

ХІМІЧНІ НАУКИ**Зброжек В.М.***студент;***Діюк В.Є.***кандидат хімічних наук, доцент,**Київський національний університет імені Тараса Шевченка***АДСОРБЦІЙНО-КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АКТИВОВАНОГО
ВУГІЛЛЯ З НАНЕСЕНОЮ ФОСФОР-ВОЛЬФРАМОВОЮ КИСЛОТОЮ
В РЕАКЦІЯХ ДЕГІДРАТАЦІЇ ЕТАНОЛУ ТА ІЗОПРОПАНОЛУ**

За останні десятиліття споживання біоетанолу як палива або добавки до палива постійно зростає і за 2014 рік склало більше 100 млн. тонн. Для виробництва біоетанолу не потрібно спеціального устаткування і можливе використання різної природної сировини. Великі обсяги виробництва і невисока вартість біоетанолу дозволяють розглядати його як цінну сировину для отримання таких важливих в хімічній технології речовин як діетиловий етер, етилен, пропілен, бутадієн та ін.

Одними з найбільш активних каталізаторів процесів дегідратації спиртів є гетерополікислоти. Впродовж багатьох років гетерополікислоти привертають увагу великого числа науковців завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям (значна кислотність, висока стійкість та відсутність побічної взаємодії гетерополіаніону, на відміну від мінеральних кислот). Враховуючи низьку питому поверхню, для отримання кислотно-основних каталізаторів, гетерополікислоти зазвичай наносять на різні носії, що збільшує їх активність за рахунок збільшення питомої поверхні.

В даній роботі досліджено активність та селективність каталізаторів на основі фосфор-вольфрамової кислоти $H_3PW_{12}O_{40}$ (PWA), нанесеної на активоване вугілля (AB), в реакції дегідратації ізопропанолу та етанолу. Для приготування каталізаторів використовували AB марок СКН ($S_{\text{ВЕТ}} = 1100 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0,42 \text{ см}^3/\text{г}$) і ГСГД ($S_{\text{ВЕТ}} = 2500 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0,19 \text{ см}^3/\text{г}$). Для збільшення концентрації поверхневих О-вмісних груп, зразки AB окиснювали 15% розчином HNO_3 протягом 2 годин. Концентрацію функціональних груп ($C_{\text{ФГ}}$) на поверхні носіїв визначали методом Бьома. Каталізатори готували просочуванням носіїв водним розчином $H_3PW_{12}O_{40}$, який мав $\text{pH}=1$, для запобігання розкладання PWA. В такий спосіб було одержано каталізатори, що містять 0,02 або 0,1 ммоль нанесеної PWA. Реакції газофазної дегідратації спиртів вивчали в проточній каталітичній установці з ІЧ-спектрометричним або хроматографічним контролем компонентів. Газ носій аргон (загальний потік $45 \text{ см}^3/\text{хв}$) насичували парою спирту (концентрація пари $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$) та подавали в реактор; об'єм каталізатора складав 1 см^3 . Мірою каталітичної

активності була температура, за якої спостерігається 100%-ве перетворення ізопропанолу в пропілен ($t_{100\%}$ (*i*-PrOH)) та етанолу в діетиловий етер ($t_{100\%}$ (EtOH)). Температуру максимальної швидкості десорбції етанолу з поверхні каталізаторів ($t_{\text{дес}}$ (EtOH)) визначали гравіметричним методом.

Встановлено, що всі отримані нанесені каталізатори є високоактивними і забезпечують 100%-ве перетворення спиртів в температурному інтервалі 90-150°C. Найбільшу активність проявили каталізатори, які містять 0,1 ммоль нанесеної PWA. Основним продуктом дегідратації ізопропанолу в усьому дослідженому температурному інтервалі (рис. 1, крива 1) є пропілен. Інших продуктів реакції (діізопропіловий етер, ацетон, оцтовий альдегід тощо) в цих умовах не зафіксовано. $t_{100\%}$ (*i*-PrOH) для досліджених каталізаторів становить 94-110°C (табл. 1). Використання окиснених АВ, порівняно з не окисненими, призводить до зменшення $t_{100\%}$ (*i*-PrOH) на 10-15°C. Для PWA-нанесених каталізаторів з вмістом PWA 0,02 ммоль $t_{100\%}$ (*i*-PrOH) складає 110-120°C.

Основним продуктом дегідратації етанолу в температурному інтервалі 80-150°C (рис. 1, крива 2) є діетиловий етер. На найбільш активних каталізаторах при 140-150°C відбувається практично повне перетворення етанолу в діетиловий етер із 100%-вою селективністю (табл. 1).

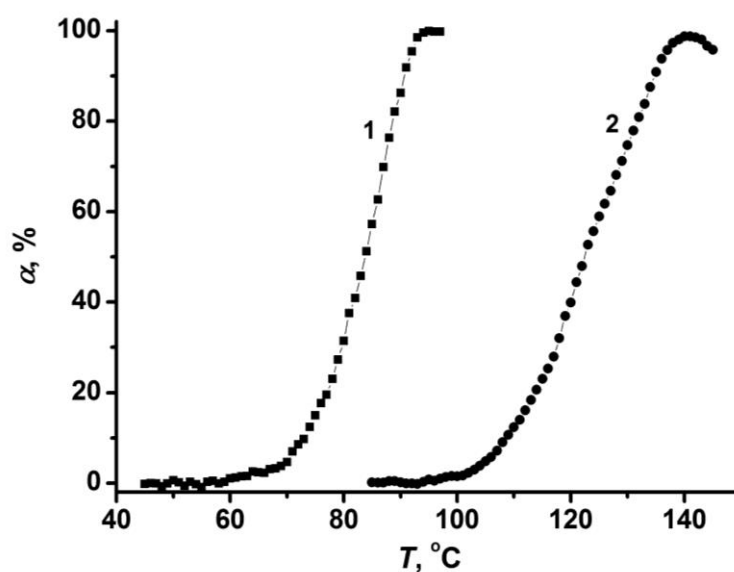


Рис. 1. Типові температурні залежності виходу пропілену (1) та діетилового етеру (2) при дегідратації *i*-PrOH та EtOH, відповідно, на PWA-нанесених каталізаторах

При більших температурах в реакційній суміші зафіксовано етилен та, у незначній кількості, продукти окиснення етанолу. Адсорбційно-десорбційні дослідження, проведені на PWA-нанесених каталізаторах, показали, що наявність значної концентрації О-вмісних груп на поверхні каталізаторів збільшує температуру десорбції етанолу на 5-7°C, що означає збільшення константи адсорбційної рівноваги спирту на поверхні при збільшенні $S_{\text{ФГ}}$.

Адсорбційно-каталітичні властивості активованого вугілля з нанесеною фосфор-вольфрамовою кислотою в реакціях дегідратації спиртів

Зразок	$C_{\text{ФГ}}$, ммоль/г	$t_{\text{дес}}$ (EtOH), °C	$t_{100\%}$ (i-PrOH), °C	$t_{100\%}$ (EtOH), °C
СКН/PWA	0,4	87	110	150
СКН (ок)/PWA	3,3	92	98	142
ГСГД/PWA	0,1	90	105	145
ГСГД (ок)/PWA	3,5	95	94	140

Таким чином, найбільш активними в реакціях низькотемпературної дегідратації ізопропанолу та етанолу є PWA каталізатори, нанесені на окиснені вуглецеві носії. Сформовані при окисненні АВ О-вмісні функціональні групи виступають центрами адсорбції спиртів та сприяють проходженню їх каталітичних перетворень.

Стецьків А.О.

*кандидат хімічних наук, доцент,
завідувач кафедри,*

Івано-Франківський національний медичний університет

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕРНАРНОГО ГЕРМАНІДУ $\text{Eu}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$

Потрійні системи R-Na-X (R – рідкісноземельний метал, X – р-елемент IV групи періодичної системи) практично не вивчалися через високу хімічну активність досліджуваних зразків. Перші дослідження взаємодії компонентів у них відбулись нещодавно і описані авторами [1; 2]. У цих роботах повідомили про існування сполук складу EuNa_8Sn_6 , $\text{EuNa}_{10}\text{Sn}_{12}$ та $\text{YbNa}_{10}\text{Sn}_{12}$. В роботі [3] методом монокристалу досліджено кристалічну структуру тернарної сполуки Nd_4NaSn_4 , яка кристалізується в структурному типі Tm_4LiGe_4 .

Саме тому метою даної роботи було систематичне дослідження взаємодії компонентів у системі Eu-Na-Ge, а також дослідження кристалічної структури нових одержаних сполук.

Сплави виготовляли у два етапи, використовуючи для синтезу метали наступної чистоти: Na – 0,9997, Eu > 0,999, Ge – 0,9999 масових часток основного компоненту. Під час першого етапу шихту із наважок чистих компонентів нагрівали в індукційній печі у танталовому тиглі до температури 400°C та витримували протягом 4 годин.

Під час другого етапу нагрівали сплави до температури 800°C та витримували протягом 1 години. Контроль маси сплавів шляхом порівняння маси шихти з масою сплаву не проводили, оскільки тигель був герметично запаяний, що унеможливило будь-які втрати. Гомогенізуючий відпал