

Синтез, термодесорбційні та каталітичні властивості сірковмісного вуглецевого волокна

Л.М. Гріщенко¹, Т.М. Безугла¹, А.В. Вакалюк¹, О.В. Місчанчук², В.Є. Дюк¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Україна, 01601 Київ, вул. Володимирська, 62а, тел.: 239-34-38;

²Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 17

Проведено модифікування поверхні вуглецевого волокна, виготовленого з віскози, парами сірки в температурному інтервалі 400–800 °С з подальшим окисненням отриманих матеріалів пероксидом водню, в результаті чого отримано зразки вуглецевого волокна, що містять на поверхні сірковмісні кислотні групи. Синтезовані зразки були досліджені в модельній реакції – газофазній дегідратації ізопропанолу з утворенням пропілену. Показано, що одержані матеріали характеризуються значною термічною стійкістю та мають високу каталітичну активність – повне перетворення ізопропанолу в пропілен спостерігається при температурі 140–180 °С.

Ключові слова: вуглецеві волокна, модифікування поверхні, сульфогрупи, дегідратація ізопропанолу

Вступ

Нанорозмірні вуглецеві матеріали знаходять широке застосування в адсорбції [1–2], каталізі [3–4] та в системах збереження енергії [5–7]. В останні роки хімія вуглецевих матеріалів (ВМ) розвивається прискореними темпами, зокрема, завдяки унікальним властивостям вуглецевої матриці. В каталізі ВМ знаходять широке застосування, оскільки їх легко відокремлювати від реакційної суміші та регенерувати. Крім того, вони можуть бути отримані з відновлювальної природної сировини.

Найбільш поширеним методом модифікування вуглецевих матеріалів з метою одержання кислотних каталізаторів є обробка сірчаною кислотою або олеумом [8–9]. Цей метод є ефективним у випадку сульфонування вугільних карбоніатів – так можна отримати матеріали з високим вмістом поверхневих сульфогруп [10–12]. Але такі матеріали, хоч і містять досить високу концентрацію сульфогруп, проте мають незадовільні механічні характеристики та швидко втрачають активність при багаторазовому їх використанні. Обробка ВМ хлорсульфоновою кислотою є теж не дуже ефективним методом функціоналізації поверхні, внаслідок перебігу паралельного процесу хлорування [13]. Попереднє галогенування дає можливість отримати матеріали з невисокою концентрацією сульфогруп та різною, залежно від природи галогену, термічною стійкістю [14]. Каталізатори, отримані на основі полімерних матеріалів, мають низьку термічну стійкість та набухають у розчинниках, що негативно позначається на доступності активних центрів та кінетичних характеристиках при перебігу процесів за їх участі [15–17]. Тому пошук нових ефективних методів введення кислотних груп в

поверхневий шар ВМ є актуальною проблемою.

Дана робота присвячена функціоналізації вуглецевого волокна (ВВ) сірковмісними групами і вивченню термодесорбційних та каталітичних властивостей отриманих матеріалів.

Експериментальна частина

Як вихідний матеріал було використано промислове вуглецеве волокно Бусофіт, яке одержано при карбонізації та активації віскозної нитки. Пітома поверхня волокна 1380 м²/г, об'єм пор 0,63 см³/г.

Функціоналізацію ВВ сірковмісними групами проводили, пропускаючи протягом 1 год потік аргону, насичений парами сірки, через волокно, нагріте до 400, 500, 600, 700 та 800 °С. Потім зразки, не від'єднуючи від лінії подачі аргону, охолоджували до кімнатної температури. Отримані зразки ВВ окиснювали 30%-м розчином H₂O₂ за кімнатної температури, відмивали та сушили при 120 °С на повітрі. Вказані температури синтезу використані для позначення одержаних матеріалів. Дана методика відрізняється від описаної раніше [18] тим, що зразки відразу після синтезу швидко охолоджували в потоці аргону без витримання в інертній атмосфері протягом години.

Дослідження зразків волокна проводили з використанням методів термогравіметричного аналізу (ТГА) та термопрограмованої десорбції із мас-спектрометричною реєстрацією продуктів (ТПДМС). Температурний інтервал дослідження складав 30–800 °С, швидкість нагріву – 10 °С/хв. Для визначення концентрації поверхневих кислотних центрів попередньо висушене волокно (0,1 г) заливали 25 мл 0,1 н. розчину NaOH, витримували 24 год і методом потенціометричного титрування (ПТ) визначали концентрацію NaOH в розчині

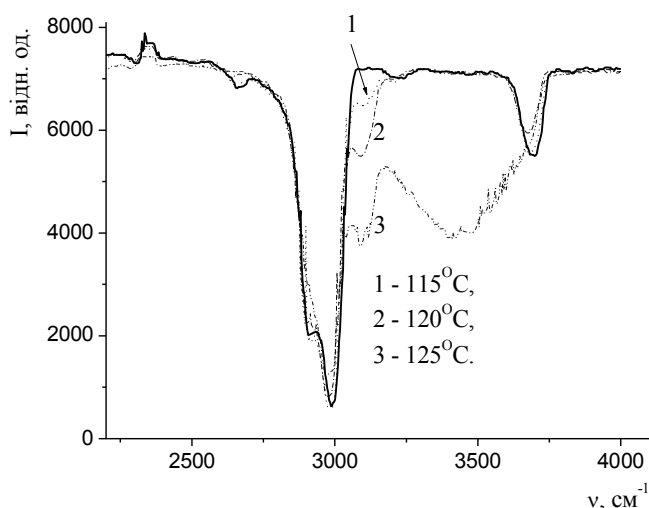


Рис. 1. ІЧ-спектри суміші аргон-ізопропанол при нагріванні (пунктирні лінії) у порівнянні з вихідним спектром ізопропанолу (суцільна лінія) в присутності зразків модифікованого волокна

до і після контакту зі зразком. За різницею концентрацій розраховували кількість всіх кислотних центрів на поверхні.

Реакцію дегідратації ізопропанолу на сірковмісних зразках волокна вивчали в газофазних умовах у проточній установці в інтервалі температур 30–250 °С в умовах рівномірного нагріву зі швидкістю 5–7 °С/хв. Наважка волокна становила 0,2 г, швидкість потоку аргону, насиченого паром ізопропанолу (концентрація спирту $1,07 \cdot 10^{-3}$ моль/л), складала 45 мл/хв. Окремими дослідженнями було встановлено, що на даних зразках в обраному температурному інтервалі основним продуктом дегідратації є пропілен. Концентрацію пропілену визначали методом ІЧ спектроскопії за інтенсивністю смуги поглинання при 3105 cm^{-1} (рис. 1) [19]. За міру каталітичної активності було обрано температуру 100%-го перетворення ізопропанолу в про-

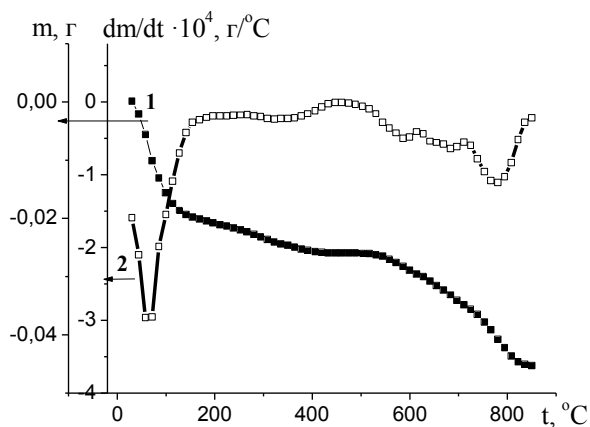
пілен ($t_{100\%}$). Дезактивацію каталізаторів вивчали аналізуючи зміну $t_{100\%}$ для різних циклів (I, II і III) нагріву зразка в реакційній суміші.

Результати та їх обговорення

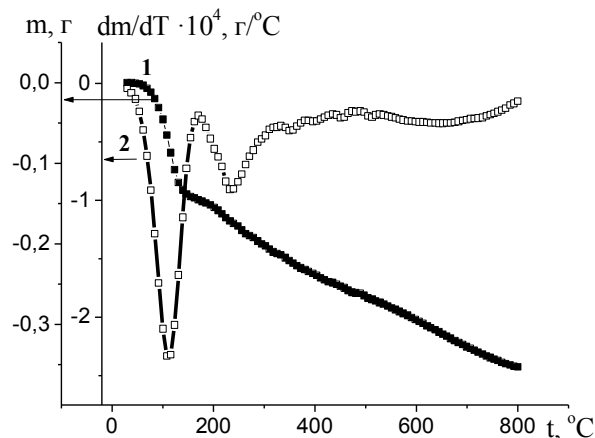
Згідно з даними, отриманими методом ТГА, встановлено, що для модифікованих зразків, в порівнянні з вихідним волокном (рис. 2, а), спостерігається суттєве збільшення втрати маси (в 3–7 разів) в усьому дослідженому температурному інтервалі (рис. 2, б). Для вихідного волокна і всіх модифікованих зразків можна виділити три інтервали втрати маси (рис. 2). В температурному інтервалі 30–180 °С спостерігається виділення фізично адсорбованої води, при 180–450 °С відбувається деструкція поверхневих груп середньої стійкості, а при температурі більшій 500 °С розкладаються найбільш термічно стійкі поверхневі групи [20–22]. Збільшення втрати маси після модифікування ВВ може бути пов'язане як із функціоналізацією поверхневого шару волокна сірковмісними групами, так і з формуванням кисневмісних груп, що утворюються на стадії окиснення пероксидом водню. Величина втрати маси суттєво зменшується при збільшенні температури модифікування, що можна пояснити зменшенням вмісту прищепленої сірки та утворенням більш хімічно і термічно стійких поверхневих груп.

Методом ТПДМС показано, що основним продуктом розкладання сірковмісних груп для всіх одержаних зразків є діоксид сірки (m/z 64). Виділення SO_2 (рис. 3, в) спостерігається в широкому температурному інтервалі 70–650 °С, що характерно для деструкції сульфогруп [14].

Розкладання кривої виділення SO_2 за допомогою функцій Гауса дає можливість виділити дві складові з температурами максимумів при 200 ± 20 °С і 300 ± 20 °С, відповідно (таблиця). Ці складові відповідають двом формам SO_3H груп, які відрізняються поверхневим оточенням. Окрім діоксиду сірки, в температурному інтервалі 100–800 °С відбувається також інтенсивна десорбція діоксиду та монооксиду вуглецю (рис. 3, б),



а



б

Рис. 2. Температурні залежності втрати маси для вихідного (а) та сірковмісного волокна на прикладі зразка Бус/S600 (б)

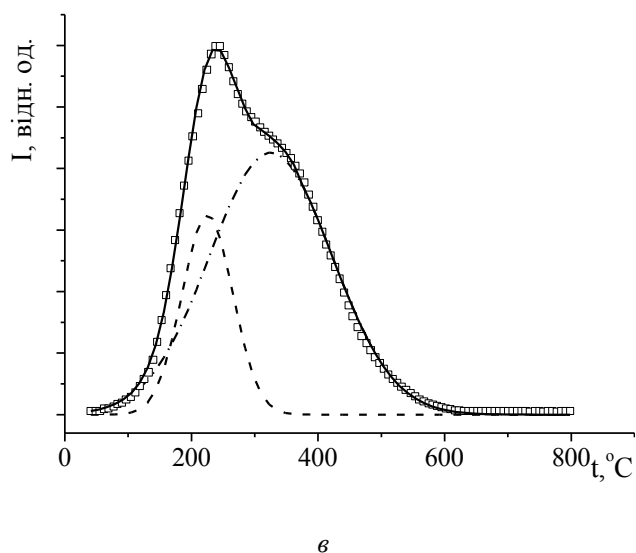
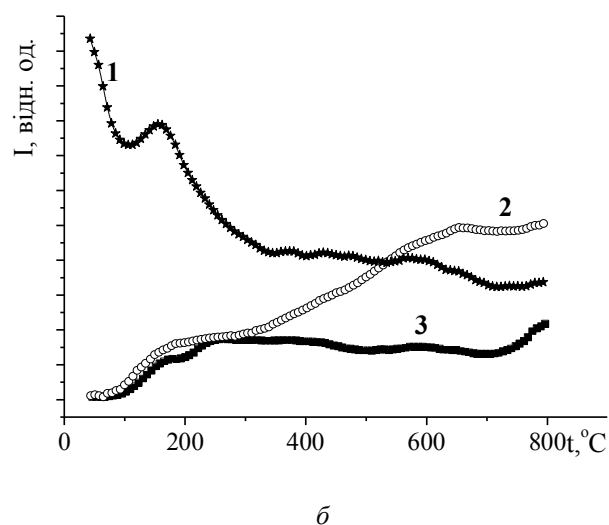
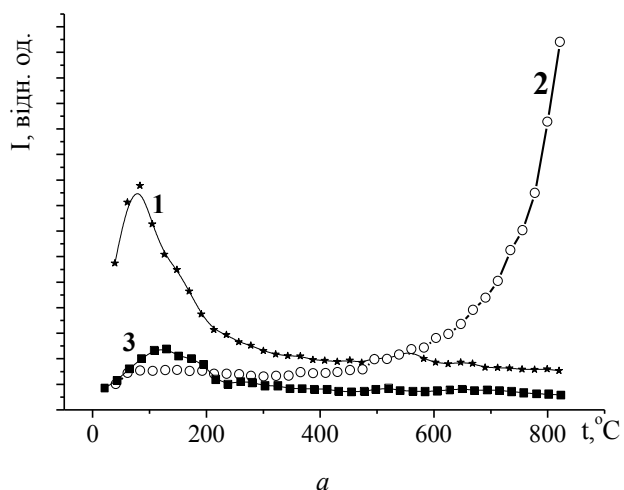


Рис. 3. ТПДМС профілі для зразків вихідного Бусофіту (а) та Бусофіту, модифікованого сульфогрупами, на прикладі зразка Бус/S/500 (б, в): 1 – m/z 18, 2 – m/z 28, 3 – m/z 44. Інтенсивність виділення CO_2 для зразка вихідного волокна збільшена в 5 разів. Рис. 2, в – m/z 64

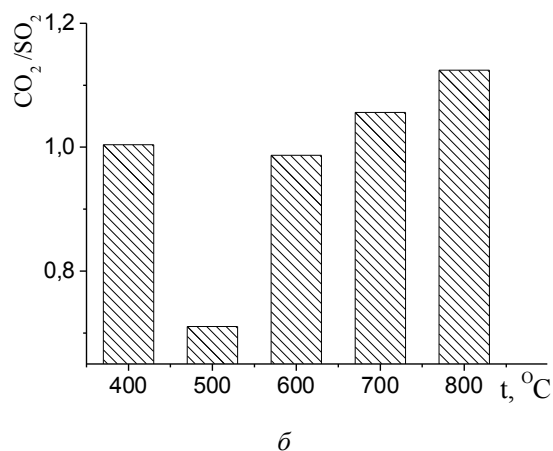
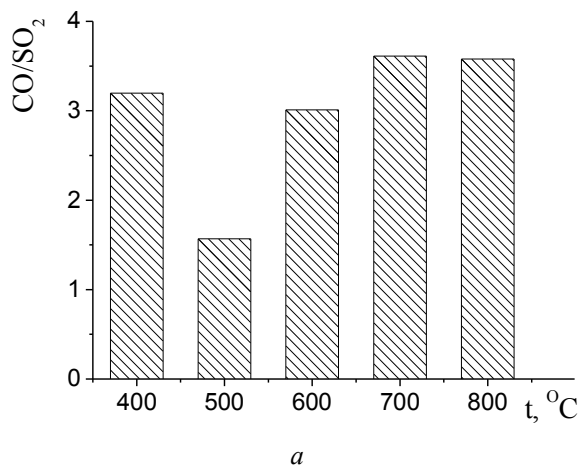


Рис. 4. Залежність співвідношення концентрації монооксиду (а) та діоксиду вуглецю (б) по відношенню до діоксиду сірки від температури синтезу

які утворюються при розкладанні різних кисневмісних груп – карбоксильних, лактонних, ангідридних та фенольних [20, 21]. Отже, значний ефект втрати маси, зафіксований методом ТГА в температурному інтервалі 180–450 °С, відноситься до розкладання сульфогруп та кисневмісних груп, здебільшого карбоксильних.

В ТПДМС спектрах модифікованих зразків, порівняно з вихідним волокном (рис. 3, а), спостерігається збільшення інтенсивності виділення оксидів вуглецю і води (рис. 3, б), що вказує на збільшення концентрації кисневмісних груп на поверхні сірковмісних зразків ВВ. У поверхневому шарі всіх досліджених зразків переважають групи, деструкція яких відбувається при досить високих (>600 °С) температурах з утворенням CO . Ці групи ідентифіковані як фенольні групи, що утворюються на стадії окиснення сірковмісних волокон пероксидом водню [20, 21]. Характер зміни величини відношення вмісту оксидів вуглецю до вмісту діоксиду сірки $C(\text{CO}_2)/C(\text{SO}_2)$ і $C(\text{CO})/C(\text{SO}_2)$ зі збільшенням температури синтезу (рис. 4.) вказує на оптимальні умови синтезу для одержання зразків з високою концентрацією сірки в поверхневому шарі. Для зразків Бус/S/500 та Бус/S/600 ці відношення найнижчі, що мо-

Загальна втрата маси ($\Delta m_{\text{заг}}$) та втрата маси в інтервалі 180–450 °С ($\Delta m_{\Delta T}$), визначена методом ТГА, температурний інтервал (ΔT) та температури максимумів десорбції, визначені методом ТПДМС (T_{max1} , T_{max2}), концентрація кислотних груп (c) та температури повного перетворення ізопропанолу в пропілен для трьох циклів (I, II, III) нагріву-охолодження

Зразок	ТГА		ТПДМС		c , ммоль/г	$t_{100\%}$, °С		
	$\Delta m_{\text{заг}}$, г/г	$\Delta m_{\Delta T}$, г/г	ΔT , °С	T_{max1} , °С, T_{max2} , °С		I цикл	II цикл	III цикл
Бус/S400	0,38	0,16	75–550	175, 280	2,05	175	180	190
Бус/S500	0,33	0,12	90–660	205, 300	1,81	145	145	145
Бус/S600	0,35	0,13	75–650	215, 295	2,97	140	140	140
Бус/S700	0,26	0,09	70–620	205, 300	1,64	150	155	155
Бус/S800	0,17	0,07	97–590	230, 330	1,51	180	180	180

же бути зумовлено тим, що обробка паром сірки при температурі 500 та 600 °С забезпечує максимальну концентрацію сірки в зразках, а значить і найвищу концентрацію сульфогруп після окиснення пероксидом водню. Значний ефект втрати маси на ТГА-кривих, що спостерігається в температурному інтервалі 180–450 °С, який відповідає загальній концентрації всіх кисневмісних груп для даних зразків, визначається в значній мірі саме сульфогрупами.

Значна десорбція води з поверхні сірковмісних зразків в температурному інтервалі до 200–250 °С свідчить про істотне зростання гідрофільності поверхні волокна після модифікування.

Отже, модифікування поверхні ВВ приводить до формування термічно стійких сильних кислотних груп (сульфогруп), які розкладаються в температурному інтервалі 70–650 °С та різних кисневмісних груп, розкладання яких відбувається, переважно, за температур більших за 400 °С. Ці дані узгоджуються з результатами, отриманими при титруванні модифікованих зразків – загальна концентрація кислотних груп (c) є значною і становить 1,51–2,97 ммоль/г (таблиця). Вихідне волокно має низьку концентрацію кисневмісних груп – 0,29 ммоль/г.

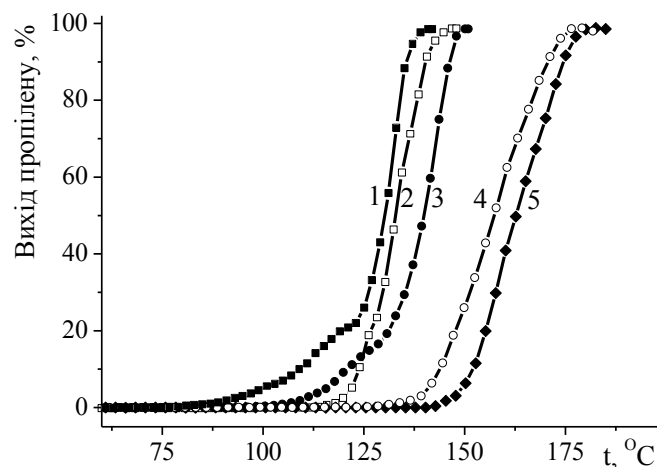


Рис. 5. Температурні залежності виходу пропілену для зразків модифікованого волокна: 1 – Бус/S600, 2 – Бус/S500, 3 – Бус/S700, 4 – Бус/S400, 5 – Бус/S800

Дослідження каталітичної активності сірковмісного волокна в реакції дегідратації ізопропанолу показали, що одержані каталізатори мають 100%-ну селективність за пропіленом. Для всіх модифікованих зразків досягається повне перетворення ізопропанолу в пропілен (рис. 5). Найбільш активними виявились зразки Бус/S500 та Бус/S600, для яких температура 100 % перетворення складає 145 та 140 °С, відповідно (таблиця). Оскільки вихідне волокно взагалі не проявляє активності в досліджуваному інтервалі температур, висока активність одержаних каталізаторів зумовлена сформованими на поверхні сульфогрупами. Температури перебігу реакції дегідратації при повторному використанні зразків або не змінюються взагалі з кожним циклом або дещо зростають (не більше як на 5 °С), що вказує на значну термічну стійкість і збереження каталітичної активності сірковмісних зразків при їхньому багаторазовому використанні (таблиця). Отримані каталізатори мають вищу активність і стійкість в реакційному середовищі порівняно з каталізаторами, що були отримані раніше на основі бромованого [22] та хлорованого волокна [23]. Вивчені зразки також є більш активними порівняно з одержаними за подібним методом [18] із використанням стадії витримання в потоці аргону (1 год) після обробки паром сірки. Імовірно причиною вищої активності вивчених каталізаторів є збереження всіх форм хемосорбованої сірки, що досягається при мінімальному часі витримки зразків в аргоні після проведення сульфування.

Висновки

Таким чином, при модифікуванні вуглецевого волокна паром сірки з подальшим окисненням пероксидом водню отримано зразки, що містять на поверхні сульфогрупи. Показано, що синтезовані каталізатори забезпечують 100 % перетворення ізопропанолу в пропілен при температурі 140–180 °С. Досліджено термодесорбційні властивості отриманих матеріалів та показано, що вони характеризуються досить високою термічною стійкістю. Модифіковані за запропонованою методикою вуглецеві волокна можуть бути використані як ефективні низькотемпературні каталізатори кислотно-основних процесів хімічного та нафтохімічного синтезу.

Література

- Park S.-J. *Carbon Fibers*. Dordrecht. Springer. 2015.
- Li D., Ma X. Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood. *Cellulos.* 2013. **20** (4). 1649–1656
- Hu S., Jiang F., Hsieh Y.-L. 1D Lignin-based solid acid catalysts for cellulose hydrolysis to glucose and nanocellulose. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015. **3** (10). 2566–2574.
- 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). 3083–3089.
- Russo P.A., Antunes M.M., Neves P., Wiper P.V., Fazio E., Neri F., Barreca F., Mafrá L., Pillinger M., Pinna N., Valente A.A. Solid acids with SO₃H groups and tunable surface properties: versatile catalysts for biomass conversion. *J. Mater. Chem. A*, 2014. **2** (30), 11813–11824.
- Garg B., Bisht T., Ling Y.-C. Graphene-based nanomaterials as heterogeneous acid catalysts: a comprehensive perspective. *Molecules*. 2014. **19** (9). 14582–14614.
- Luque R., Balu A.M. *Producing fuels and fine chemicals from biomass using nanomaterials*. Boca Raton. CRC. 2013.
- Knaggs E.A., Nepras M.J., Othmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Hoboken. Wiley. 2014. 1–52.
- Kang S., Ye J., Chang J. Recent advances in carbon-based sulfonated catalyst: preparation and application. *Int. Rev. Chem. Eng.* 2013. (5). 133–143.
- Dawodu F.A., Ayodele O.O., 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.
- Russo P.A., Antunes M.M., Neves P., Wiper P.V., Fazio E., Neri F., Barreca F., Mafrá L., Pillinger M., Pinna N., Valente A.A. Solid acids with SO₃H groups and tunable surface properties: versatile catalysts for biomass conversion. *Green. Chem.* 2014. (16). 4292–4305.
- Pang Q., Wang L.Q., Yang H., Jia L.S., Pan X.W., Qiu C.C. Cellulose-derived carbon bearing –Cl and –SO₃H groups as a highly selective catalyst for the hydrolysis of cellulose to glucose. *RSC Adv.* 2014. (4). 41212–41218.
- Cremlyn R.J.W. *Chlorosulfonic acid: a versatile reagent*. Cambridge. RSC. 2002.
- Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration. *Catal. Commun.* 2012. (27). 33–37.
- Полянский Н.Г. *Катализ ионитами*. Москва. Химия. 1974.
- Никольский Б.П., Романков П.Г. *Иониты в химической технологии*. Ленинград. Химия. 1982.
- Васильев А.А. *Синтез полимерных нерастворимых сульфокислот*. Ленинград. Наука. 1971.
- Grishchenko L.M., Bezugla T.M., Vakaliuk A.V., Radkevich V.Z., Byeda O.A., Diyuk V.E. Functionalization of carbon fibres with S-containing groups. *Catalysis and petrochemistry*. 2015. (24). С. 38–40.
- Грищенко Л.М. *Синтез, адсорбційні та каталітичні властивості активованого вугілля з нанесеними кислотними центрами*: дис. ...кандидата хім. наук: 02.00.04. Київський національний університет імені Тараса Шевченка. К., 2007.
- Bansal R.C., Donnet J.-B., Stoeckli F. *Active carbon*. New York. Basel: Marcel Dekker. 1988.
- Puri V. R. *Surface Complexes on Carbons. Chemistry and Physics of Carbon*. New York. Marcel Dekker. 1970.
- Грищенко Л.Н., Безуглая Т.Н., Вакалюк А.В., Радкевич В.З., Мошкова Н.М., Ищенко Е.В. Функционализация поверхностного слоя углеродного волокна бром- и серосодержащими группами. *Укр. хім. журн.*, 2016. (3). 49–54.
- Грищенко Л., Вакалюк А., Беда А., Диук В., Мишчанчук А., Радкевич В. Модифицирование углеродного волокна Cl-, Br- и S-содержащими функциональными группами. *Вестник КНУ им. Тараса Шевченка. Химия*. 2017. **1** (53). 51–56.

References

- Park S.-J. *Carbon Fibers*. Dordrecht. Springer. 2015. (англ.)
- Li D., Ma X. Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood. *Cellulos.* 2013. **20** (4). 1649–1656. (англ.)
- Hu S., Jiang F., Hsieh Y.-L. 1D Lignin-based solid acid catalysts for cellulose hydrolysis to glucose and nanocellulose. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015. **3** (10). 2566–2574. (англ.)
- 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). 3083–3089. (англ.)
- Russo P.A., Antunes M.M., Neves P., Wiper P.V., Fazio E., Neri F., Barreca F., Mafrá L., Pillinger M., Pinna N., Valente A.A. Solid acids with SO₃H groups and tunable surface properties: versatile catalysts for biomass conversion. *J. Mater. Chem. A*. 2014. **2** (30), 11813–11824. (англ.)
- Garg B., Bisht T., Ling Y.-C. Graphene-based nanomaterials as heterogeneous acid catalysts: a comprehensive perspective. *Molecules*. 2014. **19** (9). 14582–14614. (англ.)
- Luque R., Balu A.M. *Producing fuels and fine chemicals from biomass using nanomaterials*. Boca Raton. CRC. 2013. (англ.)
- Knaggs E.A., Nepras M.J., Othmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Hoboken. Wiley. 2014. 1–52. (англ.)
- Kang S., Ye J., Chang J. Recent advances in carbon-

- based sulfonated catalyst: preparation and application. *Int. Rev. Chem. Eng.* 2013. (5). 133–143. (англ.).
10. Dawodu F.A., Ayodele O.O., 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. (англ.).
11. Russo P.A., Antunes M.M., Neves P., Wiper P.V., Fazio E., Neri F., Barreca F., Mafra L., Pillinger M., Pinna N., Valente A.A. Solid acids with SO₃H groups and tunable surface properties: versatile catalysts for biomass conversion. *Green. Chem.* 2014. (16). 4292–4305. (англ.).
12. Pang Q., Wang L.Q., Yang H., Jia L.S., Pan X.W., Qiu C.C. Cellulose-derived carbon bearing –Cl and –SO₃H groups as a highly selective catalyst for the hydrolysis of cellulose to glucose. *RSC Adv.* 2014. (4). 41212–41218. (англ.).
13. Cremllyn R.J.W. *Chlorosulfonic acid: a versatile reagent.* Cambridge. RSC. 2002. (англ.).
14. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration. *Catal. Commun.* 2012. (27). 33–37. (англ.).
15. Poljanskij N.G. *Kataliz ionitami.* Moskva. Himija. 1974. [Polyansky N.G., *Catalysis by ion exchangers,* Moscow, Chemistry, 1974.]. (рус.).
16. Nikol'skij B.P., Romankov P.G. *Ionity v himicheskoj tehnologii.* Leningrad. Himija. 1982. [Nikolsky B.P., Romankov P.G., *Ion exchangers in chemical technology,* Leningrad, Chemistry, 1982.]. (рус.).
17. Vasil'ev A.A. *Sintez polimernyh nerastvorimyh sul'fokislot.* Leningrad. Nauka. 1971. [Vasiliev A.A., *Synthesis of polymeric insoluble sulfonic acids,* Leningrad, Nauka, 1971.]. (рус.).
18. Grishchenko L.M., Bezugla T.M., Vakaliuk A.V., Radkevich V.Z., Byeda O.A., Diyuk V.E. Functionalization of carbon fibres with S-containing groups. *Catalysis and petrochemistry.* 2015. (24). C.38–40. (англ.).
19. Grishchenko L.M. *Syntezy, adsorbciyni ta katalitychni vlastyvoli aktyvovanogo vugillja z nanesenymy kyslotnymy centramy: dys. ...kandydata him.nauk: 02.00.04.* Kyi'vs'kyj nacional'nyj universytet imeni Tarasa Shevchenka. K., 2007. [Grishchenko L.M. *Synthesis, adsorption and catalytic properties of activated carbon modified with acidic centers: diss. ... candidate chemical science: 02.00.04.* Kyiv National Taras Shevchenko University. K., 2007.]. (укр.).
20. Bansal R.C., Donnet J-B., Stoeckli F. *Active carbon.* New York. Basel: Marcel Dekker. 1988. (англ.).
21. Puri B. R. *Surface Complexes on Carbons. Chemistry and Physics of Carbon.* New York. Marcel Dekker. 1970. (англ.).
22. Grishchenko L.N., Bezuglaja T.N., Vakaljuk A.V., Radkevich V.Z., Moshkovskaja N.M., Ishchenko E.V. Funkcionalizacija poverhnostnogo sloja uglernodnogo volokna brom- i serosoderzhashhimi gruppami. *Ukr. him. zhurn.* 2016. (3). 49–54. [Grishchenko L.M., Bezugla T.M., Vakaliuk A.V., Radkevich V.Z., Moshkivska N.M., Ishchenko O.V. *Ukr. Chem. J.* 2016. (3). 49–54.]. (рус.).
23. Grishchenko L., Vakaljuk A., Beda A., Dijuk V., Mischanchuk A., Radkevich V. Modificirovanie uglernodnogo volokna Cl-, Br- i S-soderzhashhimi funktsional'nymi gruppami. *Vesnik KNU im. Tarasa Shevchenka. Himija.* 2017. 1(53). 51–56. [Grishchenko L., Vakaliuk A., Byeda O., Diyuk V., Mischanchuk O., Radkevich V., *Bulletin of KNU Taras Shevchenko. Chemistry.* 2017. 1 (53). 51–56.]. (рус.).

Надійшла до редакції 06.09.2018

Синтез, термодесорбционные и каталитические свойства серосодержащего углеродного волокна

Л.Н. Грищенко¹, Т.Н. Безуглая¹, А.В. Вакалиук¹, А.В. Мисчанчук², В.Е. Диук¹

¹*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Украина, 01601 Киев, ул. Владимирская, 62а, тел.: 239-34-38;*

²*Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова 17*

Проведено модифицирование поверхности углеродного волокна, изготовленного из вискозы, парами серы в температурном интервале 400–800 °С с последующим окислением полученных материалов пероксидом водорода, в результате чего получены образцы углеродного волокна, содержащие на поверхности серосодержащие кислотные группы. Синтезированные образцы были исследованы в модельной реакции – газофазной дегидратации изопропанола с образованием пропилена. Показано, что полученные материалы характеризуются значительной термической устойчивостью и имеют высокую каталитическую активность – полное превращение изопропанола в пропилен наблюдается при температуре 140–180 °С.

Ключевые слова: углеродные волокна, модифицирование поверхности, сульфогруппы, дегидратация изопропанола

Synthesis, thermodesorption and catalytic properties of sulfur-containing carbon fiber

L.M. Grishchenko¹, T.M. Bezugla¹, A.V. Vakaliuk¹, V.E. Diuk¹, O.V. Mischanchuk²

¹*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
62a, Volodymyrska Str., Kyiv 01601, Ukraine, Tel: (044) 239-34-38;*

²*Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine,
17, General Naumov Str., Kyiv 03680, Ukraine, Tel: (044) 424-11-35*

The surface of a carbon fiber made of viscose has been modified with sulfur vapors in the temperature range of 400–800 °C with further oxidation of the obtained materials with hydrogen peroxide, as a result of which carbon fiber samples containing sulfur-containing acid groups on the surface have been synthesized. The samples have been investigated in a model reaction – gas-phase dehydration of isopropanol with the formation of propylene. It has been shown that the materials obtained have considerable thermal stability and high catalytic activity – the complete conversion of isopropanol to propylene is observed at a temperature of 140–180 °C.

Keywords: carbon fibers, surface modification, sulfogroups, dehydration of isopropanol