

Список використаних джерел

1. Yantasee W., Lin Yu., Fryxell G. E., Alford K. L., Busche B. J., Johnson Ch.D. Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43, 2759–2764.
2. Sevilla M., Fuertes A. B., Mokaya R. Energy Environ. Sci., 2011, 4, 1400–1410.
3. Yang Y., Ken Ch., Burke N. Catal. Today, 2011, 178, 197–205.
4. Діюк В.Є., Грищенко Л.М., Задерко О.М., Безугла Т.М., Яцимирський В.К. Укр. хім. журнал, 2011, 1/2, 34–39.
5. Wang J., Senkovska I., Kaskel S., Liu Q. Carbon, 2014, 75, 372–380.
6. Tellez-Juárez M. C., Fierro V., Zhao W., Fernández-Huerta N., Izquierdo M. T., Reguera E., Celzard A. Int. J. Hydrogen Energy, 2014, 39, 4996–5002.
7. Vukičević R., Hierzenberger P., Hild S., Beuermann S. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2010, 48, 4847–4854.
8. Клипа К., Задерко О., Діюк В., Іщенко О. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2013, 1(49), 45–48.
9. Barpanda P., Fanchini G., Amatucci G.G. Carbon, 2011, 49, 2538–2548.
10. Veselovska K. I., Veselovskiy V. L., Diyuk V. E., Gaidai S. V., Ishchenko O. V. J. Superhard Mater., 2015, 37(3), 189–193.

Надійшла до редколегії 25.05.15

K. Veselovskaya, asp., ki.veselovska@gmail.com

В. Веселовский, канд. хим. наук,

В. Диук, канд. хим. наук

Б. Мисчанчук, инж.

А. Беда, канд. хим. наук

Е. Ищенко, д-р. хим. наук

КНУ имени Тараса Шевченка, Киев

МОДИФИЦИРОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ПУТЕМ ГАЗОФАЗНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ПАРАМИ CH_2Cl_2

Показано, что хлорирование активированного угля (АУ) парами CH_2Cl_2 обеспечивает привитие хлора до 4,5 ммоль/г для марки ГСГД и 8,7 ммоль/г для марки СКН. Выявлено, что интенсивный рост массы без выхода на насыщение при высоких температурах объясняется вкладом присоединения углерода в матрицу угля на фоне прививки хлора. Установлено, что независимо от марки АУ привит хлор десорбируется только в виде молекулы HCl . Получены кинетические параметры хлорирования для АУ марки СКН в температурном интервале 500–600°С.

Ключевые слова: активированный уголь, газофазное хлорирование, модифицирование поверхности, ТГА, ТПД МС.

K. Veselovska, PhD student, ki.veselovska@gmail.com,

V. Veselovskiy, PhD,

V. Diyuk, PhD,

B. Mischanchuk, engineer,

A. Byeda, PhD,

E. Ishchenko, Dr. Sci.

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

MODIFICATION OF ACTIVATED CARBON BY THE GAS-PHASE CHLORINATION WITH CH_2Cl_2 VAPOR

It was shown that the gas-phase chlorination of Activated Carbon (AC) with dichloromethane is an effective method of modifying and provides grafting of chlorine up to 4.5 mmol/g for HSHD and 8.7 mmol/g for SCN. According to the chemical analysis of the chlorinated AC samples, the concentration of the grafted chlorine increases with the temperature increase. The higher concentration of the grafted chlorine in the case of the SCN in comparison with the HSHD, is explained by its greater matrix reactivity. The results obtained of the surface chlorination demonstrate perspective of using this method for modifying AC in order to obtain carriers and sorbents with a high concentration of grafted groups. The gas-phase chlorination of the AC samples (a batch of 50 mg), previously dried at 120 °C for 2 hours, was conducted with CH_2Cl_2 vapor in a stream of argon (40 cm^3/min) under non-isothermal and isothermal conditions using gravimetric control of the reaction. A characteristic feature of the SCN chlorination was an intensive growth of the mass without achieving saturation at high temperatures, which is explained by contribution of attaching carbon to the coal matrix on the background of the grafting chlorine. A similar character of the chlorination curve (without achieving saturation) was observed in the case of the SCN sample, but only at temperatures above 700 °C. The Surface condition of the chlorinated AC samples was studied using temperature programmed desorption mass spectrometry (TPD MS) analysis of particles that were desorbed. The TPD MS studies showed that regardless of the AC brand the grafted chlorine is quite reactive and is desorbed only as HCl molecules at moderate temperatures. Also the kinetic parameters for the SCN chlorination in the temperature range 500–600°C were calculated.

Key words: activated carbon gas-phase chlorination, surface modification, TGA, TPD MS.

УДК 544.47:544.344 + 546.73 + 546.74 + 546.264-31

М. Жлуденко, асп.,

Т. Захарова, канд. хим. наук,

С. Гайдай, канд. хим. наук, gaidaisv@mail.ru,

А. Яцимирський, канд. хим. наук

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

АКТИВНІСТЬ Co-Ni НАНЕСЕНИХ НА ТЕРМОРОЗШИРЕНИЙ ГРАФІТ ТА SiC КАТАЛІЗАТОРІВ В РЕАКЦІЇ CO_2+H_2

Досліджено каталітичну активність Co-Ni каталізаторів, нанесених на ТРГ та SiC в реакції CO_2+H_2 та отримано каталізатори, що стабільно працюють з високою селективністю в інтервалі температур 300–500 °С. Для зразків на основі SiC отримано більш низькотемпературні каталізатори в порівнянні з носієм ТРГ, що може бути пов'язано із графітизацією каталізаторів.

Ключові слова: реакція CO_2+H_2 , Co-Ni каталізатори, терморозширений графіт, карбід кремнію.

Вступ. На сьогоднішній день однією з найбільш гострих екологічних проблем людства є проблема парникового ефекту [1]. Завдяки зростаючим викидам вуглекислого газу життя людей та стан довкілля зазнають впливу глобального потепління і, як наслідок, змін клімату. Для зменшення концентрації CO_2 у атмосфері застосовуються такі методи, як утилізація [2, 3] і хімічна рециркуляція CO_2 [4]. Однак використання CO_2 як сировини в хімічних перетвореннях (реакція Сабатьє та ін.) для синтезу екологічно безпечного палива або цінних продуктів є найбільш практичним методом. Раніше при розробці каталізаторів для реакції метанування CO_2 основну увагу приділяли нанесеним Ru, Rh, Pd, Pt, Re каталізаторам, оскільки вони проявляють високу каталітичну активність, зокрема при низьких температурах [5]. Але дані метали мають високу вартість, низьку селек-

тивності в хімічних перетвореннях (реакція Сабатьє та ін.) для синтезу екологічно безпечного палива або цінних продуктів є найбільш практичним методом. Раніше при розробці каталізаторів для реакції метанування CO_2 основну увагу приділяли нанесеним Ru, Rh, Pd, Pt, Re каталізаторам, оскільки вони проявляють високу каталітичну активність, зокрема при низьких температурах [5]. Але дані метали мають високу вартість, низьку селек-

тивність за метаном при високій концентрації CO_2 та схильність до обуглювання. Ці властивості обмежують застосування благородних металів в реакції метанування CO_2 . В той же час каталізатори на основі перехідних металів, зокрема Ni, широко досліджуються, оскільки мають високу каталітичну активність і низьку вартість [6]. Також продовжуються пошуки найоптимальнішого носія; найпоширенішими є SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Ga_2O_3 , La_2O_3 та їх комбінація [7], але не вирішеною проблемою залишається механізм реакції метанування CO_2 . Існує безліч думок, однак в кожному окремому випадку необхідно встановлювати механізм каталітичної реакції для різних систем каталізатор-носії.

Метою роботи є дослідження каталітичної активності Co-Ni нанесених на ТРГ (терморозширений графіт) та SiC каталізаторів, а також порівняння каталітичних властивостей зразків в залежності від використаного носія.

Експериментальна частина. Вивчено три серії каталізаторів: 1 – в якості носія використано SiC, 2 та 3 – ТРГ з різною кількістю активної фази. Зразки на основі карбіду кремнію містили 20 мас. % металів, а на основі ТРГ – 20 та 60 мас. %. Активною фазою каталізаторів виступала суміш металів Co та Ni у певному співвідношенні. Зразки синтезувались методом просочування розчинами нітратів металів з подальшим упарюванням

та досушуванням протягом 12 годин при температурі 120°C . Відновлення отриманих оксидів металів на поверхні носіїв до металічного стану проводили газовою сумішшю (50 %об. H_2 , 50 %об. He) за атмосферного тиску протягом 1 години при температурі 500°C . Вимірювання каталітичної активності проводили при атмосферному тиску з хроматографічним аналізом реакційної суміші наступного складу (об. %): 2,0 CO_2 , 43 He та 55 H_2 , за допомогою хроматографа SHIMADZU GC – 2014. Загальний потік газу становив 100 мл/хв., наважка зразка: 1 г у випадку каталізаторів на основі SiC та 0,02 г у випадку зразків на основі ТРГ.

Стан поверхні оксидних каталізаторів вивчали методом програмованої термодесорбції з використанням мас-спектрометра MX 7304A, як детектора частинок, що десорбуються. Значення питомої поверхні визначали за низькотемпературною адсорбцією аргону. Фазовий склад каталізаторів визначали за даними рентгенофазового аналізу. Морфологія та хімічний склад отриманих каталізаторів вивчалися методом рентгеноспектрального мікроаналізу SEM PEMA-102-2, кількісні розрахунки хімічного складу виконувались за стандартною методикою ZAF корекції.

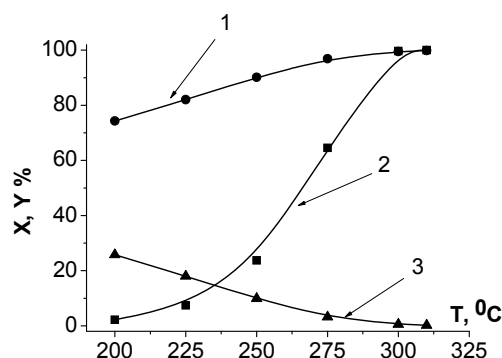
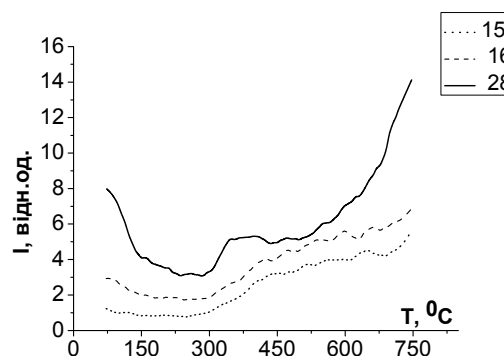
Результати та їх обговорення. Склад синтезованих каталізаторів, а також результати каталітичного експерименту наведені у таблиці.

Таблиця

Склад каталізаторів, температура 100% перетворення ($T^{100}, ^\circ\text{C}$) та селективність ($S_{\text{CH}_4}, \%$)											
20% мас. Me/ SiC				20% мас. Me/ ТРГ				60% мас. Me/ ТРГ			
Co, %	Ni, %	$T^{100}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{CH}_4}, \%$	Co, %	Ni, %	$T^{100}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{CH}_4}, \%$	Co, %	Ni, %	$T^{100}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{CH}_4}, \%$
0	100	510	55	20	80	400	70	0	100	475	70
20	80	425	100	40	60	400	20	60	40	475	90
40	60	400	99	60	40	400	50	80	20	475	60
60	40	375	99	80	20	450	70	100	0	475	70
75	25	300	95								
80	20	300	100								
100	0	370	98								

Як видно з представлених в таблиці даних, співвідношення металів Co/Ni (на основі SiC) в діапазоні значень 60-80/40-20 є найкращим для реакції метанування, а саме, було отримано максимальну кількість метану зі збереженням селективності за метаном 99% в широкому інтервалі температур. Найбільшою активністю та досягненням повного ступеня перетворення CO_2 при низьких температурах характеризується зразок 80/20-Co/Ni_SiC, в якого перетворення CO_2 в метан відбувається вже при температурі близько 240°C і при 300°C виходить на насичення з конверсією більше 99% (рис. 1). Селективність за метаном при цьому поступово наростає і досягає 99% при 300°C (рис. 1). Отже, таке співвідношення металів є оптимальним для даної системи за рахунок створення необхідної кількості активних центрів на поверхні підкладки та розподілення металів за розміром. Відомо, що один компонент активної фази може запобігати агломерації частинок іншого компоненту, а більше число частинок меншого розміру створює більшу кількість активних центрів на поверхні для адсорбції та гідрогенування CO_2 .

На рис. 2 представлений ТД-спектр найактивнішого каталізатора на основі SiC – 80/20-Co/Ni_SiC. При 300°C починається десорбція CO (m/z 28), CH_4 (m/z 16) та CH_3 (m/z 15) з поверхні каталізатора. Ця температура відповідає температурному інтервалу інтенсивного перебігу каталітичної реакції. Видно, що на ТД-спектрі активного зразка не було зафіксовано інтермедиату HCO (m/z 29), а спостерігається лише десорбція продукту реакції CH_4 та його уламку CH_3 .

Рис. 1. Залежність конверсії CO_2 (2), виходу CH_4 (1) та CO (3) від температури для зразка 80/20-Co/Ni_SiCРис. 2. ТД-спектр CH_3 , CH_4 , CO з поверхні зразка 80/20-Co/Ni_SiC після каталітичної реакції

Серія зразків на основі ТРГ з вмістом металів 20% виявилась найбільш активною і характеризується схожим ходом кривих, однак без тенденції до насичення при високих температурах та нижчими значеннями селективності. Зразок 20/80-Co/Ni ТРГ має найвищий вихід метану при температурі 400 °С з селективністю близько 70% в межах серії каталізаторів на основі ТРГ з вмістом металів 20% (табл.).

Серія каталізаторів на основі ТРГ з вмістом металів 60% має більш високі робочі температури: 100% конверсія CO₂ досягається лише при 475°C, однак з різним виходом метану. Серед серії каталізаторів на основі

ТРГ з вмістом активної фази 60% зразок 60/40-Co/Ni ТРГ (60%) показав найкращі результати і за конверсією CO₂, і за виходом метану (табл.).

Зразок 60/40-Co/Ni ТРГ (20%) досліджувався методом SEM. На рис. 3 представлені мікрофотографії даного каталізатора до реакції. На фотографіях чітко просліджується ниткоподібна будова носія та часточки нанесених металів. Поверхня ТРГ є дефектною з великою кількістю пор, що виступають у ролі адсорбційних центрів для активної фази. Розподіл часточок за розміром неоднорідний: від 5 до 40 мкм. Форма нанесених часточок переважно сферична.

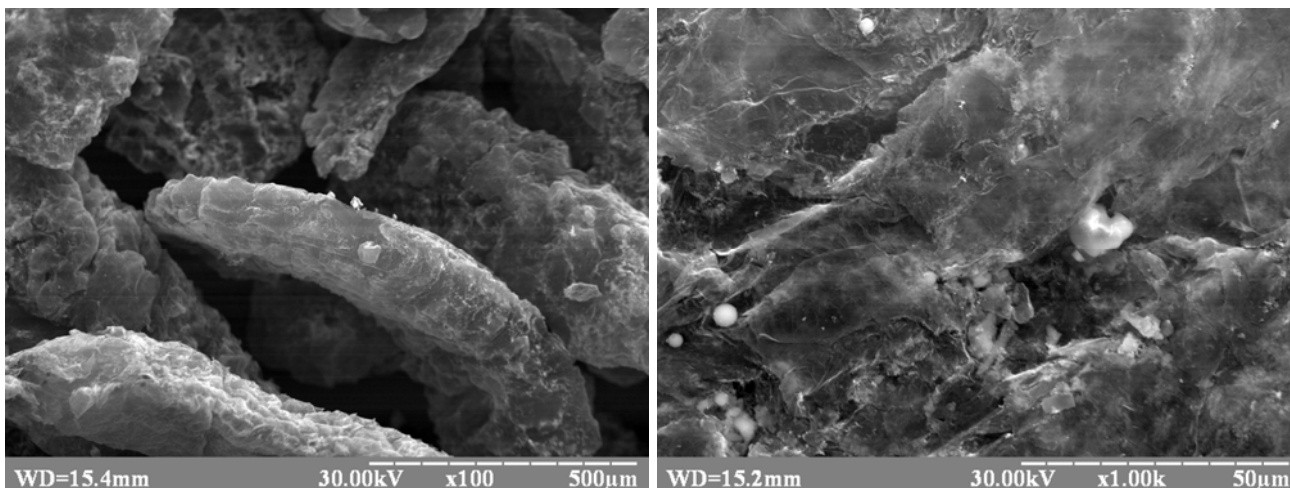


Рис. 3. Мікрофотографії зразка 60/40-Co/Ni ТРГ (20%)

Для встановлення розподілу активної фази по поверхні носія для зразка 60/40-Co/Ni ТРГ (20%) були одержані ЕДС профілі інтенсивності, які показали, що співвідношення металів відповідає тій кількості металів, що була нанесена при синтезі каталізаторів.

Каталізатори на основі ТРГ показали нижчу каталітичну активність, ніж на основі карбиду кремнію. Однак це пов'язано з масою загрузки каталізатора в реактор: оскільки зразки на основі ТРГ є досить пористими та об'ємними, їх наважка становила 0,02 г, на відміну від наважки зразків на основі SiC масою 1г. Тому, при перерахунку на 1г металу та порівнянні активностей каталізаторів за однакової температури видно, що найбільш активними з кожної серії каталізаторів є зразки 60/40-Co/Ni_80% ТРГ, 100/0-Co/Ni_40% ТРГ та 80/20-Co/Ni_SiC. Однак каталізатори на основі ТРГ з вмістом активної фази 20% показали найвище значення каталітичної активності. Такі результати можна пояснити наступним чином. Аналіз результатів вивчення поверхні носіїв за низькотемпературною адсорбцією аргону показав, що питома поверхня SiC є досить малою ($S_{\text{пит}} = 0,56 \text{ м}^2/\text{г}$). Тому можна зробити висновок, що металічна активна фаза не є нанесеною на карбід кремнію, а каталізатори є масивними зразками, в яких SiC виступає у якості промотора, що запобігає спіканню. Питома поверхня ТРГ є значно більшою за питому поверхню карбиду кремнію і становить $150 \text{ м}^2/\text{г}$. Отже, можна припустити, що більша активність каталізаторів на основі ТРГ пов'язана саме з більшою пористістю носія та спорідненістю метал-носії, а тому активна фаза металів більш рівномірно розподілена по поверхні та створює більше активних центрів для адсорбції газу. Серія зразків на основі ТРГ з вмістом металічної фази 60% є менш активною за каталізатори на основі ТРГ з меншим вмістом активної фази, оскільки надлишок металу блокує активні

центри поверхні. Кількість активної фази виявилась завеликою для рівномірного розподілення металів по поверхні носія, що призвело до зменшення каталітичної активності даних зразків.

Рентгенограма зразка 0/100-Co/Ni ТРГ (60%) підтверджує наявність кубічного Ni та фази графіту для дослідженого каталізатора.

Висновки. Достіжено каталітичну активність Co-Ni каталізаторів, нанесених на SiC та ТРГ та показано, що активність зразка 80/20-Co/Ni_SiC має найвищі значення. Каталізатори на основі SiC показали кращу каталітичну активність при низьких температурах, ніж зразки на основі ТРГ, що пов'язано з суттєво різною питомою поверхнею та різною абсолютною кількістю каталітично активної маси. Однак каталітична активність на одиницю активної маси є вищою для зразків із ТРГ. Підвищення кількості активної маси для зразків на основі ТРГ не призвело до зростання каталітичної активності. ТД дослідження зразків не підтверджують утворення формільних інтермедіатів в реакції метанування, тому необхідні подальші дослідження для дискримінації можливих механізмів реакції.

Список використаних джерел

1. Davis S J, Caldeira K, Matthews H D. Science, 2010, 329(5997), 1330–1333.
2. Rochelle G T. Science, 2009, 325(5948), 1652–1654.
3. Wu D., Xu Q., Liu D.H., Zhong C.L. J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 16611–16617.
4. Wang N., Chu W., Huang L.Q., Zhang T. J. Nat. Gas Chem., 2010, 19(2), 117–122.
5. Beuls A., Swalus C., Jacquemin M., Heyen G., Karelovic A., Ruiz P. Appl. Catal. B, 2012, 113–114, 2–10.
6. Tada S, Shimizu T, Kameyama H, Haneda T, Kikuchi R. Int. J. Hydrogen Energy, 2012, 37, 5527–5531.
7. Wei Wang, Shengping Wang, Xinbin Ma, Jinlong Gong. Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 3703–3727.

Надійшла до редколегії 22.06.15

М. Жлуденко, асп.,
Т. Захарова, канд. хим. наук,
С. Гайдай, канд. хим. наук, gaidaisv@mail.ru,
А. Яцимирский, канд. хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

АКТИВНОСТЬ Co-Ni НАНЕСЕННЫХ НА ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ И SiC КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ CO₂+H₂

Исследована каталитическая активность Co-Ni катализаторов, нанесенных на терморасширенный графит и SiC в реакции CO₂+H₂. Получены катализаторы, стабильно работающие с высокой селективностью в интервале температур 300-500 °С. Для образцов на основе SiC получены более низкотемпературные катализаторы в сравнении с носителем ТРГ, что может быть связано с графитизацией катализаторов.

Ключевые слова: реакция CO₂+H₂, Co-Ni катализаторы, терморасширенный графит, карбид кремния.

M. Zhudenko, Ph.D. student,
T. Zakharova, Ph.D.,
S. Gayday, Ph.D., gaidaisv@mail.ru,
A. Yatsimirsky, Ph. D.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

ACTIVITY OF Co-Ni CATALYSTS SUPPORTED BY SiC AND THERMOEXPHOLIATED GRAPHITE IN CO₂+H₂ REACTION

The catalytic activity of Co-Ni/SiC and Co-Ni/thermoexpholiated graphite (TEG) catalysts in the CO₂+H₂ reaction was investigated. Stable high-selective at 300-500 °C catalysts are obtained. It is shown that catalysts on the SiC support are more active at lower temperatures than that on the TEG support due to possible graphitization of the catalytically active mass.

Three series of catalysts with different Co-Ni ratio were obtained: 1) 20 % of metals on SiC (0.6 m²/g), 2) 20 % of metals on TEG (150 m²/g) and 3) 60 % metals on TEG. For all series total conversion of CO₂ was registered. Selectivity towards H₂ was 99 % for the SiC series. Maximum activity was seen for the samples with Co-Ni ratio of 60-40 to 80-20. Series with 60 % of metals on TEG exhibits lower activity than that with 20 %, that can be explained by lower dispersity of metals on the surface and graphitization of metals. The highest activity was exhibited by SiC series despite of low specific surface. This can be explained by higher absolute mass of metals loaded on SiC in comparison to TEG due to high density of the SiC support. TPD MS investigations of the surface layer showed that no intermediates are desorbed, only CH₄ and CO were registered by mass spectrometer. Hence the additional kinetic experiments must be conducted on order to discriminate possible mechanisms of the reaction.

Keywords: CO₂+H₂ reaction, Co-Ni catalysts, thermoexpholiated graphite, SiC.

УДК 661.183.2+621.794+544.47

Л. Грищенко, канд. хим. наук
liudmyla.grishchenko@uandex.ua
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

КАТАЛИТИЧНА АКТИВНІСТЬ МОДИФІКОВАНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ В РЕАКЦІЇ ДЕГІДРАТАЦІЇ НИЖЧИХ НАСИЧЕНИХ СПИРТІВ

Проведено модифікування активованого вугілля кислотними групами та отримано гетерогенні каталізатори кислот-основних реакцій. Досліджено каталітичну активність синтезованих матеріалів в реакції дегідратації етилового та метилового спиртів. Вивчено вплив попередньої окиснювальної обробки на активність отриманих зразків.

Ключові слова: активоване вугілля, модифікування поверхні, сульфювання, дегідратація спиртів.

Вступ. Кислотно-основні каталізатори широко використовуються в різноманітних промислово важливих процесах, таких як ізомеризація, гідратація та дегідратація, полімеризація, синтез етерів та естерів тощо [1, 2]. Щорічно більше 15 млн тон сірчаної кислоти використовується як регенерований кислотний каталізатор, що потребує застосування спеціального обладнання, викликає необхідність нейтралізації, відмивки продуктів реакції та утилізації стічних вод [3]. Тому перспективним є створення нових активних низькотемпературних гетерогенно-каталітичних систем, що містять термічно та гідролітично стійкі центри високої кислотності [4, 5]. Вуглецеві матеріали (ВМ) як адсорбенти та носії каталізаторів мають унікальні властивості, які визначаються як текстурними характеристиками, так і хімічною природою поверхні. Однак, використання ВМ часто обмежується їхнім застосуванням у різних процесах лише як хімічно інертної матриці для механічного нанесення металів, сульфідів, оксидів тощо [6]. Отже, важливим завданням є розробка систематичного підходу щодо хімічного модифікування поверхні вуглецевих матеріалів із забезпеченням оптимальних властивостей (питома поверхня, розмір пор, концентрація прищеплених центрів) одержаних систем для використання їх в процесах селективної адсорбції та каталізу. Основним методом отримання вуглецевих матеріалів, що містять на поверхні сильні кислотні центри є їх обробка олеумом та сірчаною кислотою [7-10], причому найвищу концен-

трацію сульфогруп можна отримати при сульфюванні неповністю карбонізованих вуглецевих матеріалів [3,11]. Однак отримані такими способами каталізатори мають незадовільні механічні характеристики, що ускладнює їх використання в рідкофазних реакціях, особливо при нагріванні, вони швидко дезактивуються і їх каталітична активність зменшується [3]. Крім того, не завжди вдається отримати значну концентрацію функціональних груп на поверхні вуглецевих матеріалів [12-14]. Застосування каталізаторів, отриманих іншими методами, зокрема просоченням вуглецевих носіїв потрібними компонентами (кислотами, сполуками металів тощо) обмежується використанням їх переважно для газозфазних реакцій, оскільки при проведенні реакцій в рідкій фазі може відбуватися вимивання активного компонента в розчин, видалення його із зони проведення реакції і за рахунок цього – втрата активності каталізатора. Матеріали, отримані за допомогою попереднього галогенування, зокрема бромуювання, містять невисоку концентрацію кислотних груп, що пов'язано з невеликими виходами при заміщенні галогенів на сірковмісні групи [13]. Крім того, часто отримані матеріали містять бром в адсорбованій формі або у вигляді інтеркалятів, який не здатний до подальшого заміщення на інші типи функціональних груп [14-15].

Раніше було показано, що активоване вугілля (АВ) з нанесеними сильними кислотними центрами має високу каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропіло-