

Л.М. Гріщенко^{1*}, Т.М. Безугла¹, О.М. Задерко¹, А.В. Вакалюк¹, О.В. Місчанчук², Н.С. Новиченко³, А.А. Черменко¹, В.Є. Діюк¹

КАТАЛІЗАТОРИ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ПРОЦЕСІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, Київ, 01601, Україна

² Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03680, Україна

³ Інститут ботаніки ім. М.Г.Холодного НАН України, вул. Терещенківська, 2, Київ, 01004 Україна

Для одержання каталізаторів кислотно-основних процесів проведено функціоналізацію вуглецевого волокна, виготовленого на основі поліакрилонітрилу, сірковмісними групами високої кислотності. Волокна оброблялись паром сірки в температурному інтервалі 400–800 °С з подальшим окисненням поверхні 30 %-м розчином пероксиду водню. Модифіковані зразки вивчено методами хімічного аналізу, термопрограмованої десорбції із мас-спектрометричною реєстрацією продуктів, ІЧ-спектрометрії та термогравіметрії. Показано, що одержані матеріали містять у поверхневому шарі SO₃H-функціональні та кисневмісні групи (карбоксильні, лактонні, фенольні та ін.), які формуються під час окиснення поверхні волокон. Синтезовані каталізатори досліджено в модельній реакції – газофазній дегідратації ізопропілового спирту. Встановлено, що отримані SO₃H-вмісні вуглецеві волокна каталітично активні та характеризуються високою селективністю за пропіленом.

К л ю ч о в і с л о в а: вуглецеві волокна, модифікування поверхні, сульфогрупи, дегідратація ізопропілового спирту.

ВСТУП. Однією з сучасних проблем гетерогенного каталізу є розробка та пошук технологічних умов синтезу високоактивних каталізаторів промислово важливих процесів, зокрема ізомеризації вуглеводнів, етерифікації спиртів, гідратації/дегідратації органічних сполук та ін. [1, 2] Основною перевагою використання вуглецевих матеріалів (ВМ) для виготовлення гетерогенних каталізаторів кислотно-основних процесів є можливість цілеспрямованого хімічного модифікування їх поверхні [3, 4]. Ковалентно зв'язані з атомами вуглецевої матриці поверхневі функціональні групи можуть мати різну кислотність, поверхневу концентрацію, а також

знаходитись у неоднакових за морфологією областях ВМ [5, 6]. У процесах гетерогенного каталізу поряд з силою і концентрацією активних центрів на поверхні каталізатора надзвичайної ваги набувають адсорбційні властивості матеріалу, які зумовлюють особливості процесів адсорбції-десорбції реагентів і продуктів реакції. Активовані вуглецеві матеріали, які характеризуються великою питомою поверхнею, а також можливістю варіювання гідрофобно-гідрофільних властивостей при хімічному модифікуванні, мають суттєві переваги перед іншими адсорбентами [7–9]. Крім того, вони можуть бути достатньо легко відокремлені від реакційного середо-

© Л.М. Гріщенко, Т.М. Безугла, О.М. Задерко, А.В. Вакалюк, О.В. Місчанчук, Н.С. Новиченко, А.А. Черменко, В.Є. Діюк, 2019

вища і утилізовані або, навіть, регенеровані [10]. Активовані вуглецеві волокна (АВВ) виробляють з полімерної сировини, природних целюлозних волокон тощо [11–13]. Вони мають високі механічні характеристики та випускаються в широкому асортименті (ткани та неткани матеріали, нитки, джгути та ін.), тобто каталізатори на їх основі можуть бути виготовлені відповідно до конкретних технологічних умов. При створенні каталізаторів на основі АВВ модифікування поверхні необхідно проводити в оптимальних умовах, при яких можливий негативний вплив обробки матеріалу буде мінімізований. Технологія синтезу активних каталізаторів з прищепленими кислотними центрами потребує пошуку таких умов обробки АВВ. Мета роботи — одержання каталітичних систем з SO_3H -групами, ковалентно зв'язаними з вуглецевою матрицею та вивчення термодесорбційних та каталітичних властивостей отриманих матеріалів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як вихідний матеріал використовували промислове вуглецеве волокно (ВВ) з питомою поверхнею $900 \text{ м}^2/\text{г}$, виготовлене шляхом карбонізації поліакрилонітрилу (ПАН) з подальшою активацією водяною парою (рис. 1).

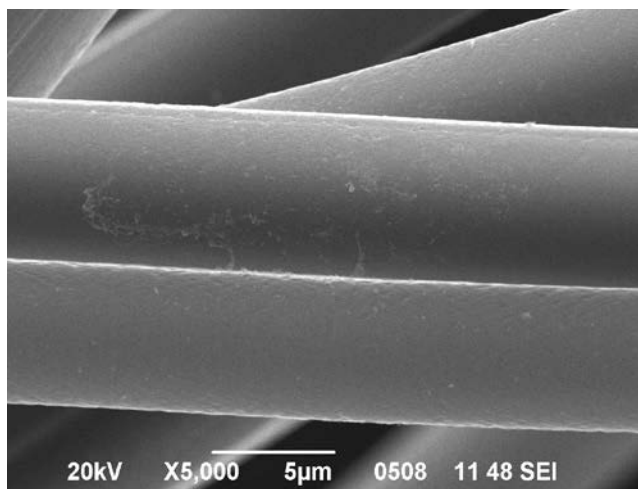


Рис. 1. Мікрофотографії вихідного волокна.

Функціоналізацію поверхні ВВ сірко-

вмісними групами проводили, обробляючи вихідне волокно парою сірки в потоці аргону при температурах 400, 500, 600, 700 і 800 °С протягом 1 год. Вказані температури застосовуються в назвах синтезованих зразків. Далі зразки швидко охолоджували до кімнатної температури, не від'єднуючи від лінії подачі аргону, та окиснювали 30 %-м розчином пероксиду водню. Дана методика одержання сірковмісних матеріалів відрізняється від раніше описаної нами [14] тим, що зразки не витримували в інертній атмосфері при температурі синтезу протягом 1 год після обробки парою сірки. Така оптимізація умов синтезу забезпечила скорочення часу експерименту та зменшення енергетичних витрат на підтримання високих температур для обробки зразків без суттєвого погіршення кінцевих характеристик отриманих каталізаторів.

Для дослідження термодесорбційних властивостей вуглецевих волокон використовували методи термогравіметрії (ТГА) та термопрограмованої десорбції із мас-спектрометричною реєстрацією продуктів (ТПДМС). Температурний інтервал дослідження складав 30–800 °С, швидкість нагріву — 10 °С/хв. Дослідження зразків методом ТПДМС проводили у кварцевій кюветі, яку вакуумували до 10^{-4} Па для видалення зі зразків фізично сорбованих речовин. У роботі для вивчення десорбованих частинок використовували мас-спектрометр МХ7304А (роздільна здатність — 40000). Перед записом мас-спектрів та дослідженням методом ТГА зразки ВВ висушували на повітрі при температурі 120 °С до встановлення постійної ваги.

Концентрацію сірки в модифікованих АВВ зразках визначали за допомогою гравіметричного аналізу (за методом Ешка) [15].

ІЧ-спектри модифікованих зразків були отримані на високоточному ІЧ-(Фур'є)-спектрофотометрі IRAffinity-1S в університеті м. Пряшів (Словаччина). Спектри записували і розшифровували за допомогою стандарт-

ного пакета програмного забезпечення LabSolutions IR фірми Shimadzu. Пробопідготовку здійснювали наступним чином: зразки ВВ розтирали у порошок та наносили на скельце броміду калію. Фон записували відносно скельця КВг. Зразки вуглецевих волокон безпосередньо перед вимірами були прогріті в вакуумній сушильній шафі при температурі 90 °С. Запис спектрів у рамках Фур'є-спектроскопії інфрачервоного відбиття — повного внутрішнього відбиття (DRIFT-ATR) проводили у хвильовому діапазоні 400–4000 см^{-1} , з кроком 0.5 см^{-1} , у режимі накопичення 1025 і 3000 сканів, використовуючи приставку Horizontal ATR Basics ATR-8000A, укомплектовану призми на основі селеніду цинку та металевого германію.

Для визначення загальної концентрації кислотних центрів на поверхні зразків попередньо висушену наважку волокна заливали 0.1 N розчином NaOH та витримували протягом 24 год. Концентрацію NaOH у розчині до та після контакту зі зразком

визначали методом потенціометричного титрування та за різницею розраховували концентрацію всіх кислотних центрів на поверхні ВВ. Газофазну модельну реакцію – дегідратацію ізопропілового спирту проводили у проточній установці в інтервалі температур 30–250 °С в умовах рівномірного нагріву зі швидкістю 5–7 °С/хв. Концентрацію продукту — пропілену визначали методом ІЧ-спектроскопії за інтенсивністю смуги поглинання при 3105 см^{-1} [16].

За міру каталітичної активності було обрано температуру 100%-го перетворення спирту в пропілен ($t_{100\%}$). Наважка волокна становила 0.2 г, швидкість загального потоку газової суміші — 45 мл/хв. Загальний газовий потік складався з двох газових ліній — аргону і спирту. Після виходу з балону і очищення частина аргону використовувалася для розведення, а друга проходила через колонку, в якій відбувалось насичення потоку аргону парами спирту. Концентрація ізопропілового спирту в загальному потоці газової суміші становила $1.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таблиця 1

Концентрація сірки, визначена гравіметричним методом (c_s), температурні інтервали десорбції сульфогруп з поверхні волокна (ΔT) та температури максимумів їх десорбції, визначені методом ТПДМС, загальна втрата маси (Δm) і втрата маси в зазначених температурних інтервалах ($\Delta m_{\Delta T}$) (за методом ТГА)

Зразок	c_s , моль/г	ТПДМС		ТГА	
		ΔT , °С	$T_{\text{max1}}, T_{\text{max2}}$, °С	Δm , г/г	$\Delta m_{\Delta T}$, г/г
ВВ-ПАН	–	–	–	0.04	0.005
ВВ-ПАН/S400	6.50	90–440	195, 370	0.23	0.14
ВВ-ПАН/S500	2.78	85–590	210, 305	0.14	0.10
ВВ-ПАН/S600	2.31	95–545	220, 315	0.15	0.09
ВВ-ПАН/S700	1.74	140–520	235, 330	0.15	0.09
ВВ-ПАН/S800	1.60	110–480	230, 310	0.13	0.12

Модифікування вуглецевих волокон за запропонованою методикою забезпечує введення атомів сірки в поверхневий шар, що підтверджується даними хімічного аналізу (табл. 1). Методом ТПДМС показано, що

після обробки зразків ВВ парами сірки з подальшим окисненням пероксидом водню, десорбція сірковмісних груп з поверхні волокна відбувається у вигляді SO_2 (m/z 64) в інтервалі температур 90–590 °С, що ха-

рактерно для розкладання сульфогруп [17]. Температурний інтервал виділення SO_2 є досить широким і може бути розділений на дві області: низько- та високотемпературну — 90–300 і 300–590 °С, відповідно (рис. 2, а).

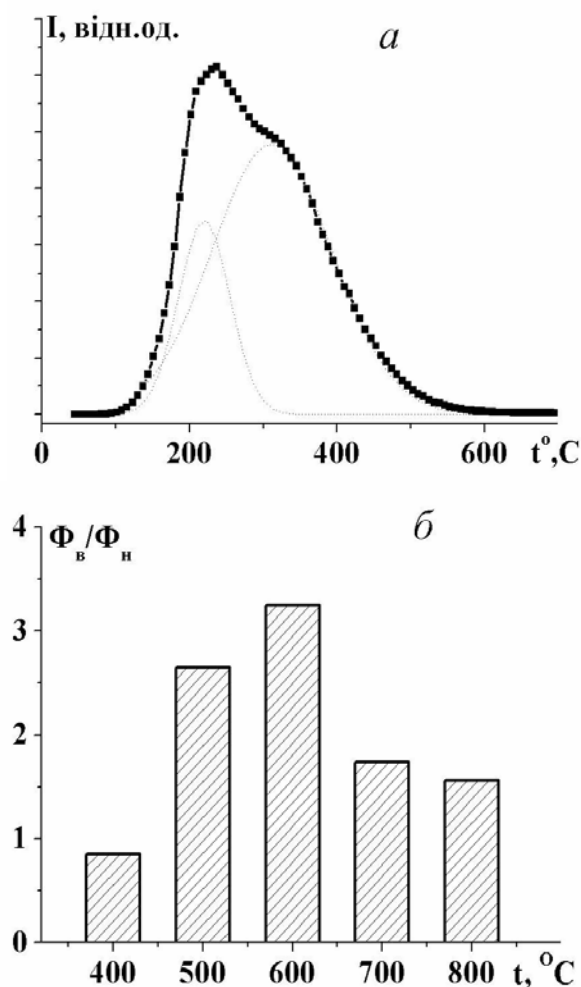


Рис. 2. Типові ТПДМС-профілі m/z 64 для модифікованого волокна (зразок ВВ-ПАН/S600) (а); співвідношення високо- і низькотемпературної форми десорбції діоксиду сірки для різних температур синтезу зразків модифікованого волокна (б).

Обробка за допомогою функцій Гауса дає можливість виділити дві складові з температурами максимумів при 215 ± 20 і 310 ± 20 °С. Існування двох форм (низько- та високотемпературної) десорбції SO_2 може бути пов'язане з різним оточенням SO_3H -

груп у поверхневому шарі. У ТПДМС-спектрах при-сутні також сигнали при m/z 48, що є результатом десорбції SO , але їх інтенсивність значно менша за інтенсивність SO_2 , причому термодесорбційні криві виділення монооксиду сірки повністю синхронні з кривими десорбції діоксиду сірки. За даними методу ТПДМС було розраховано співвідношення високо- (Φ_V) і низькотемпературної (Φ_H) форм десорбції SO_2 залежно від температури синтезу зразків і встановлено, що зі зміною температури синтезу змінюється співвідношення високо- і низькотемпературної форм і максимальною ця величина є для зразків ВВ-ПАН/S500 і ВВ-ПАН/S600 (рис. 2, б).

Десорбція води (m/z 18) і CO_2 (m/z 44) (рис. 3, а), яка відбувається при відносно низьких (до 250 °С) температурах, свідчить про присутність на поверхні волокна в основному фізично сорбованих форм H_2O і CO_2 , а також води і діоксиду вуглецю, що утворюються в результаті взаємодії деяких близько розташованих кисневмісних груп поверхневого шару. Десорбція CO_2 в інтервалі 200–500 °С вказує на існування на поверхні ВВ карбоксильних груп, а суттєва його десорбція в високотемпературній області (вище 350 °С) зумовлена руйнуванням лактонних та ангідридних груп [18, 19]. Ці результати підтверджуються даними по десорбції CO — інтенсивний сигнал на ТПДМС-профілях монооксиду вуглецю спостерігається вище 300 °С. На формування фенольних груп на поверхні зразків вказує інтенсивна десорбція CO в інтервалі температур вище 600 °С [18, 19]. Суттєве збільшення інтенсивності сигналу m/z 18 на ТПДМС-спектрах модифікованих зразків ВВ (рис. 3, б) свідчить про збільшення гідрофільності поверхні волокна після обробки сіркою і окиснення пероксидом водню. Для всіх модифікованих зразків спостерігається зростання величин $C(\text{CO})/C(\text{SO}_2)$ і $C(\text{CO}_2)/C(\text{SO}_2)$ зі збільшенням температури синтезу (рис. 4, а, б).

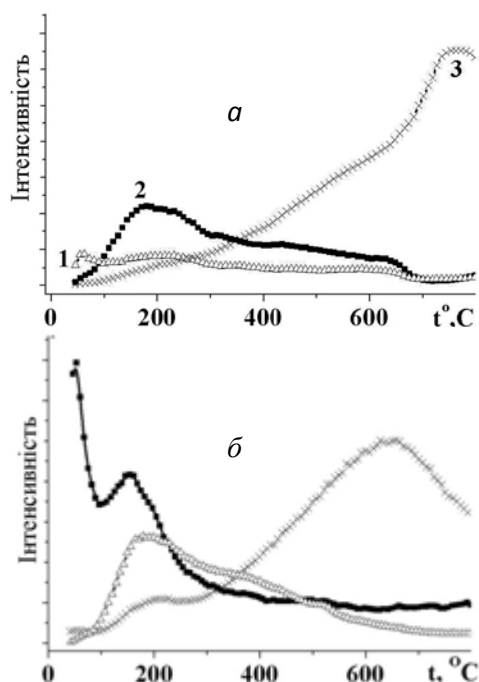


Рис. 3. ТГДМС-профілі m/z 18, 28 і 44 для зразків вихідного (а) і модифікованого сульфогрупами волокна на прикладі зразка ВВ-ПАН/S600 (б).

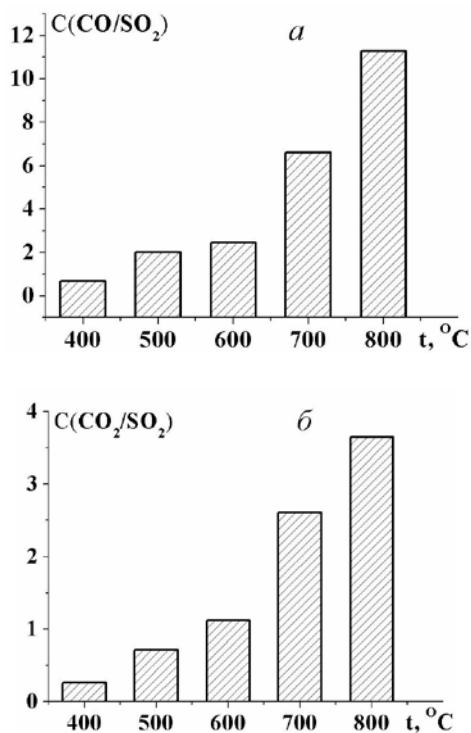


Рис. 4. Залежність співвідношення концентрації монооксиду (а) та діоксиду вуглецю (б) по відношенню до діоксиду сірки від температури синтезу

Існування сульфогруп у поверхневому шарі модифікованих ВВ підтверджується даними ІЧ-спектроскопії. Спектри модифікованих зразків (рис. 5) містять смуги поглинання в області 1030, 1160, 1260 та 1330 cm^{-1} , що відносяться до сульфогруп. У табл. 2 наведено визначені хвильові числа для симетричних/асиметричних коливань зв'язків у сульфогрупах, які узгоджуються з даними робіт [19–28].

Методом ТГА встановлено, що для модифікованих зразків, у порівнянні з вихідним волокном, характерне суттєве збільшення втрати маси (в 3–5 разів) в усьому дослідженому температурному інтервалі (рис. 6, а,б). Такий ефект пов'язаний як із функціоналізацією поверхневого шару волокна сірковмісними групами, так і з формуванням кисневмісних груп, що утворюються на стадії окиснення ВВ пероксидом водню (табл. 1).

Для всіх зразків в результаті модифікування відбувається істотне збільшення загальної концентрації всіх кислотних центрів (сульфогруп, карбоксильних, лактонних, фенольних та ін.), причому найбільша кількість кислотних груп міститься в поверхневому шарі зразків, отриманих при найвищих температурах синтезу — 700 та 800 $^{\circ}\text{C}$ (табл. 3). Оскільки концентрація сірки (за даним гравіметричного аналізу) зменшується зі зростанням температури синтезу (табл. 1), висока загальна концентрація кислотних груп для цих зразків визначається в основному внеском кисневмісних груп, які утворюються на останній стадії синтезу при окисненні зразків пероксидом водню.

Дослідження каталітичної активності функціоналізованих сульфогрупами волокон показало, що їх використання як катализаторів забезпечує повне перетворення ізопропілового спирту в продукти реакції. Температура 100 %-го перетворення становить 160–195 $^{\circ}\text{C}$ (табл. 3). Крім пропілену і води, інших продуктів реакції (діізопропілового етеру, оцтового альдегіду тощо) зафіксовано не було, тобто отримані катализатори мають

Таблиця 2

Положення смуг поглинання в ІЧ-спектрах, які відповідають SO₃H-групам

Функціональна група	Коливання зв'язку	Хвильове число, см ⁻¹	Література	
-SO ₃ H	S=O сим.	1117, 1184	[21], [27]	
		1125	[24], [27]	
		1180	[25]	
		1160	Наші дослідження	
	S=O асим.	1382	[27]	
		1330	Наші дослідження	
	S-O	1155	[24]	
	-SO ₃ ⁻	S=O сим.	1042	[19]
			1010, 1030	[21]
			1025	[22]
1035			[23]	
1007, 1037			[24], [27]	
1040			[25], [26]	
S=O асим.		1030	Наші дослідження	
		1225	[19]	
		1221	[20]	
		1251	[21]	
S=O асим.	1228	[22]		
	1260	Наші дослідження		

100% селективність за пропіленом. Волокно, що не містить в поверхневому шарі сульфогрупи, практично не є активним у досліджуваному температурному інтервалі.

Для визначення можливості повторного застосування синтезованих каталізаторів досліджували їх роботу в декількох циклах каталізу (рис. 7). Експеримент проводили нагріваючи зразки до температури повного перетворення спирту в пропілен зі швидкістю 5–7 °С/хв, а потім охолоджували в потоці аргону до кімнатної температури з такою ж швидкістю. Цикл повторювали 3–4 рази. Встановлено, що при багаторазовому

використанні всіх модифікованих зразків ВВ вихід пропілену для них не зменшується, активність зберігається стабільною – температури перебігу реакції дегідратації залишаються незмінними або збільшуються на 5–10 °С (табл. 3).

Температури повного перетворення ізопропілового спирту в пропілен для всіх синтезованих каталізаторів є нижчими ніж температури деструкції поверхневих SO₃H-груп. Таким чином, модифіковані волокна є низькотемпературними каталізаторами кислотно-основних процесів, зокрема дегідратації спиртів.

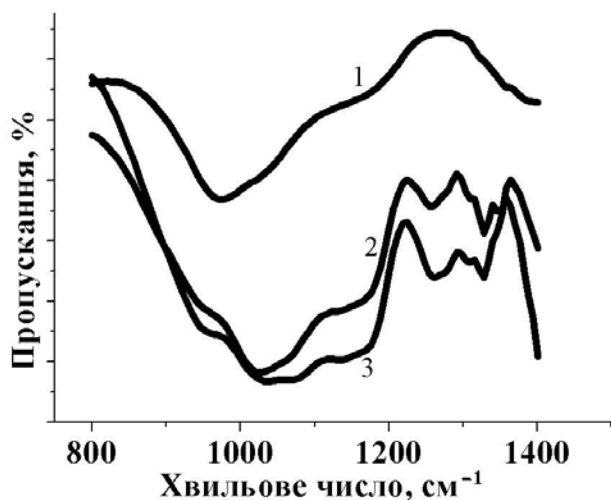


Рис. 5. Фрагменти ІЧ-спектрів для вихідного ПАН (1) та зразків ВВ-ПАН/500 (2) і ВВ-ПАН/600 (3).

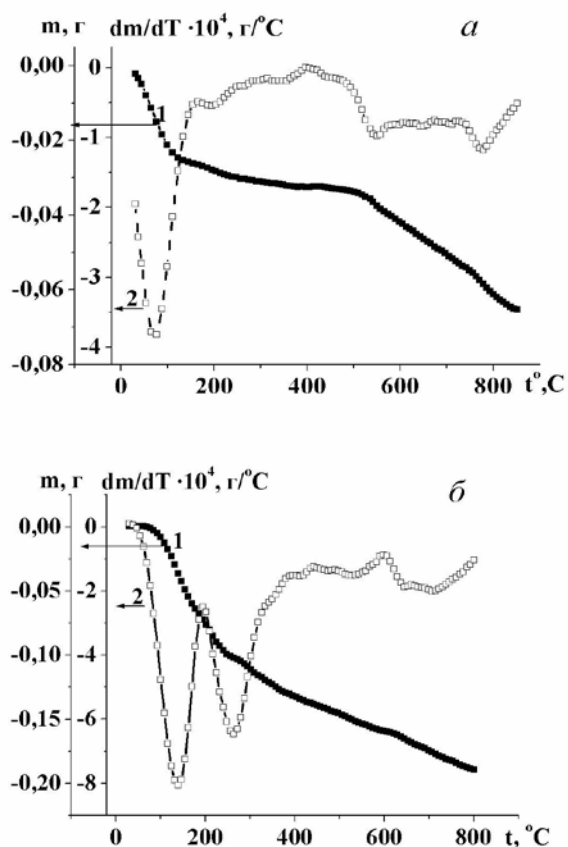


Рис. 6. Типові температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) та диференціальній формі (2) для зразків вихідного волокна (а) і волокна, модифікованого сульфогрупами на прикладі зразка ВВ-ПАН/S600 (б).

Таблиця 3

Загальна концентрація кислотних груп на поверхні зразків ВВ ($c_{заг}$) і температури повного перетворення ізопропілового спирту в пропілен для трьох циклів нагріву-охолодження для зразків модифікованого ВВ (t_1-t_3)

Зразок	$c_{заг}$, ммоль/г	1 цикл	2 цикл	3 цикл
		$t_1, ^\circ\text{C}$	$t_2, ^\circ\text{C}$	$t_3, ^\circ\text{C}$
ВВ-ПАН	0.77	230*	–	–
ВВ-ПАН/S400	1.52	170	175	180
ВВ-ПАН/S500	1.69	160	160	170
ВВ-ПАН/S600	1.64	180	180	190
ВВ-ПАН/S700	2.22	190	190	190
ВВ-ПАН/S800	2.80	190	190	195

* Вихід пропілену ~20 %.

ВИСНОВКИ. Для отримання каталізаторів кислотно-основних процесів проведено функціоналізацію вуглецевого волокна сірковмісними групами високої кислотності. Методами ТПДМС, ТГА та ІЧ-спектроскопії підтверджено існування SO_3H -груп у поверхневому шарі волокон. Показано, що обробку зразків парою сірки доцільно проводити при температурах, не вищих за 600°C . Збагачення поверхневого шару кисневмісними групами (карбоксільними, лактонними, фенольними та ін.) відбувається на стадії окиснення сірковмісних зразків пероксидом водню. Синтезовані каталізатори на основі вуглецевого волокна каталітично активні в реакції дегідратації ізопропілового спирту та характеризуються високою селективністю за пропіленом.

КАТАЛИЗАТОРЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Л.Н.Грищенко^{1*}, Т.Н.Безуглая, А.Н.Задерко¹, А.В.Вакалюк¹, А.В.Мисчанчук², Н.С.Новиченко³, А.А.Черменко, В.Е.Динок

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 60, Киев, 01601, Украина

² Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03680, Украина

³ Институт ботаники им. М.Г. Холодного НАН Украины, ул. Терещенковская, 2, Киев, 01004, Украина

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

Для получения катализаторов кислотно-основных процессов проведена функционализация углеродного волокна, изготовленного на основе полиакрилонитрила, серосодержащими группами высокой кислотности. Волокна обрабатывались парами серы в температурном интервале 400–800 °С с последующим окислением поверхности 30 %-м раствором перекиси водорода. Модифицированные образцы исследованы методами химического анализа, термопрограммированной десорбции с масс-спектрометрической регистрацией продуктов, ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Показано, что полученные материалы содержат в поверхностном слое SO₃H-функциональные и кислородсодержащие группы (карбоксистильные, лактонные, фенольные и др.), формирующиеся во время окисления поверхности волокон. Синтезированные катализаторы исследованы в модельной реакции — газофазной дегидратации изопропилового спирта. Установлено, что полученные SO₃H-содержащие углеродные волокна каталитически активны и характеризуются высокой селективностью по пропилену.

К л ю ч е в ы е с л о в а: углеродные волокна, модифицирование поверхности, сульфогруппы, дегидратация изопропилового спирта.

CATALYSTS OF ACID-BASE PROCESS ON THE BASIS OF THE MODIFIED CARBON FIBER

L.M.Grishchenko^{1*}, T.M.Bezugla¹, A.N.Zaderko¹, A.V.Vakaliuk¹, O.V.Mischanchuk², N.S.Novychenko³, A.A.Cheremenko¹, V.E.Diyuk¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 60 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

² Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv, 03680, Ukraine

³ M.G.Khoilodny Institute of Botany, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine, 2 Tereshchenkivska Str., Kyiv, 01004, Ukraine,

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

The functionalization of the carbon fiber based on polyacrylonitrile with sulfur-containing groups of high acidity was carried out in order to obtain the acid-base processes catalysts. Fibers were treated with sulfur vapors in the temperature range of 400–800 °С, followed by surface oxidation with 30 % hydrogen peroxide solution. Modified samples were investigated by chemical analysis, thermogrammed desorption with mass spectrometric registration of products, IR spectroscopy and thermogravimetry. It is shown that the obtained materials contain SO₃H-functional groups and oxygen-containing groups (carboxyl, lactone, phenolic, etc.) formed in the surface layer during the oxidation of the fiber surface. The chemical analysis showed that the concentration of sulfur in the samples of the modified fiber is 1.6–6.5 mmol/g. The synthesized samples have a satisfactory thermal stability.

The synthesized catalysts were investigated in the model reaction — gas phase dehydration of isopropyl alcohol. It was found that obtained SO₃H-containing carbon fibers were catalytically active and had high propylene selectivity. For all the samples obtained there is a complete conversion of alcohol into propylene. The activity of modified carbon fiber samples in the reaction indicated is a fairly high, temperatures of the total conversion of alcohol into propylene are in the range of 160–190 °С. During the study of synthesized catalysts in several cycles of catalysis it have been shown that within repeated use (3 cycles) of all modified fiber samples, the yield of propylene does not decrease, the activity remains stable - the temperature of the dehydration reaction remains unchanged or increases insignificantly (by 5–10 °С). The temperatures of complete conversion of isopropyl alcohol in propylene for synthesized catalysts are lower than the temperatures of destruction maxima of surface sulfogroups. Thus, modified carbon fibers can be used as low-temperature catalysts of acid-base processes, in particular dehydration of alcohols.

К e y w o r d s: carbon fibre, surface modification, sulfogroups, dehydration of isopropanol.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Knaggs E.A., Nepras M.J., Othmer K.* Encyclopedia of Chemical Technology. -Hoboken: Wiley, 2014.
2. *Rodriguez-Reinoso F.* The role of carbon materials in heterogeneous catalysis // Carbon. - 1998. -**36**. -P. 159–175.
3. *Carrasco-Marin F., Mueden A., Moreno-Castilla C.* Surface-treated activated carbons as catalysts for the dehydration and dehydrogenation reactions of ethanol // *J. Phys. Chem. B.* -1998. -**102**. -P. 9239–9244.
4. *Kang S., Ye J., Chang J.* Recent advances in carbon-based sulfonated catalyst: preparation and application // *Int. Rev. Chem. Eng.* -2013. -**5**. -P. 133–143.
5. *Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A.B. et al.* Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications // *Chem. Rev.* -2011. -**112**, № 11. - P. 6156–6214.
6. *Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M.* Modification of the surface chemistry of activated carbons// Carbon. -1999. -**37**. -P. 1379–1389.
7. *Strelko V., Malik D.J., Streat M.* Characterisation of the surface of oxidized carbon adsorbents // Carbon. - 2002. -**40**. -P. 95–104.
8. *Geng L., Wang Y., Yu G., Zhu Y.* Efficient carbon-based solid acid catalysts for the esterification of oleic acid// *Catal.-Commun.* -2011. -**13**. -P. 26–30.
9. *Pang Q., Wang L.Q., Yang H. et al.* Cellulose-derived carbon bearing –Cl and –SO₃H groups as a highly selective catalyst for the hydrolysis of cellulose to glucose // *RSC Adv.* -2014. -**4**. -P. 41212–41218.
10. *Ferro-Garcia M.A., Utrera-Hidalgo E., Rivera-Utrilla J. et al.* Regeneration of activated carbon exhausted with chlorophenols // Carbon. -1993. -**31**, № 6. -P. 856–863.
11. *Park S.-J.* Carbon Fibers. -Dordrecht: Springer, 2015.
12. *Li D., Ma X.* Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood // *Cellulos.* -2013. -**20**, № 4. -P. 1649–1656.
13. *Zverev M.P.* Fibre chemisorbents – material for environmental protection. A review. *Fibre Chemistry.* -2002. -**34**, № 6. -P. 456–465.
14. *Гріщенко Л.М., Вакалюк А.В., Безугла Т.М. та ін.* Функціоналізація вуглецевого волокна на основі поліакрилонітрилу S-вмісними групами // *Укр. хім. журн.* -2017. -**83**, № 3. - С. 37–42.
15. *ISO 5931:2000.*
16. *Bezuga T.M., Grishchenko L.M., Vakaliuk A.V. et al.* Covalent bonding of sulfogroups to activated carbon fibers: The role of bromine plasma pretreatment // *Mol Cryst Liq Cryst.* - 2018. -**661**. № 1. -P. 58–67.
17. *Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M. et al.* Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration // *Catal.-Commun.* - 2012. -**27**. -P. 33–37.
18. *Puri B. R.* Surface Complexes on Carbons. Chemistry and Physics of Carbon. -New York: Marcel Dekker, 1970.
19. *Bansal R.C., Donnet J-B., Stoeckli F.* Active carbon. -New York, Basel: Marcel Dekker, 1988.
20. *Jiang Y., Li X., Cao Q., Mu X.* Acidic functionalized, highly dispersed carbonaceous spheres: An effective solid acid for hydrolysis of polysaccharides // *J. Nanopart. Res.* -2011. -**13**. -P. 463–469.
21. *Rodán L., Santos I., Armenise S.* The formation of a hydrothermal carbon coating on graphite microfiber felts for using as structured acid catalyst // Carbon. -2012. -**50**. -P. 1363–1372.
22. *Gao Z., Tang S., Cui X.* Efficient mesoporous carbon-based solid catalyst for the esterification of oleic acid // *Fuel.* -2015. -**140**. -P. 669–676.
23. *Hasan Z., Jun J.W., Jung S.* Sulfonic acid-functionalized MIL-101(Cr): an efficient catalyst for esterification of oleic acid and vapor-phase dehydration of butanol // *Chem. Eng. J.* -2015. -**278**. -P. 265–271.
24. *Kim I., Kim J., Lee D.* General Sulfonic acid functionalized deoxycellulose catalysts for glycerolacetylation to fuel additives // *Appl. Catal. A: Gen.* -2014. -**482**. -P. 31–37.
25. *Suleiman D., Elabd Y.A., Napadensky E.* Thermogravimetric characterization of sulfonated poly(styrene-isobutylene-styrene) block copolymers: effects of processing conditions // *Thermochim. Acta.* -2005. -**430**. -P. 149–154.

26. Li Q., Chen S., Zhuang L. et al. Preparation of a sulfonated activated carbon fiber catalyst with γ -irradiation-induced grafting method // *J. Mater. Res.* -2012. -**27**. -P. 3083–3089.
27. Aldana-Pérez A., Lartundo-Rojas L., Gymez R., Nico-Gymez M.E. Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid // *Fuel*. -2012. -**100**. -P. 128–138.
28. Singare P.U., Lokhande R.S., Madyal R.S. Thermal Degradation Studies of Some Strongly Acidic Cation Exchange Resins // *OJPC*. -2011. -**1**. -P. 45–54.
- REFERENCES
1. Knaggs E.A., Nepras M.J., Othmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology*. (Hoboken: Wiley, 2014).
2. Rodriguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*. 1998. **36**: 159.
3. Carrasco-Marin F., Mueden A., Moreno-Castilla C. Surface-treated activated carbons as catalysts for the dehydration and dehydrogenation reactions of ethanol. *J. Phys. Chem. B*. 1998. **102**: 9239.
4. Kang S., Ye J., Chang J. Recent advances in carbon-based sulfonated catalyst: preparation and application. *Int. Rev. Chem. Eng.* 2013. **5**: 133.
5. Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A.B., Chandra B., Kim N., Kemp K.C., Hobza P., Zboril R., Kim K.S. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chem. Rev.* 2011. **112**(11): 6156.
6. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999. **37**: 1379.
7. Strelko V., Malik D.J., Sreat M. Characterisation of the surface of oxidized carbon adsorbents. *Carbon*. 2002. **40**: 95.
8. Geng L., Wang Y., Yu G., Zhu Y. Efficient carbon-based solid acid catalysts for the esterification of oleic acid. *Catal.-Commun.* 2011. **13**: 26.
9. 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.
10. Ferro-Garcia M.A., Utrera-Hidalgo E., Rivera-Utrilla J., Moreno-Castilla C., Joly J.P. Regeneration of activated carbon exhausted with chlorophenols. *Carbon*. 1993. **31** (6): 856.
11. Park S.-J. *Carbon Fibers*. (Dordrecht: Springer, 2015).
12. Li D., Ma X. Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood. *Cellulos.* 2013. **20** (4). 1649.
13. Zverev M.P. Fibre chemisorbents – material for environmental protection. A review. *Fibre Chemistry*. 2002. **34** (6): 456.
14. Grishchenko L.M., Vakalyuk A.V., Bezugla T.M., Beda O.A., Mischanchuk O.V., Dyuk V.Ye. Functionalization of carbon fiber based on polyacrylonitrile with S-containing groups. *Ukr. Chem J.* 2017. **83** (3): 37. [in Ukrainian].
15. ISO 5931:2000.
16. Bezugla T.M., Grishchenko L.M., Vakaliuk A.V., Diyuk V.E., Mischanchuk O.V., and Lisnyak V.V. Covalent bonding of sulfogroups to activated carbon fibers: The role of bromine plasma pretreatment. *Mol Cryst Liq Cryst*. 2018. **661** (1): 58.
17. 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.
18. Puri B. R. *Surface Complexes on Carbons. Chemistry and Physics of Carbon*. (New York: Marcel Dekker, 1970).
19. Bansal R.C., Donnet J.-B., Stoeckli F. *Active carbon*. (New York, Basel: Marcel Dekker, 1988).
20. Jiang Y., Li X., Cao Q., Mu X. Acidic functionalized, highly dispersed carbonaceous spheres: An effective solid acid for hydrolysis of polysaccharides. *J Nanopart Res.* 2011. **13**: 463.
21. Rodán L., Santos I., Armenise S. The formation of a hydrothermal carbon coating on graphite microfiber felts for using as structured acid catalyst. *Carbon*. 2012. **50**: 1363.
22. Gao Z., Tang S., Cui X. Efficient mesoporous carbon-based solid catalyst for the esterification

- of oleic acid. *Fuel*. 2015. **140**: 669.
23. Hasan Z., Jun J.W., Jung S. Sulfonic acid-functionalized MIL-101(Cr): an efficient catalyst for esterification of oleic acid and vapor-phase dehydration of butanol. *Chem. Eng. J.* 2015. **278**: 265.
24. Kim I., Kim J., Lee D. General Sulfonic acid functionalized deoxycellulose catalysts for glycerolacetylation to fuel additives. *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. **482**: 31.
25. Suleiman D., Elabd Y.A., Napadensky E. Thermogravimetric characterization of sulfonated poly(styrene-isobutylene-styrene) block copolymers: effects of processing conditions. *Thermochim. Acta*. 2005. **430**: 149.
26. Li Q., Chen S., Zhuang L., Xu X. and Li H. Preparation of a sulfonated activated carbon fiber catalyst with γ -irradiation-induced grafting method. *J. Mater. Res.* 2012. **27** (24): 3083.
27. Aldana-Pérez A., Lartundo-Rojas L., Gymez R., Nico-Gymez M.E. Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid. *Fuel*. 2012. **100**: 128.
28. Singare P.U., Lokhande R.S., Madyal R.S. Thermal Degradation Studies of Some Strongly Acidic Cation Exchange Resins. *OJPC*. 2011. **1**: 45.

Надійшла 02.07.2019