

УДК 661.183.2+541.128.13

О.М. Задерко, Л.М. Гріщенко, Т.М. Безугла, О.В. Місчанчук, В.Є. Діюк

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ Br-, N- ТА S-ВМІСНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ

**Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, м. Київ**

Проведено бромовання активованого вугілля СКН та отримано активні прекурсо-ри, в яких бром здатний заміщуватись на N- та S-вмісні функціональні групи. Встановлено, що бромовання вугілля СКН рідким бромом та водним розчином комплексу $\text{Br}_2\text{-KBr}$ веде до прищеплення бромованості в кількості 0,25–0,31 ммоль/г. Прищеплений бром є гідролітично стійким при температурах до 100°C. Досліджено фізико-хімічні властивості одержаних модифікованих зразків СКН та показано можливість їх практичного використання, зокрема при виготовленні гетерогенних каталізаторів.

Активоване вугілля (AB) завдяки великій пористості та хімічній стійкості в різних середовищах є перспективним матеріалом не тільки для виго-

товлення нових високоселективних адсорбентів, але й для створення ефективних гетерогенних каталізаторів [1,2]. Властивості АВ істотно залежать від функціонального складу поверхневого шару, який формується при одержанні вугілля або при хімічному модифікуванні його поверхні [3–5]. Одним з найбільш поширених синтетичних підходів, що застосовуються в органічному синтезі для одержання S- та N-вмісних похідних, є початкове одержання Hal-вмісного прекурсора, в якому атом галогену може бути заміщений на інші функціональні групи.

У роботі виконано бромовання АВ рідким бромом та водним розчином комплексу $\text{Br}_2\text{-KBr}$, досліджено властивості одержаних Br-вмісних похідних та можливість їх використання як прекурсорів для одержання N- і S-вмісного АВ. Як вихідний матеріал було використано активоване вугілля СКН, виготовлене після карбонізації бутилпіридинового полімеру. Питома поверхня, визначена методом BET, та сумарний об'єм пор за водою для нього складають $1100 \text{ м}^2/\text{г}$ та $0,47 \text{ см}^3/\text{г}$, відповідно.

Бромовання АВ проводили за методиками, розробленими таким чином, щоб уникнути використання розчинників, які містять галоген, або можуть під час реакції утворювати Hal-вмісні сполуки, що міцно адсорбуються на поверхні АВ.

Бромовання рідким бромом або водним розчином $\text{Br}_2\text{-KBr}$:

5 г АВ обробляли 5 мл рідкого бромом або 50 мл водного розчину, що містив 10% бромом та 15% KBr, за кімнатної температури протягом 1 год. Після бромовання зразок обробляли 200 мл 10% розчину оксалату калію до припинення виділення CO_2 . Зразок відфільтровували, промивали водою до відсутності у промивних водах іонів Br^- , вакуумували при 80°C протягом 2 год. Одержані зразки позначені як СКН-Br₂ та СКН-KBr₃.

Заміщення бромом на залишки амінів:

1 г СКН-Br₂ заливали надлишком 20% спиртового розчину аміну і витримували за температури 110°C протягом 12 год в автоклаві. Для видалення фізично сорбованого аміну зразки промивали водою та розведеною H_2SO_4 . Для відновлення основного стану аміногруп зразки обробляли 1%-ним розчином карбонату натрію. Далі зразки промивали водою та вакуумували при 80°C протягом 2 год. Для модифікування було використано наступні аміни: етилендіамін (En), діетиламін (Et₂N), моноетаноламін (МЕА) та піперазин (Pi). Відповідні зразки позначені як СКН-Br₂-En, СКН-Br₂-Et₂N, СКН-Br₂-МЕА та СКН-Br₂-Pi.

Заміщення бромом на сульфогрупи:

1 г СКН-Br₂ або СКН-KBr₃ заливали 5 мл концентрованого розчину меркаптоацетату натрію або сплавили із гексагідратом сульфідом

натрію. Для гідролізу одержаного S-похідного зразок кип'ятили в 10%-ному розчині HCl протягом 2 год. Потім зразок відмивали водою та обробляли 30%-ним розчином H_2O_2 протягом 3 год для окиснення S-вмісних поверхневих груп. Далі зразок відмивали та вакуумували аналогічно описаному вище. Одержані при обробленні меркапто-ацетатом зразки позначені як СКН-Br₂-S1 та СКН-KBr₃-S1, а при обробленні сульфідом натрію – як СКН-Br₂-S2.

Питома поверхня вихідного зразка СКН була визначена методом низькотемпературної адсорбції азоту, а сорбційний об'єм пор – ексікаторним методом (адсорбат – вода). Концентрацію бромом в зразках встановлювали методом Фольгарда із попереднім переведенням АВ у розчинну форму, сплаваючи його з сумішшю NaOH та NaNO_3 [6]. Хімічний аналіз на сірку виконували за стандартним методом Ешка [7]. Термодесорбційні дослідження здійснювали з використанням методів термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС) та термогравіметрії з ІЧ-реєстрацією продуктів десорбції (ТГА-ТПДІЧ) (експеримент виконували в атмосфері аргону, швидкість нагріву становила $10 \text{ град}/\text{хв}$, температурний інтервал – $30\text{--}800^\circ\text{C}$). Одночасно з реєстрацією зміни маси спектрометрично визначали газоподібні продукти десорбції (CO , CO_2 та SO_2). У роботі було використано ІЧ-спектрометр SPECORD 71 IR та мас-спектрометр MX 7304 A.

Методом хімічного аналізу було встановлено, що бромовання за обраними методиками приводить до прищеплення бромом в кількості $0,25\text{--}0,31 \text{ ммоль}/\text{г}$. Його вміст слабко залежить від обраного методу модифікування.

Аналіз даних ТПДМС показує, що в мас-спектрах СКН-Br₂ та СКН-KBr₃ присутні фрагменти з m/z 80 та 82 в рівному співвідношенні, що вказує на десорбцію HBr з поверхні бромованих зразків. ТПДМС-спектри цих зразків не містять сигналів з m/z 158, 160 і 162, які відповідають утворенню Br₂. Отже, для бромованих зразків основним продуктом деструкції бромовмісного поверхневого шару є HBr. Його виділення відбувається в двох температурних інтервалах $170\text{--}450^\circ\text{C}$ та $500\text{--}800^\circ\text{C}$, з максимумами при 250 ± 20 та при $620\pm 20^\circ\text{C}$.

На рис. 1 наведено одержані методом ТГА-ТПДІЧ температурні залежності зміни маси та виділення основних продуктів розкладу поверхневих груп (CO та CO_2) для вихідного та бромованого СКН. Крім оксидів вуглецю, з поверхні зразків відбувається десорбція фізично сорбованої води, про що свідчить істотний ефект зміни маси при 100°C .

Для вихідного СКН (рис. 1,а) спостерігається відносно невелика загальна втрата маси у всьому температурному інтервалі, що свідчить про

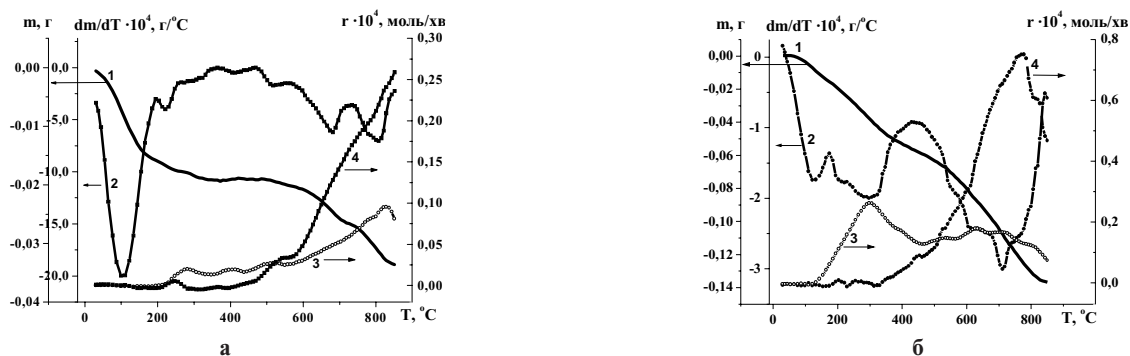


Рис. 1. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1), диференціальній формі (2), швидкості виділення CO₂ (3) та CO (4) для СКН (а) та СКН-KBr₃ (б)

невисоку концентрацію поверхневих кисневмісних груп. Так, виділення діоксиду вуглецю не перевищує 0,05 ммоль/г, а виділення CO складає 0,25 ммоль/г і відбувається за температур, вищих за 500^oC, що вказує на наявність лише високотемпературних CO-центрів (фенольних груп).

Для бромованих зразків (рис. 1,б) спостерігається збільшення втрати маси в температурному інтервалі 170–450^oC в 2–4 рази порівняно з вихідним СКН, що, разом із встановленим виділенням HBr за цих температур, свідчить про десорбцію з поверхні прищепленого бром. Кількість HBr, що десорбується за цих температур, визначали як різницю між загальною втраченою масою та масою, що відповідає вмісту CO₂-центрів, які також розкладаються у цьому температурному інтервалі. Концентрація бром, який десорбується з поверхні СКН-KBr₃ або СКН-Br₂ у температурному інтервалі 170–450^oC, складає 0,14–0,15 ммоль/г, що відповідає приблизно половині від загальної кількості бром у цих зразках.

Методом ТГА-ТПДІЧ встановлено також, що порівняно з вихідним СКН для СКН-KBr₃ та СКН-Br₂ відбувається зростання (в 5–7 разів) концентрації оксидів вуглецю (особливо CO), що свідчить про перебіг паралельної реакції окиснення поверхні зразків. Сформовані CO-центри за своїми термодесорбційними властивостями (рис. 1,б) можна віднести до груп фенольного типу.

Дослідження можливості використання бромованого СКН як прекурсору для одержання N- та S-вмісних систем включало вивчення гідролітичної стійкості прищепленого бром. Встановлено, що при тривалому зберіганні зразків за кімнатної температури як на повітрі, так і в воді в промивних водах не виявлено Br⁻ іонів. Гідроліз бромованих зразків не відбувався також і при нетривалому кип'ятінні (15 хв) у воді, що вказує на достатню стійкість прищепленого бром. Встановлено, що після проведення обробки 20% водними розчинами основ різної природи (метиламін або тіосульфат натрію) про-

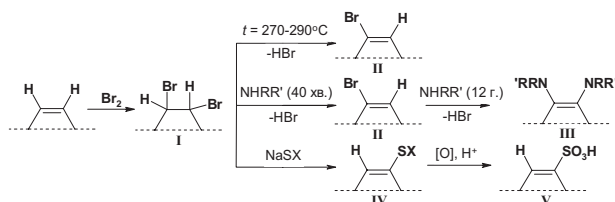
тягом 40 хв при 100^oC в зразках залишається 50–60% бром (табл. 1).

Таблиця 1

Вихідна концентрація (c_{Br}) та залишок бром (Δ_{Br}) в зразках після обробки основами

Зразок	Основа	c _{Br} , ммоль/г	Δ _{Br} , %
СКН-Br ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	0,31	61
СКН-Br ₂	MeNH ₂	0,31	49
СКН-KBr ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	0,25	52
СКН-KBr ₃	Na ₂ S ₂ O ₃	0,25	50

Таким чином, незалежно від природи розчинника (вода, спирт) та природи основи, з поверхні СКН-KBr₃ або СКН-Br₂ відщеплюється лише частина бром. Одержані дані можуть бути пояснені існуванням двох форм бром, властивості яких можна описати схемою:



Як впливає зі схеми, від бромованого СКН (I) внаслідок нетривалої дії основи (NHRR') відщеплюється половина бром у вигляді HBr з утворенням продукту (II). Так само, приблизно половина бром може бути відщеплено у вигляді HBr при нагріванні бромованого СКН (I) до 270–290^oC, що підтверджено методами ТГА-ТПДМС та ТПДІЧ. Імовірно, частина бром відщеплюється за невисоких температур за іонним механізмом, тоді як друга частина бром відщеплюється за високих температур за радикальним механізмом. Видалення половини бром відбувається порівняно легко завдяки відновленню подвійного зв'язку C=C, який входить до загальної системи спряжених зв'язків вуглецевої матриці. Такі властивості характерні, зокрема, для деяких 1,2-дибромпохідних органічних сполук. Для них елімінування HBr відбувається особливо легко, якщо утворений по-

двійний зв'язок вступає у спряження із іншими фрагментами молекули, такими як: інший зв'язок C=C, карбонільна група, ароматичне ядро тощо.

У більшості випадків після елімінування HBr на поверхні залишається дещо більше 50% бромів (табл. 1). Цей факт можна пояснити тим, що відщеплення чи гідроліз найактивнішої частини бромів відбувається вже на стадії обробки оксалатом калію, розчин якого має лужну реакцію.

Більш тривала обробка (12 год) зразків СКН-KBr₃ та СКН-Br₂ спиртовими розчинами амінів при нагріванні призводить до повного вилучення бромів з поверхневого шару (дані ХА). Характерною ознакою одержаних температурних залежностей (рис. 2) є наявність двох інтервалів втрати маси (окрім виділення води): низькотемпературного (200–450°C) та високотемпературного (>500°C). Низькотемпературний ефект втрати маси (Δm) відповідає десорбції прищепленого аміну ($\Delta m_{NRR'}$), причому температури максимальної швидкості його десорбції (t_{max}) є близькими для всіх модифікованих амінами зразків (табл. 2). Високотемпературний ефект втрати маси за значенням є подібним до відповідних ефектів для СКН-KBr₃ та СКН-Br₂ (рис. 1) і пов'язаний з термодеструкцією фенольних груп.

Концентрації поверхневих аміногруп ($c_{NRR'}$) задовільно узгоджуються з сумарною кількістю бромів та карбоксильних груп в бромовмісному прекурсорі (0,48 ммоль/г).

Таблиця 2

Дані ТГА для зразків СКН, одержаних з бромовмісних прекурсорів, після модифікування їх етилендіаміном, діетиламіном, моноетаноламіном та піперазином

Зразок	$t_{max}, ^\circ C$	$\Delta m, \text{г/г}$	$\Delta m_{NRR'}, \text{г/г}$	$c_{NRR'}, \text{ммоль/г}$
СКН-Br ₂ -En	310±10	0,039	0,032	0,54
СКН-Br ₂ -Et ₂ N	295±10	0,053	0,046	0,64
СКН-Br ₂ -MEA	330±10	0,078	0,071	0,99
СКН-Br ₂ -Pi	295±10	0,034	0,027	0,32
СКН-KBr ₃ -Et ₂ N*	330±10	0,049	0,045	0,62

Примітка: * – для одержання СКН-Br-Et₂N було використано СКН-KBr₃, оброблене Na₂S₂O₃, та виконано оброблення діетиламіном протягом 12 год.

Відхилення значень поверхневих концентрацій нанесених амінів в більший бік для СКН-Br₂-MEA, імовірно, пов'язано з наявністю -ОН та -NH₂ груп і, за рахунок цього, більш міцною взаємодією аміну з полярними поверхневими групами СКН. Менша концентрація прищепленого піперазину, можливо, обумовлена ускладненнями, що виникають при взаємодії великої за розміром молекули цього аміну і поверхневих центрів СКН.

Хімічні перетворення поверхневого шару при модифікуванні бромовмісних прекурсорів амінами з утворенням амінованого СКН (III) представлені на схемі. Підтвердженням саме такої схеми перетворень є практично однакові поверхневі концентрації амінів для СКН-Br₂-

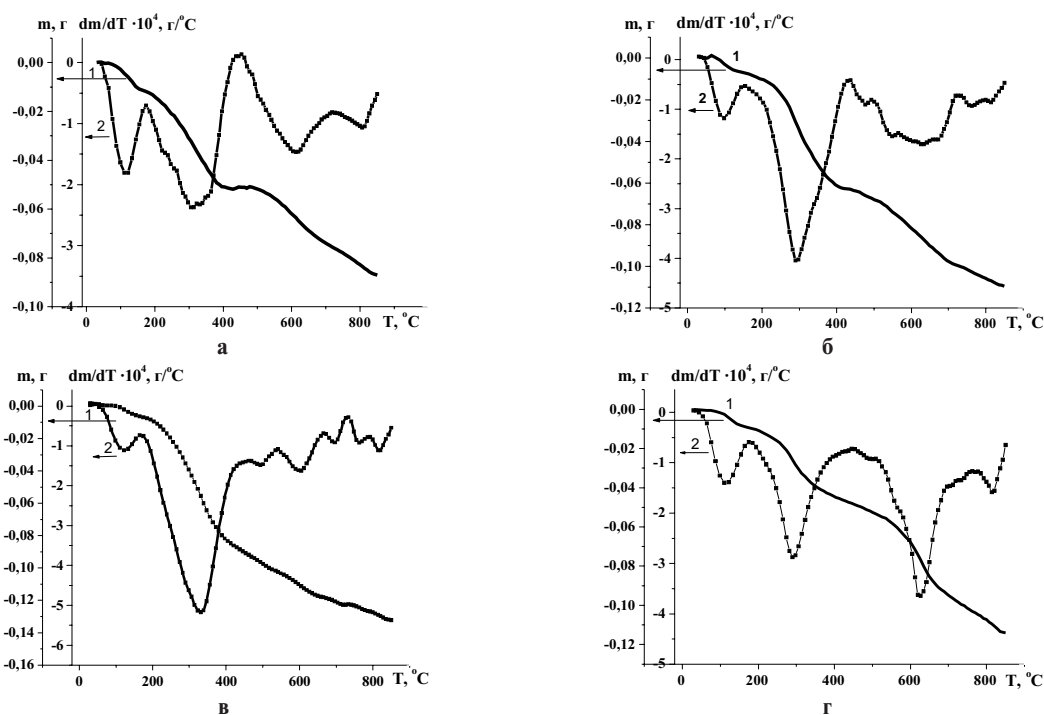


Рис. 2. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1), диференціальній формі (2) для СКН-Br₂, модифіковано-го: а – етилендіаміном, б – діетиламіном, в – моноетаноламіном, г – піперазином

Et₂N і СКН–KBr₃–Et₂N; при амінуванні продуктів (I) і (II), незважаючи на різну кількість бромів в них, утворюються зразки з однаковим вмістом аміногруп.

Таким чином, обробка бромовмісних прекурсорів приводить до введення в поверхневий шар СКН до 1 ммоль/г аміногруп. Зразки, функціоналізовані аміногрупами, можуть бути використані як носії для нанесення металів або їх сполук з метою одержання гетерогенних окисно-відновних каталізаторів [8].

При дослідженні зразків СКН, модифікованих S-вмісними функціональними групами, методом ХА було встановлено, що модифікування бромовмісних прекурсорів з використанням меркаптоацетату та сульфиду натрію забезпечує введення в поверхневий шар 0,34–0,38 ммоль/г та 0,13 ммоль/г сірки (c_S), відповідно (табл. 3).

Таблиця 3
Вміст сірки (c_S), концентрація SO₂ (c_{SO₂}) та концентрація низько- (c₁) і високотемпературних (c₂) форм SO₂-центрів, температури максимумів їх термічного розкладу (t_{m1}, t_{m2}) для S-вмісних зразків на основі бромованого СКН

Зразок	c _S , ммоль/г	c _{SO₂} , ммоль/г	t _{m1} , t _{m2} , °C	c ₁ , c ₂ , моль/г
СКН–S1	0,21	0,14	305, 370	8·10 ⁻⁵ , 6·10 ⁻⁵
СКН–KBr ₃ –S1	0,38	0,15	310, 385	8·10 ⁻⁵ , 7·10 ⁻⁵
СКН–Br ₂ –S1	0,34	0,15	295, 350	7·10 ⁻⁵ , 8·10 ⁻⁵
СКН–Br ₂ –S2	0,13	0,13	240, 315	7·10 ⁻⁵ , 6·10 ⁻⁵

На рис. 3 наведено температурні залежності втрати маси, а також виділення CO, CO₂ та SO₂ для зразків СКН–Br₂–S1 та СКН–Br₂–S2. У порівнянні з вихідним СКН, для цих зразків спостерігається помітний ефект втрати маси в температурному інтервалі 200–400°C, який пов'язаний з деструкцією поверхневих груп і виділенням CO₂ та SO₂. Характерною ознакою процесів термодеструкції поверхневого шару всіх досліджених S-вмісних зразків СКН є десорбція значної кількості CO₂, що узгоджується за температурою з виділенням SO₂. Виділення CO₂,

на нашу думку, пов'язано з окисненням поверхневих ділянок при розкладі сульфогруп. Окрім CO₂, в термодесорбційних спектрах для S-вмісних зразків спостерігається значне виділення CO за високих (>400°C) температур. Температурні залежності для CO є подібними відповідним залежностям для бромованих зразків СКН.

Концентрація SO₂ (c_{SO₂}), на основі якої визначали концентрацію сульфогруп [9], для СКН–KBr₃–S1, СКН–Br₂–S1 та СКН–Br₂–S2 не перевищує 0,15 ммоль/г, що є в 1,5–2,0 рази менше за кількість бромів в бромовмісних прекурсорах (табл. 3). Концентрація сульфогруп є значно меншою за вміст сірки в зразках, що може бути пов'язано як з неповним окисненням проміжного продукту (IV) (схема), так і з проходженням паралельного процесу окиснення сірко-вмісних сполук з утворенням сірки, полісульфідів тощо. Таким чином, лише частина бромів заміщується на сульфогрупи.

Незалежно від методу бромовання криві виділення SO₂ для зразків СКН–S1, СКН–KBr₃–S1 та СКН–Br₂–S1 можна надати у вигляді двох складових, які відповідають двом формам одержаних поверхневих груп, концентрації яких є співрозмірними (табл. 3). Низькотемпературна форма SO₂ має максимум десорбції (t_{m1}) при 305±10°C, а високотемпературна (t_{m2}) при 370±20°C. Криві виділення SO₂ для СКН–Br₂–S2 також можна розкласти на дві складові, однак температури деструкції сульфогруп для цього зразка виявилися на 40–70°C нижчими в порівнянні з СКН–S1, СКН–KBr₃–S1 та СКН–Br₂–S1.

Фактично однаковий вміст сульфогруп та подібні термодесорбційні властивості для СКН–S1, СКН–KBr₃–S1 та СКН–Br₂–S1 пов'язані як з невеликою концентрацією активних центрів на поверхні СКН, так і з перебігом низки паралельних процесів, що супроводжують бромовання і введення сірки. Тому, незважаючи на одержання 0,25–0,31 ммоль/г бромів, здатного до заміщення, концентрації сульфогруп є невисокими внаслідок перебігу інших паралельних процесів.

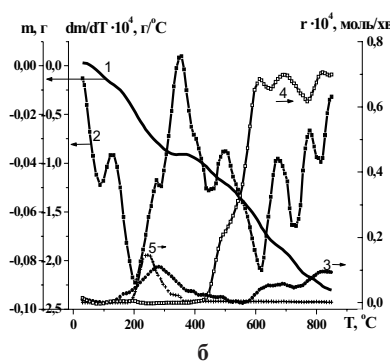
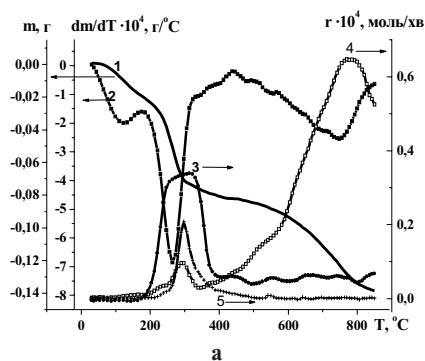


Рис. 3. Типові температурні залежності зміни маси в інтегральній (1), диференціальній формі (2), швидкості виділення CO₂ (3), CO (4) та SO₂ (5) для зразків СКН–Br₂–S1 (а) та СКН–Br₂–S2 (б)

Порівняно невисокі (до 0,15 ммоль/г) концентрації сульфогруп при модифікуванні СКН меркаптоацетатом і сульфідом натрію (продукт V, схема) пов'язані, на нашу думку, з декількома чинниками. Основним з них є невисока загальна (до 1 ммоль/г) концентрація активних –HC=CH-зв'язків на поверхні СКН. Лише частина (до 30%) цих зв'язків залучається в реакцію бромовання, а решта окиснюється. На відміну від реакції амінування, введення сірки закінчується заміщенням лише одного атома бромом та утворенням продукту (IV). Приєднання до продукту (IV) другого залишку меркаптоацетату є ускладненим за рахунок спряження групи –SX (внаслідок її сильних π-донорних властивостей) з подвійним зв'язком C=C. Зменшенню концентрації сульфогруп також сприяють паралельні реакції, що спричиняють як гідроліз поверхневого бромом під дією лужного середовища, так і окиснення вуглецевої матриці і видалення сірки у вигляді SO₂ під час окиснення. Менші виходи та нижча стійкість зразка СКН–Br₂–S2 порівняно з СКН–Br₂–S1 пов'язані з більш лужним середовищем розчину Na₂S порівняно з NaSCH₂COONa.

Зразки, модифіковані сірковмісними сполуками, були протестовані в модельній реакції дегідратації ізопропанолу в газовій фазі. Для зразків СКН–KBr₃–S1 та СКН–Br₂–S1 температура 100%-го перетворення ізопропанолу в пропілен складає 225°C, що є на 20–30°C менше ніж для зразка СКН–S1. Більш висока активність зразків, що пройшли стадію бромовання, може бути пояснена більшою концентрацією полярних кисневмісних груп, які сприяють адсорбції ізопропанолу. Зразок СКН–Br₂–S2 має активність, співставну з СКН–KBr₃–S1 та СКН–Br₂–S1, однак його термічна стійкість є невисокою, що призводить до швидкої необоротної дезактивації його активних центрів.

Таким чином, бромовання СКН забезпечує одержання зразків з вмістом бромом 0,25–0,31 ммоль/г. Синтезовані зразки є гідролітично та термічно стійкими, що робить перспективним застосування бромовмісних прекурсорів для подальшого їх модифікування з метою одержання N- та S-вмісного АВ. Прищеплений бром легко заміщується на аміно- та сульфогрупи з концентраціями 0,5–1,0 ммоль/г та 0,13–0,15 ммоль/г, відповідно. Матеріали, функціоналізовані N- та S-вмісними групами, можуть бути використані як катализатори для нанесення металів або у кислотно-основному каталізі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Стайлз Э. Б. Носители и нанесенные катализаторы. – М.: Химия, 1991. – 240 с.

2. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. – М.: Мир, 1993. – 176 с.

3. Carbon Material as a Strong Protonic Acid / Hara M., Yoshida T., Takagaki A., Takata T., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K.A. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – Vol.43. – Is.22. – P.2955-2958.

4. Boidoisel made with sugar catalyst / Toda M., Takagaki A., Okamura M., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K.A., Hara M. // *Nature*. – 2005. – Vol.438. – Is.10. – P.178.

5. Modified activated carbons for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ / Singoredjo L., Kapteijn F., Moulijn J.A., Martin-Martinez J.M., Boehm H.P. // *Carbon*. – 1993. – Vol.31. – Is.2. – P.213-230.

6. ISO 1841-1:1996.

7. ISO 5931:2000.

8. The influence of surface functionalization of activated carbon on palladium dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation / Radkevich V.Z., Senko T.L., Wilson K., Grishenko L.M., Zaderko A.N., Diyuk V.Y. // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol.335. – Is.2. – P.241-251.

9. Термічна стабільність та механізми трансформації поверхневого шару активованого вугілля, модифікованого кислотними центрами / В.Є. Діюк, Л.М. Гріщенко, А.М. Савицька, В.К. Яцимирський // *Вопр. хімії та хім. технології*. – 2008. – № 2. – С.96-101.

Надійшла до редакції 2.01.2014

FUNCTIONALIZATION OF ACTIVATED CARBON SURFACE LAYER BY BR-, N- AND S-CONTAINING FUNCTIONAL GROUPS

A. Zaderko ^a, L. Grishchenko ^a, T. Bezugla ^a, A. Mischanchuk ^b, V. Diyuk ^a

^a Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

^b Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine

Activated carbon (AC) is a promising material for the production of new highly selective adsorbents and efficient heterogeneous catalysts. In order to change the functional structure of the surface layer the AC SCN[®] samples were treated with liquid bromine and aqueous solution of Br₂·KBr complex. Active precursors in which bromine is able to be substituted by the N- and S-containing functional groups were obtained. It is shown by chemical analysis that the concentration of bromine in the samples obtained is 0.25–0.31 mmol/g. Graft bromine is hydrolytically stable at temperatures up to 100°C. Desorption of surface bromine as HBr occurs in two temperature ranges 170–450°C and 500–800°C. It is shown that AC bromination is accompanied by a parallel process of oxidation of the surface. The treatment of brominated samples with alcohol solutions of different amines and aqueous solutions of sodium mercaptoacetate and sodium sulfide by heating leads to the complete removal of bromine and the introduction of N- and S-containing functional groups into the surface layer. The physical and chemical properties of the modified AC samples were investigated and the possibility of their using, particularly in the preparation of heterogeneous catalysts for the reaction of isopropanol dehydration, was tested.

Keywords: activated carbon; bromination; functional groups; heterogeneous catalysts.

REFERENCES

1. Stails E.B., *Nositeli i nanesennye katalizatory*. [Carriers and catalysts supported]. Khimia, Moscow, 1991, 240 p. (in Russian).

2. Tanabe K., *Katalizatory i kataliticheskie protsessy* [Catalysts and catalytic processes]. Mir, Moscow, 1993, 176 p. (in Russian).
3. Hara M., Yoshida T., Takagaki A., Takata T., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A. Carbon Material as a Strong Protonic Acid. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, vol. 43, no. 22, pp. 2955-2958.
4. Toda M., Takagaki A., Okamura M., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A., Hara M. Biodiesel made with sugar catalyst. *Nature*, 2005, vol. 438, no. 10, p. 178.
5. Singoredjo L., Kapteijn F., Moulijn J.A., Martin-Martinez J.M., Boehm H.P. Modified activated carbons for the selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Carbon*, 1993, vol. 31, no. 2, pp. 213-230.
6. Meat and meat products - Determination of chloride content - Part 1: Volhard method. *ISO 1841-1:1996*.
7. Carbonaceous materials used in the production of aluminium - Calcined coke and calcined carbon products - Determination of total sulfur by the Eschka method. *ISO 5931:2000*.
8. Radkevich V.Z., Senko T.L., Wilson K., Grishenko L.M., Zaderko A.N., Diyuk V.Y. The influence of surface functionalization of activated carbon on palladium dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 2008, vol. 335, no. 2, pp. 241-251.
9. Diyuk V.E., Grischenko L.M., Savytska A.M., Yatsymyrsky V.K. Termichna stabilnist' ta mehanizmy transformatsii poverhnevogo sharu actyvovanogo vuhillia modyfikovanogo kyslotnymi tsentramy [Thermal stability and the mechanism of surface layer transformation of activated carbon modified with acidic centers]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii*, 2008, vol. 2, pp. 96-101. (in Ukrainian).