

5. Centi G. // Environ. Friendly Catal: 6-th Symp. in Catal. Delphi, 3-4 Nov., 2000: Proc. -Delphi, 2000. -P. 1-6.
6. Van den Brink R.W., Booneveld S., Verhaak M.J.F.M. et al. // Catal. Today. -2002. -75, №.1-4. -P. 227-232.
7. Yamaguchi T. // Catal. Today. -1994. -20, № 2. -P. 199-218.
8. Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A. // Appl. Catal. B: Environmental. -1996. -9, № 1-4. -P. 25-64.
9. Szulejko J.E., McMahon T.B. // J. Amer. Chem. Soc. -1993. -115, № 17. -P. 7839-7848.
10. Yan J.Y., Kung M.C., Sachtler W.M.H. et al. // J. Catal. -1997. -172, № 1. -P. 178-186.
11. Djonev B., Tsyntsarski B., Klissurski D. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. -1997. -93, № 22. -P. 4055-4063.
12. Komvokis V.G., Marnellos G.E., Vasalos I.A., Triantafyllidis K.S. // Appl. Catal. B: Environmental. -2009. -89, № 3-4. -P. 627-634.
13. Голодець Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. -Киев: Наук. думка, 1977.
14. Centi G., Perathoner S., Vazzana F. // Adv. Environm. Res. -2000. -4, № 4. -P. 325-338.
15. Perez-Ramirez J., Kapteijn F., Mul G. et al. // Catal.Today. -2002. -76, № 1. -P. 55-74.
16. Kogel M., Abu-Zied B.M., Schwefer M. et al. // Catal. Commun. -2001. -2, № 9. -P. 273-276.
17. Perez-Ramirez J., Kumar M.S., Bruckner A. // J. Catal. -2004. -223, № 1. -P. 13-27.
18. Pirngruber G.D., Pieterse J.A.Z. // Ibid. -2006. -237, № 2. -P. 237-247.
19. Mul G., J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn et al. // Catal. Lett. -2001. -77, № 1-3. -P. 7-13.
20. Amano T. // Chem. Phys. Lett. -1986. -127, № 2. -P. 101-105.
21. Харитонов А.С., Александрова Т.Н., Панов Г.И. и др. // Кинетика и катализ. -1994. -35, № 2. -С. 296-298.
22. Марголис Л.Я., Корчак В.Н. // Успехи химии. -1998. -67, № 12. -С. 1175-1185.
23. Субботина И.Р., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. -2002. -43, № 3. -С. 445-452.
24. Umansky B.S., Hall W.K. // J. Catal. -1990. -124, № 1. -P. 97-108.
25. Haw J.F., Hall M.B., Alvarado-Swaisgood A.E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1994. -116, № 16. -P. 7308-7318.
26. Патриляк Л.К., Манза И.А., Вытирайленко В.И. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2003. -39, № 4. -С. 255-259.
27. Kresnawahjuesa O., Gorte R.T., de Oliveira D. et al. // Catal. Lett. -2002. -82, № 3-4. -P. 155-160.
28. Sadovskaya E.M., Suknev A.P., Pinaeva L.G. et al. // J. Catal. -2004. -225, № 1. -P. 179-189.
29. Delahay G., Ensuque E., Coq B. et al. // J. Catal. -1998. -175, № 1. -P. 7-15.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського
НАН України, Київ

Надійшла 27.07.2009

УДК 661.183.2+541.128.13

В.Є. Діюк, О.М. Задерко, Л.М. Гріщенко, Т.В. Чернявська, В.К. Яцимирський

КАТАЛИЗАТОРИ ДЕГІДРАТАЦІЇ ІЗОПРОПІЛОВОГО СПИРТУ НА ОСНОВІ ХЛОРОВАНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

На основі хлорованого активованого вугілля (АВ) одержано та досліджено фізико-хімічні властивості зразків з S-вмісними кислотними групами. Вивчено каталітичні властивості даних зразків у газофазній дегідратації ізопропілового спирту з утворенням пропілену та проведено порівняльну характеристику цих систем із каталізаторами на основі бромованого АВ. Показано, що модифіковане активоване вугілля є більш перспективним каталізатором дегідратації ізопропанолу порівняно з промисловим каталізатором — Al_2O_3 .

Застосування вуглецевих матеріалів, зокрема активованого вугілля (АВ), в каталізі зумовлено його великою питомою поверхнею та гідролітичною стійкістю, що дає змогу використовувати АВ як основу для нанесення каталітично активних металів та їх сполук [1, 2]. Власні каталітичні вла-

стивості АВ використовуються мало, що пов'язано з недостатнім розвитком методів функціоналізації його поверхні. Тому перспективною є розробка методів модифікування поверхні активованого вугілля з метою створення матеріалів з регульованими властивостями поверхневого шару

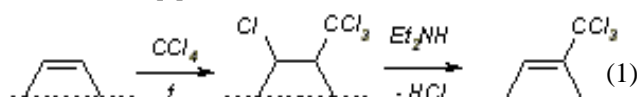
© В.Є. Діюк, О.М. Задерко, Л.М. Гріщенко, Т.В. Чернявська, В.К. Яцимирський, 2009

та застосування їх як каталізаторів технологічно важливих процесів — гідратації, дегідратації, ізомеризації, етерифікації тощо.

Дана робота присвячена синтезу на основі хлорованого АВ каталітичних систем, що містять на поверхні кислотні групи, та вивченню їх фізико-хімічних властивостей.

Як вихідні матеріали використовували три типи активованого вугілля: кісточкове (КАВ), синтетичне азотвмісне, виготовлене з полімеру (СКН) та гранульований делігандизуючий гемосорбент (ГСГД). 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.

Зразки АВ хлорували парою CCl_4 при температурі $450 \text{ }^\circ\text{C}$ у потоці аргону протягом 2 год (схема (1), перша стадія). Після реакції зразок витримували ще 1 год у потоці аргону для видалення фізично сорбованого тетрахлориду вуглецю та, не від'єднуючи реактора від лінії подачі інертного газу, охолоджували до кімнатної температури [3]. Концентрацію прищепленого хлору визначали за методикою [4].



Хлор на сірковмісні групи заміщали, використовуючи меркаптоацетат та сульфід натрію. Обробку 30 %-м розчином меркаптоацетату натрію (методика С1) проводили протягом 12 год; після цього зразок кип'ятили з 25 %-м розчином HCl для гідролізу похідного меркаптооцтової кислоти та отримання поверхневого меркапттану. Потім вугілля відмивали дистильованою водою до негативної реакції на хлориди в промивних водах і обробляли 30 %-м пероксидом водню 3 год для окиснення меркаптогруп у сульфогрупи, промивали водою та сушили при $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Модифікування сульфідом натрію (методика С2) виконували наступним чином: зразок хлорованого АВ сплавили з гексагідратом сульфиду натрію протягом 12 год, потім промивали водою, 25 % HCl та знову водою для видалення хлоридів. Потім зразок обробляли 30 %-м пероксидом водню 3 год для окиснення меркаптогруп, промивали та сушили аналогічно методиці С1.

Концентрацію сірки визначали методом хімічного аналізу (ХА) за методикою [5]. Дослідження

термічної стійкості зразків та визначення концентрації SO_2 , що утворюється при розкладі сірковмісних груп, проводили методом термопрограмованої десорбції з ІЧ-реєстрацією продуктів (ТПДІЧ).

Каталітичну активність зразків вивчали в газофазній реакції дегідратації ізопропілового спирту. Реакцію проводили в проточних умовах при атмосферному тиску в інтервалі температур $30\text{—}250 \text{ }^\circ\text{C}$. Швидкість нагрівання складала $7\text{—}8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$, концентрацію пропілену (продукт реакції) визначали ІЧ-спектрометрично.

За даними хімічного аналізу концентрація хлору в модифікованих зразках складає $3\text{—}4.5 \text{ ммоль}/\text{г}$, причому вона є дещо вищою для систем на основі КАВ ($4.60 \text{ ммоль}/\text{г}$) та СКН ($4.58 \text{ ммоль}/\text{г}$). Для ГСГД ця величина складає $2.96 \text{ ммоль}/\text{г}$. Обробка хлорованого вугілля органічними та неорганічними основами протягом $40\text{—}60 \text{ хв}$ при нагріванні приводить до зменшення концентрації хлору в зразку лише на 25 %, що відповідає другій стадії схеми (1). При дослідженні хлорованого АВ методом ТПДІЧ встановлено, що в температурному інтервалі $30\text{—}850 \text{ }^\circ\text{C}$ відщеплюється лише частина хлору ($0.65\text{—}0.85 \text{ ммоль}/\text{г}$) у вигляді HCl , що також узгоджується з властивостями проміжної сполуки схеми (1) і пояснюється досить високою термічною та хімічною стійкістю трихлорметильної групи.

Результати дослідження зразків АВ, модифікованих за методиками С1 та С2, наведено у таблиці. При модифікуванні хлорованих зразків за методикою С1, незалежно від типу АВ (КАВ, СКН або ГСГД), відбувається дещо більше прищеплення сірки (в $1.4\text{—}1.8$ рази порівняно з методикою С2). Одержані методом ХА концентрації сірки $c(\text{S})$ є співставними з вмістом хлору, що здатен до елімінування при нагріванні до $850 \text{ }^\circ\text{C}$. За методом ТПДІЧ концентрація діоксиду сірки $c(\text{SO}_2)$, що є продуктом розкладу поверхневих сульфогруп, складає $0.20\text{—}0.55 \text{ ммоль}/\text{г}$. Загальне виділення SO_2 можна розділити на дві майже однакові складові з температурами відповідних максимумів $250\text{—}275$ і $350\text{—}370 \text{ }^\circ\text{C}$. Наявність двох максимумів виділення SO_2 пояснюється наявністю двох типів сульфогруп на поверхні, які відрізняються оточенням, що формується під час синтезу. Разом з тим застосування методики С1 для вугілля КАВ та СКН приводить до деякого зменшення (на $10\text{—}15 \text{ }^\circ\text{C}$) температури розкладу високотемпературної форми SO_2 , що пояснюється збільшенням імовірності вза-

Концентрація (c , ммоль/г) сірки, діоксиду сірки, оксидів вуглецю, кислотних центрів (c_1, c_2), температури максимумів їх розкладу ($T_{\text{макс}}$, °C) та температури 100%-го перетворення ізопропанолу в пропілен ($T_{100\%}$, °C) для зразків на основі хлорованого АВ

Зразок	c , ммоль/г					$T_{\text{макс}}$	$T_{100\%}$		
	S	CO	CO ₂	SO ₂	c_1, c_2		1	2	3
КАВ@ CCl ₄ @C1	0.55	1.64	1.79	0.42	2.1·10 ⁻⁴ , 2.1·10 ⁻⁴	260, 360	205	205	210
КАВ@ CCl ₄ @C2	0.47	1.46	0.17	0.24	1.2·10 ⁻⁴ , 1.1·10 ⁻⁴	270, 370	215	225	230
СКН@ CCl ₄ @C1	0.84	1.82	1.35	0.55	2.8·10 ⁻⁴ , 2.5·10 ⁻⁴	260, 350	205	210	220
СКН@ CCl ₄ @C2	0.75	1.62	0.17	0.37	1.7·10 ⁻⁴ , 2.0·10 ⁻⁴	275, 360	195	200	200
СКН@CCl ₄ @C2 *	0.29	1.79	0.11	0.21	5.0·10 ⁻⁵ , 1.5·10 ⁻⁴	265, 320	210	220	230
ГСГД@ CCl ₄ @C1	0.88	1.57	0.31	0.51	2.5·10 ⁻⁴ , 2.5·10 ⁻⁴	265, 360	215	220	225
ГСГД@ CCl ₄ @C2	0.47	1.44	0.26	0.33	1.2·10 ⁻⁴ , 1.9·10 ⁻⁴	250, 360	225	230	235

* Тривалість обробки зразка за відповідною методикою складає 1.5 год.

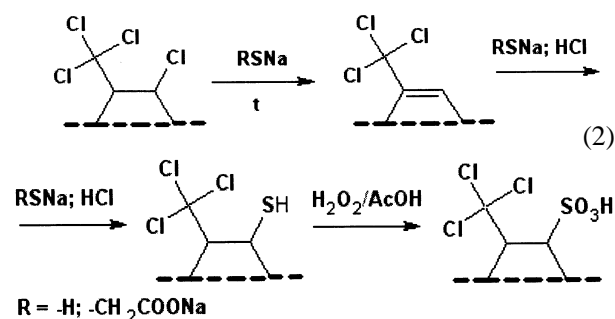
емодії груп при зростанні їхньої поверхневої концентрації.

Поверхневі концентрації сірки суттєво більші за визначену кількість SO₂, що свідчить про неповне окиснення/гідроліз проміжних S-вмісних продуктів або утворення інших поверхневих сполук сірки на стадії заміщення хлору. Так, в процесі реакції АВ з меркаптоацетатом імовірним є часткове окиснення останнього киснем повітря з утворенням дисульфиду ($\text{COOC-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-COO}$) або інших сполук сірки, що досить міцно адсорбуються на поверхні і дають внесок у загальну концентрацію сірки. Ще однією причиною великої різниці між концентрацією $c(\text{S})$ та $c(\text{SO}_2)$ є значна каталітична активність АВ у реакції розкладу H₂O₂, внаслідок чого відбувається неповне окиснення поверхневої сірки до -SO₃H-груп.

На концентрацію та термохімічні властивості кислотних груп сильний вплив має тривалість обробки відповідними сульфуючими агентами. Так, зразок СКН@CCl₄@C2*, тривалість обробки якого сульфідом натрію складала лише 1—1.5 год, містить найменшу кількість високотемпературної форми кислотних груп, які, в свою чергу, характеризуються дуже низькою температурою деструкції. Таким чином, запропоновані методики прищеплення кислотних центрів через хлорвмісний прекурсор приводять до введення 0.2—0.5 ммоль/г сульфогруп у поверхневий шар АВ.

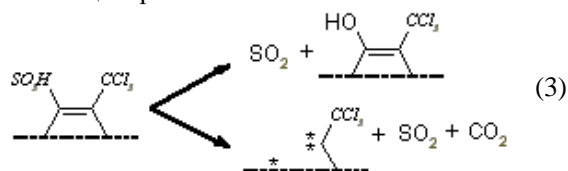
Дані, одержані методами ХА та ТПДІЧ, дозволяють узагальнити особливості модифікування АВ меркаптоацетатом та сульфідом натрію за до-

помогою схеми (2). Приєднання S-вмісної сполуки до поверхні АВ (друга стадія цієї схеми), імовірно, є найбільш ускладненою, оскільки супроводжується руйнуванням подвійного зв'язку, що входить до системи спряжених зв'язків АВ.



Термоліз сульфогруп (схема (3)), продуктом якого є SO₂, може відбуватись двома шляхами: з формуванням ОН-груп, які, розкладаючись, окиснюють поверхню з утворенням СО при 650—790 °C [6], або супроводжуватися низькотемпературним окисненням поверхневого шару з утворенням СО₂. На нашу думку, другий варіант є більш імовірним, про що свідчить симбатний хід температурних залежностей виділення SO₂ та СО₂ в інтервалі температур розкладу поверхневих кислотних центрів. Крім того, поверхневі концентрації СО-комплексів майже для всіх зразків складають 1.6—1.8 ммоль/г, що є дуже близьким до поверхневої концентрації СО-комплексів АВ, окисненого пероксидом. Отже, можна стверджувати, що СО-комплекси (фенольні та ангідридні групи) фор-

муються внаслідок стадії окиснення пероксидом і майже не виникають при розкладі поверхневих S-вмісних центрів.



Результати дослідження каталітичної активності модифікованого АВ у реакції дегідратації ізопропілового спирту наведені в таблиці, з якої видно, що каталітична активність більшості зразків S-модифікованого АВ є близькою — температури перетворення ізопропанолу в пропілен ($T_{100\%}$) складають 210 ± 10 °С. Порівнюючи $T_{100\%}$ для першого та наступних циклів нагріву (таблиця), необхідно відмітити тенденцію до лише незначного збільшення $T_{100\%}$ (на 5—10 °С), що свідчить про досить високу стійкість кислотних центрів АВ. Оскільки температури розкладу низькотемпературної форми SO_2 -центрів є дещо вищими, а високотемпературної — суттєво вищими за температуру проведення каталітичного процесу, можна стверджувати, що дезактивація визначається дією реакційного середовища на активні центри зразків.

Ряд каталітичної активності за температурами 100 %-го перетворення ізопропанолу дещо відрізняється від ряду поверхневої концентрації SO_2 -центрів, що може бути пов'язаним з паралельним утворенням на останній стадії схеми (2) не лише сульфогруп, а й інших кислотних центрів. Наприклад, при обробці HCl та/або H_2O_2 внаслідок гідролізу та окиснення S-похідного меркаптооцтової кислоти може відбуватися формування поверхневого похідного сульфооцтової кислоти, яке має кислотні властивості і дає внесок у загальну концентрацію сірки та у виділення SO_2 . Підтвердженням цього є наявність наряду з SO_2 певної кількості діоксиду вуглецю при температурах, що відповідають руйнуванню COOH -груп (200—400 °С), причому хід температурної залежності останнього симбатний виділенню SO_2 . На відміну від сульфогруп такі похідні з кислотними властивостями є термічно нестійкими при $T > 200$ °С, що веде до зменшення каталітичної активності і збільшення $T_{100\%}$ на 5—20 °С.

Каталітична активність систем на основі хлорованого АВ є вищою, ніж раніше досліджених зразків на основі бромованого вугілля — темпе-

ратури повного перетворення ізопропанолу в пропілен є в середньому на 40 °С нижчими, ніж при використанні зразків на основі бромованого КАВ [7]. Цей факт пов'язаний як з більшою концентрацією кислотних центрів, що вдається одержати на поверхні хлорованих зразків, так і з більшою їх термічною стабільністю. Концентрація кислотних центрів при використанні хлорованих АВ є більшою в 1.5—2.0 рази, порівняно з модифікованими бромованими зразками. Хлороване АВ характеризується більшою термічною стійкістю — температури 100 %-го перетворення ізопропанолу з кожним циклом нагріву—охолодження змінюються значно менше, порівняно з каталізаторами на основі бромованих зразків, для яких зростання $T_{100\%}$ складає 20—40 °С.

Більша каталітична активність систем на основі хлорованого АВ, у порівнянні з бромованим, пов'язана зі значним паралельним окисненням поверхні при бромованні [7] і, як наслідок, меншою поверхневою концентрацією активного галогену, здатного до подальшого заміщення. Поверхнева концентрація кисневмісних груп після бромовання зростає до 1.6—1.8 ммоль/г [7, 8], причому значною мірою формуються карбоксильні групи, що мають порівняно низьку термічну стійкість і починають руйнуватися вже при 200—250 °С, спричиняючи розклад деяких кислотних центрів. Для зразків хлорованого АВ, як і для бромованого, застосування різних сульфуючих агентів веде до утворення приблизно однакової концентрації кислотних центрів з близькою каталітичною активністю, що вказує на залучення лише певних активних центрів поверхні до модифікування. Такими центрами, на нашу думку, є крайові подвійні зв'язки вуглецевої матриці, що за властивостями наближаються до локалізованих подвійних зв'язків [8].

Одержані каталітичні системи виявляють вищу активність порівняно з промисловим гетерогенним каталізатором — оксидом алюмінію. Температури перебігу реакції дегідратації ізопропанолу при використанні Al_2O_3 є досить високими — при нагріванні до 350 °С ступінь перетворення спирту в пропілен складає лише приблизно 40 %. Менша каталітична активність Al_2O_3 , порівняно з модифікованим АВ, пов'язана як з малою питомою поверхнею оксиду алюмінію (4 м²/г), так і з меншою кислотністю його льюїсівських центрів порівняно з SO_3H -групою, закріпленою на поверхні активованого вугілля.

Таким чином, у результаті проведеної роботи синтезовано нові гетерогенно-каталітичні системи на основі хлорованого активованого вугілля, що є активними в газофазній дегідратації ізопропілового спирту. Каталітична активність цих систем є вищою порівняно з промисловим гетерогенним каталізатором Al_2O_3 . Температури перебігу реакції дегідратації при використанні оксиду алюмінію є на $50\text{ }^\circ\text{C}$ більшими, ніж при застосуванні каталізаторів на основі АВ.

РЕЗЮМЕ. На основе хлорированного активированного угля (АУ) получены образцы с S-содержащими кислотными группами и исследованы их физико-химические свойства. Изучены каталитические свойства данных образцов в газофазной дегидратации изопропилового спирта с образованием пропилена и представлена сравнительная характеристика этих систем с катализаторами на основе бромированного АУ. Показано, что модифицированный уголь является более перспективным катализатором дегидратации изопропанола по сравнению с промышленным катализатором — Al_2O_3 .

SUMMARY. The samples of activated carbon (AC) with S-supporting acid sites on a basis of the chlorinated

AC are obtained. It was investigated their physical-chemical properties. The catalytic properties of these samples are studied in gaseous phase isopropanol dehydration with formation of propylene and their characteristics were compared with catalysts on basis of brominated AC. It is shown that the modified activated carbons are more perspective catalyst of gaseous phase isopropanol dehydration in comparison with the industrial catalyst — Al_2O_3 .

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. -Новосибирск, 1995.
2. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. -Ленинград: Химия, 1984.
3. Іщенко О.В., Бударін В.Л., Горлова А.О. // Вісн. Донецьк. ун-ту. Сер. А: природничі науки. -2001. -№ 2. -С. 217—220.
4. ISO 1841-1:1996.
5. ISO 5931:2000.
6. Дюк В.Є., Гріщенко Л.М., Савицька А.М., Яцимирський В.К. // Вопросы химии и хим. технол. -2008. -№ 2. -С. 96—101.
7. Задерко О.М., Гріщенко Л.М., Дюк В.Є. та ін. // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. хім. -2008. -№ 46. -С. 45—47.
8. Задерко А.Н., Дюк В.Є., Бударин В.Л. и др. // Катализ и нефтехимия. -2007. -15. -С. 70—73.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 10.06.2009