

большую фотокаталитическую активность. Предложенный подход к темплатному синтезу мезопористого TiO_2 , основанный на эффекте темплатирования комплексом натрия с краун-эфиром, позволяет получать новые материалы, которые по своим текстурным характеристикам не уступают, а в ряде случаев и превышают уже известные [5, 8, 10]. Существенно также, что этот способ может быть особенно перспективен для направленного синтеза наноразмерного анатаза с разнообразной текстурой и высокоэффективных фотокатализаторов на его основе.

РЕЗЮМЕ. Золь-гель методом з використанням тетрабутоксиду титану та комплексів натрію з краун-ефірами як структуро-спрямовуючих агентів одержано та охарактеризовано зразки термічно стійкого мезопористого діоксиду титану з різним вмістом анатазу.

SUMMARY. The samples of thermostable mesoporous TiO_2 with various anatase contents were obtained and characterized by sol-gel method with using of titanium tetrabutoxide and complexes of sodium with crown-ester as the structure-directing agents.

Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского
НАН Украины, Киев

Поступила 31.05.2005

УДК 661.183.2+541.128.13

В.К. Яцимирский, Л.Н. Гомонюк, Т.Н. Безуглая, В.Е. Дюк

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО КИСЛОТНЫМИ ГРУППАМИ

Получены образцы и исследованы физико-химические свойства косточкового активированного угля (КАУ), содержащего различные кислотные центры на поверхности. Исследованы каталитические свойства данных систем в реакции дегидратации изопропилового спирта в газовой фазе. Изучено влияние предварительной окислительной обработки КАУ на каталитическую активность образцов. Установлено, что каталитическая активность изученных систем зависит от концентрации и природы кислотных центров, а также в ряде случаев — от предварительной окислительной обработки поверхности КАУ.

Активированный уголь (АУ) является широко распространенным углеродным материалом, применение которого обусловлено достаточно большой удельной поверхностью, развитой пористой структурой, а также наличием различных функциональных групп, способных к химическим превращениям [1]. Структуру поверхности, а также ко-

1. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1992. -**114**, № 27. -P. 10834—10843.
2. Yang P., Zhao D., Margoleze D.I. et al. // Chem. Mater. -1999. -**11**, № 10. -P. 2813—2826.
3. Antonelli D.M., Ying I.Y. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1995. -**37**, № 18. -P. 2014—2017.
4. Lee B., Lu D., Kondo J.N. et al. // Chem. Commun. -2001. -№ 20. -P. 2118, 2119.
5. Yue Y., Gao Z. // Ibid. -2000. -№ 18. -P. 1755, 1756.
6. Cassiers L., Linszen T., Meynen V. et al. // Chem. Comm. -2003. -P. 1178.
7. Galo, Soler-Illia A.A., Scolan E. et al. // New J. Chem. -2001. -**25**. -P. 156—165.
8. Yu J. C., Yu J., Ho W. et al. // Chem. Commun. -2001. -№ 19. -P. 1942, 1943.
9. Литвин В.И., Маковская Т.Ф., Цырина В.В. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -**36**, № 4. -С. 251—256.
10. Tian B., Yang H., Liu X. et al. // Chem. Commun. -1999. -№ 17. -P. 1824, 1825.
11. Dubois G., Reye C., Corriu R.J.P. et al. // J. Mater. Chem. -2000. -**10**. -P. 1091—1098.
12. Feijen E.J.P., De Vadder K., Bosschaerts M.H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1994. -**116**. -P. 2950—2957.
13. Sun J., Sun M., Cong. Nie et al. // Chem. Commun. -1999. -№ 24. -P. 2459, 2560.
14. Zhang, W., Pinnavaia T. I. // Ibid. -1998. -№ 11. -P. 1185, 1186.
15. Zhu H., Zones D.J., Zajak I. et al. // Ibid. -2001. -№ 24. -P. 2568, 2569.

личество и природу функциональных поверхностных групп можно изменять, что позволяет получать перспективные материалы для адсорбции и катализа с заданными свойствами [2]. Развивающимся направлением в химии поверхности АУ является создание на поверхности кислотных центров, которые катализируют целый ряд техно-

© В.К. Яцимирский, Л.Н. Гомонюк, Т.Н. Безуглая, В.Е. Дюк, 2007

логически важных процессов, таких как изомеризация углеводородов, этерификация спиртов, гидратация неопределенных соединений и др. [3].

Из всего многообразия кислотных центров, которыми может быть модифицирована поверхность угля, высокую кислотность имеют сульфозфирные и фосфорильные группы, нанесенные гетерополикислоты и т.д. Карбоксильные группы как самые кислые среди всех поверхностных групп, существующих на исходном и окисленных образцах КАУ, по кислотности значительно уступают приведенным выше группам, а кислотные свойства фенольных групп проявляются лишь в щелочной среде.

В данной работе описаны способы получения систем на основе косточкового активированного угля (методика получения КАУ разработана в ИСПЭ НАН Украины), содержащих функциональные группы высокой степени кислотности, изучены каталитические свойства этих систем в реакции дегидратации изопропилового спирта, а также исследовано влияние предварительной окислительной обработки на их физико-химические свойства.

Для удаления минеральных примесей исходный КАУ многократно промывали раствором HCl (1:10), а затем отмывали водой до pH 5—5.5. Предварительную обработку КАУ проводили с целью создания слоя поверхностных хлор- и кислородсодержащих функциональных групп, способных к дальнейшим химическим превращениям. Для окисления КАУ использовали растворы H₂O₂ и HNO₃ [4], для хлорирования — пары CCl₄ [5].

Окисление азотной кислотой. КАУ заливали раствором HNO₃ различной концентрации (на 2 г угля — 60 мл 5, 10 или 30 % HNO₃) и кипятили с обратным холодильником на песчаной бане на протяжении 2 ч. После этого образцы КАУ промывали дистиллированной водой до pH промывных вод 5.5—6 и высушивали на воздухе при 120 °С.

Окисление пероксидом водорода. КАУ обрабатывали раствором 15 и 30 %-й перекиси водорода на протяжении 4 ч (на 2 г угля — 50 мл H₂O₂), отфильтровывали, промывали водой до pH промывных вод 5.5—6 и высушивали на воздухе при 120 °С.

Хлорирование образцов КАУ проводили в U-образном реакторе парами тетрахлорида углерода при температуре 450 ± 10 °С на протяжении 1.5 ч. Затем образец продували аргоном (0.5 ч), реактор извлекали из печи и охлаждали до ком-

натной температуры в потоке аргона. Концентрация хлора на поверхности угля составляла по данным химического анализа 3.5 ммоль/г.

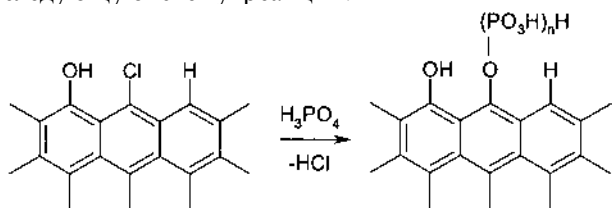
Для модифицирования поверхности КАУ сильными кислотными центрами использовали соединения серы (S, H₂SO₄(конц.), олеум, ClSO₃H), фосфорную кислоту, оксихлорид фосфора, фосфорновольфрамовую кислоту, а также α-метилстирол с последующей обработкой олеумом.

При непосредственном взаимодействии АУ с сульфлирующими агентами (H₂SO₄, олеум, ClSO₃H) возможно образование как сульфозфирных (–O–SO₃H), так и сульфогрупп (–SO₃H) [6]. Для образования сульфогрупп на поверхности АУ необходимо наличие ароматического водорода, причем введению сульфогрупп способствует выбор более сильного сульфлирующего агента (олеум либо ClSO₃H), тщательное удаление воды из системы, а также повышение температуры синтеза до 80—120 °С. Модифицирование поверхности полярными, особенно ОН-группами, и сравнительно невысокие температуры синтеза (40—60 °С) приводят к более активному формированию сульфозфирных групп. Удаление сульфозфирных групп с поверхности АУ наблюдается уже при многократной обработке сульфированного образца горячей водой (60—80 °С), в то время как сульфогруппы являются более устойчивыми и для их удаления необходимо более сильное нагревание в присутствии воды.

Модифицирование КАУ олеумом и хлорсульфоновой кислотой. Образцы КАУ нагревали до 120 °С с олеумом (содержание SO₃ — 20 %) либо хлорсульфоновой кислотой до 70—80 °С в течение 3 ч. Смесь выливали в воду, затем образцы многократно промывали нагретой водой (60 °С) до pH промывных вод 5—5.5 и высушивали на воздухе при 120 °С. В результате преимущественно происходит замещение ароматического водорода угля на сульфогруппы с образованием связи С–S, то есть реакция сульфирования [6, 7]. По данным химического анализа количество серы в образцах, обработанных олеумом и хлорсульфонорвой кислотой, составляло 0.32 и 0.16 моль/г соответственно.

Модифицирование КАУ серной кислотой. Образцы КАУ (исходный и окисленные) обрабатывали 95 %-й серной кислотой в соотношении 1 ммоль кислоты на 1 г КАУ, затем высушивали на воздухе при 120 °С. В таких условиях, особенно в случае окисленных образцов, вероятно, образуется связь серы с углеродом через кислород, то есть –O–SO₃H группы [6].

Модифицирование КАУ фосфорной кислотой и оксихлоридом фосфора. Образец хлорированного КАУ заливали 87 %-й фосфорной кислотой (на 1 г КАУ — 10 мл кислоты). Температуру реакции постепенно увеличивали на протяжении 1.5 ч до 350 °С и выдерживали 3 ч в изотермических условиях. В процессе проведения экспериментов было зафиксировано выделение HCl. Как известно [8], при нагревании ортофосфорной кислоты из нее постепенно удаляется вода и образуются полифосфорные кислоты, что предполагает следующую схему реакции:



Для модифицирования КАУ POCl_3 1.5 г угля, окисленного пероксидом водорода, заливали 10 мл оксихлорида фосфора и кипятили с обратным холодильником на протяжении 3 ч. Однако при использовании этого метода происходят параллельно две реакции — хлорирование и фосфорилирование. В исследованных условиях введение хлора по сравнению с фосфорилированием является предпочтительным. По данным химического анализа количество фосфора в образцах после обработки фосфорной кислотой и оксихлоридом фосфора составляло 0.45 и 0.11 ммоль/г соответственно. После завершения реакций образцы КАУ отмывали водой, высушивали на воздухе при 120 °С.

Нанесение α -метилстирола с последующей его полимеризацией и сульфированием. Образцы КАУ вакуумировали и проводили адсорбцию α -метилстирола (на 1 г угля 1.5 ммоль мономера). Далее образец выдерживали в течение суток в атмосфере HCl, затем сульфировали олеумом при 80 °С на протяжении 2 ч.

Обработка КАУ парами серы с последующим окислением H_2O_2 . На образцы КАУ воздействовали парами серы в аргоне при нагревании до 600 °С в течение 2 ч. В результате синтеза атомы серы частично замещали поверхностные функциональные группы и реагировали с кратными связями углеродной матрицы, что приводило к образованию поверхностных функциональных групп типа сульфидов, дисульфидов, тиоэфиров, сульфоновых кислот, а также гетероциклических соединений, которые входят в состав плоских гексагональных сеток конденсированного углерода [9]. Для окисления различных форм серы

до сульфогрупп образцы обрабатывали 30 %-м H_2O_2 согласно приведенной выше методике, затем промывали и высушивали на воздухе при 120 °С. Количество серы в образцах после обработки составляло 3 ммоль/г.

Нанесение фосфорновольфрамовой кислоты ($\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Образцы КАУ пропитывали 5 %-м водным раствором, содержащим кислоту, в течение 2 ч при температуре 100 °С, затем высушивали при 120 °С на воздухе. По данным химического анализа количество кислоты после пропитки в пересчете на WO_3 составляло 1 ммоль/г.

Концентрацию серы в КАУ определяли по методу Эшка [10], фосфора — в виде фосфорнованадиевомолибденового комплекса фотометрическим методом [11], хлора — обратным титрованием по методу Фольгарда [10] (уголь предварительно сплавили со смесью NaOH и NaNO_3), вольфрама — гравиметрическим методом [12].

Концентрацию кислородсодержащих поверхностных групп на стадии предварительной окислительной обработки образцов устанавливали с помощью методов титрования по Бёму [13] и температурно-программируемой десорбции (ТПД) с ИК-спектрометрическим определением продуктов в температурном интервале 20—900 °С.

Общее количество кислотных центров устанавливали титриметрическим методом, согласно которому навеску угля заливали на сутки раствором NaOH, затем определяли концентрацию NaOH в растворе до и после контакта с образцом и по разнице находили количество всех кислотных центров на поверхности. Для оценки количества сильных кислотных центров использовали разность концентраций групп до и после модифицирования, определенных титрованием NaOH.

В качестве модельной реакции, характеризующей каталитическую активность образцов, содержащих кислотные центры, использовали реакцию газовой дегидратации изопропилового спирта:



Концентрация спирта в потоке (45 мл/мин) составляла $1.6 \cdot 10^{-5}$ — $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Реакцию изучали как при постоянной температуре, так и в неизотермических условиях. Скорость нагревания в этом случае составляла 4 °С/мин. Концентрацию пропилена определяли с помощью предварительно откалиброванного ИК-спектрофотометра (Specord IR-71) на частоте поглощения $\nu_{\text{C=C-H}} = 3100 \text{ см}^{-1}$.

Поскольку на прохождение реакции дегидратации изопропанола, кроме концентрации спирта в потоке и свойств кислотных центров, оказывают влияние свойства поверхности носителя, была исследована адсорбция изопропанола на углеродной матрице. Целью этого исследования было изучение влияния поверхностной концентрации спирта на прохождение реакции дегидратации. Для этого использовали температурные зависимости адсорбции изопропанола, полученные гравиметрическим методом в температурном интервале 20—200 °С, то есть в отсутствие каких-либо процессов превращения как спирта, так и углеродной матрицы.

Из температурных зависимостей выделения CO и CO₂, полученных методом ТПД, с учетом температурных интервалов разложения основных типов кислородсодержащих групп [14], установлено, что использование в качестве окислителя HNO₃ приводит, в основном, к образованию карбоксильных, ангидридных и лактонных групп на поверхности КАУ. При применении в качестве окислителя H₂O₂ были получены образцы, содержащие на поверхности преимущественно ОН-группы (табл. 1). В результате окисления КАУ существенно увеличивается концентрация кислородсодержащих групп, причем особенно сильно этот эффект проявляется при использовании концентрированных растворов H₂O₂ и HNO₃.

Данные титрования по Бёму качественно совпадают с данными, полученными методом ТПД. Отношение суммарной концентрации поверхностных кислородсодержащих групп, определенных этими методами, — $\Sigma(\text{Бём})/\Sigma(\text{ТПД})$ практически не зависит от предварительной обработки образцов и составляет около 50—55 % (табл. 2). Концентрации групп, способных взаимодействовать с NaHCO₃, определенные методом Бёма, превышают концентрации карбоксильных групп, установленных по методу ТПД. Такое несовпадение связано, на наш взгляд, в основном с двумя факторами — микропористой структурой КАУ и превращениями этих групп при нагревании. Действительно, находящиеся близко карбоксильные группы уже при нагревании до 300 °С

Т а б л и ц а 1

Удельная поверхность и концентрация кислородсодержащих групп на поверхности КАУ, определенная по методу ТПД

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	Концентрация функциональных групп, ммоль/г			
		карбоксильных	ангидридных и лактонных	гидроксильных	карбонильных
КАУ (исх.)	1350	0.11	0	0.45	0.45
КАУ-H ₂ O ₂ (10 %)	1340	0.12	0.21	0.75	0.41
КАУ-H ₂ O ₂ (30 %)	1170	0.15	0.5	1.8	0.50
КАУ-HNO ₃ (5 %)	1050	0.53	1.2	0.85	0
КАУ-HNO ₃ (10 %)	850	1.1	1.9	2.5	0
КАУ-HNO ₃ (30 %)	470	1.3	3.8	3.0	0

могут взаимодействовать и образовывать ангидридные группы, что подтверждается значительным выделением воды в этом температурном интервале. Вероятность взаимодействия карбоксильных групп, очевидно, возрастает в случае диффузионных затруднений при десорбции, чему способствует микропористая структура угля и увеличение концентрации карбоксильных групп в результате применения более концентрированных окислителей (табл. 1, 2). Вероятность взаимодействия между собой других кислородсодержащих групп (ангидридные, лактонные, ОН-группы) значительно меньше.

Использование в качестве окислителей пероксида водорода и разбавленного (5%) раствора азотной кислоты приводит к незначительному (до 20 %) уменьшению удельной поверхности

Т а б л и ц а 2

Концентрация кислородсодержащих групп на поверхности КАУ, определенная по методу Бёма

Образец	Концентрация функциональных групп, ммоль/г			$\Sigma(\text{Бём})/\Sigma(\text{ТПД})$
	карбоксильных	ангидридных и лактонных	фенольных	
КАУ (исх.)	0.10	0	0.20	0.54
КАУ-H ₂ O ₂ (15 %)	0.08	0.16	0.29	0.49
КАУ-H ₂ O ₂ (30 %)	0.17	0.43	0.87	0.60
КАУ-HNO ₃ (5 %)	0.72	0.10	0.37	0.46
КАУ-HNO ₃ (10 %)	1.45	0.51	0.98	0.53
КАУ-HNO ₃ (30 %)	1.87	0.78	1.12	0.47

Т а б л и ц а 3

Концентрация кислотных групп (c_A), определенная титриметрическим методом и каталитическая активность модифицированного КАУ

Образец	Модифицирующий агент	c_A , ммоль/г	$T_{\text{макс}}$, °С
КАУ (исх.)	—	0.30	>400
КАУ (исх.)	HNO ₃ (30 %)	3.77	350
КАУ (исх.)	H ₂ SO ₄	1.45	170
КАУ-H ₂ O ₂ (30 %)	H ₂ SO ₄	2.13	160
КАУ-HNO ₃ (30 %)	H ₂ SO ₄	4.35	140
КАУ-Cl	H ₃ PO ₄	0.98	250
КАУ-H ₂ O ₂ (30 %)	POCl ₃	0.52	>370
КАУ (исх.)	Олеум	0.65	230
КАУ (исх.)	ClSO ₃ H	0.54	360
КАУ/α-метилстирол	Олеум	1.45	155
КАУ (исх.)	Сера, с последующим окислением H ₂ O ₂ (30 %)	1.87	175
КАУ (исх.)	Фосфорновольфрамовая кислота	2.25	150
КАУ-H ₂ O ₂ (30 %)	"	3.03	145
КАУ-HNO ₃ (30 %)	"	4.05	135

(табл. 1). Применение более концентрированных растворов азотной кислоты приводит к значительному (почти в 3 раза) уменьшению удельной поверхности вследствие разрушения пористой структуры угля. О частичном разрушении углеродной матрицы при окислении углей концентрированными растворами HNO₃ (образцы КАУ-HNO₃ (10 %) и КАУ-HNO₃ (30 %)) свидетельствует и образование гуминовых кислот, переходящих в раствор при обработке щелочью.

Нанесение кислотных центров с использованием приведенных выше методик позволило получить системы с высокой степенью кислотности. Анализ данных по общей концентрации поверхностных кислотных групп (табл. 3) и данных по содержанию серы и фосфора в полученных системах позволяет предположить, что использованные способы модифицирования обеспечивают введение серы и фосфора в виде поверхностных кислотных групп, а не гетероатомов, входящих в состав углеродной матрицы. Наибольшее количество кислотных центров на поверхности (до 1 ммоль/г) удалось получить при обработке КАУ серной и фосфорновольфрамофой кислотами, парами серы с последующим окислением, а также при модифицировании образцов сульфополи-α-

метилстиролом. Образование большого количества кислотных центров на образце, модифицированном α-метилстиролом с последующей полимеризацией и сульфированием, может косвенно свидетельствовать о формировании полимерного слоя, поскольку отдельные молекулы мономера в процессе сульфирования должны переходить с поверхности в жидкую фазу. Обработка хлорированного КАУ фосфорной кислотой приводит к введению до 0.5 ммоль/г кислотных центров, а модифицирование исходного и окисленных образцов КАУ олеумом и хлорсульфоновой кислотой — к образованию лишь незначительного количества сульфогрупп, что, по-видимому, связано с очень небольшим количеством ароматического водорода в исходном и тем более в окисленных образцах КАУ.

При исследовании каталитической активности полученных систем в реакции дегидратации изопропилового спирта ИК-спектроскопическим методом было установлено, что в реакционной смеси в определяемых количествах присутствуют только изопропанол, пропилен и вода. Мерой каталитической активности служила температура максимального превращения ($T_{\text{макс}}$) изопропанола в пропилен. На рис. 1 приведены зависимости скорости реакции дегидратации от температуры наиболее активных образцов, содержащих сульфогруппы, сульфированный поли-α-метилстирол и фосфорновольфрамовую кислоту, а так-

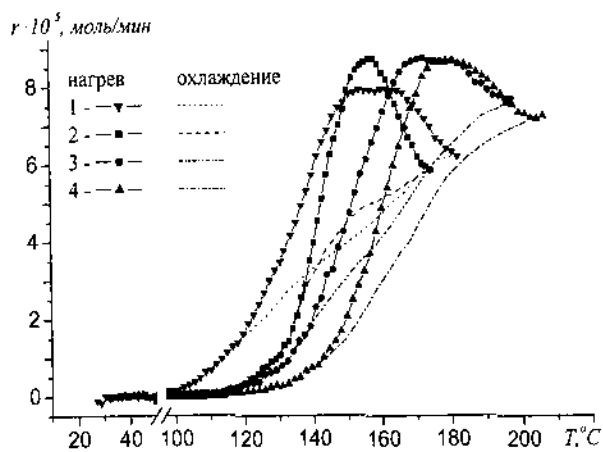


Рис. 1. Температурная зависимость скорости дегидратации изопропанола на образцах с различными кислотными группами: 1 — КАУ, обработанный фосфорновольфрамовой кислотой; 2 — КАУ с нанесенным сульфополи-α-метилстиролом; 3 — КАУ, обработанный серной кислотой; 4 — КАУ, модифицированный парами серы с последующим окислением пероксидом водорода.

же модифицированных парами серы с последующим их окислением. Для этих образцов $T_{\text{макс}}$ лежит в интервале 140—170 °С (табл. 3). Каталитическая активность образцов, на которые воздействовали серной кислотой, существенно зависит от предварительной окислительной обработки. Использование окисленных образцов, содержащих значительное количество поверхностных кислородсодержащих групп (табл. 3), приводит к уменьшению $T_{\text{макс}}$ на 20—25 °С. Увеличение активности в этом случае может быть связано как с увеличением доли доступных кислотных центров, так и с возможным увеличением адсорбции изопропанола. Каталитическая активность образцов с нанесенным сульфополи- α -метилстиролом и фосфорновольфрамовой кислотой незначительно зависит от концентрации кислородсодержащих групп ($T_{\text{макс}}$ уменьшается на 3—5 °С), что, по-видимому, связано с блокировкой поверхности достаточно крупными молекулами фосфорновольфрамовой кислоты и сульфополи- α -метилстирола.

Образцы КАУ, сульфированные олеумом и хлорсульфоновой кислотой, а также обработанные фосфорной кислотой и POCl_3 , гораздо менее активны, что связано с незначительной концентрацией кислотных центров, а в случае фосфатных групп — еще и с меньшей их кислотностью.

Следует отметить, что окисленные образцы КАУ, имеющие на поверхности достаточно большую (до 4 ммоль/г) концентрацию кислородсодержащих групп (карбоксильные, ангидридные, лактонные, фенольные и т.п.), проявляют очень низкую, на уровне исходного КАУ, каталитическую активность (табл. 3).

Характерными особенностями температурных зависимостей скорости образования пропилена (рис. 1) является наличие максимума, соответствующего для активных образцов 100 %-й степени превращения спирта в пропилен, а также существование температурного гистерезиса.

Наличие максимума может являться признаком изменения механизма реакции из-за протекания параллельных процессов, однако методами ИК- и ЯМР-спектроскопии было показано, что образование других продуктов реакции (диизопропиловый эфир, ацетон, альдегиды и т.д.) не наблюдается. Таким образом, наличие максимума и довольно широкого (до 60—70 °С) температурного гистерезиса может быть объяснено изменением концентрации изопропанола на поверхности, что связано с пористой структурой углеродной матрицы. На рис. 2 приведены темпера-

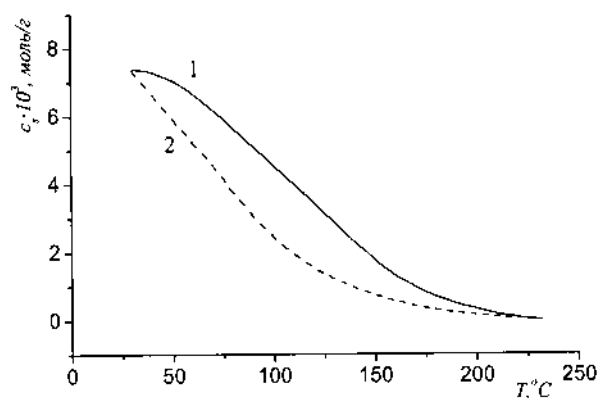


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации изопропилового спирта (c_s) на поверхности КАУ при нагревании (1) и охлаждении (2).

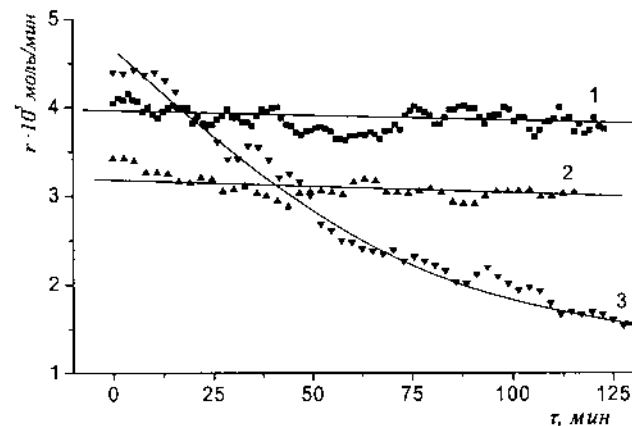


Рис. 3. Зависимость скорости образования пропилена от времени при температуре 50 %-го превращения изопропанола ($T_{50\%}$) на образцах с различными кислотными группами: 1 — КАУ с нанесенным сульфополи- α -метилстиролом ($T_{50\%} = 140$ °С); 2 — КАУ, обработанный фосфорновольфрамовой кислотой ($T_{50\%} = 130$ °С); 3 — КАУ, обработанный серной кислотой ($T_{50\%} = 150$ °С).

турные зависимости поверхностной концентрации изопропилового спирта на КАУ (измерялась масса образца с адсорбированным спиртом) при нагревании и охлаждении, определенные методом ТПД. Гистерезис концентрации изопропанола на поверхности КАУ наблюдается в довольно широком интервале скоростей нагревания (от 2 до 8 град/мин), причем концентрация изопропанола при нагревании всегда значительно больше, чем при охлаждении, что и является основным фактором несовпадения скоростей дегидратации изопропанола при одинаковых температурах на кривых нагрев—охлаждение. Наличие максимума объясняется возрастанием скорости реакции де-

гидратации и уменьшением поверхностной концентрации изопропанола при нагревании.

Кроме каталитической активности образцов, содержащих кислотные центры, проведено изучение сохранения их активности в процессе работы. Критерием постоянства активности выступало время, в течение которого не изменяется скорость реакции в условиях 50 %-го превращения изопропанола. На рис. 3 показаны зависимости скорости образования пропилена от времени при постоянной температуре. Постоянная скорость образования пропилена сохраняется у образцов с нанесенными сульфополи- α -метилстиролом и фосфорвольфрамовой кислотой. Образец, содержащий сульфозэфирные группы, очень быстро теряет первоначальную активность, и через 2 ч работы она становится в 3 раза меньше начальной. Следует отметить, что фосфорилированные образцы (табл. 3) достаточно стабильны и сохраняют умеренную активность при температурах 250–300 °С.

Таким образом, в результате проведенных исследований были получены каталитически активные системы на основе КАУ, содержащие различные кислотные центры на поверхности. Установлено, что каталитическая активность изученных систем зависит от концентрации и природы кислотных центров, а также в ряде случаев от предварительной окислительной обработки поверхности КАУ. Полученные образцы являются устойчивыми и могут быть использованы в реакциях кислотного катализа.

РЕЗЮМЕ. Отримано зразки та досліджено фізико-хімічні властивості кісточкового активованого вугілля (КАВ), що містить різні кислотні центри на поверхні. Досліджено каталітичні властивості даних систем у реакції дегідратації ізопропілового спирту в газовій фазі. Вивчено вплив попередньої окиснювальної обробки КАВ на каталітичну активність зразків. Встановлено, що каталітична активність досліджених систем залежить від концентрації та природи кислотних центрів, а також в деяких випадках — від попередньої окиснювальної обробки поверхні КАВ.

SUMMARY. Samples of fruit stone activated carbon (KAU) with different acid surface centers (sulfoetheric is 1 mmol/g, phosphate is 1 mmol/g, sulfonate is 0.4 mmol/g, and also supported phosphotungstic acid is 0.5 mmol/g and sulfo- α -methylstyrene is 1 mmol/g) were obtained and

their physicochemical properties were studied. It is shown, that with increasing of total content of oxygen containing groups (from 1 up to 8 mmol/g), as a result of preliminary KAU oxidation treatment, the catalytic activity of the KAU with sulfoetheric, phosphate groups and phosphotungstic groups increases. Thus, the catalytic activity of the samples remains the same in the case of the KAUs with sulfo- α -methylstyrene and decreases for the KAUs with sulfonate groups in the case of the KAU oxidised form used. The catalytic properties of the KAU based samples were studied in a gas phase in isopropanol dehydration. The most active are the KAU samples with sulfoetheric groups, and also supported phosphotungstic acid and sulfo- α -methylstyrene, which temperature of 100 % conversion of isopropanol to propylene were found to be in a range 150–180 °С. However, the sulfoetheric groups at the temperatures range are instable, that results in considerable loss of activity during 2–3 hours of the catalysts work. The observed phenomenon of a temperature hysteresis for isopropanol dehydration rate is connected with porous structure and independent from chemical nature of supported acidic centres. The KAU specific surface area decreases as a result of both oxidation and support of the sulfo- α -methylstyrene have not influenced essentially on catalytic activity of obtained catalysts.

1. *Valdes H., Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Zaror C.A.* // *Langmuir*. -2002. -**18**. -P. 2111—2116.
2. *Herry C., Baudi M., Raveau D.* // *Carbon*. -2001. -**39**. -P. 879—889.
3. *Лебедев М.Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. -М.: Химия, 1982.
4. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. -К.: Наук. думка, 1981.
5. *Hall C.R., Holmes R.J.* // *Carbon*. -1993. -**31**. -P. 881—886.
6. *Джилберт Э.Е.* Сульфирование органических соединений. -М.: Химия, 1973.
7. *Свиридова Р.Н., Гаврилов М.З., Ермоленко И.Н.* // *Журн. коллоид. химии*. -1973. -№ 2. -С. 305—309.
8. *Ван Везер.* Фосфор и его соединения. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
9. *Лоскутов А.И., Хлопотов М.Н.* // *Адсорбция и адсорбенты*. -1981. -№ 9. -С. 86—92.
10. *Алексеевский Е.В., Гольц Р.К., Мусакин А.П.* Количественный анализ. -М.;Л.: Госхимиздат, 1948.
11. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический анализ. -М.: Химия, 1968.
12. *Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А.* Аналитическая химия вольфрама. -М.: Наука, 1976.
13. *Boehm H.P.* // *Carbon*. -1994. -**32**, № 5. -P. 759—769.
14. *Bansal R.C., Donnet J-B., Stoeckli F.* Active carbon. -New York; Basel: Marcel Dekker, 1988.