 \cdot 10^{-5}$; $7 \cdot 10^{-5}$	0,67	0,20	255
ГСГД@KBr ₃ @C1'	0,091	130–500	225, 370	0,14	$5 \cdot 10^{-5}$; $8 \cdot 10^{-5}$	1,08	0,35	265
ГСГД@Br ₂ @C1''	0,088	175–570	320, 390	0,09	$6 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-5}$	1,69	0,44	275
ГСГД@Br ₂ @C1'	0,090	145–550	240, 300	0,18	$9 \cdot 10^{-5}$; $8 \cdot 10^{-5}$	0,84	0,55	250
ГСГД@Br ₂ @C1	0,088	180–500	290, 370	0,21	$8 \cdot 10^{-5}$; $9 \cdot 10^{-5}$	0,67	0,25	240
ГСГД@Br ₂ @C2	0,116	130–540	210, 340	0,29	$7 \cdot 10^{-5}$; $8 \cdot 10^{-5}$	1,44	0,49	225

бромом. Сульфід натрію є більш ефективним сульфуючим агентом (табл.). На рис. 3 наведено типові температурні залежності втрати маси, а також виділення CO , CO_2 та SO_2 для вихідного та сірковмісного зразків АВ (на прикладі зразка ГСГД@ KBr_3 @ C1). Як видно з наведених даних, типова інтегральна крива втрати маси має три ділянки. В температурному інтервалі $30\text{--}180^\circ\text{C}$ відбувається десорбція води, в інтервалі $170\text{--}620^\circ\text{C}$ проходить десорбція діоксиду сірки, а при температурі вище 600°C десорбуються фенольні групи, що узгоджується з результатами дослідження модифікованих вуглецевих волокон [10,11]. Термодесорбційні криві виділення SO_2 мають дві ділянки: максимум в інтервалі $210\text{--}320^\circ\text{C}$ та плече при $340\text{--}395^\circ\text{C}$. Для зразків з найвищою концентрацією сульфогруп характерним є їх розклад при нижчих температурах, порівняно з іншими (табл.). Зразки, отримані за допомогою методики $\text{C1}'$ мають меншу термічну стабільність – температури максимумів десорбції кислотних груп для них є на $25\text{--}85^\circ\text{C}$ нижчими, ніж для зразків, отриманих за методикою C1 . Незалежно від методу бромовання криві виділення SO_2 для модифікованих зразків АВ можна розкласти на дві складові, які відповідають двом формам одержаних поверхневих груп. Ці форми відрізняються лише термічною стійкістю, а їх кількості несуттєво відрізняються для всіх одержаних зразків (таблиця). Меншу концентрацію кислотних центрів було одержано для зразків, які не піддавалися попередньому бромованню, та для зразка, синтезованого без стадії гідролізу (найменша концентрація SO_2).

Концентрація оксидів вуглецю для всіх сульфонованих зразків є досить значною (табл.), причому вона є вищою при застосуванні методик, де як окисники було використано суміш

пероксиду водню та оцтової кислоти. Високою вона є також для зразка, який одержано без стадії попереднього гідролізу (ГСГД@ Br_2 @ $\text{C1}'$).

Отже, одержані результати вказують на суттєвий вплив методів модифікування зразка на кількість прищеплених сірковмісних груп. Необхідно також зазначити, що кількість прищеплених SO_2 -вмісних центрів є в 2–4 рази меншими за вміст бромованих прекурсорах. Згідно з одержаними даними, особливості модифікування АВ можна узагальнити за допомогою Схеми. Вихідне вугілля, що має активні подвійні зв'язки (I), здатне взаємодіяти з розчином сульфиду натрію з утворенням меркаптопохідного (III). Продукт III під дією окисника здатний окиснюватись до меркаптопохідного з подвійним зв'язком (IV) та в кінцевому випадку до сульфокислоти (V), в якій сульфогрупи безпосередньо приєднані до вуглецевої матриці. Можна виділити два основних типи кислотних центрів, що утворюються внаслідок цих перетворень – це продукт (V), в якому сульфогрупа знаходиться у спряженні із системою кратних зв'язків, та продукт (VII). Порівняно невисокі (до $0,30$ ммоль/г) виходи SO_2 -похідних (продукти V схеми), на нашу думку, пов'язані з декількома причинами. Основною причиною є загальна невисока (до 1 ммоль/г) концентрація активних $\text{HC}=\text{CH}$ зв'язків на поверхні АВ. З одержаних даних можна зробити висновок, що лише частина (до 30%) цих зв'язків вступає в реакцію бромовання, а решта окиснюється. Крім того, подвійний зв'язок, що утворюється при формуванні продукту VI, є досить пасивним внаслідок його слабкої поляризованості і приєднання до нього другого залишку сірковмісного реагенту є ускладненим. Тому, можливим є утворення лише однозаміщеного похідного IV (тобто замі-

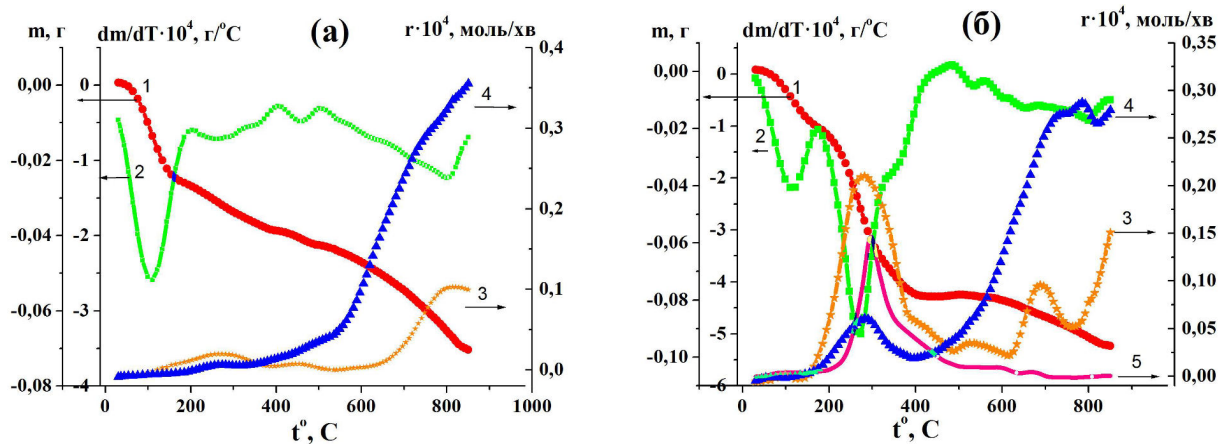


Рис. 3. Типові температурні залежності зміни маси в інтегральній (1), диференціальній формі (2), швидкості виділення CO_2 (3), CO (4) та SO_2 (5) для ГСГД (а) та ГСГД@ Br_2 @ C1 (б)

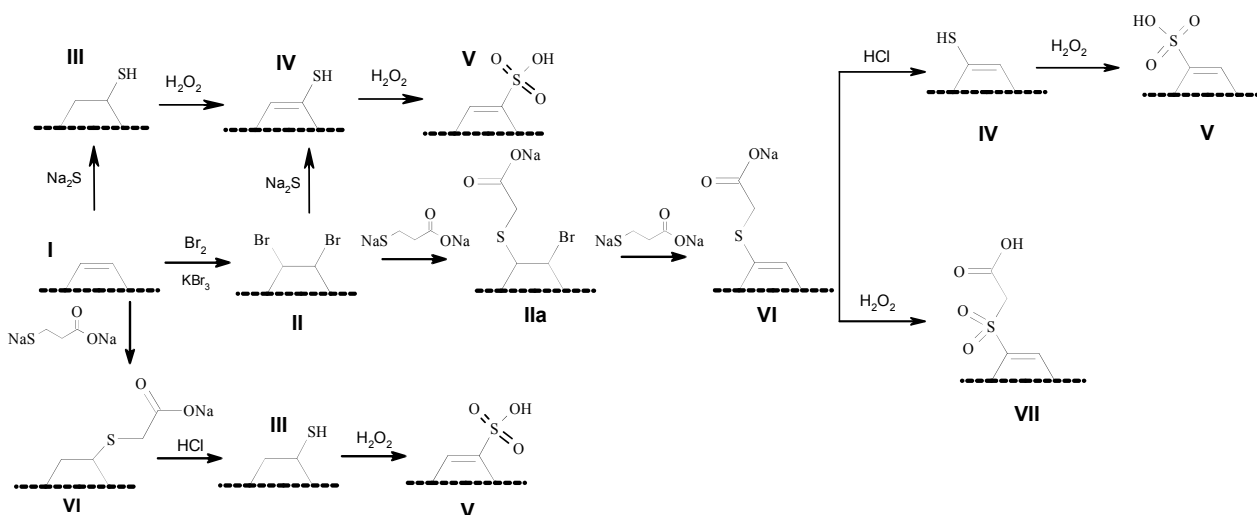


Схема. Хімічні перетворення при функціоналізації АВ сірковмісними сполуками

щення лише половини броду на залишки меркаптооцтової кислоти та сульфиду натрію з подальшим утворенням сульфогруп).

Таким чином, попереднє бромовання АВ забезпечує прищеплення більшої кількості сірковмісних груп, ніж використання небромованих зразків. Використання оброблення рідким бромом є більш ефективним при отриманні каталізаторів з вищою концентрацією сульфогруп. При порівнянні методик введення останніх можна зробити висновок, що методика С2 є більш оптимальною (забезпечує максимальну кількість сульфогруп). Відсутність стадії гідролізу при одержанні зразків оброблених меркаптоацетатом натрію імовірно призводить до утворення подібного сульфооцтової кислоти.

Реакція дегідратації ізопропілового спирту є зручною модельною реакцією для вивчення кислотних властивостей поверхні твердих зразків різної хімічної природи. Даний процес виконували в газовій фазі в інтервалі температур 30–300°C. Під дією кислотних центрів дегідратація ізопропанолу, як правило, відбувається за рівнянням:



Окрім пропілену і води, продуктами реакції можуть бути діізопропіловий етер та ацетон, однак було встановлено їх відсутність в продуктах реакції, тобто дані зразки АВ є селективними за пропіленом. Тестування S-вмісних систем в реакції дегідратації ізопропанолу здійснювали з метою вивчення впливу попереднього галогенування та методу введення сірковмісних груп в поверхневий шар АВ на його каталітичну

активність. Слід відмітити, що вихідне (немоdifіковане) вугілля взагалі не проявляє каталітичної активності в досліджуваному температурному інтервалі (25–300°C). Як видно з рис. 4 та таблиці, сульфовані АВ, одержані на основі бромовмісних прекурсорів, мають значну каталітичну активність. Для всіх зразків досягається температура 100%-го перетворення ($t_{100\%}$) ізопропанолу в пропілен. $t_{100\%}$ для наведених зразків знаходиться в інтервалі 225–275°C, причому для зразків, які піддалися попередньому бромованню, порівняно з небромованими, $t_{100\%}$ є нижчими (табл.). Близька каталітична активність всіх зразків модифікованого АВ обумовлена однако-

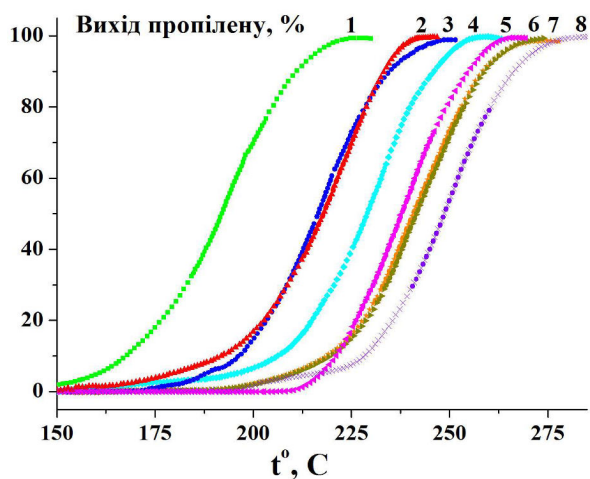


Рис. 4. Температурні залежності ступеня перетворення ізопропанолу в пропілен для S-вмісних зразків на основі бромовмісних прекурсорів: 1 – ГСГД/Br₂/C2; 2 – ГСГД/Br₂/C1; 3 – ГСГД/Br₂/C1'; 4 – ГСГД/KBr₃/C1; 5 – ГСГД/KBr₃/C1'; 6 – ГСГД/C1; 7 – ГСГД/C1'; 8 – ГСГД/Br₂/C1''

вою природою кислотних центрів та приблизно однаковою їх концентрацією. Найбільшу активність має зразок ГСГД@Br₂@C2 (бромоване вугілля, модифіковане сульфідом натрію з подальшим окисненням). Застосування методики С1" (без стадії обробки HCl) приводить до зростання $t_{100\%}$ на 25–50°C порівняно із іншими зразками. Низька каталітична активність даного зразка порівняно з іншими може бути пояснена, з одного боку, невисокою концентрацією кислотних груп, а, з іншого боку, утворенням похідного сульфооцтової кислоти, яке значно поступається кислотності сульфогрупи.

Отже, найбільш ефективною методикою для функціоналізації поверхні з точки зору концентрації кислотних груп та максимальної каталітичної активності виявилась обробка вугілля сульфідом натрію (найвища активність). Для зразків, оброблених меркаптоацетатом натрію, більш ефективним є використання прекурсору, одержаного з використанням рідкого бромиду. Застосування методики С1', тобто об'єднання стадій гідролізу та окиснення із застосуванням суміші оцтова кислота-пероксид водню приводить до отримання трохи меншої концентрації кислотних груп; таким чином ця методика є дещо менш ефективною, ніж проведення послідовних вище зазначених стадій та застосування на останній стадії як окисника пероксиду водню. При використанні методики С1", для якої виконували стадію окиснення пероксидом без попереднього кислотного гідролізу, одержано найменш активні зразки, які мають найвищу температуру повного перетворення ізопропанолу в пропілен (275°C). У всіх випадках (крім останнього) попереднє бромовання дає можливість отримати більш активні каталізatori порівняно із використанням вихідного АВ: температури перебігу реакції дегідратації ізопропанолу при використанні бромованих прекурсорів зменшуються в середньому на 10–40°C.

Висновки

Розроблено умови модифікування поверхні активованого вугілля бромовмісними сполуками і показано, що одержані зразки можуть бути використані як прекурсор для створення вуглецевих S-вмісних матеріалів з наперед заданими властивостями поверхневого шару. Встановлено, що бромовання поверхні активованого вугілля із використанням водного розчину Br₂·KBr та рідкого бромиду веде до прищеплення 0,44–0,45 ммоль/г бромиду, здатного до подальшого заміщення. Показано, що модифікування галогеновмісних прекурсорів меркаптоацетатом

натрію та сульфідом натрію з наступним окисненням меркаптогруп веде до одержання систем, які містять до 0,3 ммоль/г сульфогруп. Одержані S-вмісні матеріали проявляють каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропанолу. Встановлено, що основними факторами, від яких залежить каталітична активність досліджених зразків, є термічна стійкість та концентрація прищеплених S-вмісних центрів. Використання бромовмісних прекурсорів, порівняно з вихідними зразками, дозволяє одержати каталізatori, що мають вищу активність в реакції дегідратації ізопропанолу. Оптимальною методикою, яка дає можливість отримати найвищу концентрацію (та відповідно каталітичну активність) кислотних груп, є обробка сульфідом натрію. При обробці зразків меркаптоацетатом натрію використання інших методик на стадії сульфування (об'єднання стадій гідролізу та окиснення, а також окиснення пероксидом без попереднього кислотного гідролізу) або не мають значного впливу на концентрацію кислотних груп та активність, або є менш ефективними.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Berenguer R., Morallon E. Oxidation of different microporous carbons by chemical and electrochemical methods // *Front. Mater.* – 2019. – Vol.6. – Article No. 130.
2. Saha B., Tai M.H., Sreat M. Study of activated carbon after oxidation and subsequent treatment: characterization // *Process Saf. Environ. Prot.* – 2001. – Vol.79. – P.211-217.
3. Biodiesel made with sugar catalyst / Toda M., Takagaki A., Okamura M., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K., et al. // *Nature.* – 2005. – Vol.438. – Article No. 178.
4. Kang S., Ye J., Chang J. Recent advances in carbon-based sulfonated catalyst: preparation and application // *Int. J. Chem. Eng.* – 2013. – Vol.5. – P.133-143.
5. Application of solid acid catalyst derived from low value biomass for a cheaper biodiesel production / Dawodu F.A., Ayodele O.O., Xin J., Zhang S. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2014. – Vol.89. – P.1898-1909.
6. Solid acids with SO₃H groups and tunable surface properties: versatile catalysts for biomass conversion / Russo P.A., Antunes M.M., Neves P., Wiper P.V., Fazio E., Neri F., et al. // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – Vol.2. – P.11813-11824.
7. Hu S., Jiang F., Hsieh Y.-L. 1D Lignin-based solid acid catalysts for cellulose hydrolysis to glucose and nanocellulose // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2015. – Vol.3. – P.2566-2574.
8. Preparation of a sulfonated activated carbon fiber catalyst with γ -irradiation-induced grafting method / Li Q., Chen S., Zhuang L., Xu X., Li H. // *J. Mater. Res.* – 2012. – Vol.27. – P.3083-3089.

9. Diyuk V.E., Grishchenko L.N., Yatsimirskii V.K. Kinetics of the dehydration of 2-propanol on modified activated charcoal containing acid sites // *Theor. Exp Chem.* – 2008. – Vol.44. – P.331-337.

10. From destructive CCl_4 adsorption to grafting SO_3H groups onto activated carbon fibers / Grishchenko L.M., Vakaliuk A.V., Diyuk V.E., Mischanchuk O.V., Boldyrieva O.Y., Bezugla T.M., et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2018. – Vol.673. – No. 1. – P.1-15.

11. Functionalization of surface layer of nanoporous carbon fibers with bromine and amine functional groups / Grishchenko L.M., Vakaliuk A.V., Diyuk V.E., Boldyrieva O.Y., Lisnyak V.V., Radkevich V.Z., Mischanchuk O.V. // *Proc. of the IEEE 7th Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop. (NAP).* – P.01PCSI19-1-01PCSI19-6.

12. New plasma techniques for polymer surface modification with monotype functional groups / Friedrich J.F., Mix R., Schulze R.D., Meyer Plath A., Joshi R., Wettmarshausen S. // *Plasma Process Polym.* – 2008. – Vol.5. – P.407-423.

13. Plasma-chemical bromination of graphitic materials and its use for subsequent functionalization and grafting of organic molecules / Friedrich J.F., Wettmarshausen S., Hanelt S., Mach R., Mix R., Zeynalov E.B., et al. // *Carbon.* – 2010. – Vol.48. – P.3884-3894.

14. Effect of the oxidation and thermal treatment on bromination of activated carbon / Veselov's'ka K.I., Veselov's'kyi V.L., Zaderko O.M., Diyuk V.E., Ishchenko O.V. // *J. Superhard Mater.* – 2015. – Vol.37. – P.39-43.

15. Amination of brominated nanoporous activated carbon beads for the preparation of CO_2 adsorbents / Grishchenko L.M., Tsapyuk G.G., Novichenko N.S., Mischanchuk O.V., Yatsymyrskiy A.V., Boldyrieva O.Y., et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2020. – Vol.699. – No. 1. – P.20-33.

Надійшла до редакції 21.02.2021

DEHYDRATION OF ISOPROPYL ALCOHOL WITH ACTIVATED CARBON FUNCTIONALIZED WITH Br- AND S-CONTAINING REAGENTS

L.M. Grishchenko ^{a,*}, A.N. Zaderko ^a, G.G. Tsapyuk ^a, I.P. Matushko ^a, A.V. Yatsymyrskiy ^a, O.V. Mischanchuk ^b

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

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

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

Bromination of activated carbon GSGD was performed and active bromine-containing precursors were obtained, in which bromine is capable of being replaced by sulfur-containing functional groups. Bromination with liquid bromine and a solution of bromine in potassium bromide at room temperature leads to the introduction of 0.44–0.45 mmol g⁻¹ of bromine into the surface layer of activated carbon. The treatment of brominated samples with sulfur-containing reagents with subsequent oxidation allows obtaining carbon samples that are catalytically active in the dehydration reaction of isopropyl alcohol in a gas phase. The temperature of complete conversion of isopropyl alcohol to propylene is a measure of catalytic activity. The concentration of sulfogroups in the prepared samples is up to 0.3 mol g⁻¹. Thermogravimetry and thermoprogrammed desorption with mass spectrometric registration of products were used to study the thermal stability of modified activated carbon samples. The influence of the nature of brominating reagents, hydrolysis conditions and oxidation conditions on the structure, surface concentration of grafted S-containing groups and catalytic properties of the obtained materials was studied. Pre-bromination leads to an increase in the catalytic activity of activated carbon modified with sulfur-containing groups and the temperature of complete conversion of isopropyl alcohol to propylene decreases up to 40°C depending on the concentration of sulfogroups.

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

REFERENCES

- Berenguer R, Morallon E. Oxidation of different microporous carbons by chemical and electrochemical methods. *Front Mater.* 2019; 6: 130. doi: 10.3389/fmats.2019.00130.
- Saha B, Tai MH, Streat M. Study of activated carbon after oxidation and subsequent treatment: characterization. *Process Saf Environ Prot.* 2001; 79: 211-217. doi: 10.1205/095758201750362253.
- Toda M, Takagaki A, Okamura M, Kondo JN, Hayashi S, Domen K, et al. Biodiesel made with sugar catalyst. *Nature.* 2005; 438: 178. doi: 10.1038/438178a.
- Kang S, Ye J, Chang J. Recent advances in carbon-based sulfonated catalyst: preparation and application. *Int J Chem Eng.* 2013; 5: 133-143.

5. Dawodu FA, Ayodele OO, Xin J, Zhang S. Application of solid acid catalyst derived from low value biomass for a cheaper biodiesel production. *J Chem Technol Biotechnol*. 2014; 89: 1898-1909. doi: 10.1002/jctb.4274.
6. Russo PA, Antunes MM, Neves P, Wiper PV, Fazio E, Neri F, et al. Solid acids with SO₃H groups and tunable surface properties: versatile catalysts for biomass conversion. *J Mater Chem A*. 2014; 2: 11813-11824. doi: 10.1039/c4ta02320j.
7. Hu S, Jiang F, Hsieh YL. 1D Lignin-based solid acid catalysts for cellulose hydrolysis to glucose and nanocellulose. *ACS Sustainable Chem Eng*. 2015; 3: 2566-2574. doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00780.
8. Li Q, Chen S, Zhuang L, Xu X, Li H. Preparation of a sulfonated activated carbon fiber catalyst with γ -irradiation-induced grafting method. *J Mater Res*. 2012; 27(24): 3083-3089. doi: 10.1557/jmr.2012.360.
9. Diyuk VE., Grishchenko LN, Yatsimirskii VK. Kinetics of the dehydration of 2-propanol on modified activated charcoal containing acid sites. *Theor Exp Chem*. 2008; 44: 331-337. doi: 10.1007/s11237-008-9046-5.
10. Grishchenko LM, Vakaliuk AV, Diyuk VE, Mischanchuk OV, Boldyrieva OY, Bezugla TM, et al. From destructive CCl₄ adsorption to grafting SO₃H groups onto activated carbon fibers. *Mol Cryst Liq Cryst*. 2018; 673: 1-15. doi: 10.1080/15421406.2019.1578488.
11. Grishchenko LM, Vakaliuk AV, Diyuk VE, Boldyrieva OY, Lisnyak VV, Radkevich VZ, et al. Functionalization of surface layer of nanoporous carbon fibers with bromine and amine functional groups. In: Pogrebnyak AD, Novosad V, Zukowski P, Protsenko SI, Shabelnyk Y. *Proceedings of the NAP-2017, 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP)*; 10-17 September 2017; Zatoka, Odesa region. Sumy: Sumy State University; 2017. p. 01PCSI19-1-01PCSI19-6. doi: 10.1109/NAP.2017.8190155.
12. Friedrich JF, Mix R, Schulze RD, Meyer Plath A, Joshi R, Wettmarshausen S. New plasma techniques for polymer surface modification with monotype functional groups. *Plasma Processes Polym*. 2008; 5: 407-423. doi: 10.1002/ppap.200700145.
13. Friedrich JF, Wettmarshausen S, Hanelt S, Mach R, Mix R, Zeynalov EB, et al. Plasma-chemical bromination of graphitic materials and its use for subsequent functionalization and grafting of organic molecules. *Carbon*. 2010; 48: 3884-3894. doi: 10.1016/j.carbon.2010.06.054.
14. Veselovs'ka KI, Veselovs'kyi VL, Zaderko OM, Diyuk VE, Ishchenko OV. Effect of the oxidation and thermal treatment on bromination of activated carbon. *J Superhard Mater*. 2015; 37: 39-43. doi: 10.3103/S1063457615010062.
15. Grishchenko LM, Tsapyuk GG, Novichenko NS, Mischanchuk OV, Yatsymyrskiy AV, Boldyrieva OY, et al. Amination of brominated nanoporous activated carbon beads for the preparation of CO₂ adsorbents. *Mol Cryst Liq Cryst*. 2020; 699: 20-33. doi: 10.1080/15421406.2020.1732535.