

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА НАФТОХІМІЇ

Поважний Володимир Ананійович

УДК 544.478.34: 544.022.533

**ВУГЛЕЦЕВІ ПОРИСТІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ АНТРАЦИТУ ТА
ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ**

02.00.13 – Нафтохімія та вуглехімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

Науковий керівник кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Головко Леонід Володимирович,
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
завідувач лабораторії сорбентів та носіїв

Офіційні опоненти доктор хімічних наук, професор,
Тьортих Валентин Анатолійович,
Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
завідувач відділу хемосорбції

кандидат хімічних наук,
Іваненко Ірина Миколаївна,
НТУУ “Київський політехнічний Інститут”
доцент кафедри ТНР та ЗХТ.

Захист відбудеться "11" грудня 2015 р. о 10 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.220.01 в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, 02660, Київ– 94, вул. Мурманська,1.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, 02160, Київ–160, Харківське шосе, 50.

Автореферат розісланий " ____ " листопада 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

В.О. Євдокименко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Активне вугілля широко використовується в промисловості, військовій справі, медицині, сільському господарстві, для вирішення технологічних і екологічних проблем. Традиційні технології виробництва активного вугілля, як правило, шкідливі. Особливо це стосується стадії карбонізації сировини. Чи не єдиним виключенням з цього правила є технологія виробництва активного вугілля з антрациту – природного вугілля найвищого ступеня метаморфізму. В цьому процесі стадія карбонізації вихідного матеріалу взагалі відсутня. Через малий вміст (до 7 %) в антрациті летких сполук його активують без попередньої карбонізації. Завдяки екологічній чистоті технологія одержання активного вугілля з антрациту є найбільш привабливим методом.

Суттєвим недоліком традиційної технології виробництва активного вугілля з антрациту є мікропористість одержаного матеріалу з відносно невеликим об'ємом пор, що обмежує його застосування для вирішення окремих екологічних проблем. Для розширення сфери використання активованого антрациту (АА) потрібно збільшити як розмір, так і вміст пор в матеріалі. Відомі в літературі методи – високо витратні і екологічно шкідливі, тому розробка способів створення нанопористого активованого вугілля з антрациту низько витратними й екологічно безпечними методами є актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана в рамках науково-дослідних робіт ІБОНХ НАН України за темами «Розробка методів формування нанопоруватих вуглецевих матеріалів з заданою структурою поруватого простору» (2007–2010 роки, № держреєстрації 0107U002549), «Нові нановуглецеві матеріали для альтернативних джерел енергії, процесів переробки альтернативної сировини та вирішення екологічних проблем» (2007–2010 роки, № держреєстрації 0107U002551), «Розробка нових наноструктурованих вуглецевих матеріалів для електродів та мембран паливних елементів та накопичувачів водню» (2007–2010 роки, № держреєстрації 0107U008591), «Нові наноструктуровані носії катализаторів та адсорбенти для сучасної промисловості» (2012–2014 роки, № держреєстрації 0112U002658), договір № 48/13 «Поиск путей расширения использования адсорбентов в наработках ИЦ «Биотрон», господарський договір № 1/13–Г з Сєвєродонецьким ВО «Азот» «Розробка носія цинкацетатного катализатора».

Мета й задачі дослідження. Метою даного дослідження було формування нанопористої структури донецького антрациту для створення ефективних носіїв катализаторів та специфічних адсорбентів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- вивчити трансформацію пористої структури антрациту в процесі його парогазової активації в киплячому шарі;

- розробити метод активації антрациту для одержання переважно нанопористої структури;
- розробити пористі носії каталізаторів та каталітичні системи з використанням активованого донецького антрациту;
- визначити вплив параметрів структури активованого антрациту на каталітичну активність нанесених каталізаторів;
- оптимізувати пористу структуру активованого антрациту для вирішення конкретних практичних задач та провести їх відпрацювання в промислових умовах.

Об'єкт дослідження – вуглецеві матеріали.

Предмет дослідження – формування заданої пористої структури активованого антрациту.

Методи дослідження. Визначення питомої поверхні, об'єму пор та розподілу пор за розмірами проводили за допомогою структурно-адсорбційного аналізу на основі ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Структуру вуглецевого каркасу досліджували ширококутовим розсіянням (ШКР) рентгенівського випромінювання; для визначення особливостей агрегації пор активованого антрациту на різних рівнях просторової організації використовували малокутове розсіяння (МКР) рентгенівського випромінювання; визначення фізико-хімічних характеристик матеріалів (насипної щільності, міцності на стирання, адсорбційної ємності за речовинами різної хімічної природи та розміру молекул, динамічної ємності відносно хімічних речовин різного типу) проводили згідно відповідних стандартизованих методик. Тестування каталітичної активності електрокаталізаторів у реакції взаємодії водню з надлишком кисню проводили в умовах, які моделюють катодну камеру паливного елемента; для визначення електрохімічних властивостей зразків суперконденсаторів з електродами на основі активованого антрациту використовували циклічну вольтамперометрію та електрохімічну імпедансну спектроскопію.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше розроблено екологічно безпечний, низько витратний метод двостадійного процесу спрямованого формування пористої структури активованого антрациту. На основі активованого антрациту з поліпшеними адсорбційними характеристиками створені: носій каталізатору виробництва вінілацетату та носії електрокаталізаторів сучасних електрохімічних пристроїв. Зокрема, активований антрацит використано як ефективний електродний матеріал для літійових джерел живлення та середньотемпературних паливних елементів. Показана ефективність використання активованого антрациту в якості електроду в суперконденсаторах.

Вперше активований антрацит з оптимізованою структурою пор використано для ефективного очищення повітря робочої зони при виробництві синтетичних шкір.

Практичне значення одержаних результатів.

Активований антрацит впроваджено на Київському заводі синтетичних шкір «Вулкан» для очищення повітря робочої зони від парів стиролу (акт додається).

Активований антрацит пройшов успішні випробування в заводській лабораторії Северодонецького виробничого об'єднання «Азот» в каталітичному процесі синтезу вінілацетату в реакторах киплячого шару (акти додаються).

Показана перспективність використання активованого антрациту в якості електродного матеріалу для літєвих джерел живлення, а також можливість його використання як ефективного носія каталізаторів в низькотемпературних паливних комірках. Перспективні результати виявлені і при застосуванні АА в якості електродного матеріалу суперконденсаторів.

Особистий внесок здобувача полягає у створенні лабораторної установки парогазової активації антрациту; розробці методики двостадійного процесу одержання активованого антрациту з поліпшеними адсорбційними характеристиками та високим вмістом нанопор; проведенні експериментальних робіт по визначенню динамічної активності вуглецевих адсорбентів за поглинанням розчинників різної органічної природи; оптимізації процесу парогазової активації донецького антрациту; вивченні його фізико-хімічних та структурно-адсорбційних характеристик на різних стадіях активації; розробці та монтажі лабораторної установки отримання каталізатора синтезу вінілацетату на Северодонецькому виробничому об'єднанні «Азот»; відпрацюванні та оптимізації технології випуску дослідно-промислових партій активованого антрациту з покращеними адсорбційними характеристиками на промислових печах киплячого шару; участі у випуску активованого антрациту марки «АУА» на промислових печах киплячого шару Рубіжанського виробничого об'єднання «Краситель» для дослідних випробувань в промислових фільтрах очистки повітря та води.

Ідея роботи належить науковому керівникові та здобувачеві. Постановка досліджень, обговорення їх результатів, формування структури дисертації, формулювання висновків виконано разом з науковим керівником роботи с.н.с., к.х.н. Л.В. Головком. Спільно з н.с., к.х.н Т.В. Лисухо визначено динамічну ємність вуглецевих матеріалів за поглинанням низки розчинників різної органічної природи. Спільно з с.н.с, к.ф.н. Ю.П. Гомзою та н.с., к.ф.-м.н. С.Д. Несіним проведені рентгено-структурні дослідження матеріалів методом розсіювання рентгенівських променів (відділ фізики полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України. Електрохімічні властивості вуглецевих матеріалів досліджено за участю м.н.с. Б.І. Рачія (Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника). Каталітична активність каталізаторів протестована разом з с.н.с, к.х.н. Т.В. Ткаченко.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідалися на конференції НАНСИС (Київ, 2004), IV Українсько–

польській науковій конференції «Полімери спеціального призначення» (Дніпропетровськ, 2006), міжнародній конференції «Наноструктурні системи: технології – структура – властивості – застосування» (Ужгород, 2008), Всеукраїнській конференції за участю іноземних вчених «Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні» (Київ, 2009), XIII Міжнародній конференції «Фізика та технологія тонких плівок та наносистем» (Івано-Франківськ, 2011), XXIV, XXVI і XXVII наукових конференціях ІБОНХ НАН України у 2009, 2011 та 2012 роках.

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано в 1 розділі монографії, 7-и статтях у фахових наукових журналах (з них 2 у міжнародних реферованих виданнях), 1 патенті та тезах 11 доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних літературних джерел (203 найменування). Вона викладена на 130 сторінках комп'ютерного тексту і вміщує 15 таблиць та 17 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної та патентної літератури з сучасного стану одержання та вивчення властивостей вуглецевих матеріалів різного призначення.

Описано сировину, з якої одержують активне вугілля. Розглянуто способи активації різних видів сировини для одержання активного вугілля: деревина, деревне вугілля, торф, торф'яний кокс, кам'яне та буре вугілля, напівкокс бурого вугілля, вуглецьвмісні природні і синтетичні матеріали. Різновидом кам'яного вугілля з високим ступенем метаморфізму є антрацит. Антрацит має щільну структуру і низьку реакційну здатність по відношенню до окиснювальних газів. Вуглецевий скелет антрациту складається з гексагональних ґраток розміром 1,6 нм. На відміну від добре виявленої кристалічної структури графіту в антрациті є лише зародки кристалітів графітоподібної структури. Перетинками між зародками кристалітів графітоподібної структури є бокові групи, до складу яких можуть входити, окрім вуглецю, водень, сірка та інші елементи. Зі збільшенням вмісту вуглецю від 75 до 95 % в процесі метаморфізму від кам'яного вугілля до антрацитів графітоподібні поліциклічні шари зближуються до відстані 0,35 нм за рахунок відщеплення бокових груп. В місцях відриву бокових груп залишаються хімічно ненасичені зв'язки, як і у звичайному активованому вугіллі. За природних умов в антрациті утворюється незначна кількість мікро- та макропор.

При обробці вуглецьвмісних речовин окиснюючими газами частина вуглецю вигоряє і видаляється з леткими компонентами, а їх внутрішня поверхня збільшується. В якості окиснюючих агентів використовуються переважно водяна пара, діоксид вуглецю, кисень або повітря. Антрацит, що

містить значно менше летючих сполук (5–7 %) порівняно з іншою викопною сировиною, можна одразу активувати без попередньої карбонізації. Такий спосіб виробництва активного вугілля з антрациту є найбільш прийнятним, проте він дозволяє отримати тільки мікропористе вугілля. Для більш ефективного використання активного антрациту, зокрема в якості носія каталізаторів, необхідно отримати вугілля з більш розвиненою пористою структурою. Таку можливість надає активування з додаванням хімічних реагентів. Проблематичним в цьому випадку є очищення активного вугілля від хімічних домішок. Тому розроблення безпечних методів отримання активного вугілля з розвиненою поруватою структурою з антрациту є актуальною проблемою сьогодення. Для її розв'язання сформульовано мету роботи і завдання для її досягнення.

У другому розділі розглянуто та описано методи дослідження вуглецевих матеріалів, одержаних з донецького антрациту, а також наведені дані про якість та джерела походження використаних реактивів і матеріалів.

Питому поверхню визначали за методом Брунауера–Еммета–Теллера (ВЕТ), розподіл пор за розмірами – за методом Барретта–Джойнера–Халенди (ВНН) та за допомогою теорії функціоналу щільності (slit pore, QSDFT equilibrium model). Рентгеноструктурні дослідження проводили методом малокутового та ширококутового розсіювання рентгенівських променів. Криві МКР одержували у вакуумній камері типу Краткі, у випромінюванні мідного аноду. Криві ШКР отримані на дифрактометрі ДРОН–2.0 у випромінюванні мідного аноду з нікелевим фільтром в первинному пучку. Попередню обробку кривих МКР проводили з використанням комплексу програм FFSAXS. Для моделювання профілів кривих МКР використовували метод глобальних уніфікованих експоненціально-ступеневих функцій, розроблений Бьюкейджем (G.Beaucage). Фізико-хімічні характеристики вуглецевих матеріалів визначали за наступними стандартами: насипну щільність (ГОСТ 16190–70), міцність (ГОСТ 16188–70); йодне число (ГОСТ 6217–74); граничну ємність за сорбцією пари бензолу та води (ГОСТ 17219–71), метиленового голубого (ГОСТ 4453–74). Вольт-амперну залежність роботи паливної комірки з каталізаторами на основі активованого антрациту у діапазоні опорів 0–10000 Ом досліджували на модельній установці відділу № 14 ІБОНХ НАН України. Каталітичну активність нанесених каталізаторів на основі АА визначали за швидкістю взаємодії водню з надлишком кисню в проточному реакторі.

У розділі 3 представлена розробка високопористих носіїв каталізаторів та каталітичних систем на активованому донецькому антрациті, розглянуто отримання активованого антрациту з вдосконаленими структурними характеристиками екологічно безпечним методом.

Для отримання вуглецевого матеріалу з мезопористою структурою процес парогазової активації проводили у два етапи. На першому етапі активацію зразків здійснювали водяною парою за температури 850–900 °С впродовж 1,5–4 годин до досягнення ступеня обгару 20–35 %. Витрата

водяної пари становила 0,3–0,6 л/год. Після цього зразки охолоджували та просочували 0,5–20 % мас. розчином пороутворювача. Оброблене вугілля додатково активували за температури 650–850 °С протягом 0,5–2 годин до обгару 10–30 %. Загальний обгар складав 55–65%. Механічна міцність отриманих зразків складала 85–90%.

Було проведено дві серії експериментів: витримка в печі киплячого шару 30 хв з варіюванням температури активації від 650 до 850 °С і витримка 45 хв при температурах в інтервалі 700 – 850 °С.

Дані досліджень, які зведено в таблиці 1, показали, що з підвищенням температури активації при часі активації 30 хв адсорбційні характеристики відносно бензолу та йоду мали екстремальний характер. Знайдено, що найбільш розвинута мікропоруватість формується в зразках з насипною щільністю 0,52–0,53 г/см³ і активацією за температури 750 – 800 °С. При збільшенні часу активації ці характеристики дещо погіршуються. Сорбційні характеристики за метиленовим голубим зростали до обробки при 850 °С, тобто кількість мезопор у зразку продовжувала зростати.

Таблиця 1

Параметри повторного процесу активації і характеристики зразків АА

| Зразок | Час активації, хв | Температура, °С | Насипна щільність $\gamma_{\text{н}}$, г/см ³ | Активність за йодом, % | Сорбційна ємність за бензолом W_s , см ³ /г | Сорбційна ємність за метиленовим синім, мг/г |
|--------|-------------------|-----------------|---|------------------------|--|--|
| 1 | 30 | 650 | 0,63 | 77 | 0,48 | 260–270 |
| 2 | 30 | 700 | 0,59 | 83 | 0,48 | 320–330 |
| 3 | 30 | 750 | 0,53 | 80 | 0,56 | 300–310 |
| 4 | 30 | 800 | 0,52 | 79 | 0,52 | 320–330 |
| 5 | 30 | 850 | 0,50 | 71 | 0,49 | 350–360 |
| 6 | 45 | 700 | 0,58 | 69 | 0,44 | 340–350 |
| 7 | 45 | 750 | 0,52 | 66 | 0,46 | 300–320 |
| 8 | 45 | 800 | 0,46 | 64 | 0,44 | 280–290 |
| 9 | 45 | 850 | 0,40 | 64 | 0,42 | 260–270 |

При зростанні часу активації до 45 хв характер оптимальних залежностей для сорбції йоду і бензолу зберігається, але абсолютні значення знижуються, що свідчить про зменшення кількості мікропор в зразках. Сорбційна ємність за метиленовим голубим з підвищенням температури трохи знижується. Проведені дослідження показали, що застосовуючи метод двостадійної активації з використанням невеликої кількості хімічних реагентів, вдається сформувати структуру адсорбенту з підвищеним вмістом нанопори, що дуже важливо при одержанні носіїв каталізаторів.

Для дослідження електрохімічних властивостей зразків одержаних електрокаталізаторів використовували установку відділу № 14 ІБОНХ НАН України.

На внутрішню поверхню активованого антрациту з підвищеним вмістом нанопор були нанесені каталітично активні метали: нікель, паладій, мідь, срібло різної концентрації. Каталізатор отримували просочуванням вуглецевого носія розчинами солей металів з послідовним відновленням їх в потоці водню у проточному скляному реакторі при 250 °С.

У розділі 4 описано адсорбційні та фізико-хімічні характеристики активованого антрациту та каталітичних систем на його основі.

В якості носіїв цинкацетатного (Zn-Ас) каталізатора використовували зразки з відібраних партій активованого антрациту марки «АУА» (ТУ 88 УССР 264–29–90, розроблені за нашою участю), що піддавали додатковій активації, а також, з метою порівняння, промислове активоване вугілля марки «АРД–2» (виробник м. Перм, Росія, ТУ 6–16–29–117–86), яке використовують на Сєвєродонецькому ПАТ «Азот» в промислових реакторах одержання вінілацетату.

З метою порівняння ефективності роботи зразків каталізаторів на основі активованого антрациту та промислового каталізатора було створено лабораторний реактор киплячого шару процесу синтезу вінілацетату. Конструктивно він являє собою скляний реактор діаметром 20 мм, об'ємом завантажування 50–100 см³, що перегороджений газорозподільчою решіткою на зону підготовки реагентів та реакційну зону, а також має розширення у верхній частині реакційної зони для запобігання виносу дрібних зерен каталізатора з реактора в процесі синтезу. Конструкція реактора дозволяє проводити візуальні спостереження за станом киплячого шару, вимірювати та регулювати температуру реакції по висоті шару, варіювати швидкість подачі суміші в достатньо широких межах. В реактор завантажували зразки каталізаторів фракційного складу 0,2–0,5 мм. Режим киплячого шару з інтенсивним перемішуванням матеріалу відбувався при швидкості потоку парогазової суміші 2–5 л/хв.

З використанням промислового активного вугілля марок «АУА» та «АРД–2» в якості носіїв, були виготовлені зразки цинкацетатних каталізаторів та визначені їх характеристики (табл. 2).

Тільки зразок каталізатора АУА–3, виготовлений на базі промислового активованого антрациту, за всіма основними показниками відповідав вимогам до промислових каталізаторів (ТУ 6–11–02099–55–9–89). Його активність та вихід по вінілацетату знаходилися на рівні промислового каталізатора на основі АРД–2.

З метою покращення характеристик поруватої структури в лабораторних умовах був одержаний вуглецевий матеріал на основі активованого антрациту для носія Zn-Ас каталізатора. Він мав наступні характеристики: розмір зерен – 0,2 – 0,5 мм; насипна щільність – $\gamma_n = 0,60–0,65$ г/см³; вологоємність – $V_{\Sigma \text{воді}} = 0,73$ см³/г; йодне число $F_j = 80–85$ %;

освітлююча здатність за метиленовим голубим $E=220-240$ мг/г; питома поверхня $S_{\text{пит}}=850-900$ м²/г. Для видалення водорозчинних та кислоторозчинних солей отриманий зразок обробляли дистильованою водою чи розчином хлористоводневої кислоти (табл. 3, зразки АУА-4 та АУА-5, відповідно).

Таблиця 2

Характеристики зразків каталізаторів синтезу вінілацетату

| Зразок | Насипна щільність, г/см ³ | Масова доля цинкацетату, % | Активність каталізатора, г/дм ³ год | | Вміст вінілацетату, % | |
|--------|--------------------------------------|----------------------------|--|--------|-----------------------|--------|
| | | | 170 °С | 200 °С | 170 °С | 200 °С |
| АУА-1 | 0,759 | 26,15 | 23,8 | 150,5 | 9,32 | 65,5 |
| АУА-2 | 0,690 | 26,1 | 30,1 | 182,2 | 14,47 | 82,73 |
| АУА-3 | 0,724 | 27,78 | 42,4 | 205,3 | 21,8 | 83,99 |
| АРД-2 | 0,661 | 25,98 | 40,1 | 213,8 | 23,69 | 82,54 |

АУА-1 – АУА-3 – цинкацетатний каталізатор на активованому антрациті;

АРД-2 – цинкацетатний каталізатор на промисловому вугіллі АРД.

Таблиця 3

Характеристики лабораторних зразків вугілля АУА та АРД як носіїв каталізаторів та каталізаторів синтезу вінілацетату на їх основі

| Зразок | Вугілля | | Каталізатор | | | | | | | |
|--------|--------------------------------------|-------------|----------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------|-----------------------------|--------------|----------------|---------------|
| | Насипна щільність, г/см ³ | Міцність, % | Вміст Zn–Ac, % | Насипна щільність, г/см ³ | Активність, г/дм ³ год | | * Продукти реакції, % | | | |
| | | | | | 170 °С | 200 °С | вінілацетат | ацетилен | оцтова к-та | інші |
| АУА-4 | 0,637 | 87 | 23,5 | 0,821 | 28,14 | 166,1 | 14,1 51,81 | 1,15 3,64 | 82,86 32,2 | 1,89 12,35 |
| АУА-5 | 0,607 | 85 | 22,0 | 0,817 | 39,1 | 236,2 | 18,3 68,1 | 1,3 2,4 | 78,8 18,2 | 1,6 11,3 |
| АРД-2 | 0,457 | 85 | 23,8 | 0,635 | 16,5 | 175 | 14,45 53,8 | 1,0 1,43 | 82,26 39,11 | 2,29 5,66 |

Примітка: * - «продукти реакції» верхнє число – 170 °С
нижнє число – 200 °С

Як видно з отриманих даних (табл. 3), при значно меншому вмісті активної фази (22,0 % Zn–Ac) на каталізаторі на основі АУА-5 по відношенню до каталізатора на основі АРД-2 (23,8 % Zn–Ac), активність каталізатора на основі АУА-5 при 170 та 200 °С більша у 1,4 – 2,4 рази, а вихід за вінілацетатом вищий на 27 %.

Показники процесу синтезу вінілацетату та каталітична активність зразка новоствореного каталізатора АУА-5 на основі активованого

антрациту виявилися кращими ніж у промислового каталізатора на основі АРД-2. За допомогою оптимізації параметрів поруватої структури носія каталізатора вдалося підвищити продуктивність роботи апаратів киплячого шару в процесі синтезу вінілацетату. Таким чином, на базі активованого вугілля, що отримане з антрацитів донецьких родовищ, вперше створено високоефективний вітчизняний носій каталізатора синтезу вінілацетату.

З метою отримання активованого антрациту більш широкого сортаменту були проведені експерименти на промисловій печі киплячого шару шляхом зміни технологічних режимів її роботи та були отримані зразки промислових адсорбентів з різними фізико-хімічними характеристиками. В таблиці 4 наведені структурно-адсорбційні характеристики отриманих промислових зразків активованого антрациту.

Таблиця 4

Структурно-адсорбційні характеристики активованого антрациту

| № п/п | Зразок | Питома поверхня, м ² /г | Загальний об'єм пор за адсорбцією азоту, см ³ /г | Об'єм мікропор, см ³ /г | Насипна щільність, г/см ³ | W _s за бензолом, см ³ /г |
|-------|--------|------------------------------------|---|------------------------------------|--------------------------------------|--|
| 1 | A1 | 450 | 0,26 | 0,20 | 0,76 | 0,25 |
| 2 | A2 | 680 | 0,34 | 0,18 | 0,64 | 0,35 |
| 3 | A3 | 880 | 0,49 | 0,23 | 0,54 | 0,46 |
| 4 | A4 | 940 | 0,50 | 0,25 | 0,49 | 0,55 |
| 5 | A5 | 980 | 0,55 | 0,17 | 0,42 | 0,60 |
| 6 | A6 | 990 | 0,59 | 0,17 | 0,24 | 0,68 |

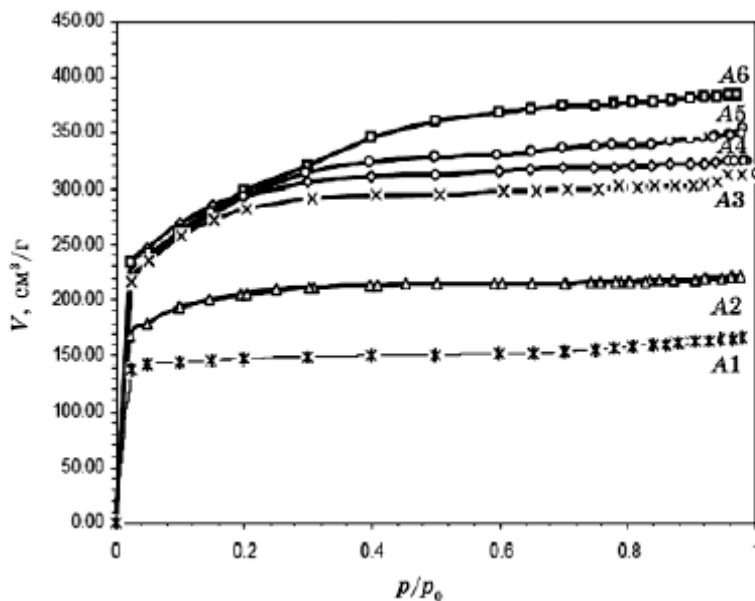


Рис. 1. Ізотерми адсорбції азоту зразками активованого антрациту.

Як видно з таблиці 4, зразки А4–А6 мають найбільш розвинену поверхню – їх питома поверхня досягає 1000 м²/г, а загальний об'єм пор 0,5–0,6 см³/г. При

цьому об'єм мікропор відносно невеликий і складає 0,17–0,25 см³/г. Визначення адсорбційної ємності за бензолом ексікаторним методом показало, що найбільшу здатність до адсорбції бензолу мають зразки А6 та А5 – 0,68 та 0,60 см³/г, відповідно. Обрахунок ізотерм адсорбції (рис. 1) методом ВЈН дав змогу отримати розподіл пор за розмірами для кожного зразка.

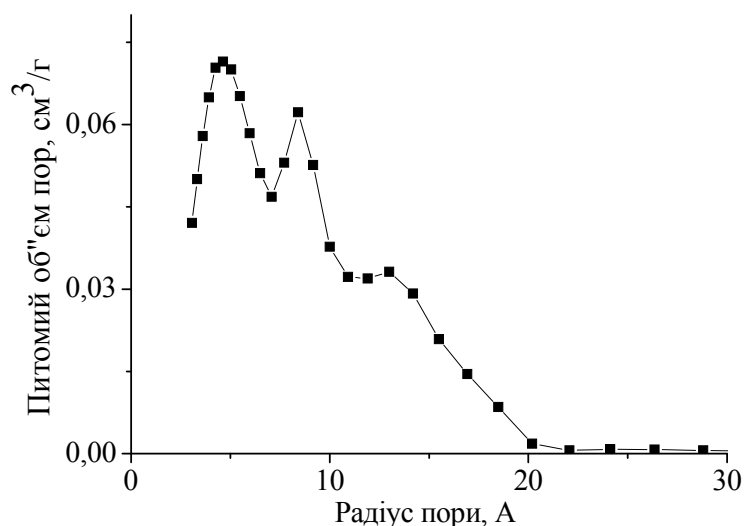


Рис. 2. Розподіл пор активованого антрациту за розмірами.

На рис. 2 наведений розподіл пор за розмірами активованого антрациту з підвищеним вмістом нанопор (А6), розрахований за допомогою теорії функціоналу щільності (DFT). Розмір пор активованого антрациту з мезопористою структурою знаходиться в діапазоні 0,8–3,0 нм.

В якості зразків електрокаталізаторів було розроблено низку матеріалів з різними каталітично активними металами, нанесеними на активований антрацит. У таблиці 5 наведено параметри поруватої структури отриманих зразків, які одержані з даних адсорбції азоту, а також граничні значення адсорбції парів бензолу.

Каталітичну активність каталізаторів визначали за швидкістю взаємодії водню з надлишком кисню. Реакційна суміш містила 1 % Н₂, 25 % повітря, 74 % Аг. Мірилом ефективності роботи каталізаторів слугували питома активність, яка визначалася як швидкість перетворення водню в одиницю часу віднесена до маси каталізатору, та конверсія водню.

Перші дослідження було проведено на каталізаторах з нанесеним на активований антрацит нікелем (Ni/AA) з концентрацією від 1,0 до 10 % (мас.) Ni. Одержані значення питомої активності каталізаторів (рис. 3) показали, що найефективніший каталізатор містить 1,5 % Ni. Це може бути пов'язано з утворенням на поверхні носія частинок каталізаторів такого розміру, що є найбільш оптимальним для даного процесу. Активності решти каталізаторів знаходилися в одному діапазоні (1–5 хв⁻¹). У той же час величини конверсії водню (рис. 4) взагалі для всіх зразків знаходилися в одній області, що може бути зумовлено, в даному випадку, однаковою активністю каталізаторів.

Структурно-адсорбційні властивості вихідного активованого антрациту та метал-вуглецевих каталізаторів порівняно з Pd/C (Aldrich)

| Зразок | Питома поверхня, м ² /г | Загальний об'єм пор, см ³ /г | Об'єм мікропор, см ³ /г | Адсорбційна ємність за бензолом, см ³ /г |
|-------------------|------------------------------------|---|------------------------------------|---|
| АА | 1045 | 0,66 | 0,15 | 0,68 |
| 1,0% Ni/АА | 990 | 0,64 | 0,04 | 0,74 |
| 2,0% Ni/АА | 1140 | 0,75 | 0 | 0,72 |
| 2,5% Ni/АА | 1170 | 0,76 | 0,06 | 0,61 |
| 3,0% Ni/АА | 1020 | 0,60 | 0,11 | 0,69 |
| 2,5%Pd/АА | 900 | 0,53 | 0,08 | 0,52 |
| 5,0%Pd/АА | 1250 | 0,66 | 0,10 | 0,65 |
| 2,5%Cu/АА | 1140 | 0,80 | 0 | 0,65 |
| 2,5%Ag/АА | 1140 | 0,69 | 0,08 | 0,69 |
| 5,0%Ag/АА | 950 | 0,65 | 0,11 | 0,73 |
| 3,0%Pd/C(Aldrich) | 630 | 0,58 | 0,19 | — |

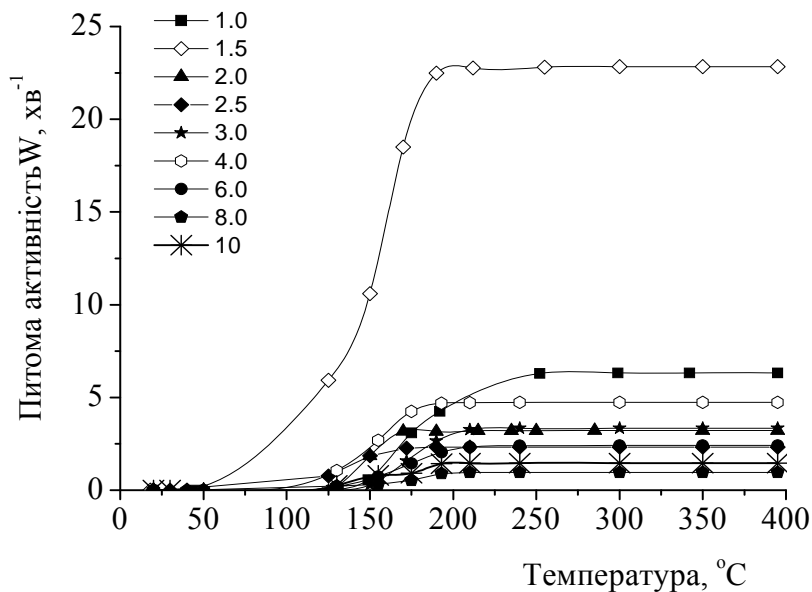


Рис. 3. Залежність питомої активності окиснення водню у надлишку кисню від температури при каталізі на АА з Ni при $P_{H_2} = 0,01$ атм.

Більш інформативними по структурі активованого антрациту з нанесеними нанокластерами Ni є дані розсіювання рентгенівського випромінювання. На рис. 5 наведені нормалізовані до абсолютних значень профілі кривих розсіювання деяких досліджених зразків в подвійних логарифмічних координатах $\log(I) - \log(q)$. Результати аналізу отриманих кривих наведені в таблиці 6. Видно, що на кривій розсіювання АА (рис. 5, крива 0 % Ni) спостерігаються дві прямолінійні ділянки, які відповідають

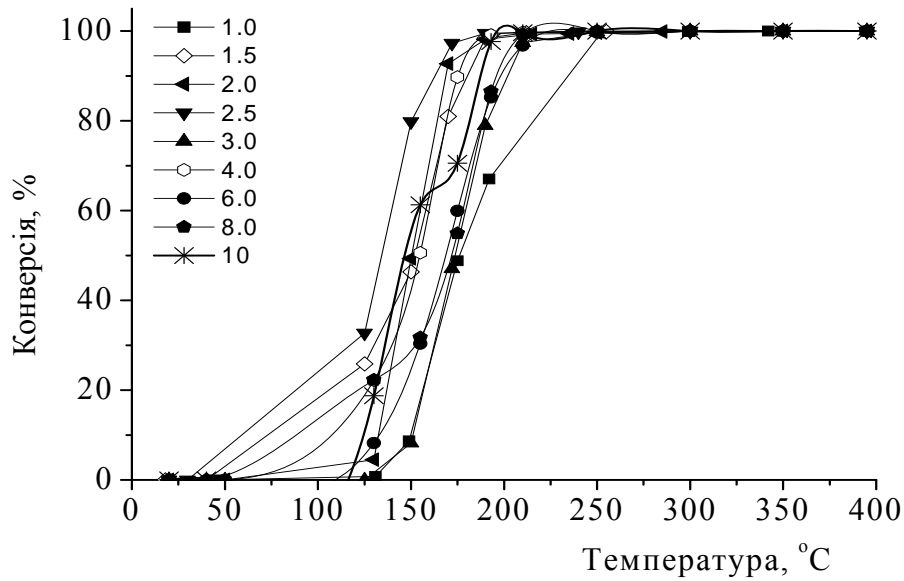


Рис. 4. Залежність конверсії водню у надлишку кисню від температури при каталізі на АА з Ni при $P_{H_2} = 0,01$ атм.

двом рівням фрактальної агрегації матеріалу. Перша ділянка свідчить про наявність в матеріалі первинних частинок (пор) з діаметром близько 12 нм. Друга ділянка — наявність масово-фрактальних агрегатів, розмір яких не можливо визначити через обмежені можливості методу реєстрації (більш 500 нм). При малих концентраціях Ni (1,0 %) характер залежностей помітно не змінюється. При вмісті Ni від 1,5 % характер просторового формування

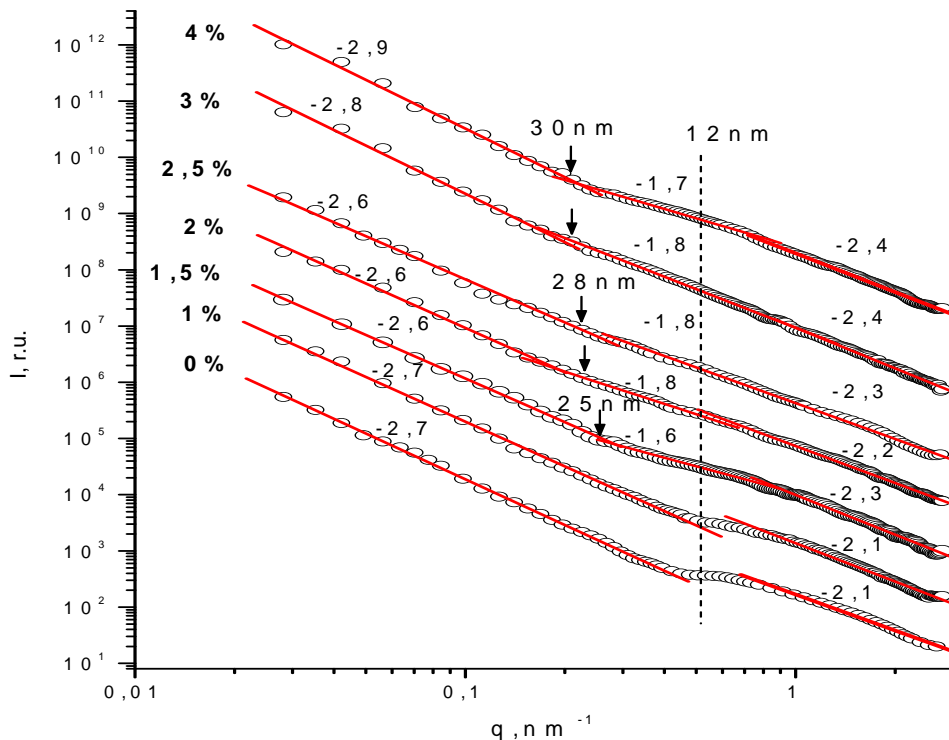


Рис. 5. Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів вихідного АА (0%); та АА з 2,5 % нанесеним Ni від 1 до 4 .

**Параметри поруватої структури активованого антрациту
з нанесеним нанокластерами Ni**

| Зразок | Рівень структурної організації | Тип фрактальної агрегації ¹ | s^2 | d_s , ³ нм |
|-------------|--------------------------------|--|-------|-------------------------|
| AA | 1 | М | -2,1 | 12 |
| | 2 | М | -2,7 | >500 |
| 1,0% Ni/AA | 1 | М | -2,1 | 12 |
| | 2 | М | -2,7 | >500 |
| 1,5% Ni/AA | 1 | М | -2,3 | 12 |
| | 2 | М | -2,7 | 25 |
| | 3 | М | -2,6 | >500 |
| 2,0% Ni/AA | 1 | М | -2,2 | 12 |
| | 2 | М | -1,8 | 28 |
| | 3 | М | -2,6 | >500 |
| 2,5% Ni/AA | 1 | М | -2,3 | 12 |
| | 2 | М | -1,8 | 28 |
| | 3 | М | -2,6 | >500 |
| 3,0% Ni /AA | 1 | М | -2,4 | 12 |
| | 2 | М | -1,8 | 28 |
| | 3 | М | -2,8 | >500 |
| 4,0% Ni /AA | 1 | М | -2,4 | 12 |
| | 2 | М | -1,7 | 30 |
| | 3 | М | -2,9 | >500 |

¹ Тип фрактальної агрегації: М – масовий фрактал,

² s – нахил прямолінійної ділянки в координатах $\log(I)$ – $\log(q)$; ³ d_s – середній діаметр агрегатів відповідного рівня.

часточок першого рівня структурної впорядкованості змінюється — на кривих з'являється третя прямолінійна ділянка. Первинними елементами структури у цьому випадку є масово-фрактальні агрегати. Їх розміри (25–30 нм) в 2,5-3 рази перевищують розміри нанопор вуглецевої матриці. Можна припустити, що такі агрегати починають формуватися в межах окремих нанопор та простираються в межі їх першої координаційної сфери, тобто в ближні сусідні нанопори. Очевидно, що вони представляють доволі ажурні утворення, оскільки в протилежному випадку їх розміри не перевищували б розміри, що обмежені внутрішнім простором окремих нанопор.

Для дослідження електрохімічних властивостей зразків одержаних електрокаталізаторів використовували установку відділу № 14 ІБОНХ НАН України. Вимірювання проводилися в паливній комірці при кімнатній температурі. Через анодну камеру пропускали водень, а через катодну – кисень і одночасно реєстрували вольт-амперні характеристики

комірки. Залежність потужності комірки від напруги вимірювалась у діапазоні опорів 0–10000 Ом. Встановлено, що величина потужності паливної комірки (рис. 6.) при використанні зразка AA+2,5%Pd вдвічі вища, ніж для 3,0%Pd/C (Aldrich). У той же час використання зразка AA+10,0%Cu дозволило досягнути потужності в 1,4 рази нижчої, ніж для 3,0%Pd/C (Aldrich), але за умов використання більш дешевого металу.

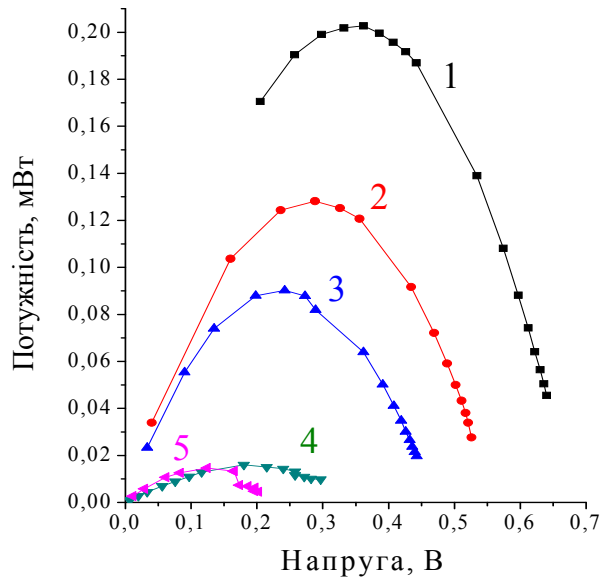


Рис. 6. Зміна потужності паливної комірки від її потенціалу для різних каталізаторів: 1 – AA+2,5%Pd; 2 – 3,0%Pd/C(Aldrich); 3 – AA+10,0%Cu; 4 – AA+5,0%Cu; 5 – AA+5,0%Ni

Розділ 5 присвячено промислового виготовленню активованого антрациту марки «АУА» та прикладам його можливого застосування.

Описано процес активації антрациту, що проводили в промислових печах киплячого шару ВАТ «Краситель» (м. Рубіжне, Україна). На цей продукт були розроблені технічні умови ТУ 88 УССР 264–29–90. Згідно цих ТУ було напрацьовано 35 тонн активованого антрациту, який використовувався для очищення води на Дніпровській водопровідній станції

Проведено дослідження динамічної активності активованого антрациту по відношенню до адсорбції ряду органічних речовин – етилового, пропилового спирту, толуолу, ацетону, бензину «Калоша», етилацетату і їх суміші.

Таблиця 7

Динамічна ємність активованого антрациту відносно поглинання парів різних розчинників

| Розчинник | Ацетон | Етил-ацетат | Стирол | Етиловий спирт | Толуол | Бензин «Калоша» |
|------------------------|--------|-------------|--------|----------------|--------|-----------------|
| Динамічна ємність, г/л | 110 | 120 | 147 | 107 | 155 | 124 |

Також визначено можливість рекуперації поглинутих речовин. Результати визначення динамічної ємності парів низки речовин наведені в таблиці 7.

За результатами проведених досліджень було сконструйовано та розроблено адсорбер для поглинання вентиляційних викидів у виробництві синтетичних шкір кийського заводу «Вулкан». Конструкція адсорбера захищена патентом. В результаті вдалося зменшити викиди в атмосферу зокрема стиролу на 85–90 %.

Також було досліджено взаємозв'язок між пористою структурою активованого вуглецю, одержаного з антрациту, його фізико-хімічними властивостями та поведінкою в електрохімічних системах конденсаторного типу. Було визначено ємнісні характеристики лабораторних зразків вуглецевих матеріалів на основі активованого антрациту для їх можливого використання в якості електродів суперконденсаторів (СК) при сталому струмі розряду в інтервалах від 10 до 100 мА.

Згідно даних імпедансних досліджень встановлено, що найбільш ефективним матеріалом для створення електродів СК є високопоруватий антрацит з найбільшим об'ємом нанопор ($0,40 \text{ см}^3/\text{г}$) та незначним вмістом мікропор ($0,17 \text{ см}^3/\text{г}$). Тобто, ефективними для створення СК є матеріали з найбільшим вмістом нанопор та раціональним їх розподілом всередині матеріалу, при однакових інших характеристиках.

Активованій антрацит досліджували як електродний матеріал для літєвих джерел живлення. Електрохімічне впровадження іонів літію здійснювали в двохелектродних скляних комірках із розділеним катодним і анодним простором в гальваностатичних умовах (густина струму становила $40 \text{ мкА}/\text{см}^2$) на установці TIONiT P2.00–xx. Значення питомої ємності досліджуваних матеріалів деякою мірою корелює з величиною об'єму нанопор. Найбільшу питому ємність $C_n = 1440 \text{ мА}\cdot\text{год}/\text{г}$ було отримано для зразка, що має найбільшій об'єм нанопор.

ВИСНОВКИ

1. В дисертації вирішено науково-практичну задачу зі спрямованого формування пористої структури активованого антрациту методом двостадійної парогазової активації з хімічною обробкою на другій стадії при мінімізованому використанні хімічних реагентів, що дало можливість використати його в сучасних електрохімічних пристроях, низці хімічних процесів та для вирішення ряду екологічних проблем.

2. На основі діагностики структури нанопористого активованого антрациту методом МКР показано, що первинні нанопори в цьому матеріалі мають середній розміром біля 12 нм і заповнюють простір матеріалу по типу масово-фрактальних агрегатів. Показано також, що формування нанокластерів каталітично активних металів відбувається, в основному, в межах первинних нанопор. При певному вмісті каталітично активних металів

спостерігається формування дендрито-подібних структур всередині нанопористого простору, які проростають за межі первинних пор вуглецевих носіїв і перевищують їх розміри в 2,5-3 рази.

3. Встановлено, що величина потужності низькотемпературної паливної комірки при використанні зразку активованого антрациту в якості носія електрокатализатора з 2,5 % Pd вдвічі вища за комерційний зразок 3,0 % Pd/C (Aldrich) завдяки більш оптимізованій структурі пористого простору. Навіть 10,0 % Cu на активному антрациті дозволило досягнути потужності комірки всього в 1,4 рази нижчої за 3,0 % Pd/C (Aldrich).

4. Вперше створено високоефективний носій катализатора виробництва вінілацетату на основі активованого антрациту з поліпшеними адсорбційними характеристиками. Розроблено лабораторну установку, на якій в умовах заводської лабораторії Северодонецького виробничого об'єднання «Азот» проведено тестування катализаторів процесів отримання вінілацетату.

5. Показано можливість використання знезоленого активованого антрациту з нанопорами в межах 0,8–3,0 нм в сучасних електрохімічних пристроях як ефективного електродного матеріалу для літєвих джерел живлення, суперконденсаторів та середньотемпературних паливних елементів.

6. Активованій антрацит вперше використано для очищення повітря робочої зони в процесі виробництва синтетичних шкір, що дозволило на 85–90 % зменшити викиди стиrolу в атмосферу. Метод впроваджено на Київському заводі синтетичних шкір «Вулкан».

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Головка Л.В. Наноструктуровані вуглецеві матеріали для паливних елементів / Л.В. Головка, Т.В. Ткаченко, **В.А. Поважний**, О.В. Мельничук // Фундаментальні проблеми водневої енергетики – За ред. В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна, 2010, К.: «КІМ». – С. 468–492.

Здобувачем створено наноструктуровані вуглецеві матеріали та визначено їх фізико-хімічні характеристики.

2. Golovko L.V. Methylsilylation of highly dispersed graphite surfaces / L.V. Golovko, **V.A. Povazhnyi**, V.A. Nazarenko, and N.N. Zayats // Teor. i. Eksper. Khimiya. – 1992. – 28, No. 2. – P. 184-186.

Здобувачем визначено вміст поверхневих груп на зразках диспергованого графіту.

3. Ларіна А.А. Рідкофазне окислення дибензилового ефіру, яке каталізується модифікованими формами вугілля /А.А. Ларіна, Г.В. Камалов, Л.В. Головка, **В.А. Поважний** // Катализ и нефтехимия. – 2001. – № 7. – С.63-68.

Здобувачем виготовлено зразки модифікованого активованого вугілля.

4. Functionalized nanoporous carbon as a catalyst for Suzuki coupling reactions / [A. N. Vasiliev, L. V. Golovko, **V. A. Povazhny** та ін.]. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2007. – №101. – С. 342–347.

Здобувачем виготовлено зразки нанесених каталізаторів з каталітично-активним паладієм.

5. Рачій Б.І. Властивості подвійного електричного шару на межі нанопористого вуглецю та водного розчину КОН / Б.І. Рачій, **В.А. Поважний**, О.В. Мельничук, Л.В. Головка, І.М. Будзуляк, В.І. Мандзюк, М.В. Беркешук // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – Т. 7, № 2. – С. 1001–1012.

Здобувачем розроблено зразки нановуглецевих матеріалів та визначено їх структурно-адсорбційні характеристики.

6. **Поважний В.А.** Носій каталізатора синтезу вінілацетату на базі активованих антрацитів донецьких родовищ / **В.А. Поважний**, Л.В. Головка // Катализ и нефтехимия. – 2010. – № 18. – С.67–72.

Здобувачем розроблено апарат киплячого шару синтезу вінілацетату, проведено тестові лабораторні дослідження зразків каталізаторів.

7. Електрокаталізатори на основі активованого антрациту / [Л. В. Головка, О. В. Мельничук, В. А. Бортишевський та ін.]. // Катализ и нефтехимия. – 2011. – №18. – С. 82–85.

Здобувачем створено вуглецеву основу електрокаталізатора та досліджено її фізико-хімічні властивості.

8. Активований антрацит – ефективний носій електрокаталізаторів / [Л. В. Головка, Є. В. Полункін, **В. А. Поважний** та ін.]. // Вопросы химии и химической технологи. – 2011. – №4. – С. 135–137.

Здобувачем створено вуглецеві носії електрокаталізаторів.

9. Патент України 82306 МПК (2006) B01J20/20 C02F1/28 Спосіб одержання адсорбенту: Патент України 82306 МПК (2006) B01J20/20 C02F1/28 Л.В. Головка, **В.А. Поважний**; Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України № а 2007 05825. Заяв. 25.05.2007. Опубл. 25.03.2008.

Здобувачем розроблено двостадійну схему процесу активації зразків адсорбенту та досліджено їх адсорбційні та фізико-хімічні властивості.

10. **Povazhny V.A.** Effective sorbent of ammonia / **V.A. Povazhny**, A.A. Larina, L.V. Golovko // Int. Symposium and Trade Fair on the Clean-up of Manufactured Gas Plants. – Prague, Czech Republic. – 1995 (September 19-21). – P. 14-8.

11. Golovko L.V. Carbon sorbents for ecology / L.V. Golovko, A.A. Larina, **V.A. Povazhny** // Proceedings "3rd International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe". – Warsaw. – 1996. – P. 352-353.

12. Rachiy B.I. Activated carbon materials for supercapacitor electrodes on the anthracite basis / B.I. Rachiy, V.I. Mandzyuk, L.V. Golovko, **V.A. Povazhny** // Book of Abstracts of 1st Ukrainian–French School “Carbon Nanomaterials:

- Structure and Properties”. – Beregove, Crimea. – 2009 (September 14–18). P. 342.
13. Ткаченко Т.В. Активований антрацит як носій каталізаторів електродів альтернативних джерел енергії / Т.В. Ткаченко, С.О. Зубенко, **В.А. Поважний**, Л.В. Головка, Є.В. Полункін // Тези Дванадцятої наукової конференції «Львівські хімічні читання–2009». – Львів. – 2009 (червень 1–4). – С. У28.
14. Tkachenko T.V. High porosity active anthracite as material for fuel cell / T.V. Tkachenko, S.A. Zubenko, E.V. Polunkin, L.V. Golovko, **V.A. Povazhny** // The Materials of XI Intern. Conf. “Hydrogen Material Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials” ICHMS–2009. . – Yalta . – 2009 (August 25-31). – С. 886.
15. Tkachenko T.V. Electrocatalysts Suported on Active Anthracite for Midle–Temperature Fuel Cell / T.V. Tkachenko, A.V. Melnichuk, L.V. Golovko, **V.A. Povazhny** // The Materials of Int. Science Conference “Membrane and Sorption Processes and Technology”. – Kyiv. – 2010 (April 20–22). – P.120.
16. Головка Л.В. Формування нанокмпозитів на основі нановуглецевих матеріалів. Узагальнення одержаних результатів / Л.В. Головка, Т.В. Ткаченко, **В.А. Поважний**, О.В. Мельничук // Тези науково–звітної сесії ЦКП «Фундаментальні проблеми водневої енергетики». – Київ. – 2010 (листопад 24–25). – С. 75.
17. Мельничук О.В. Активність нікель–вуглецевого каталізатору в окисно–відновних реакціях / О.В. Мельничук, Т.В. Ткаченко, Л.В. Головка, В.А. Бортишевський, Д.С. Каменських, **В.А. Поважний** // Матеріали V Всеукраїнської конференції «Хімічні проблеми сьогодення». – Донецьк. – 2011 (березень 14–17). – С. 60.
18. Mandzyuk V.I. Anthracite as electrode material for lithium power sources / V.I. Mandzyuk, N.I. Nagirna, **V.A. Povazhnyi**, L.V. Golovko, V.I. Rachi // Матеріали XIII Міжнародної конференції «Фізика та технологія тонких плівок та наносистем». – Івано-Франківськ. – 2011 (травень 16–21). – С. 171.
19. Ткаченко Т.В. Каталізатор нікель на активованому антрациті в окисно–відновних реакціях / Т.В. Ткаченко, **В.А. Поважний**, О.В. Мельничук, Л.В. Головка, Ю.П. Гомза, Д.С. Каменських // Тези Тринадцятої наукової конференції «Львівські хімічні читання–2011». – Львів. – 2011 (28 травня – 1 червня). – С. Ф47.
20. **Поважний В.А.** Формування поруватої структури адсорбентів і носіїв каталізаторів на основі активованого антрациту / **В.А. Поважний** // Тези доповідей XXVI наукової конференції з біоорганічної хімії та нафтохімії Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. – Київ. – 2011 (березень 30–31). – С. 110.

АНОТАЦІЯ

Поважний В.А. Вуглецеві пористі матеріали на основі антрациту та їх застосування. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія. – Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ, 2015.

Проведено дослідження зміни адсорбційних характеристик та структури пористості активованого антрациту в залежності від параметрів процесу його парогазової активації в киплячому шарі. Вдосконалена технологія одержання активного антрациту, яка дозволила одержати матеріали з великим об'ємом пор. Проведена оптимізація параметрів поруватого простору вуглецевих адсорбентів на промисловій печі киплячого шару. Вперше на основі активованого антрациту з поліпшеними адсорбційними характеристиками створений носій катализатору виробництва вінілацетату. Встановлено, що зміна пористої структури активованого антрациту суттєво впливає на ємнісні характеристики електродів елементів живлення. Вперше активований антрацит використано для ефективного очищення повітря робочої зони при виробництві синтетичних шкір.

Ключові слова: антрацит, активування, пористість, нанопорувата структура, двостадійний процес, електрокатализатори.

АННОТАЦИЯ

Поважний В.А. Углеродные пористые материалы на основе антрацита и их применение. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия и углехимия. – Институт биологической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев, 2015.

Проведено исследование изменения адсорбционных характеристик и структуры пористости активированного антрацита в зависимости от параметров процесса его парогазовой активации в кипящем слое. Усовершенствована технология получения активного антрацита, которая позволила получить материалы с большим объемом пор. Проведена оптимизация параметров пористого пространства углеродных адсорбентов на промышленной печи кипящего слоя. Впервые на основе активированного антрацита с улучшенными адсорбционными характеристиками создан носитель катализатора производства винилацетата. Установлено, что изменение пористой структуры активированного антрацита существенно влияет на емкостные характеристики электродов элементов питания. Впервые активированный антрацит использован для эффективной очистки воздуха рабочей зоны в производстве синтетических кож.

Ключевые слова: антрацит, активация, пористость, нанопористая структура, двухстадийный процесс, электрокатализаторы.

SUMMARY

Povazhny V.A. Carbon porous materials based on anthracite and their application. – Manuscript.

Thesis for the degree of candidate of chemical sciences, specialty 02.00.13 – petrochemicals and coal chemistry. – Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2015.

Changes in porous structure and adsorption characteristics of activated anthracite depending on the parameters of steam activation process in a fluidized bed were studied. The porous structure of the activated anthracite was optimized in industrial furnace fluidized bed. Original environmentally appropriate two-stage activation process of anthracite with use of minimal content porous-formed chemical reagents has developed. This enhanced and inexpensive technology for producing activated anthracite allowed to obtain materials with a large pore volume, a high content of nanopores, and a high mechanical strength. Diagnostics of structures of activated anthracite by small-angle scattering X-rays showed that the primary pores in this material have an average size of about 12 nm. First, a catalyst support for vinyl acetate production with improved adsorption characteristics from activated anthracite has been created. In order to compare the efficiency of catalysts based on activated anthracite and industrial catalyst the laboratory fluidized bed reactor for synthesis of vinyl acetate was produced. The catalyst on the base of activated anthracite, with respect to the industrial catalyst ARD-2 on the base of active carbon, has increased the activity of vinyl acetate producing in 1.4-2.4 times and the yield of vinyl acetate on 27%. Several electrocatalysts with different catalytically active metals supported on activated anthracite were developed. The nanoclusters of catalytically active metals (nickel, palladium, copper, and silver) in different concentrations were formed. Formation of nanoclusters of catalytically active metals occurs mainly within primary nanopores. The most effective catalysts are that where nanoclusters of catalytically active metals have the mass fractal aggregates. Their average size are 25-30 nm. The catalytic activity of the electrocatalysts was determined by the reaction of gaseous hydrogen with excess of oxygen. The relationship between porous structure of activated anthracite, its physical and chemical properties, and behavior in electrochemical systems was investigated. It was found that changes in the porous structure of activated anthracite affect significantly to the capacity characteristics of the battery electrodes. The possibility of use an ashfree activated anthracite with pores in the range of 0.8-3.0 nm as an effective electrode material in modern electrochemical devices for lithium batteries, ultracapacitors and medium-temperature fuel cells was established. It was demonstrated that dynamic activity of activated anthracite with respect to dynamic steam adsorption of some organic solvents (alcohol, propylalcohol, toluene, acetone, benzene, ethyl acetate and mixtures thereof) was very effective. First, the activated anthracite was used for effective air cleaning of work area in the industrial production of synthetic leather. The activated anthracite was successfully used as a filter material for water treatment of drinking water on the Dnieper Water Supply Plant.

Keywords: anthracite, activation, porosity, nanoporous structure, two-stage process, electrocatalysts.