

SUMMARY. Novel hybrids of different compositions on the base of bottom sediments (BS) of Black sea with low maintenance (1–4 %) of different origin carbon and surface chemistry have been synthesized. Effect of hybrids composition on the surface area, methylene-blue sorption, iodine sorption and the energy of activation have been established. Their structural-sorption characteristics as well as surface fractal dimensions (D) have been studied. It was shown that the value of D is verified between 2.09–2.74 and differs few from fractal dimensions for natural clay minerals.

1. Сало Д.П., Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н. Высокодисперсные минералы в фармацевтике и медицине. -Киев: Наук. думка, 1969.
2. Гатевосов С.Р. Грязелечение. -М.: Медгиз., 1983.
3. Мельник Р.М., Лебовка С.В., Паховчишин С.В., Огенько В.Н. // Доп. НАН України. -2003. -№ 11. -С. 89–113.
4. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Цыба Н.Н. и др. // Журн. прикл химии. -2007. -80, № 1. -С. 49–53.
5. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Цыба Н.Н. и др. // Там же. -2007. -80, № 3. -С. 381–387.
6. Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Цыба Н.Н. и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2006. -№ 6. -С. 58–62.
7. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Картель Н.Т. и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2007. -№ 5. -С. 65–71.
8. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Стрелко В.В. и др. // Там же. -2008. -№ 4. -С. 21–28.
9. Пат. № 20718. Украина, А 1997 В 01J20/04. -Опубл. 2001; Бюл. изобрет. № 5.
10. Пат. № 80423. Украина, В 01J20/20. -Опубл. 2007; Бюл. изобрет. № 15.
11. Стрелко В.В. // Зеркало недели. -20.09. 1997. -С. 13.
12. Давыдов В.И., Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Картель Н.Т. Энтеросорбция: состояние проблемы и перспективы применения. -Киев: Препринт. ИСПЭ 93/03, 1993.
13. Стражеско Д.Н. Дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 1951.
14. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. -М.: Высш. шк., 1968.
15. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
16. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Цыба Н.Н. и др. // Журн. прикл химии. -2009. -82, № 4. -С. 581–587.
17. Пат. № 84246. Украина, С 2В 01J20/20. -Опубл. 2008; Бюл. изобрет. № 18.
18. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Никителова Е.М. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 11. -С. 29–34.
19. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. -М.: Химия. 1984.
20. Avnir D. The fractal approach to heterogeneous chemistry. -New York.: Jon Willey&Sons, 1989.
21. Van Damme. The fractal approach to heterogeneous chemistry. -New York.: Jon Willey&Sons, 1990. -P. 199–226.
22. Паховчишин С.В., Прокопенко В.А., Грищенко В.Ф. и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2004. -2, № 3. -С. 1069–1074.
23. Паховчишин С.В., Корякина Е.В., Прокопенко В.А. // Коллоид. журн. -2005. -67, № 5. -С. 718–719

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев
Университет Коменюса, Братислава, Словакия

Поступила 14.05.2010

УДК 661.183.2+541.128.13

В.Є. Діюк, Л.М. Грищенко, О.М. Задерко, Т.М. Безугла, В.К. Яцимирський

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ГЕТЕРОГЕННИХ КИСЛОТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Проведено модифікування поверхні активованого вугілля (АВ) та синтезовано кислотно-основні каталізатори з прищепленими функціональними SO₃H-групами. Показано, що попереднє галогенування АВ та модифікування S-вмісними сполуками дозволяє одержати зразки з вищим вмістом кислотних груп у поверхневому шарі. Хімічна природа поверхні АВ та умови галогенування зразків визначають концентрацію SO₃H-груп у модифікованих зразках. Проведено тестування синтезованих зразків у реакції дегідратації ізопропілового спирту. Показано, що найвищу каталітичну активність мають системи на основі хлорованого активованого вугілля.

ВСТУП. Активоване вугілля (АВ) як адсорбент та носій каталізаторів має унікальні властивості, які визначаються текстурними характеристиками і хімічною природою поверхні. Однак ви-

© В.Є. Діюк, Л.М. Грищенко, О.М. Задерко, Т.М. Безугла, В.К. Яцимирський, 2011

користання АВ у хімічних процесах часто обмежується застосуванням його як хімічно інертної матриці для нанесення активних компонентів [1—3]. Модифікування поверхні АВ шляхом перетворення існуючих поверхневих функціональних груп на групи іншого типу відкриває можливості для одержання матеріалів з контрольованими властивостями, а також для синтезу гетерогенних каталізаторів.

Бромування та хлорування поверхні вуглецевих матеріалів на даний час привертає увагу багатьох дослідників [8—11], проте створення реакційно здатних галогенвмісних прекурсорів для подальших хімічних перетворень у поверхневому шарі та дослідження хімічних властивостей нанесених на поверхню функціональних груп є актуальною проблемою.

У попередніх роботах нами було показано, що створення кислотних центрів на поверхні АВ дозволяє одержати активні гетерогенні каталізatori, зокрема для процесу дегідратації ізопропілового спирту [4, 5]. Зразки АВ з нанесеними сульфогрупами в порівнянні зі зразками, що містять фосфатні групи, виявили вищу каталітичну активність. Розробка оптимальних методів нанесення SO_3H -груп у необхідній кількості на поверхню вуглецевого носія та дослідження впливу природи АВ та способу одержання гетерогенних каталізаторів з кислотними центрами на їх активність є наступним етапом роботи по створенню високоефективних каталізаторів на основі АВ.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У роботі було використано активоване вугілля природного та синтетичного походження: КАВ (вихідна сировина — фруктові кісточки), СКН та ГСГД (вихідна сировина — полімерні матеріали). Питома поверхня, визначена методом БЕТ, та сумарний об'єм пор для цих зразків складають: $S_{КАВ} = 1350 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0.41 \text{ см}^3/\text{г}$; $S_{СКН} = 1100 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0.47 \text{ см}^3/\text{г}$; $S_{ГСГД} = 2000 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0.95 \text{ см}^3/\text{г}$ відповідно.

Для модифікування поверхні АВ використовували методики, спрямовані на залучення в реакцію різних активних центрів та одержання стійких, ковалентно закріплених на поверхні функціональних груп.

Методики прямого сульфування поверхні АВ.

Сульфування АВ олеумом (С1) та хлорсульфоною кислотою (С2). 1 г АВ заливали 5 мл модифікуючого агента та витримували при 60°C протягом 3 год. Після нагрівання суміш виливали у

холодну воду, промивали водою до рН 5—5.5 та висушували на повітрі при 120°C .

Методики галогенування поверхні АВ.

Бромування АВ розчином бром у водному розчині бромиду калію (Б1). 5 г АВ обробляли 60 мл бромуючого розчину, що містив 20 г KBr та 10 г Br_2 , протягом 1 год. Після цього зразок обробляли 200 мл 10 %-го розчину оксалату калію до припинення газовиділення, промивали водою до відсутності у промивних водах йонів бром у та висушували при 120°C .

Бромування АВ рідким бромом (Б2). 5 г АВ обробляли 5 мл сухого рідкого бром у протягом 1 год. Потім зразок вакуумували, обробляли розчином оксалату калію і далі — як описано в методиці Б1.

Хлорування поверхні АВ газоподібним CCl_4 (Х). Зразок АВ (2 г) обробляли парами тетрахлориду вуглецю в потоці (50 мл/хв) аргону при 450°C протягом 1.5 год. Після цього зразок продували аргоном (50 мл/хв) протягом 1 год та охолоджували в потоці до кімнатної температури.

Методики нуклеофільного заміщення атомів галогену на S-вмісні функціональні групи з подальшим окисненням їх до SO_3H -груп.

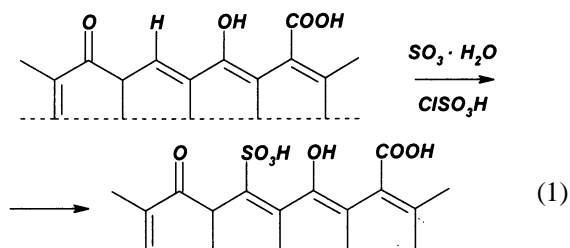
Модифікування АВ меркаптоацетатом натрію з подальшим гідролізом та окисненням поверхневого S-похідного (С3). 1 г галогенвмісного прекурсор у, одержаного за методиками Б1, Б2 та Х, заливали концентрованим розчином меркаптоацетату натрію (5 мл) і витримували протягом 12 год. Для гідролізу отриманого S-похідного зразок кип'ятили з 25 %-ю соляною кислотою 2 год, відмивали від кислоти, обробляли 30 %-м розчином пероксиду водню протягом 3 год, промивали водою та висушували при 120°C .

Модифікування АВ сульфідом натрію з подальшим окисненням поверхневого S-похідного (С4). 1 г галогенвмісного прекурсор у сплавили з гексагідратом сульфід у натрію протягом 12 год, потім промивали водою, 20 %-ю HCl та знову водою для видалення хлоридів. Для окиснення SH-груп зразок обробляли 30 %-м розчином пероксиду водню протягом 3 год, промивали та сушили аналогічно методикам, що вказані вище.

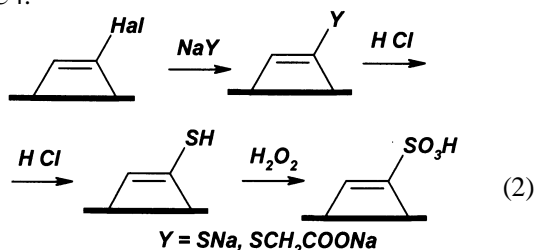
Одержані системи були досліджені методами хімічного аналізу (ХА), термодесорбції з ІЧ-реєстрацією газоподібних продуктів (ТПДІЧ) та термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС).

При обробці зразків КАВ, СКН та ГСГД оле-

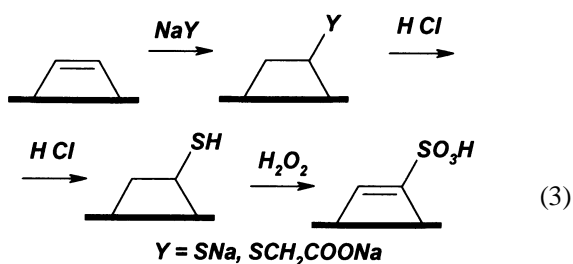
умом (методика С1) та хлорсульфоною кислотою (методика С2) у поверхневому шарі АВ відбувається заміщення атомів водню, який має ароматичну природу, на сульфогрупи [6]:



Іншим шляхом введення сульфогруп до поверхневого шару АВ було нуклеофільне заміщення активних атомів галогену на S-вмісні функціональні групи та їхнє подальше окиснення до SO₃H-груп [7]. Галогенвмісні прекурсорні, отримані за методиками Б1, Б2 та Х, були оброблені S-вмісними нуклеофільними агентами з подальшим окисненням S-похідних АВ за методиками С3 та С4:



Паралельно було одержано зразки порівняння — вихідні (негалогеновані) КАВ, СКН та ГСГД, модифіковані за методиками С3 та С4 :



За даними хімічного аналізу вміст сірки в зразках АВ, модифікованих за методиками С1, С2 та С3 (без попереднього галогенування), не є високим і в середньому складає 0.15—0.20 ммоль/г.

У табл. 1 наведено результати дослідження одержаних зразків бромованого АВ. За даними ХА вміст бромів в Вг-вмісних зразках АВ становить 0.4—0.6 ммоль/г. Температурний інтервал де-

сорбції бромів з поверхні бромованого АВ, визначений методом ТПДІЧ, складає 150—440 °С. При дослідженні цих зразків методом ТПДМС було показано, що незалежно від вихідного матеріалу основним продуктом десорбції є НВг, температури максимального виділення якого складають 200—250 °С і мало залежать від типу вугілля та методу бромовання (табл. 1). Таким чином, використання методик Б1 та Б2 забезпечує ковалентне закріплення бромів на поверхні АВ, а порівняно невисокі температури його десорбції свідчать про доволі високу реакційну здатність одержаних прекурсорів.

Загальна втрата маси (Δm) при проведенні термодесорбції для бромованих зразків досягає 0.13 г/г, що є вдвічі більшим за втрату маси вихідних зразків АВ. Це пов'язане як з приєднанням бромів до АВ, так і з паралельним окисненням поверхні. Значне збільшення концентрації оксидів вуглецю, що утворюються при розкладі поверхневих кисневмісних груп (табл. 1), свідчить про окиснення поверхні АВ при бромованні як рідким бромом, так і КВг₃. Концентрація кисневмісних груп залежить від початкового стану поверхні АВ: для бромованого КАВ концентрація оксидів вуглецю зростає в 2 рази, для СКН — в 5–7 разів, для ГСГД — у 8–9 разів порівняно з вихідними зразками. Незважаючи на різні типи АВ, загальна кількість кисневмісних груп у бромованих зразках не сильно відрізняється, про що свідчать приблизно однакові кількості СО і СО₂ (1.7–2.0 ммоль/г), що виділяються в процесі термічного розкладу. Наслідком істотного окиснення поверхні АВ при бромованні може бути і порівняно невисока поверхнева концентрація прищепленого бромів в цих зразках.

При хлорванні КАВ, СКН та ГСГД парами ССl₄ при 450 °С (методика Х) одержано зразки, концентрація хлору в яких (за даними ХА) наближається до 4.6 ммоль/г (табл. 1). Такі високі концентрації прищепленого хлору узгоджуються з уявленням про приєднання ССl₄ до подвійного зв'язку на поверхні АВ [12] та з проходженням процесів за участю радикалів Сl[•], ССl₃[•] і активних центрів поверхні АВ. Суттєва різниця в концентраціях хлору в зразках АВ, визначених методами ХА та ТПДІЧ, може бути пов'язана з тим, що прищеплені до поверхні АВ ССl₃-групи є досить стійкими і в умовах ТПДІЧ-досліджень (нагрівання в інтервалі 30—850 °С) не відщеплюються. Обробка хлорованого вугілля нуклеофільними агентами (діетиламіном, спиртовим розчином КОН) протя-

Т а б л и ц я 1

Загальна втрата маси (Δm), температурний інтервал (Δt) та температура максимуму ($t_{\text{макс}}$) виділення бромиду або хлориду з поверхні АВ, концентрації галогену (C_{Hal}) та оксидів вуглецю (C_{CO} і C_{CO_2}), визначені методом ТПДІЧ

Зразок	Δm , г/г	Δt , °С	$t_{\text{макс}}$, °С	C_{Hal} , ммоль/г		C_{CO}	C_{CO_2}
				ТПДІЧ	ХА		
КАВ	0.06	—	—	—	—	0.76	0.12
КАВ-Б2	0.13	195–440	280	0.40	0.52	1.44	0.29
КАВ-Б1	0.11	170–435	290	0.41	0.62	1.41	0.25
КАВ-Х	0.15	>350	745	0.65	4.60	1.34	0.88
СКН	0.03	—	—	—	—	0.25	0.03
СКН-Б2	0.10	180–405	270	0.28	0.31	1.62	0.17
СКН-Б1	0.13	175–440	285	0.27	0.25	1.89	0.16
СКН-Х	0.16	>320	720	0.82	4.58	1.88	0.96
ГСГД	0.03	—	—	—	—	0.14	0.02
ГСГД-Б2	0.10	165–430	280	0.40	0.45	1.63	0.18
ГСГД-Б1	0.08	150–420	280	0.30	0.44	1.17	0.12
ГСГД-Х	0.16	>400	750	0.86	2.96	1.16	0.95

гом години приводить до елімінування лише частини хлору (приблизно 25 %) у вигляді Cl_2 , що вказує на високу хімічну стійкість більшості прищеплених хлорвмісних груп.

Методом ТПДМС показано, що десорбція хлору відбувається у вигляді HCl за температур, вищих 450 °С. У ТПД мас-спектрах практично відсутні продукти розкладу низькотемпературних SO_2 -комплексів; виділення SO_2 відбувається лише при температурі, більшій за 450 °С. За високих (>500 °С) температур спостерігається розклад SO -комплексів, концентрація яких перевищує 1.0–1.5 ммоль/г (табл. 1).

Результати дослідження S-вмісних зразків, одержаних на основі як вихідних зразків АВ, так і галогенвмісних прекурсорів, наведено в табл. 2. Незалежно від обраного прекурсора та від методу сульфурвання при підвищенні температури десорбція кислотних груп зразків відбувається у вигляді SO_2 і характеризується наявністю двох форм — високо- і низькотемпературної.

Застосування методик прямого сульфурвання С1 та С2 (табл. 2) супроводжується значним окисненням поверхневого шару АВ, про що свідчить зростання концентрації оксидів вуглецю в продуктах термодесорбції. Пряме сульфурвання (або приєднання нуклеофільного агента) до вихідних зразків АВ веде до невисоких виходів поверхне-

вих сульфогруп, що може бути пов'язане як з невисокою концентрацією “ароматичного” водню (для випадку електрофільного сульфурвання), так і з низькою здатністю слабо поляризованого подвійного зв'язку АВ приєднувати нуклеофільні агенти [6, 7]. За даними ТПДІЧ розклад сульфогруп відбувається в температурному інтервалі 180–620 °С і характеризується максимумами при 320 ± 10 та 380 ± 10 °С. Загальна кількість SO_2 не перевищує 0.14–0.16 ммоль/г, що задовільно узгоджується з даними хімічного аналізу.

Попереднє бромовання зразків АВ забезпечує прищеплення більшої (0.2–0.3 ммоль/г) кількості сірковмісних груп, причому для всіх зразків АВ при обробці меркаптоацетатом натрію (методика С3) кінцева концентрація SO_3H -груп на поверхні більша, ніж при використанні сульфиду натрію.

При ТПДІЧ-дослідженнях зразків з нанесеними сульфогрупами (на основі хлорованих АВ) встановлено, що виділення SO_2 відбувається в температурному інтервалі 200–540 °С з максимумами при 295 ± 10 і 370 ± 10 °С (методика С3) та в інтервалі 120–570 °С з максимумами при 220 ± 10 і 310 ± 10 °С — для зразків, одержаних за методикою С4. Отже, термічна стійкість сульфогруп, нанесених на поверхню зразків АВ за методикою С3, є вищою: температура деструкції SO_3H -груп на 50–60 °С перевищує температуру розкладу цих груп, нанесених за методикою С4.

При модифікуванні всіх типів хлорованого АВ за методиками С3 і С4 концентрація сірки є найбільшою в порівнянні зі всіма зразками і становить 0.45–0.60 ммоль/г. Вищий вміст SO_3H -груп для цих зразків АВ пов'язаний як з більшим вмістом галогену, так і з присутністю електроноакцепторних CCl_3 -груп у поверхневому шарі АВ, що полегшує заміщення винільних атомів хлору S-нуклеофільним агентом.

Таким чином, концентрація кислотних SO_3H -груп у поверхневому шарі АВ та їх термічна стійкість визначаються передісторією зразків, зокрема, їх вихідними властивостями та попереднім модифікуванням поверхні, що є важливим для спрямованої функціоналізації АВ.

Т а б л и ц я 2

Вміст сірки (C_S), загальна концентрація SO_2 (C_{SO_2}) та концентрація низько- (C_1) і високотемпературних (C_2) форм кислотних центрів, температури максимумів їх термічного розкладу (t , °C) та максимального виходу пропілену в двох циклах “нагрів—охолодження” ($t_{\text{макс}}$) для зразків на основі модифікованого АВ

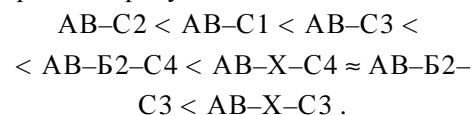
Зразок	C_S	C_{SO_2}	t , °C	C_1	C_2	$t_{\text{макс}}$, °C	
	ммоль/г			ммоль/г		1	2
КАВ	—	—	—	—	—	—	—
КАВ-С1	0.23	0.16	310, 380	$8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	240	305
КАВ-С2	0.16	0.11	310, 390	$7 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	270	345
КАВ-С3	0.22	0.16	310, 370	$8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	270	305
КАВ-Б1-С3	0.36	0.21	295, 380	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	250	285
КАВ-Б2-С3	0.36	0.21	295, 380	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	240	275
КАВ-Б2-С4	0.55	0.13	215, 315	$7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	245	280
КАВ-Х-С3	0.55	0.42	260, 360	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	205	205
КАВ-Х-С4	0.32	0.24	270, 370	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	215	225
СКН	0.02	—	—	—	—	—	—
СКН-С1	0.14	0.14	235, 375	$7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	245	280
СКН-С2	0.26	0.10	330, 380	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	240	300
СКН-С3	0.21	0.14	305, 370	$8 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	250	290
СКН-Б1-С3	0.38	0.25	310, 385	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	195	260
СКН-Б2-С3	0.34	0.25	295, 350	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	230	250
СКН-Б2-С4	0.13	0.18	240, 315	$9 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	230	245
СКН-Х-С3	0.73	0.55	60, 350	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	205	210
СКН-Х-С4	0.55	0.37	275, 360	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	235	230
ГСГД	0.02	—	—	—	—	—	—
ГСГД-С1	0.15	0.11	330, 375	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	245	280
ГСГД-С2	0.21	0.15	305, 365	$7 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	255	280
ГСГД-С3	0.21	0.16	310, 395	$8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	240	280
ГСГД-Б1-С3	0.37	0.22	310, 385	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	230	245
ГСГД-Б2-С3	0.48	0.27	295, 350	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	220	245
ГСГД-Б2С4	0.39	0.25	210, 290	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	225	235
ГСГД-Х-С3	0.47	0.33	235, 420	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	215	220
ГСГД-Х-С4	0.47	0.28	232, 360	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	225	230

Тестування одержаних зразків АВ з нанесеними кислотними центрами проводили, використовуючи газозфазну реакцію дегідратації ізопропілового спирту. Мірою каталітичної активності виступала температура максимальної конверсії спирту в пропілен, яка для найактивніших зразків складала 100 %. Як видно з табл. 3, зразки, модифіковані за методиками С1–С4, проявляють помірну каталітичну активність, а дані щодо каталітичної активності в цілому корелюють з кон-

центраціями сірки або SO_2 , визначеними методами ХА та ТПДІЧ.

При здійсненні декількох циклів “нагрів—охолодження” температура 100 %-го перетворення ізопропанолу в пропілен дещо збільшується. Таке зменшення каталітичної активності пов’язане з початком як термічної деструкції кислотних груп, так і з впливом на них реакційного середовища. Найбільш стійкими виявилися кислотні центри, що прищеплені до поверхні хлорованого АВ.

У залежності від сукупності стадій та обраного методу введення сульфогруп у поверхневий шар, каталітична активність модифікованих АВ зростає в ряду:



Найнижчу активність (за виключенням деяких зразків ГСГД) мають системи на основі немодифікованого АВ, дещо вищу — на основі бромованого АВ і найвищу — зразки на основі хлорованого АВ. Активність каталізаторів (залежно від типу вуглецевої матриці) зростає в ряду ГСГД < СКН < КАВ, що, на нашу думку, пов’язане із загальною реакційною здатністю відповідних типів АВ.

ВИСНОВКИ. Таким чином, шляхом попереднього галогенування поверхні АВ одержано зразки, що містять активний атом галогену, здатний вступати в реакції нуклеофільного заміщення. Проведено порівняльну характеристику властивостей модифікованого АВ, одержаного з використанням різних мето-

дик галогенування поверхні і введення сірковмісних груп. Показано, що збільшення концентрації поверхневих SO_3H -груп, які визначають активність досліджених каталізаторів на основі АВ у реакції дегідратації ізопропілового спирту, може досягатися шляхом створення умов, що забезпечують максимальну концентрацію активних атомів галогену в поверхневому шарі АВ. Більш жорсткі умови хлорування, використані в дослідженні, у порівнянні з умовами бромовання дозво-

лили одержати кращі прекурсори для створення кислотних гетерогенних каталізаторів на основі АВ. Показано, що найбільшу каталітичну активність мають зразки на основі хлорованого кісточкового активованого вугілля.

РЕЗЮМЕ. Проведено модифікування поверхності активованого угля (АУ) і синтезовані кислотно-основні каталізатори з привитими SO_3H -групами. Показано, що попереднє галогенування АУ і модифікування їх S-содержащими соединениями дозволяє отримати зразки з більшим вмістом кислотних груп в поверхневому шарі. Хімічна природа поверхності АУ і умови попереднього галогенування зразків визначають концентрацію SO_3H -груп в модифікованих зразках. Проведено тестування синтезованих зразків в реакції дегідратації ізопропілового спирта. Показано, що найбільшу каталітичну активність мають системи на основі хлорованого активованого угля.

SUMMARY. Modification of activated carbon (AC) surface with functional SO_3H -groups was carried out and acid-base catalysts with grafted SO_3H -groups were synthesized. It was shown that AC precursory halogenation and modification with S-containing substances make it possible to obtain samples having much more acid groups in surface layers. Chemical nature of AC surface and precursory halogenation conditions determine the concentration of acidic SO_3H -groups in samples modified. The samples synthesized

were tested in reaction of isopropanol dehydration. It was shown that the samples of activated carbon that were preliminary chlorinated have the highest catalytic activity.

1. Элвин Б. Стайлз. Носители и нанесенные катализаторы. -М.: Химия, 1991.
2. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
3. Стрелко В.В., Зажигалов В.О., Ставицкая С.С. Селективная сорбция и катализ на активированных углях и неорганических ионитах. -Киев: Наук. думка, 2008.
4. Яцимирский В.К., Гомонюк Л.Н., Безуглая Т.Н., Дюк В.Е. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 1–2. -С. 25–31.
5. Дюк В.Е., Задерко О.М., Грищенко Л.М. та ін. // Там же. -2009. -**75**, № 11. -С. 43–47.
6. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. -М.: Химия, 1973.
7. Терней А.Л. Современная органическая химия / Под ред. Н.Н. Суворова. -М.: Мир, 1981. -Т. 1.
8. Evans M.J.B., Halliop R., Liang S., MacDonald J.A.F. // Carbon. -1998. -**36**, № 21. -P. 1677–1682.
9. MacDonald J.A.F., Evans M.J.B., Liang S. et al. // Ibid. -2000. -**38**, № 13. -P. 3825–1830.
10. Ho C.T., Chung D.D.L. // Ibid. -1990. -**28**. -P. 831–837.
11. Colomer J.-F., Marega R., Traboulsi H. et al. // Chem. Mater. -2009. -**21**, № 20. -P. 4747–4749.
12. Задерко А.Н., Дюк В.Е., Бударин В.Л. и др. // Катализ и нефтехимия. -2007. -№ 15. -С. 70–73.