

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 CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>

*Исследована каталитическая активность Co-Ni катализаторов, нанесенных на терморасширенный графит и SiC в реакции CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>. 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 CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>, Co-Ni катализаторы, терморасширенный графит, карбид кремния.

M. Zhlyudenko, 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 CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> REACTION

*The catalytic activity of Co-Ni/SiC and Co-Ni/thermoexpholiated graphite (TEG) catalysts in the CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 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 m<sup>2</sup>/g), 2) 20 % of metals on TEG (150 m<sup>2</sup>/g) and 3) 60 % metals on TEG. For all series total conversion of CO<sub>2</sub> was registered. Selectivity towards H<sub>2</sub> 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 CH<sub>4</sub> 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:* CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> reaction, Co-Ni catalysts, thermoexpholiated graphite, SiC.

УДК 661.183.2+621.794+544.47

Л. Грищенко, канд. хім. 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 катализатори кислот-но-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 катализатори 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 катализатор, 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 катализаторів 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 катализатори 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 катализаторів, 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 катализатора. 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-

вого спирту [16]. Активність модифікованого вугілля в даній реакції залишається досить високою при багаторазовому використанні зразків АВ. Для найактивніших зразків відбувається повне перетворення ізопропілового спирту в пропілен та воду при температурі 150-175°C, причому цей процес проходить із 100% селективністю.

Метою даної роботи було вивчення каталітичної активності зразків модифікованого вугілля в реакціях дегідратації етилового та метилового спиртів та дослідження впливу попередньої окиснювальної обробки на активність отриманих матеріалів. В роботі також розглянуто стабільність активності зразків при їх багаторазовому використанні (зміна активності при застосування каталізаторів протягом трьох циклів нагріву-охолодження) та проведено порівняння з аналогічними даними щодо дегідратації ізопропілового спирту.

**Експериментальна частина.** Як вихідний матеріал було використане активоване вугілля, виготовлене з фруктових кісточок, з розмірами частинок 0,5–1 мм. Основні параметри вихідних зразків АВ: сорбційний об'єм пор за водою  $V_s = 0,41 \text{ см}^3/\text{г}$ , питома поверхня  $S_{\text{пит}} = 1350 \text{ м}^2/\text{г}$ . Методика одержання модифікованих зразків вугілля детально описана в [16]. Перед нанесенням кислотних центрів проводили попередню обробку АВ за допомогою розчинів пероксиду водню та азотної кислоти (для збільшення концентрації полярних груп, що можуть виступати місцями для формування кислотних центрів) та нанесення  $\alpha$ -метилстиролу з подальшою його полімеризацією (для збільшення концентрації "ароматичного" водню, що легко змищується на сульфогрупи); відповідні одержані три типи матриць для подальшого нанесення кислотних центрів позначені як АВ/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , АВ/ $\text{HNO}_3$  та АВ/ПМС. Нанесення кислотних центрів на поверхню здійснювали в результаті обробки вихідного, окиснених зразків вугілля та АВ/ПМС сірчаною кислотою, олеумом (вміст  $\text{SO}_3$  20%), парами сірки з подальшим окисненням зразка пероксидом водню, а також в результаті нанесення фосфорновольфрамкової кислоти; ці зразки позначені як АВ/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ , АВ/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ , АВ/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ , АВ/ПМС/ $\text{SO}_3$ , АВ/ $\text{S}/\text{H}_2\text{O}_2$ , АВ/ $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ , АВ/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$  та АВ/ $\text{HNO}_3/\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ , відповідно.

Концентрацію сірки та вольфраму (у перерахунку на  $\text{WO}_3$ ) визначали методом хімічного аналізу (ХА) [17, 18], дослідження термічної стійкості каталітичних систем проводили за допомогою методів термопрограмованої десорбції з ІЧ-спектрометричною (ТПДІЧ) та мас-спектрометричною (ТПДМС) реєстрацією продуктів. Перед дослідженнями зразки АВ висушували при температурі 120°C до постійної маси. При використанні методу ТПДІЧ зразки нагрівали в потоці аргону при температурі від 25 до 850°C із швидкістю 10°C/хв. Потік аргону складав 45 мл/хв. Одночасно вимірювали величину втрати маси, віднесено до 1 г зразка та концентрації газоподібних продуктів десорбції, що є продуктами розкладу функціональних поверхневих груп АВ. При використанні методу ТПДМС зразки АВ розміщували у кварцевій кюветі, з'єднаній з мас-спектрометром MX 7304 А (роздільна здатність – 40 000), де вакуумували до  $10^{-4}$  Па при 25°C для видалення фізично сорбованих речовин та записували мас-спектри продуктів десорбції в діапазоні температур 25–850°C із швидкістю нагрівання 10°C/хв. При аналізі одержаних залежностей використовували відомі дані з температурних інтервалів розкладу певних типів поверхневих груп активованого вугілля [19-20].

Для досліджень реакцій дегідратації спиртів використовували проточну установку для вивчення кінетики гетерогенно-каталітичних процесів у газовій фазі. Мірою

каталітичної активності в реакції дегідратації спиртів виступала температура максимального перетворення ( $t_{\text{макс}}$ ) їх в продукти реакції. Температури початку реакції дегідратації та максимального перетворення спиртів у відповідні продукти реакції були визначені із залежностей  $\ln c = f(1/T)$ . При вивченні реакції дегідратації етилового спирту його концентрація в потоці (45 мл/хв) складала  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Основним продуктом реакції при дегідратації етанолу є діетиловий етер, лише при використанні зразків АВ, модифікованих фосфорновольфрамковою кислотою, спостерігається утворення невеликої кількості етилену. Також у всіх випадках спостерігаються смуги поглинання незначної інтенсивності в області  $1750 \text{ см}^{-1}$ , які належать, імовірно, валентним коливанням карбонільної групи ацетальдегіду, особливо це характерно для зразка КАВ/ $\text{S}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Визначення етилового спирту, діетилового етеру та етилену проводили за смугами поглинання в області  $3685 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$  етанолу),  $1130 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  діетилового етеру) та  $1630 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$  етилену). При дослідженні реакції дегідратації метилового спирту його концентрація в потоці (45 мл/хв) складала  $2,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Основним продуктом реакції для всіх зразків є диметиловий етер ( $\nu_{\text{C-O-C}} = 1170 \text{ см}^{-1}$ ), лише при використанні зразків, оброблених сірчаною кислотою в ІЧ-спектрах спостерігаються смуги поглинання невеликої інтенсивності, що належать, ймовірно, до валентних коливань карбонільної групи формальдегіду. Порівняно з конденсованою фазою, для поглинання С-О-С зв'язку диметилового етеру спостерігається зміщення на  $45 \text{ см}^{-1}$  у високочастотну область, а для смуги поглинання валентного коливання спиртової групи зміщення у високочастотну область складає  $360 \text{ см}^{-1}$ .

**Результати та їх обговорення.** При дослідженні реакції дегідратації етилового спирту в газовій фазі було встановлено, що утворення діетилового етеру починається при температурі 95-140°C (залежно від активності зразків), максимальне виділення спостерігається при  $t_{\text{макс}} = 160-225^\circ\text{C}$ . Утворення етилену (у випадку зразків, модифікованих фосфорновольфрамковою кислотою) починається при температурі, близькій до 200°C. Для зразків, модифікованих сірчаною кислотою, температура початку реакції для першого циклу складає 130°C, а максимального перетворення спирту в продукти реакції — 225°C (таблиця). Ці параметри зростають з кожним циклом нагріву-охолодження на 20–30°C, при цьому різко знижується швидкість утворення діетилового етеру, тобто даний зразок досить швидко втрачає активність і після другого циклу практично повністю дезактивується. Як і в реакції дегідратації ізопропанолу [16], так і в реакції дегідратації етилового спирту, на каталітичну активність зразків з нанесеною сірчаною кислотою суттєво впливає природа та концентрація поверхневих кисневмісних груп у вуглецевій матриці. При використанні окиснених АВ (особливо окиснених азотною кислотою) активність є вищою – температури перебігу реакції дегідратації для останнього зразка порівняно з вихідним знижуються на 10-35°C (таблиця). Каталітична активність зразка АВ/ $\text{S}/\text{H}_2\text{O}_2$  є подібною до попереднього зразка – температури початку реакції та максимального виділення діетилового етеру становлять 140-170 та 225-270°C для кожного циклу, відповідно; зменшення каталітичної активності складає 10-40°C на кожний цикл, але при цьому вихід діетилового етеру зменшується не так суттєво, як для АВ/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Зразок, модифікований сульфополістиролом, є дещо активнішим – температури перебігу реакції дегідратації етилового спирту для нього є меншими, порівняно з АВ/ $\text{S}/\text{H}_2\text{O}_2$  (на 5-20°C), але вихід діетилового етеру для нього теж зменшується. Для цього зразка температури

початку реакції та максимального виділення діетилового етеру з кожним циклом зростають на 15-20°C. Найбільш стабільними виявились зразки з нанесеною фосфорновольфрамовою кислотою, які проявляють досить високу активність – вони характеризуються найнижчими температурами початку та максимального виділення діетилового етеру: 110–125 та 160–180°C, відповідно. У випадку зразків з нанесеною фосфорновольфрамовою кислотою попереднє окиснення азотною кислотою приводить до зростання активності – температури перебігу реакції дегідратації зменшуються на 5–10°C, а для зразка АВ/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>/Н<sub>7</sub>[P(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>] цей параметр, навпаки, зростає на 5-15°C. За каталітичною активністю (згідно t<sub>макс</sub>) в даній реакції зразки модифікованого вугілля можна розмістити в наступний ряд: АВ, модифіковане фосфорновольфрамовою кислотою > АВ, модифіковане сірчаною кислотою > АВ з нанесеним сульфополістиролом > АВ, оброблене парами сірки; а за стабільністю (збереженням активності в процесі трьох циклів нагріву-охолодження): АВ/Н<sub>7</sub>[P(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>] > АВ/ПМС/СО<sub>3</sub> > АВ/S/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> > АВ/Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, тобто найбільш стабільними виявились зразки, модифіковані фосфорновольфрамовою кислотою та сульфополістиролом.

В реакції дегідратації метанолу утворення диметилового етеру починається при 100–145°C, максимальне виділення спостерігається при t<sub>макс</sub> = 180-255°C. В реакції дегідратації метилового спирту не всі зразки АВ з

нанесеними кислотними центрами мають високу каталітичну активність. Зокрема, для зразка, модифікованого сірчаною кислотою, вже після першого циклу відбувається практично повна його дезактивація. Цей процес проходить вже при температурі 50%-го виходу диметилового етеру. Як і в вище наведених випадках, на каталітичну активність зразків, оброблених сірчаною кислотою, значно впливає природа та концентрація поверхневих кисневмісних груп. При використанні окиснених вуглецевих матриць для зразків, оброблених сірчаною кислотою, температура початку реакції та максимального виходу етеру зменшується на 40–50°C для матриці, окисненої азотною кислотою та на 20°C – для матриці, окисненої пероксидом водню. КАВ/S/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> за каталітичною активністю наближається до КАВ/Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, але дезактивація відбувається не так швидко, як для першого зразка — зростання температур перебігу реакції відбувається на 30-40°C з кожним циклом нагріву-охолодження. Для цих зразків характерним є суттєве зменшення виходу етеру з кожним циклом (в 2-2,5 раза). Використання АВ з нанесеним сульфополістиролом призводить до меншого, порівняно з попередніми зразками, виходу диметилового етеру, але даний зразок є більш стабільним — зростання температур перебігу реакції відбувається на 20-30°C з кожним циклом.

Таблиця

Температура початку реакції (t<sub>поч</sub>) та максимального виходу (t<sub>макс</sub>) діетилового та диметилового етеру при дегідратації етилового та метилового спиртів за участю АВ, модифікованого кислотними центрами для першого циклу використання каталізаторів, температури максимумів десорбції кислотних груп з поверхні зразків, визначені методами ТПДМС та ТГА (t, °C), концентрація сірки та фольфраму, визначена методом ХА (с<sub>ХА</sub>), а також концентрація SO<sub>2</sub>, визначена методом ТГА (с(SO<sub>2</sub>))

Зразок	Етанол		Метанол		t, °C		с <sub>ХА</sub> , ммоль/г	с(SO <sub>2</sub> ), ммоль/г
	t <sub>поч</sub> , °C	t <sub>макс</sub> , °C	t <sub>поч</sub> , °C	t <sub>макс</sub> , °C	ТПДМС	ТГА		
АВ/Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	130	225	140	250	200, 255	330, -	0,99	0,94
АВ/Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub> /Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	105	220	120	230	180, 340	320, -	0,97	0,81
АВ/НNO <sub>3</sub> /Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95	215	100	200	180, 300	325, -	1,05	1,00
АВ/ПМС/СО <sub>3</sub>	135	205	145	250	215, 315	320, 440	0,99	0,90
АВ/S/Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub>	140	225	140	255	200, 265	320, 440	3,33	0,84
АВ/Н <sub>7</sub> [P(W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>6</sub> ]	120	165	110	200	> 440	> 540	1,31	-
АВ/Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub> /Н <sub>7</sub> [P(W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>6</sub> ]	125	180	105	255	> 420	> 500	1,45	-
АВ/НNO <sub>3</sub> /Н <sub>7</sub> [P(W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>6</sub> ]	110	160	100	180	> 430	> 550	1,20	-

Для зразків, модифікованих фосфорновольфрамовою кислотою, зростання температур перебігу реакції складає 10-40°C на кожний цикл, але при цьому швидкість утворення диметилового етеру залишається практично незмінною, отже цей зразок найкраще відповідає критерію стабільності порівняно з усіма іншими. Попередня окиснювальна обробка для даних зразків має аналогічний вплив, як і в реакції дегідратації етилового спирту – попереднє окиснення азотною кислотою приводить до зростання активності – температури перебігу реакції дегідратації зменшуються на 10-20°C, а для зразка АВ/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>/Н<sub>7</sub>[P(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>] t<sub>макс</sub>, навпаки, зростає зростає на 55°C (таблиця). Ряд стабільності в цьому випадку є аналогічним попередньому, в той же час як t<sub>макс</sub> для більшості зразків модифікованого АВ є подібними, лише зразки з нанесеною фосфорновольфрамовою кислотою характеризуються значно меншою температурою максимального утворення диметилового етеру.

Отже, найбільш активними та стабільними в обох реакціях виявились зразки, модифіковані фосфорновольфрамовою кислотою, що пов'язане з досить високою кислотністю цієї кислоти та значною її концентрацією на поверхні вугілля (таблиця). Крім того, дані зразки характеризуються досить високою термічною стійкістю – розклад кислоти на поверхні вугілля відбувається, згідно даних ТГА, при температурах вище 500°C [21]. Роз-

клад сірковмісних кислотних груп відбувається в температурному інтервалі 200-650°C [21]. Ці температури є нижчими, порівняно з температурами перебігу реакції дегідратації ізопропілового спирту (t<sub>макс</sub> = 150-175°C), але перебіг реакцій дегідратації етилового та метилового спиртів відбувається при значно вищих температурах, коли вже починає відбуватись процес розкладу кислотних груп, що і призводить до зменшення каталітичної активності сірковмісних зразків. Цей факт і є причиною того, що отримані каталізатори виявились менш активними при дегідратації етилового та метилового спиртів, порівняно з аналогічними даними для ізопропілового спирту. Зразок, модифікований сульфополістиролом, займає третє місце за t<sub>макс</sub> при дегідратації етанолу та метанолу (на відміну від його каталітичної активності в реакції дегідратації ізопропанолу, де він виявився найкращим зразком, серед тих, що містять на поверхні хімічно закріплені кислотні групи) та друге місце за стабільністю активності при використанні його в декількох циклах нагріву – охолодження. Взагалі, при дегідратації ізопропанолу всі зразки модифікованого АВ характеризуються вищою каталітичною активністю та стабільністю, що пов'язане з вищою реакційною здатністю цього спирту та, відповідно, нижчими температурами перебігу реакції дегідратації порівняно з іншими спиртами. При багаторазовому використанні всіх зраз-

ків, за виключенням,  $AB/H_2SO_4$ , зберігається повне перетворення ізопропілового спирту в продукти реакції, причому зростання температур перебігу реакції дегідратації у цьому випадку відбувається на 5–10°C лише для першого циклу використання каталізаторів, а для наступних циклів температури перебігу реакції практично не змінюються.

Для вугілля, отриманого обробкою сірчаною кислотою, попереднє окиснення пероксидом водню та азотною кислотою при використанні цих каталізаторів в реакціях дегідратації усіх трьох спиртів значно покращує їх каталітичну активність. Для АВ, модифікованого фосфорновольфрамовою кислотою, попереднє окиснення незначно підвищує каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропанолу [16], а в реакції дегідратації етанолу та метанолу такий ефект спостерігається лише для зразків, попередньо окиснених азотною кислотою, попереднє окиснення пероксидом водню призводить до зменшення активності. Зростання активності для зразків  $AB/HNO_3$  може бути пов'язане з утворенням великої кількості карбоксильних груп, що виникають при попередньому окисненні вугілля, які мають слабкі кислотні властивості. За даними ТГА їх концентрація зростає від 0,11 до 1,3 ммоль/г (для зразків вихідного вугілля та  $AB/HNO_3$ , відповідно) [16]. За рахунок наявності цих груп зразки АВ, окиснені азотною кислотою (без подальшого модифікування) проявляють невисоку каталітичну активність в реакції дегідратації спиртів. Для зразка, окисненого пероксидом водню, утворення карбоксильних груп відбувається в менш значній кількості (порівняно з  $AB/HNO_3$ ), в той же час проходить формування на поверхні великої кількості гідроксильних груп, що і призводить до меншого впливу попередньої окиснювальної обробки на каталітичну активність синтезованих матеріалів. Зразок  $AB/H_2O_2$  взагалі неактивний в реакції дегідратації спиртів, а вихідне (немодифіковане) АВ проявляє незначну активність при високих температурах лише в реакції дегідратації ізопропілового спирту.

Таким чином, температури перебігу реакцій дегідратації є важливою, але недостатньою умовою, яка характеризує активність каталізаторів кислотно-основних процесів. Іншим важливим фактором який характеризує ефективність каталізатора — це його здатність зберігати свою активність в процесі його багаторазового використання. Третій, не менш вагомий фактор — це селективність каталізатора. З точки зору двох останніх факторів, найкраще цим умовам задовольняє зразок, модифікований сульфополістиролом.

Дані ТПДМС та ТГА щодо термодесорбційних властивостей модифікованого АВ узгоджуються — для зразків, що містять сульфогрупи, їх десорбція з поверхні відбувається в досить широкому температурному інтервалі (80–550 та 200–650°C, відповідно), причому незалежно від методу обробки, температури десорбції та температурні інтервали, визначені методом ТПДМС є дещо нижчими, порівняно з аналогічними даними, визначеними методом ТГА, що пов'язане з різними умовами проведення експерименту (у вакуумі та в середовищі аргону відповідно). Дані ХА та ТГА щодо концентрації кислотних груп, наведені в таблиці досить добре узгоджуються між собою, за виключенням зразка  $AB/S/H_2O_2$ . Досить велика різниця в концентрації сірки та  $SO_2$  пов'язана з особливостями отримання цього зразка — синтез проводиться при високій температурі (600°C) з утворенням на поверхні вугілля різних сполук сірки — сульфідів, дисульфідів, тіоетерів, сульфонових

кислот, а також гетероциклічних сполук, що входять до складу плоских гексагональних сіток конденсованого вуглецю. При подальшій обробці зразка пероксидом водню може відбуватись неповне окиснення цих сполук, внаслідок чого лише частина введеної на поверхню сірки перетворюється на сульфогрупи.

**Висновки.** Таким чином, було встановлено, що внаслідок модифікування АВ кислотними центрами, одержуються системи, які проявляють значну каталітичну активність в реакції дегідратації нижчих насичених спиртів. Каталітична активність модифікованого АВ в реакціях дегідратації спиртів визначається концентрацією та термічною стійкістю кислотних центрів на поверхні. Найбільш стійкими є зразки, що містять нанесені фосфорновольфрамову кислоту та сульфополістирол. Попереднє окиснювальна обробка АВ у випадку нанесеної сірчаної кислоти приводить до збільшення каталітичної активності при використанні цих зразків в обох реакціях. Для АВ, модифікованого фосфорновольфрамовою кислотою, попереднє окиснення веде до зменшення активності в реакціях дегідратації етанолу та метанолу при використанні зразків, попередньо окиснених пероксидом водню та зростання активності, для зразків, попередньо окиснених азотною кислотою.

#### Список використаних джерел

- Luan H., Wu Y., Wu W., Chen Q., Zhang H., Liu K., Qu G., Ding W. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2015, 5, 93–101.
- Linkov V.M., Sanderson R.D., Lapidus A.L., Krylova A.J. *Cat. Lett.*, 1994, 27, 97–101.
- Hara M., Yoshida T., Takagaki A., Takata T., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2004, 43(22), 2955–2958.
- Peng F., Zhang L., Wang H., Ping Lv, Hao Yu. *Carbon*, 2005, 43, 2405–2408.
- Bedia J., Ruiz-Rosas R., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. *J. Catal.*, 2010, 271, 33–42.
- Ставицька С.С., Стрелко В.В., Тарковская І.А. Каталитические свойства активных углей, пути их регулирования и использования. Киев, 1995, 79 с.
- Stavickaja S.S., Strelko V.V., Tarkovskaja I.A. *The catalytic properties of activated carbons, the ways of their management and use*. Kiev, 1995, 79 p. (In Russian)
- Clark J.H., Budarin V., Dugmore T., Luque R., Macquarrie D.J., Strelko V. *Catal. Commun.*, 2008, 9, 709–714.
- Moa X., Lopez D.E., Suwannakarn K., Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr. J.G., Lu C. *J. Catal.*, 2008, 254, 332–338.
- Dehkoda A.M., West A.H., Ellis N. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2010, 382, 197–204.
- Rao B.V.S.K., Mouli K.C., Rambabu N., Dalai A.K., Prasad R.B.N. *Catal. Commun.*, 2011, 14, 20–26.
- Toda M., Takagaki A., Okamura M., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A., Hara M. *Nature*, 2005, 438(7065), 178–178.
- D'Amours M., Bélanger D., *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 4811–4817.
- Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V. *Catal. Commun.*, 2012, 27, 33–37.
- Jaworske D.A., Gayer J.R., Maciag C., Slabe M.E. *Carbon*, 1987, 25, 779–782.
- Mathur R.B., Bahl O.P., Kannan A., Flandrois S., Marchand A., Gijpta V. *Carbon*, 1996, 34, 1215–1220.
- Яцимирский В.К., Гомонюк Л.Н., Безуглая Т.Н., Диук В.Е. *Укр. хим. журнал*, 2007, 73(1–2), 25–31.
- Jacimirs'kij V.K., Gomonjuk L.N., Bezuglaja T.N., Dijuk V.E. *Ukrainskii khimicheskii zhurnal*, 2007, 73(1–2), 25–31 (In Russian).
- ISO 5931:2000.
- Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. М.: Наука, 1976, 240 с.
- Busev A.I., Ivanov V.M., Sokolova T.A. *Analytical chemistry of tungsten*. Moscow, Nauka, 1976, 240 p.
- Bansal R.C., Donnet J.-B., Stoeckli F. *Active carbon*. New York, Basel: Marcel Dekker, 1988, 449 p.
- Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. *Carbon*, 1999, 37, 1379–1389.
- Диук В.Е., Грищенко Л.М., Савицька А.М., Яцимирський В.К. *Вопросы химии и химической технологии*, 2008, 2, 96–101.
- Diyuk V.E., Grishchenko L.M., Savic'ka A.M., Jacimirs'kij V.K. *Voprosy himii i khimicheskoy tehnologii*, 2008, 2, 96–101 (In Ukrainian).

Надійшло до редколегії 20.05.15

Л. Грищенко, канд. хім. наук, liudmyla.grishchenko@yandex.ua  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ НИЗШИХ НАСЫЩЕННЫХ СПИРТОВ

Проведено модифікування активованого угля кислотними групами і отримано гетерогенні каталізатори кислотних основних реакцій. Исследована каталитическая активность синтезированных материалов в реакции дегидратации этилового и метилового спиртов. Изучено влияние предварительной окислительной обработки на активность полученных образцов.

Ключевые слова: активированный уголь, модифицирование поверхности, сульфирование, дегидратация спиртов

L. Grishchenko, PhD, liudmyla.grishchenko@yandex.ua  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### CATALYTIC ACTIVITY OF THE MODIFIED ACTIVATED CARBON IN THE DEHYDRATION OF SIMPLE SATURATED ALCOHOLS

Modification of activated carbon was carried out and catalysts with strong acidic groups on the carbon surface were obtained. By means of chemical analysis method and thermographic analysis with IR registration of desorption products method concentration of acid groups of the samples was determined and their thermodesorption properties were investigated. Their catalytic properties in methanol and ethanol dehydration were studied. It is shown that catalytic activity of the obtained samples in the dehydration reactions is determined by the concentration and thermal stability of acidic groups on the surface. The most stable under conditions of dehydration are the samples containing phosphotungstic acid and sulfopolystyrene. Preliminary oxidative treatment of activated carbon in case of supported sulfuric acid resulted in increase in catalytic activity while using these samples in both reactions. For activated carbon modified with phosphotungstic acid preliminary oxidation leads to a decrease in activity in ethanol and methanol dehydration while using samples pre-oxidized with hydrogen peroxide and to increase in activity for the samples pre-oxidized with nitric acid. A comparative analysis of the catalytic activity of modified samples in the reaction of ethanol and methanol dehydration compared to their activity in isopropyl alcohol dehydration was conducted. It was established that since dehydration reaction of methyl and ethyl alcohols proceeds at higher temperatures than the reaction of dehydration of isopropyl alcohol, the deactivation of the samples and reducing their catalytic activity during the repeated use under the influence of the reaction medium and higher temperatures occurred. The most rapidly lose their activity the samples modified with sulfuric acid, while the activity of the samples, modified with phosphotungstic acid and sulfopolystyrene decreases less significantly. The sample obtained by treatment with sulfur vapors with subsequent oxidation with hydrogen peroxide in terms of activity loss occupies an intermediate position.

Keywords: activated carbon, surface modification, sulfonation, alcohols dehydration.

УДК 547.814.5

О. Лозинський, канд. хім. наук,  
Т. Шокол, канд. хім. наук, shokol\_tv@univ.kiev.ua,  
Н. Горбуленко, канд. хім. наук,  
В. Хилія, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### НОВИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ СИСТЕМИ 4Н,10Н-ПІРАНО[2,3-*f*]ХРОМЕН-4,10-ДІОНУ

Розроблено новий метод синтезу системи 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону на основі циклізації 8-(3-диметиламіно-2-пропеноіл)-7-гідрокси-4Н-хромен-4-ону в оцтовій кислоті.

Ключові слова: 8-ацетил-7-гідроксихромени, 7-гідрокси-8-(3-диметиламіно-2-пропеноіл)хромени, диметилацеталь диметилформаміду, 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону.

**Вступ.** Система 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону є основою структури світлостійких жовтих барвників для шовку артраксину і норартраксину, які були виділені з рослин сімейства злакових *Arthaxon histidus Makino* та *Miscantus tinctorius Hackel* [1-4]. Похідні цієї системи виявили вищу світлостійкість за природні аналоги [5; 6], були запропоновані в якості рідких кристалів [7], володіють антиалергічною активністю [8; 9]. Вони є активними проти екзогенної алергічної астми, сінної лихоманки, кропив'янки та аутоімунних хвороб [10] і запатентовані як антигістамінні [11], антиастматичні агенти [12-14].

Дизайн системи 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону можна здійснити як шляхом одночасного анелювання двох  $\gamma$ -піронових кілець до ядра бензену, так і шляхом анелювання  $\gamma$ -піронового циклу до системи хромену. Перевагою другого підходу є можливість одержання системи з різними замісниками в піронових циклах. Для синтезу системи 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону, виходячи з 8-ацил-7-гідроксихроменів, в літературі описано два шляхи, перший – реакція Костанецького (взаємодія з ангідридами кислот) [6, 15-17], другий – реакція Кляйзена (конденсація з естерами карбонових кислот) [9].

Відомо, що *o*-гідроксиариленамінокетони при обробці розведеними розчинами мінеральних кислот циклізуються з утворенням хроменів [18]. Введення в цю реакцію енамінокетонних похідних, одержаних з 2,4-діацетилрезорцину та 2,4,6-триацетилфлороглюцину за

допомогою диметилацеталу диметилформаміду привело до утворення систем 4Н,6Н-пірано[3,2-*g*]хромен-4,6-діону та 4Н,8Н,12Н-дипірано[2,3-*f*:2',3'-*h*]хромен-4,8,12-триону, відповідно [19]. Застосування такого підходу до похідних 7-гідроксикумаринів дозволило одержати системи 2Н,6Н-пірано[3,2-*g*]хромен-2,6-діону та 2Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-2,10-діону [20].

**Метою** цієї роботи був синтез системи 4Н,10Н-пірано[2,3-*f*]хромен-4,10-діону (1) на основі похідних 7-гідроксихромену енамінокетонним методом.

Для цього, виходячи з 7-ацетоксихромену 2 за допомогою перегрупування Фріса було синтезовано 8-ацетил-7-гідроксихромен 3, який при кип'ятінні в толуені з диметилацеталем диметилформаміду дав 8-(3-диметиламіно-2-пропеноіл)-7-гідрокси-4Н-хромен-4-он 4. Енамінокетон 4 зі спиртовим розчином хлориду заліза (III) утворює синьо-зелене забарвлення на відміну від брунатного забарвлення, яке дає 8-ацетил-7-гідроксихромен 3. В ІЧ-спектрі енамінокетону 4 присутня сильна смуга поглинання при 1611 см<sup>-1</sup>, що відповідає карбонільній групі, супрjugеній з подвійним зв'язком. В спектрі <sup>1</sup>Н ЯМР енамінокетону 4 присутні сигнали протонів двох нееквівалентних метильних груп при 3,33 м.ч. та 3,05 м.ч., відповідно, дублети двох олефінових протонів 3-(диметиламіно)пропеноільного угруповання при 6,27 м.ч та 8,15 м.ч., відповідно, які розщеплюються з константою J=14,4 Гц. Синглет гідроксильної групи знаходиться при 16,67 м.ч. внаслідок утворення внутрішньомолекулярно-