

УДК 676.03+621.794+544.47

*Л.М. Гріщенко^a, А.В. Вакалюк^a, Г.Г. Цапюк^a, І.П. Матушко^a, В.В. Курилюк^a,
О.В. Місчанчук^b, В.В. Лісняк^a*

КАТАЛІЗАТОРИ ДЕГІДРАТАЦІЇ ІЗОПРОПІЛОВОГО СПИРТУ НА ОСНОВІ ХЛОРОВАНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА

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

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

Виконано хлорування вуглецевого волокна та отримано активні хлоровмісні прекурсори, в яких хлор здатний до заміщення на сірковмісні функціональні групи. Хлорування виконували за допомогою чотирьохлористого вуглецю при температурах 300, 450 і 600°C. Показано, що концентрація прищепленого хлору залежить від температури хлорування і складає 0,2–1,7 ммоль/г. Встановлено, що одержані зразки мають досить високу термічну стійкість. Методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії показано, що хлор десорбується з поверхні в широкому температурному інтервалі – до 800°C. При обробленні хлоровмісних зразків сірковмісними реагентами відбувається заміщення частини хлору на сірковмісні групи, при подальшому гідролізі та окисненні яких відбувається формування сульфогруп на поверхні волокна. Концентрація сульфогруп в одержаних зразках складає до 0,3 моль/г. Методами термогравіметрії та термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів було досліджено термічну стійкість зразків модифікованого вуглецевого волокна. Вивчено вплив умов модифікування на поверхневу концентрацію прищеплених сульфогруп і каталітичні властивості одержаних матеріалів. Встановлено, що попереднє хлорування приводить до зростання каталітичної активності волокна, модифікованого сірковмісними реагентами: температури 50%-вого перетворення ізопропілового спирту в пропілен складають 215–290°C залежно від концентрації сульфогруп.

Ключові слова: вуглецеве волокно, модифікування поверхні, кислотні групи, гетерогенні каталізатори, дегідратація ізопропілового спирту.

DOI: 10.32434/0321-4095-2022-142-3-3-11

Вступ

Вуглецеві наноматеріали мають унікальні властивості, які визначаються їх хімією поверхні та розвинутою пористою структурою [1]. Вони широко використовуються як наповнювачі композиційних матеріалів, мікропористі адсорбенти, в тому числі медичного призначення, а також як носії каталізаторів процесів органічного синтезу [2–4]. Актуальною є розробка методів цілеспрямованого модифікування поверхні вуглецевих матеріалів, що відкриває шляхи для створення адсорбентів з високою селективністю, специфічних носіїв каталізаторів і каталізаторів з розвинутою поверхнею [5,6]. Особливої акту-

альності набуває створення кислотно-основних каталізаторів на основі вуглецевих волокон (ВВ), які мають низку переваг у порівнянні з іншими вуглецевими матеріалами, зокрема, підвищену термічну стійкість вуглецевої матриці, можливість одержання каталізаторів у вигляді тканин матеріалів з меншим впливом дифузійних ускладнень тощо.

Основним методом сульфування вуглецевих матеріалів є їх оброблення олеумом або сірчаною кислотою [7,8]. Цей метод досить ефективний при сульфуванні різних карбоніатів [9–11], однак не дає необхідної кількості сульфогруп в разі активованого вугілля та вуглецевого волок-

© Л.М. Гріщенко, А.В. Вакалюк, Г.Г. Цапюк, І.П. Матушко, В.В. Курилюк, О.В. Місчанчук, В.В. Лісняк, 2022



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Catalysts for dehydration of isopropyl alcohol based on chlorinated carbon fiber

на. Одержання кислотних центрів на поверхні вуглецевих матеріалів методом просочування, обмежена, внаслідок їх недостатньої гідролітичної і термічної стійкості. В органічному синтезі для отримання сполук з ковалентно-закріпленими функціональними групами часто виконують попереднє хлорування, з подальшим заміщенням хлору в одержаних прекурсорах на різні функціональні групи. Однак в більшості робіт, присвячених вивченню хлорування вуглецевих матеріалів, розглядається переважно їх інтеркаляція різними хлоровмісними реагентами з вивченням різних фізико-хімічних властивостей одержаних матеріалів. У той же час, роботи, в яких вивчається використання хлоровмісних прекурсорів для одержання на їх основі катализаторів або носіїв катализаторів, недостатньо надані в літературі. Газофазне хлорування чотирихлористим вуглецем є одним з найбільш перспективних методів одержання хлоровмісних прекурсорів, оскільки одержані матеріали мають підвищену термічну і гідролітичну стійкість в порівнянні з матеріалами, одержаними в результаті використання інших методів модифікування.

Дана робота присвячена вивченню хлорування вуглецевого волокна на основі поліакрилонітрилу (ВВПАН) чотирихлористим вуглецем і можливості використання хлоровмісних прекурсорів для одержання сірковмісного волокна та вивченню каталітичних властивостей одержаних зразків.

Методика експерименту

Вихідні матеріали

Як вихідний матеріал було використано промислове вуглецеве волокно, виготовлене шляхом карбонізації поліакрилонітрилу (ПАН) з подальшою активацією водяною парою. Питомна поверхня ($S_{\text{ВЕТ}}$) та сорбційний об'єм пор за водою (V_s) вихідного ВВПАН складають $950 \text{ м}^2/\text{г}$ та $0,19 \text{ см}^3/\text{г}$, відповідно.

Методики модифікування

Хлорування чотирихлористим вуглецем

Зразок волокна масою 5 г обробляли в поті аргону парою CCl_4 при 300, 450, 600°C протягом 2 год. Після протікання реакції зразки витримували в атмосфері аргону при температурі синтезу для видалення фізично адсорбованого CCl_4 та охолоджували, не від'єднуючи від лінії подачі аргону до кімнатної температури протягом двох годин. Вказані температури були використані для позначення зразків.

Модифікування меркаптоацетатом натрію з подальшим гідролізом та окисненням поверхне-

вого S-похідного (C1)

1 г хлоровмісного прекурсорів, одержаного в результаті хлорування волокна, заливали концентрованим розчином меркаптоацетату натрію (5 мл) і витримували протягом 15 год. Для гідролізу отриманого S-похідного зразок кип'ятили з 25% соляною кислотою 2 год, відмивали від кислоти, обробляли 30%-ним розчином пероксиду водню протягом 3 год, промивали водою та висушували при 120°C.

Модифікування сульфідом натрію з подальшим окисненням поверхневого S-похідного (C2)

1 г хлоровмісного прекурсорів сплавили із гексагідратом сульфідів натрію протягом 15 годин, потім промивали водою, 20%-вою соляною кислотою та знову водою для видалення хлоридів. Для окиснення SH-груп зразок обробляли 30%-ним розчином пероксиду водню протягом 3 год, промивали та сушили аналогічно попередній методиці.

Методи дослідження

Для визначення вмісту хлору зразки вугілля розчиняли в розплаві NaOH та NaNO_3 в скловуглецевому або срібному тиглі при температурі 500–600°C. Після охолодження розплав розчиняли у воді та переносили у колбу, підкислювали і визначали вміст хлоридів оберненим титруванням за методом Фольгарда. До аликвоти додавали титрований розчин нітрату срібла та визначали його надлишок титруванням 0,05 N розчином роданіду калію в присутності розчину залізо-амонійних галунів. Визначення концентрації сірки в зразках КАВ, модифікованому сульфогрупами, здійснювали гравіметричним методом. Згідно з найбільш поширеним методом визначення сірки в вугіллі за способом Ешка подрібнене вугілля спалювали в тиглі в присутності соди та оксиду магнію у масовому співвідношенні 1:2. Додавши подвійну кількість суміші Ешка, наважку вугілля перемішували і прокалювали 1,5–2,0 год у муфельній печі при температурі 800–850°C протягом 1,5–2,0 год. Коли вугілля повністю згорало, суміш пересипали в колбу з водою, доводили до кипіння, декантували через паперовий фільтр. Потім добавляли розчин 3%-ного перекису водню (для повного окиснення Na_2SO_3 до Na_2SO_4), концентрованої соляної кислоти, аміак, підкислювали та осаджували нагрітим до кипіння розчином BaCl_2 .

Термодесорбційні дослідження здійснювали з використанням методів термогравіметричного аналізу (ТГА), термопрограмованої десорбції з ІЧ-спектроскопічною реєстрацією газоподібних продуктів (ТПДІЧ) та термопрогра-

мованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС). Дослідження здійснювали в температурному інтервалі 30–800°C зі швидкістю нагріву 10°C/хв [12,13]. Зразки у даній роботі досліджували на скануючому (растровому) електронному мікроскопі моделі Tescan Mira 3 LMU.

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 [13]. Концентрація ізопропілового спирту в потоці газової суміші аргон-спирт (45 мл/хв) дорівнювала $1,07 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Наважка каталізатора складала 0,2 г. Концентрацію продукту реакції (пропілену) визначали за допомогою ІЧ-спектрометра SPECORD 71-IR на частоті поглинання 3105 см^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}-\text{H}}$). Мірою каталітичної активності була температура 50%-вого перетворення спирту в продукти реакції ($t_{50\%}$).

Результати та обговорення

На рис. 1 наведені вуглецеві нанопористі волокна із середнім діаметром 8 мікрметрів для ВВПАН та ВВПАН/CCl₄. Порівнюючи мікрофотографії СЕМ, можна побачити, що після хлорування поверхня волокон залишається гладкою без помітних морфологічних змін.

За даними хімічного аналізу концентрація прищепленого хлору після хлорування зразків складає 0,2–1,7 ммоль/г (табл. 1); вона залежить від температури синтезу: при підвищенні температури оброблення зразка вміст хлору зменшується. Хлороване волокно є стійким у водному середовищі, про що свідчить відсутність хлоридіонів у воді навіть при нагріванні хлорованих зразків до температури 100°C.

Згідно з даними ТПДМС (рис. 2,а) на поверхні вихідного волокна присутні кисневмісні групи, розкладання яких відбувається з утворенням переважно монооксиду вуглецю (m/z 28). Кисневмісні групи, деструкція яких відбуваєть-

Таблиця 1
Концентрація прищепленого хлору (c_{Cl}) на поверхні ВВ, визначена методом ХА

Зразок	c_{Cl} , ммоль/г
ВВ/CCl ₄ 1/300	1,7
ВВ/CCl ₄ 1/450	0,6
ВВ/CCl ₄ 1/600	0,2

ся при досить високих температурах (вище 600–700°C) с утворенням СО можуть бути ідентифіковані як фенольні групи [14,15]. Десорбція води (m/z 18) відбувається в досить широкому температурному інтервалі, що свідчить про присутність на поверхні вихідного волокна фізично сорбованих форм води та форм, що утворюються внаслідок взаємодії кисневмісних груп. Десорбція СО₂ (m/z 44) відбувається при відносно низьких температурах – велика частина його виділяється при температурі до 300°C, що свідчить про присутність на поверхні вихідного волокна в основному фізично сорбованого діоксиду вуглецю. Десорбція СО₂ у більш високо-температурній області (вище 300°C) вказує на розклад лактонних і ангідридних груп [14,15].

Відносна інтенсивність десорбції води і оксидів вуглецю є незначною, що вказує на присутність на поверхні вихідного волокна кисневмісних груп в невеликій кількості і підтверджується методом ТГА. Відповідно до цього методу загальна втрата маси для вихідного ПАН становить всього 6,2%, причому значна її частина (2,6%) припадає на температурний інтервал 30–200°C, що пов'язано з десорбцією фізично сорбованих форм води і СО₂ (рис. 3,а). Втрата маси (до 3%) при температурах, що перевищують 600°C, пов'язана з розкладанням найбільш стійких поверхневих груп. Загальна концентрація всіх кисневмісних груп на поверхні волокна, визначена методом потенціометричного титрування становить 0,77 ммоль/г.

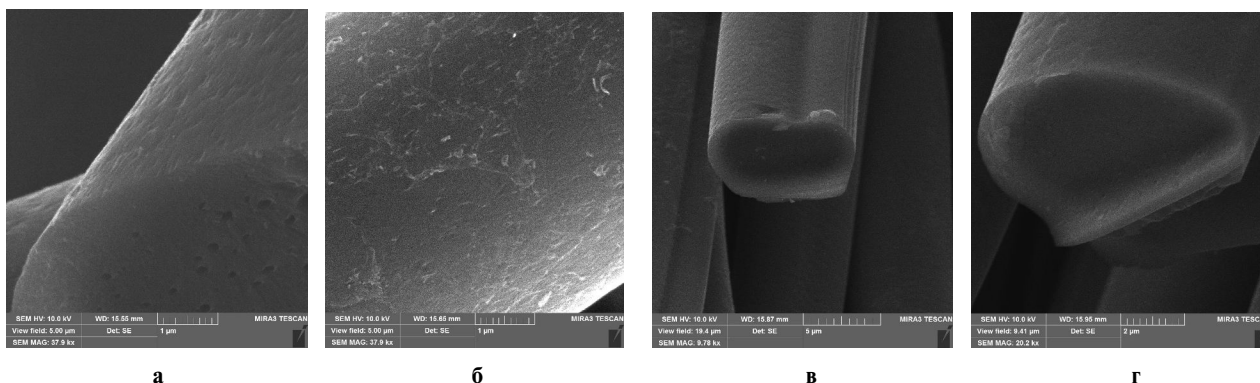


Рис. 1. СЕМ мікрофотографії вихідного (а, б) та хлорованого (в, г) ВВПАН

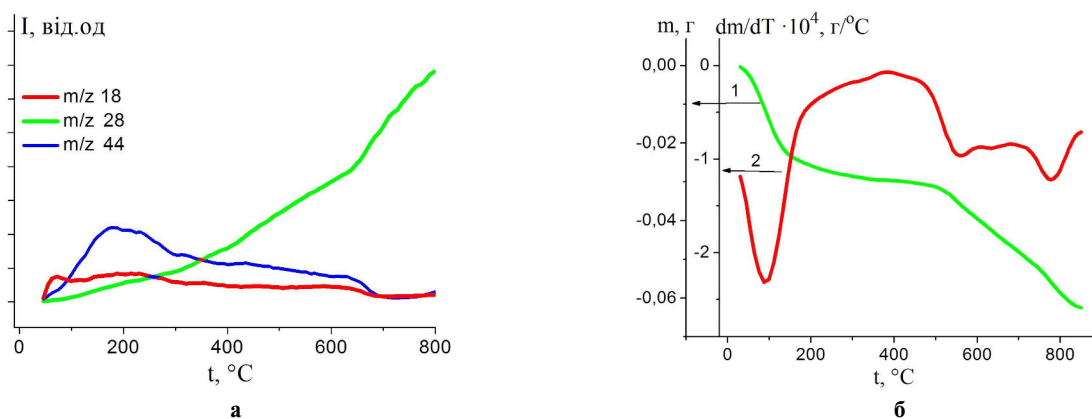


Рис. 2. ТПДМС-профілі для вихідного волокна (а) та температурні залежності втрати маси в інтегральній (1) та диференціальній (2) формі (б)

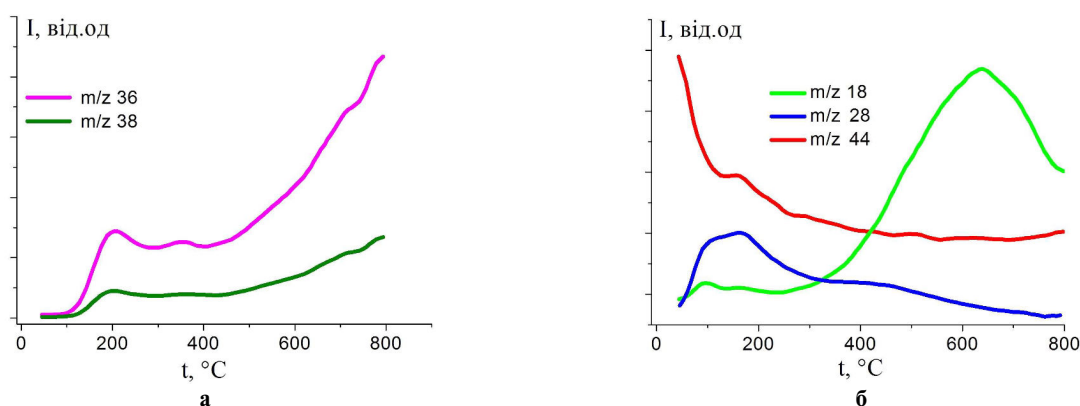


Рис. 3. Типові ТПДМС-профілі для хлорованих зразків на прикладі зразка ВВПАН/CCl₄/450

Згідно з даними ТПДМС десорбція хлору з поверхні хлорованих зразків відбувається у вигляді HCl ($m/z=36$ і 38) в досить широкому температурному інтервалі (рис. 3,а). Співвідношення $I_{36}:I_{38}$ становить приблизно 3:1, що відповідає природному співвідношенню ізотопів хлору.

Згідно з даними ТПДМС для хлорованого волокна у порівнянні з вихідним зразком, змінюються форма та відносні інтенсивності десорбції оксидів вуглецю та води (рис. 3,б). Інтенсивна та практично стабільна десорбція води відбувається в усьому вивченому температурному інтервалі. Виділення CO₂ збільшується в порівнянні з вихідним волокном, але залишається мало інтенсивним, що вказує на формування незначної кількості CO₂-центрів. Помітно збільшується концентрація високотемпературних CO-центрів, які десорбуються в температурному інтервалі вище 400°C. Утворення цих центрів відбувається внаслідок старіння зразків після завершення реакції хлорування.

Отже, газозфазний метод хлорування приводить до приєднання у поверхневому шарі ВВПАН до 1,7 ммоль/г хлору, концентрація яко-

го зменшується із підвищенням температури синтезу.

Після модифікування хлорованих зразків ВВПАН сірковмісними сполуками за обома методиками відбувається заміщення частини хлору на сірковмісні групи, які після подальшого гідролізу та окиснення перетворюються в сульфогрупи. Дослідження зразків ПАН/CCl₄/МА і ПАН/CCl₄/Na₂S методом ТПДМС показало, що деструкція сірковмісних груп з їх поверхні відбувається у вигляді SO₂ (m/z при 64) в температурному інтервалі 90–600°C (рис. 4,а; 5,а), що характерно для сульфогруп [15]. Згідно з даними ХА для зразків волокна, оброблених сірковмісними реагентами протягом 15 годин, спостерігається зменшення концентрації хлору, а на ТГА кривих для ПАН/CCl₄/МА і ПАН/CCl₄/Na₂S з'являється новий ефект втрати маси (Δm) в температурному інтервалі 160–370°C, що відповідає розкладанню сульфогруп, зафіксованих методом ТПДМС (рис. 4,б; 5,б; табл. 2).

За даними ТГА для сірковмісних зразків відбувається суттєве зростання втрати маси порівняно з вихідним зразком – в 2–3,8 рази

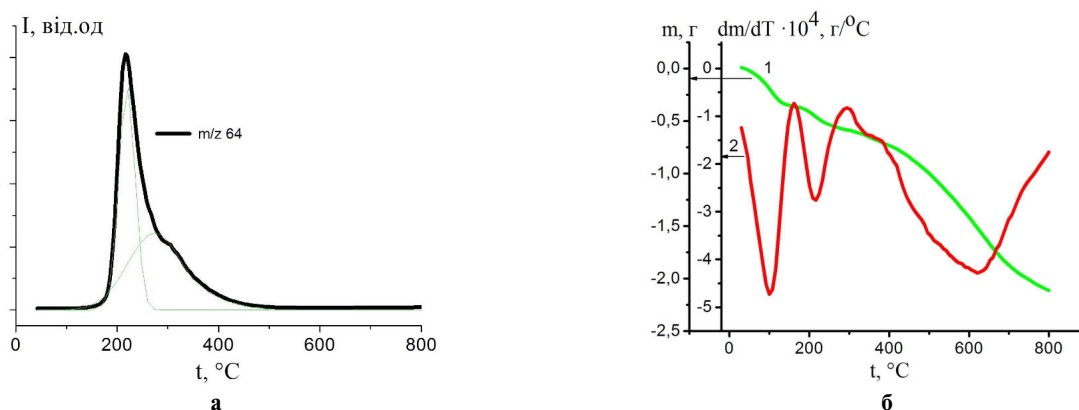


Рис. 4. Типові ТПДМС-профілі (а) та температурні залежності зміни маси (б) в інтегральній та диференціальній формі для зразків вуглецевого волокна, модифікованих сульфідом натрію (б) на прикладі зразка ВВПАН/CCl₄/450/Na₂S

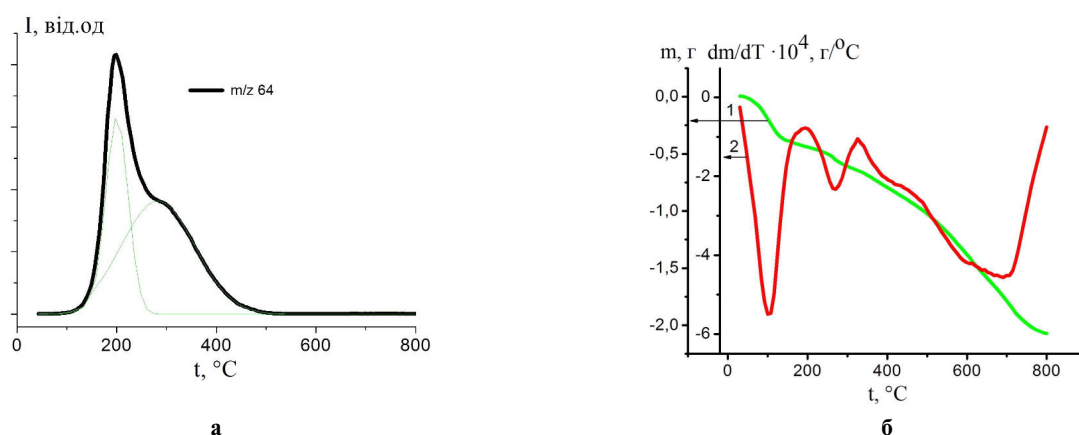


Рис. 5. Типові ТПДМС-профілі (а) та температурні залежності зміни маси (б) в інтегральній та диференціальній формі для волокна, модифікованого меркаптоацетатом натрію на прикладі зразка ВВПАН/CCl₄/450/МА

(рис. 5,б). На диференціальних кривих втрати маси можна виділити три ділянки з температурними інтервалами 30–170°C, 170–370°C та 370–800°C. В першому температурному інтервалі відбувається виділення фізично адсорбованої води, в другому – частини сульфогруп (низькотемпературна форма), а також карбоксильних груп, в третьому – частини сульфогруп (високотемпературна форма) а також лактонних, ан-

гідридних та фенольних груп.

Температурні інтервали втрати маси на кривих ТГА і температура максимуму десорбції SO₂ (T_{max}) з поверхні волокна залежать від методу сульфування: для зразків волокна, отриманих при обробці сульфідом натрію спостерігається тенденція щодо більш високої термічної стійкості, порівняно зі зразками, одержаними при обробці меркаптоацетатом (табл. 2).

Таблиця 2

Загальна втрата маси ($\Delta m_{\text{заг}}$), температурний інтервал (ΔT) та температура максимуму (T_{max}) десорбції функціональних груп з поверхні волокна, концентрація сірки (C_S), визначені методами ХА та ТГА, та температура 50% -вого перетворення ізопропілового спирту в пропілен

Sample	Δm_{tot} , g	ΔT , °C	T_{max} , °C*	$c(S)$, mmol/g	$t_{50\%}$, °C
ВВПАН/CCl ₄ 300/Na ₂ S	0,23	175–370	275	0,31	215
ВВПАН/CCl ₄ 450/Na ₂ S	0,21	190–330	270	0,24	275
ВВПАН/CCl ₄ 600/Na ₂ S	0,14	160–300	225	0,20	290
ВВПАН/CCl ₄ 300/МА	0,12	180–370	250	0,30	220
ВВПАН/CCl ₄ 450МА	0,21	160–295	210	0,28	250
ВВПАН/CCl ₄ 600/МА	0,20	165–320	235	0,22	285

Примітка: * – дані наведені лише для першого максимуму.

Згідно з отриманими даними різним є ефект втрати маси: для зразків оброблених сульфідом натрію втрата маси для сульфонованих зразків зменшується при підвищенні температури хлорування, а для зразків, модифікованих меркаптоацетатом натрію, навпаки, зростає. Ці дані корелюють із вмістом сірки в зразках для серії волокна, обробленого Na_2S , і не узгоджуються із даними для волокна, обробленого МА. Зростання втрати маси при зменшенні концентрації сірки може вказувати на те, що значна частина втрати маси припадає на кисневмісні групи, що формуються на останній стадії синтезу зразка.

Відомо, що на термічну стійкість певного типу груп, що знаходяться в поверхневому шарі, істотно впливають всі поверхневі групи і, особливо, найменш стійкі. Наприклад, розкладання нестійких груп, особливо якщо їх концентрація велика, приводить до перерозподілу електронної густини і певної перебудови приповерхневого шару матриці, що є причиною часткового розкладання інших груп. У нашому випадку, газофазне хлорування при температурах 300–600°C приводить як до видалення нестійких кисневмісних груп, так і до формування термічно стійких CCl_3 -груп, що істотно підвищує стійкість всього поверхневого шару сірковмісних зразків.

Модифікування хлорованих зразків S-вмісними нуклеофільними агентами можна представити Схемою.

При хлоруванні вуглецевого волокна (I) відбувається приєднання CCl_4 до подвійного зв'язку з утворенням хлоровмісного прекурсора (II). Взаємодія хлоровмісного прекурсора з сірковмісними агентами призводить до відщеплення хлороводню від поверхні ВВПАН і приєднання сірки у вигляді SX груп (продукт III). В результаті гідролізу S-похідного в кислому середовищі і подальшого окислення утворюється продукт (IV). Взаємодія вихідного волокна відбувається аналогічно до цієї схеми, проте попереднє хлорування сприяє більш повному залученню активних центрів поверхні вуглецевого волокна (зв'язків $\text{C}=\text{C}$) в реакцію сульфонування.

ВВПАН, що містить сульфогрупи, тестували у реакції дегідратації ізопропілового спирту.

За участю синтезованих зразків дегідратація ізопропанолу перебігає з утворенням пропілену, утворення інших продуктів не спостерігається. За допомогою ПЕОМ, з'єднаною з ІЧ-спектрометром, та відповідного програмного забезпечення дослідження реакції проводили методом реєстрації інтенсивності поглинання на певній довжині хвилі. На ділянці 3700 cm^{-1} (ν_{OH}) спостерігали зміну концентрації ізопропілового спирту та 3105 cm^{-1} (ν_{CH}) – пропілену. Встановлено що температура 50%-вого перетворення ізопропілового спирту в пропілен знаходиться в інтервалі 215–290°C. Каталітична активність мало залежить від сульфуючого реагенту, вона визначається, в основному, температурами попереднього хлорування.

Найвищу каталітичну активність мають зразки, хлоровані при найменших температурах (300°C), температури 50%-вого перетворення ізопропілового спирту в пропілен для цих зразків є на 45–75°C нижчими, ніж для зразків, що піддавались попередньому хлоруванню при температурі 600°C. Вихідне вуглецеве волокно практично неактивне в даній реакції. За каталітичною активністю модифіковані зразки вуглецевого волокна можна розмістити в наступний ряд: ВВПАН/ CCl_4 300/ Na_2S > ВВПАН/ CCl_4 300/МА > ВВПАН/ CCl_4 450/МА > ВВПАН/ CCl_4 450/ Na_2S > ВВПАН/ CCl_4 600/МА > ВВПАН/ CCl_4 600/ Na_2S . Даний ряд повністю узгоджується з даними з хімічного аналізу на сірку.

Для перевірки стабільності роботи зразків та їх термічної стійкості в умовах перебігу каталітичної реакції було здійснено дослідження їх каталітичної активності протягом декількох циклів нагріву–охолодження (рис. 6). При тестуванні найактивніших зразків протягом трьох циклів нагріву–охолодження було встановлено, що їх каталітична активність практично не змінюється, незважаючи на досить високі температури повного перетворення спирту в продукти реакції.

Отже, найбільш важливим фактором, що визначає каталітичну активність модифікованого волокна, є температура попереднього хлорування: при її підвищенні активність синтезованих

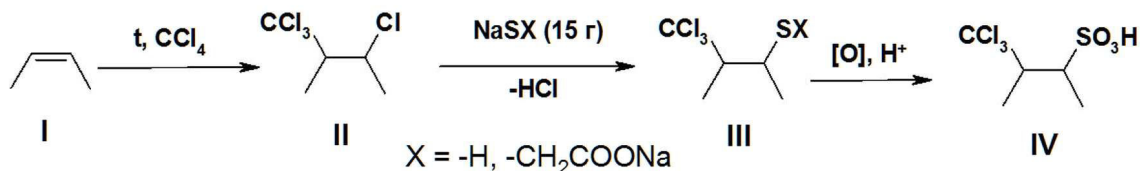


Схема. Хімічні перетворення при функціоналізації вуглецевого волокна хлоро- та сірковмісними сполуками

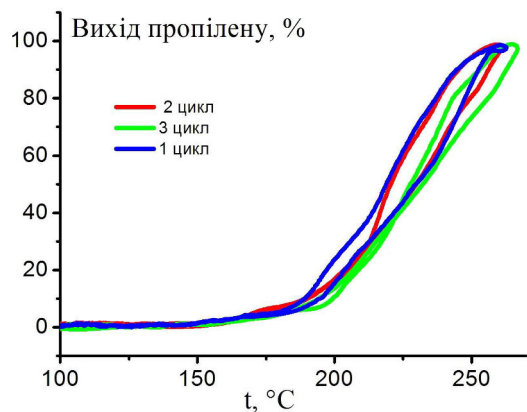


Рис. 6. Типові температурні залежності конверсії ізопропілового спирту для зразків вуглецевого волокна для трьох циклів нагріву-охолодження (на прикладі зразка ВВПАН/CCl₄300/Na₂S)

матеріалів в реакції дегідратації ізопропілового спирту зменшується, що може бути обумовлене відщепленням значної кількості активного хлору внаслідок витримування хлорованих зразків при температурі синтезу і, як наслідок, утворення меншої кількості сульфогруп на поверхні. Найбільш активними виявилися зразки, що були попередньо хлоровані при найнижчій температурі, $t_{50\%}$ для цих зразків лежить в інтервалі 215–200°C. При тестуванні найактивніших зразків протягом трьох циклів нагріву-охолодження встановлено, що вихід пропілену залишається 100%-вим для всіх циклів, також практично незмінною залишається температура повного перетворення ізопропілового спирту в продукти, що вказує на можливість застосування даних зразків в кислотно-основних реакціях в інтервалі температур до 200–250°C.

Висновки

Визначено умови модифікування поверхні активованого вугілля тетрахлоридом вуглецю та показано, що одержані зразки можуть бути використані як прекурсори для створення вуглецевих сірковмісних матеріалів. Встановлено, що газофазне хлорування поверхні вуглецевого волокна із використанням тетрахлориду вуглецю веде до прищеплення 0,2–1,7 ммоль/г хлору, частина якого здатна до подальшого заміщення на інші типи функціональних груп при обробленні хлорованих зразків сірковмісними реагентами. Показано, що модифікування хлоровмісних зразків меркаптоацетатом та сульфідом натрію з наступним гідролізом та окисненням веде до одержання матеріалів, які містять 0,22–0,31 ммоль/г сульфогруп. Одержані сірковмісні зразки проявляють каталітичну активність в ре-

акції дегідратації ізопропанолу, температури 50%-вого перетворення ізопропілового спирту в продукти реакції при використанні даних зразків як каталізаторів становлять 215–290°C. Всі зразки є селективними за відношенням до пропілену. Встановлено, що основним фактором, що визначає каталітичну активність досліджених зразків вуглецевого волокна, є термічна стійкість та концентрація прищеплених сірковмісних груп, що в свою чергу залежить від умов попереднього хлорування. Оптимальною температурою хлорування, що дозволяє одержати каталізатори, які мають вищу активність в реакції дегідратації ізопропанолу, є 300°C. Вибір сульфуючого реагенту мало впливає на каталітичну активність синтезованих зразків волокна. Попереднє хлорування дозволяє збільшити каталітичну активність і стійкість одержаних каталізаторів при багаторазовому їх використанні.

Подяки

Дослідження виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках виконання завдань перспективного плану розвитку наукового напрямку «Математичні науки та природничі науки» та завдань держбюджетної теми №19БФ037-03 (реєстраційний номер.0119U100167) у Київському національному університеті імені Тараса Шевченка.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Park S.-J. Carbon fibers. – Dordrecht: Springer, 2015. – 370 p.
2. Li D., Ma X. Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood // Cellulose. – 2013. – Vol.20. – No. 4. – P.1649-1656.
3. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes / Fiyadh S.S., AlSaadi M.A., Jaafar W.Z., et al. // J. Clean. Prod. – 2019. – Vol.230. – P.783-793.
4. A study of ordered mesoporous carbon doped with Co and Ni as a catalyst of oxygen reduction reaction in both alkaline and acidic media / Gavrilov N., Momcilovic M., Dobrota A. S., et al. // Surf. Coat. Technol. – 2018. – Vol.349. – P.511-521.
5. Amination of brominated nanoporous activated carbon beads for the preparation of CO₂ adsorbents / Grishchenko L.M., Tsapyuk G.G., Novichenko N.S., et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2020. – Vol.699. – No. 1. – P.20-33.
6. Preparation of a sulfonated activated carbon fiber catalyst with γ -irradiation-induced grafting method / Li Q., Chen S., Zhuang L., et al. // J. Mater. Res. – 2012. – Vol.27. – No. 24. – P.3083-3089.
7. Kang S., Ye J., Chang J. Recent advances in carbon-based sulfonated catalyst: preparation and application // Int. Rev.

Chem. Eng. – 2013. – Vol.5. – No. 2. – P.133-143.

8. Knaggs E.A., Nepras M.J. Othmer K. // *Encyclopedia of chemical technology*. – Hoboken: Wiley, 2014. – P.1-52.

9. 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.

10. Solid acids with SO₃H groups and tunable surface properties: versatile catalysts for biomass conversion / Russo P.A., Antunes M.M., Neves P., et al. // *J. Mater. Chem. A*. – 2014. – Vol.2. – No. 30. – P.11813-11824.

11. Cellulose-derived carbon bearing –Cl and –SO₃H groups as a highly selective catalyst for the hydrolysis of cellulose to glucose / Pang Q., Wang L.Q., Yang H., et al. // *RSC Adv.* – 2014. – Vol.4. – P.41212-41218.

12. Effect of ultrasonic treating on the thermal oxidation of ultrafine dispersed detonation nanodiamonds / Tsapyuk G.G., Diyuk V.E., Mariychuk R., et al. // *Appl. Nanosci.* – 2020. – Vol.10. – P.4991-5001.

13. 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.

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

15. From destructive CCl₄ adsorption to grafting SO₃H groups onto activated carbon fibers / Grishchenko L.M., Vakaliuk A.V., Diyuk V.E., et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2018. – Vol.673. – No. 1. – P.1-15.

Надійшла до редакції 04.02.2022

CATALYSTS FOR DEHYDRATION OF ISOPROPYL ALCOHOL BASED ON CHLORINATED CARBON FIBER

L.M. Grishchenko ^{a,*}, A.V. Vakaliuk ^a, G.G. Tsapyuk ^a, I.P. Matusko ^a, V.V. Kuryliuk ^a, O.V. Mischanchuk ^b, V.V. Lisnyak ^a

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

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

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

Gas-phase chlorination of carbon fiber based on polyacrylonitrile was performed and active chlorine-containing precursors were obtained, in which chlorine can be replaced by sulfur-containing functional groups. It is shown that chlorination of carbon fiber samples with carbon tetrachloride at temperatures of 300, 450 and 600°C in an argon stream leads to the introduction of 0.2–1.7 mmol g⁻¹ of chlorine into the surface layer of the fiber. The thermodesorption properties of the modified carbon fiber samples were investigated by thermogravimetry and thermoprogrammed desorption with mass spectrometric

registration of products. It was established that the obtained samples exhibit a relatively high thermal stability. The study conducted by means of thermoprogrammed desorption method showed that chlorine is desorbed from the surface in a wide temperature range (up to 800°C). It was found that the treatment of chlorinated samples with sulfur-containing reagents with subsequent oxidation produce the samples of carbon fiber with a concentration of sulfo-groups up to 0.3 mmol g⁻¹, which are catalytically active in the dehydration reaction of isopropyl alcohol in the gas phase. The temperature of 50% conversion of isopropyl alcohol to propylene was used as a measure of catalytic activity. It was found that pre-chlorination leads to an increase in the catalytic activity of the fiber modified with sulfur-containing reagents: the temperature of 50% conversion of isopropyl alcohol to propylene is 215–290°C, depending on the concentration of sulfo-groups.

Keywords: carbon fiber; surface chlorination; acid groups; heterogeneous catalysts; dehydration of isopropyl alcohols.

REFERENCES

1. Park S.J. *Carbon fibers*. Dordrecht: Springer; 2015. 370 p. doi: 10.1007/978-94-017-9478-7.

2. Li D, Ma X. Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood. *Cellulose*. 2013; 20: 1649-1656. doi: 10.1007/s10570-013-9981-8.

3. Fiyadh SS, AlSaadi MA, Jaafar WZ, AlOmar MK, Fayaed SS, Mohd NS, et al. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. *J Clean Prod*. 2019; 230: 783-793. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.05.154.

4. Gavrilov N, Momcilovic M, Dobrota AS, Stankovic DM., Jokic B, Babic B, et al. A study of ordered mesoporous carbon doped with Co and Ni as a catalyst of oxygen reduction reaction in both alkaline and acidic media. *Surf Coat Technol*. 2018; 349: 511-521. doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.06.008.

5. Grishchenko LM, Tsapyuk GG, Novichenko NS, Mischanchuk OV, Yatsymyrskiy AV, Boldyrieva OYu, 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.

6. 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.

7. Kang S, Ye J, Chang J. Recent advances in carbon-based sulfonated catalyst: preparation and application. *Int Rev Chem Eng*. 2013; 5(2): 133-143. doi: 10.15866/IRECHE.V5I2.6912.

8. Knaggs EA, Nepras MJ, Othmer K. *Encyclopedia of chemical technology*. Hoboken: Wiley; 2014. p. 1-52.

9. 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.

10. 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.

11. Pang Q, Wang L, Yang H, Jia L, Pana X, Qiu C. Cellulose-derived carbon bearing $-Cl$ and $-SO_3H$ groups as a highly selective catalyst for the hydrolysis of cellulose to glucose. *RSC Adv.* 2014; 4: 41212-41218. doi: 10.1039/C4RA05520A.

12. Tsapyuk GG, Diyuk VE, Mariychuk R, Panova AN, Loginova OB, Grishchenko LM, et al. Effect of ultrasonic treatment on the thermal oxidation of detonation nanodiamonds. *Appl Nanosci.* 2020; 10: 4991-5001. doi: 10.1007/s13204-020-01277-2.

13. 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.

14. Grishchenko LM, Vakaliuk AV, Diyuk VE, Boldyrieva OYu, Lisnyak VV, Radkevich VZ, et al. Functionalization of surface layer of nanoporous carbon fibers with bromine and amine functional groups. *Proc 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP)*. 2017; 01PCSI19-1-01PCSI19-6. doi: 10.1109/NAP.2017.8190155.

15. Grishchenko LM, Vakaliuk AV, Diyuk VE, Mischanchuk OV, Boldyrieva OYu, Bezugla TM, et al. From destructive CCl_4 adsorption to grafting SO_3H groups onto activated carbon fibers. *Mol Cryst Liq Cryst.* 2018; 673: 1-15. doi: 10.1080/15421406.2019.1578488.