

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет «Києво-Могилянська академія»  
Факультет природничих наук  
Кафедра хімії

## Кваліфікаційна робота

освітній ступінь – бакалавр

на тему: «Каталітична активність композитів на основі вуглецевих нанотрубок та силікагелю у процесі перетворення метанолу»

Виконав: студент 4-го року навчання,

Спеціальності 102-Хімія

Юхно Микола Олександрович

Керівник: академік НАН України, д.х.н., проф.

Стрижак Петро Євгенович

Рецензент Д. Трипольський  
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена

з оцінкою «Відмінно (95)»

Секретар ЕК: Третініченко В.А.

«10» Червня 2025 р.

Київ – 2025

<b>Зміст</b>	
<b>ВСТУП</b> .....	3
<b>РОЗДІЛ 1</b> .....	5
<b>ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД</b> .....	5
<b>1.1. Композитні каталізатори в процесі перетворення метанолу</b> .....	5
<b>1.2 Вуглецеві нанотрубки як компонент каталізатору</b> .....	6
<b>1.3. Силікагель як носій композитних каталізаторів</b> .....	8
<b>РОЗДІЛ 2</b> .....	10
<b>ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b> .....	10
<b>2.1. Матеріали та реактиви, використані для експерименту</b> .....	10
<b>2.2. Методика синтезу композиту на основі вуглецевих нанотрубок та силікагелю</b> ..	10
<b>2.3. Методи дослідження структури та властивостей композиту</b> .....	11
<b>2.3.1. Метод ІЧ-спектроскопії</b> .....	11
<b>2.3.2. Метод рентгеноструктурного аналізу</b> .....	13
<b>2.3.3. Метод адсорбції/десорбції азоту</b> .....	15
<b>2.4. Схема експериментальної установки каталітичного процесу</b> .....	17
<b>2.5. Побудова калібрувального графіка для визначення вмісту водню</b> .....	19
<b>РОЗДІЛ 3</b> .....	20
<b>АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ</b> .....	20
<b>3.1. Визначення структурних і фізико-хімічних характеристик композиту</b> ..	20
<b>3.2. Технологічний режим каталітичного процесу перетворення метанолу</b> ....	24
<b>3.3. Визначення каталітичної активності композиту у процесі дегідрування метанолу</b> .....	25
<b>3.4. Обчислення середньоквадратичної похибки</b> .....	28
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	30
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	31
<b>ДОДАТКИ</b> .....	35
Додаток 1 .....	36
Додаток 2 .....	44

## ВСТУП

Вуглецеві нанотрубки є ефективним матеріалом для композитних каталізаторів, завдяки своїй механічній стійкості та розвинутій поверхні та хімічній пасивності стосовно органічних речовин. Силікагель також має властивості, необхідні для використання його у створенні композитного каталізатору.

Метанол є основною сировиною для виробництва багатьох органічних речовин, джерелом водню та потенційним альтернативним паливом.

Диметилловий етер є одним з можливих продуктів перетворення метанолу та важливим компонентом для утворення етилену, пропілену метилацетату й інших вуглеводнів, а також є особливо важливим як альтернативне паливо для дизельних двигунів.

Формальдегід є сировиною для сучасних полімерних матеріалів, таких як клеї, смоли, пластмас а також використовують у створенні дезінфікувальних засобів.

Зважаючи на властивості вуглецевих нанотрубок і силікагелю як компонентів нанокомпозитів можна передбачити, що створений каталізатор буде ефективним у реакціях дегідрування метанолу. Саме тому створення та дослідження властивостей такого композитного каталізатора є **важливими та актуальними** для подальшого застосування у промислових виробництвах у галузі органічного синтезу.

Отже, **метою** роботи є синтез композиту на основі вуглецевих нанотрубок і силікагелю та дослідження його каталітичної активності у процесі дегідрування метанолу.

Для досягнення мети необхідно було виконати такі завдання:

- проаналізувати наукові джерела та фахову літературу про процеси перетворення метанолу на інші органічні речовини за участі каталізаторів;
- вибрати методики синтезу композиту на основі вуглецевих нанотрубок і силікагелю і підібрати технологічні параметри синтезу;
- синтезувати композит на основі вуглецевих нанотрубок і силікагелю;

- вибрати методи дослідження властивостей композиту;
- дослідити фізико-хімічні властивості синтезованого композиту;
- визначити каталітичну активність синтезованого композиту на основі вуглецевих нанотрубок і силікагелю в процесі дегідрування метанолу.

**Предметом дослідження** є процес перетворення метанолу на різні органічні речовини за участі композиту на основі вуглецевих нанотрубок і силікагелю.

**Об'єктом дослідження** є визначення властивостей, зокрема каталітичної активності, композиту на основі вуглецевих нанотрубок і силікагелю.

## РОЗДІЛ 1

### ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

#### 1.1. Композитні каталізатори в процесі перетворення метанолу

Метанол є корисною сировиною для промислового синтезу формальдегіду, оцтової кислоти, диметилового етеру, а також потенційним альтернативним паливом або ж джерелом водню [1]. Наприклад, диметиловий етер як один з можливих продуктів перетворення метанолу, використовують як альтернативне паливо для дизельних двигунів, заміна зрідженого нафтового газу у побуті та як проміжний продукт в синтезі метанолу, 1,3-бутадієну, етилену, пропілену, бутену, метилацетату та інших вуглеводів [2 - 7]. Усі хімічні процеси перетворення метанолу в промислових умовах є каталітичними. Наприклад композитний каталізатор HZSM-5 використовують у процесі перетворення метанолу на бензенові похідні [8].

На рис. 1.1 зображено детальний молекулярний механізм каталітичного перетворення метанолу на диметиловий етер через проміжну стадію утворення формальдегіду на поверхні вуглецевих нанотрубок, [9].

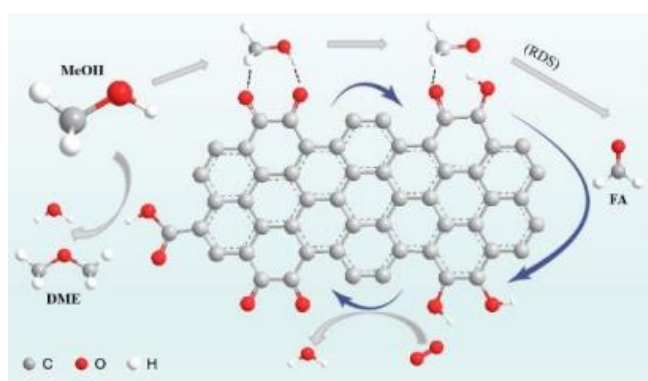


Рис.1.1. Схематичне зображення перетворення метанолу на диметиловий етер, за участі вуглецевих нанотрубок

Спочатку молекули метанолу адсорбуються на активних центрах каталізатора, де атоми оксигену та гідрогену взаємодіють із атомами карбону, утворюючи стабільні зв'язки. Відбувається процес дегідратації, з утворенням формальдегіду. На активних центрах каталізатора відбуваються складні реакції розриву та переміщення

хімічних зв'язків у молекулі формальдегіду, внаслідок чого утворюються диметиловий етер. Кінцевим етапом є десорбція диметилового етеру. У прямому методі одержання диметилового етеру використовують карбон(II) оксид і водень.

Також для безокисного утворення метанолу використовується композит алюміній оксиду та наночастинок срібла, які створюють додаткові активні центри і поліпшують кислотні властивості оксиду алюмінію, що значно підвищує селективність каталізатора та збільшує вихід диметилового етеру у процесі перетворення метанолу [10].

## 1.2 Вуглецеві нанотрубки як компонент каталізатору

Вуглецеві нанотрубки є наноструктурованими алотропами вуглецю, які складаються з одного або кількох циліндричних шарів графену, згорнутих у трубки. Вони поділяються на одношарові та багатошарові нанотрубки. Завдяки унікальній будові вуглецеві нанотрубки проявляють виняткові механічні, електричні, теплові та хімічні властивості, що робить їх перспективним матеріалом в нанотехнологіях, електроніці, біомедицині та каталізі [11].

На рис. 1.2 зображено молекулярний вигляд структури одношарових і багатошарових вуглецевих нанотрубок [11].

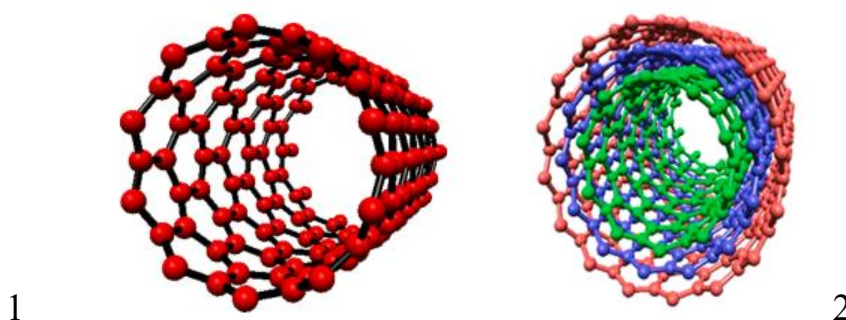


Рис. 1.2. Поверхня та внутрішній вигляд вуглецевих нанотрубок:

1 – одношарових; 2 – багатошарових.

Одношарові нанотрубки мають діаметр приблизно 1–2 нм і можуть досягати довжини до кількох мікрометрів характеризуються високою гнучкістю та електронною провідністю. Їхні електронні властивості залежать від будови згорненого графенового листа: певні хіралітети сприяють виникненню провідності

близької до металічної, інші – до напівпровідникової. Багатошарові вуглецеві нанотрубки складаються з концентричних циліндричних шарів вуглецю, розташованих коаксіально, з діаметром трубок від 2 до десятків нм. Тому вони мають міцнішу структуру та більшу механічну стійкість, але їхню електронну структуру складніше регулювати [11].

Вуглецеві нанотрубки виявляють надзвичайно високу механічну міцність – модуль Юнга становить понад 1 ТПа, малу густину –  $\approx 1,3\text{--}1,4 \text{ г/см}^3$ , а також надзвичайну теплопровідність, що становить близько 3000 Вт/м·К уздовж осі трубки. Їхня електропровідність залежить від кількості шарів: деякі одношарові нанотрубки можуть транспортувати струм балістично, без розсіювання, на відстані до 1 мкм. Тож вуглецеві нанотрубки є ефективними провідниками для мікро- та наноелектроніки [11].

Поверхня вуглецевих нанотрубок інертна, проте їх можна функціоналізувати, наприклад, кислотним окисненням, допуванням азотом, бором, або покриттям полімерними/металевими компонентами. Функціоналізація нанотрубок змінює гідрофільність, електронну густину, хімічну реактивність та поліпшує диспергованість їх у матрицях, розчинах або при використанні як носіїв для каталізаторів [11].

Для детального аналізу структури, чистоти і властивостей вуглецевих нанотрубок застосовують фізичні інструментальні методи, до прикладу ІЧ-спектроскопію, Раман-спектроскопію, рентгеноструктурний аналіз та інші [11].

Вуглецеві нанотрубки, як основу для каталізаторів різних типів досліджують і використовують вже давно, хоча й до нині їх актуальність зберігається. Наприклад, дослідження синтезу метанолу з вуглекислого газу, в якому був використаний композитний каталізатор у якому суміш  $\text{Cu/ZrO}_2$  нанесена на вуглецеві нанотрубки. Такий каталізатор виявився з підвищеною каталітичною активністю і досконалішим за аналоги, адже на поверхні нанотрубок адсорбція вуглекислого газу та водню була ефективнішою [12].

У каталітичних процесах можна використовувати вуглецевий матеріал зі схожою структурою – вуглецеві нанофібри, але їх синтезують за іншою методикою, ніж нанотрубки

Наночастинки у вигляді фібри мають більші розміри – від 200 нм і відповідно більшу масу. Подібно до вуглецевих нанотрубок їх використовують для різних каталізаторів, але тільки як носії, наприклад, для наночастинок ферум-кобальту, молібден-карбідових каталізаторів, або платинових каталізаторів [13 - 15].

А вуглецеві нанотрубки мають низьку густину та менші діаметри, тому їх можна використовувати і як каталітичну масу, і комбінувати з іншими носіями, такими як силікагель [11]. Такі особливості нанотрубок є важливою перевагою у використанні їх для створення композитних каталізаторів, порівняно з нанофібрами.

Вуглецеві нанотрубки можуть бути використані ще й як самостійний каталізатор у процесах утворення деяких хімічних продуктів, наприклад, у процесі селективного окиснення  $\alpha$ -пінену молекулярним киснем з досягненням високого ступеня конверсії. У цьому процесі нанотрубки виявилися конкурентоспроможними серед металевих аналогів [16].

Загалом вуглецеві нанотрубки є ефективними у гетерогенному каталізі, фотокаталізі та електрокаталізі. Їхня каталітична активність особливо добре виявляється у реакціях окиснення органічних речовин [17].

### 1.3. Силікагель як носій композитних каталізаторів

Силікагель — це силіцій(IV) оксид з аморфною пористою структурою, який має велику питому площу поверхні та здатний до адсорбції. Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям, силікагель широко використовують у різних галузях, включаючи фармацію, електроніку та екологію [18].

На рис. 1.3 наведено мікрофотографії із зображеними гранулами силікагелю у насиченому водною парою та сухому станах [19].

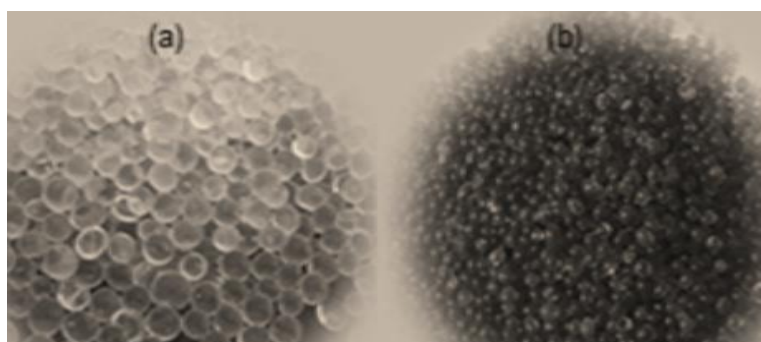


Рис. 1.3. Гранули силікагелю, (а) насичений стан, (б) сухий стан

Силікагель має тривимірну сітчасту структуру, утворену внаслідок чергування атомів силіцію та кисню, з нанометровими порами, які можуть бути заповнені водою або іншими речовинами. Типовий розмір пор становить від 2 до 7 нм, що класифікує силікагель як мезопористий матеріал. Така структура зумовлює велику питому площу поверхні, що досягає 750 м<sup>2</sup>/г, і дає змогу ефективно адсорбувати вологу та молекули інших речовин [18].

Силікагель є хімічно інертним, нетоксичним і термостійким матеріалом. Його властивість адсорбувати воду може досягати 37% від власної маси в умовах високої вологості. Вологу можна видалити нагріванням за температури близько 120°C протягом 1–2 год і повторно використовувати матеріал без значної втрати ефективності [18].

Силікагель зазвичай синтезують методом кислотного гідролізу силікату натрію, утворюючи гель, який потім висушують для отримання пористої структури. Зміна умови синтезу, такої як пропорції етанолу та силікату натрію, може впливати на розмір пор, гідрофільність і питому площу поверхні. Наприклад, збільшення вмісту етанолу під час синтезу сприяє утворенню більшої кількості гідроксильних груп і збільшує питому площу поверхні до 103,5 м<sup>2</sup>/г, що поліпшує здатність до адсорбції водяної пари [18].

Силікагель також використовують як носій каталізаторів, наприклад, для процесу гідратування карбон(II) оксиду до утворення метанолу. Як носій у каталізаторі з Cu/ZnO використовують силікагель [20]. Силікагель може бути основою для фотокаталізатору з TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 та значно впливати на його ефективність [21].

Силікагель можна використовувати як гетерогенні органокаталізатори з іммобілізованими біофункціональними матеріалами, а також як стаціонарні фази для високоефективної рідинної хроматографії [22].

Силікагель теж може бути самостійним каталізатором, наприклад, у реакціях ацетилювання спиртів, забезпечуючи високу ефективність, селективність і можливість багаторазового використання [23].

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

#### 2.1. Матеріали та реактиви, використані для експерименту

Для синтезу композиту на основі вуглецевих нанотрубок і силікагелю було використано такі матеріали та реактиви:

- вуглецеві нанотрубки, приготовані на Ni/Co каталізаторі методом газового осадження та очищених кип'ятіння у розчині азотної кислоти;
- силікагель від виробника Клебріг, побутового призначення;
- диметилформамід (ДМФ), додатковий розчинник;
- ізопропанол, основний розчинник;
- тетраетил ортосилікату (ТЕОС), другорядне джерело Si-O груп;
- розчин амоніаку, головне джерело атомів нітрогену;
- розчин амоній фториду ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), буфер, другорядне джерело атомів нітрогену.

#### 2.2. Методика синтезу композиту на основі вуглецевих нанотрубок та силікагелю

Для приготування композиту на основі вуглецевих нанотрубок і силікагелю використали методику, запропоновану англійськими науковцями для синтезу модифікованих азо- та силіка- групами нанотрубок [24].

Удосконалення методики стосується насамперед використання силікагелю, як носія у композиті. Замінено розчинник етанол на ізобутанол. Скорочено час відстоювання суміші компонентів на передостанньому етапі перед висушуванням з 4 діб до 24 год.

#### Методика синтезу композиту на основі вуглецевих нанотрубок і силікагелю

1. Змішали заздалегідь самостійно синтезовані та очищені вуглецеві нанотрубки масою 56 мг, подрібнений силікагель масою 342 мг і диметилформамід об'ємом 10 мл.

2. В отриману суміш протягом 30 хв додавали суміш ізопропанолу (об'ємом 7,8 мл) та тетраетил ортосилікату (об'ємом 12 мл).

3. На отриману чотирикомпонентну суміш протягом 1 год діяли ультразвуком для руйнування структури силікагелю та нанотрубок і для гомогенізації суміші.

4. До одержаної гомогенної суміші додали суміш ізопропанолу об'ємом 7 мл, воду об'ємом 18 мл, розчин амоніаку ( $\omega_{\text{NH}_3} = 35\%$ ) об'ємом 0,07 мл та розчин амоній фториду ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) концентрації 0,5 М і об'ємом 0,3 мл. Швидкість додавання суміші розчинників і буферу становила 1,2 мл/хв.

5. На утворену суміш компонентів для її гомогенізації протягом 20-30 хв повторно діяли ультразвуком.

6. Гомогенну композицію відстоювали за кімнатної температури протягом 24 год і висушували за температури 120°C протягом 4 год. У такий спосіб отримали композит у вигляді порошку масою 1035 мг.

Синтез згідно з описаною методикою виконували тричі, щоб одержати композит необхідною масою 3,1 г для утворення рівномірного шару каталізатора, що дорівнює площі поперечного перерізу реактора, в якому здійснювали перетворення метанолу.

### **2.3. Методи дослідження структури та властивостей композиту**

Для дослідження композиту на основі вуглецевих нанотрубок та силікагелю було використано фізичні інструментальні методи Рентгеноструктурного аналізу (XRD), Інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії та методу адсорбції/десорбції азоту.

#### **2.3.1. Метод ІЧ-спектроскопії**

Інфрачервона спектроскопія є аналітичним методом, що ґрунтується на взаємодії інфрачервоних променів довжиною хвилі 400  $\text{cm}^{-1}$  та 4000  $\text{cm}^{-1}$  з речовиною, та поглинанні енергії променів молекулами речовини. Цей метод широко застосовують для ідентифікації функціональних груп, структурного аналізу та кількісного визначення компонентів у зразках речовин різної природи. На рис. 2.1 наведено схему діапазону довжини хвиль, у якому реєструють спектри [25].

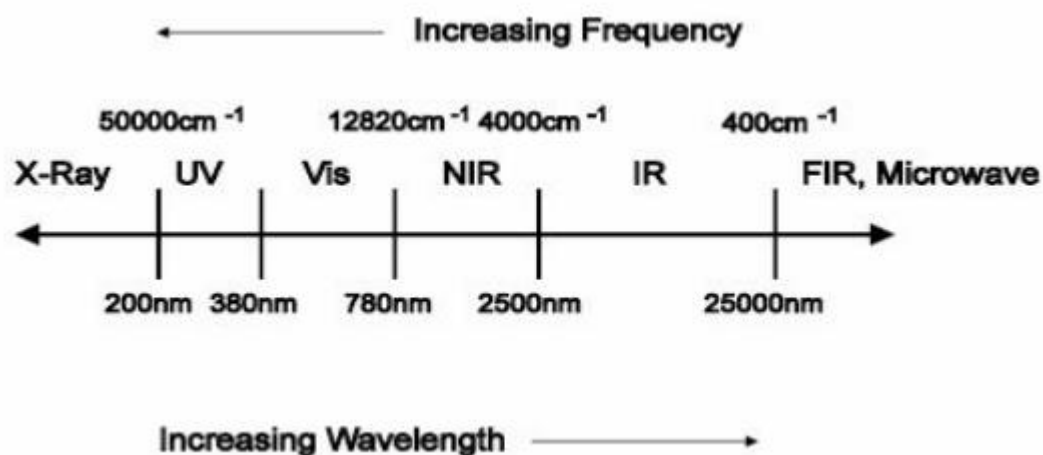


Рис 2.1. Схема діапазону електромагнітного випромінювання

Молекули поглинають інфрачервоні промені з частотою, що відповідає енергії коливання зв'язків у молекулах. Поглинання інфрачервоних променів відбувається лише тоді, коли коливання приводить до зміни дипольного моменту молекули. Тому гомоядерні молекули, як-от O<sub>2</sub> або N<sub>2</sub>, не є активними під час аналізу методом ІЧ-спектроскопії [26]. Отже, ІЧ-спектроскопію використовують для визначення функціональних груп, структурної організації молекули, вмісту домішок малої концентрації, тобто для контролю чистоти речовини [27 - 29].

Обмеження методу полягають у вибірковості його чутливості – воду та вуглекислий газ цей метод визначає надфективно, деякі метали бачить з меншою чутливістю, а деякі складні багатоконпонентні суміші важко чітко ідентифікувати [30].

### **Методика підготовки зразка для дослідження методом ІЧ-спектроскопії**

Для підготовки зразка на аналіз його подрібнюють на порошок і змішують з калій бромідом високого ступеня чистоти у пропорціях 1 : 100. Під дією тиску формують спресовану таблетку. Використання прозорого для інфрачервоних променів калій броміду як матриці дає змогу використовувати для аналізу мінімальну кількість досліджуваного об'єкту. Крім того, калій бромід є негігроскопічним у сухому стані, має низьку абсорбційну здатність та не взаємодіє з більшістю органічних і неорганічних речовин.

Причиною прозорості калій броміду є його високий енергетичний бар'єр для коливань в діапазоні від  $4000 \text{ см}^{-1}$  до  $400 \text{ см}^{-1}$ , адже діапазон коливань як  $\text{K}^+$ , так і  $\text{Br}^-$  починається від  $200 \text{ см}^{-1}$  або так званій ділянці далекого ІЧ-спектру [30].

### 2.3.2. Метод рентгеноструктурного аналізу

Рентгеноструктурний методом використовують для дослідження якісного та кількісного фазового аналізу, структури речовини, в тому числі кристалічних ґраток, розмірів кристалів і їх дефектів. Метод ґрунтується на еластичному розсіянні рентгенівських променів атомами кристалічної речовини, взаємодії рентгенівських променів з електронами атомів кристалічної ґраток, внаслідок якої відбувається дифракція [31].

Описується явище дифракції законом Бреґа [32]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$n$  – порядок дифракції;

$\lambda$  – довжина хвилі;

$d$  – міжплощинна відстань у кристалічних ґратках;

$\theta$  – кут між напрямком променя та площиною зразка речовини;

Коли рентгенівські промені вузькими пучками падають на поверхню досліджуваної речовини, фотони розсіюються електронами в атомах кристалічних ґраток. Оскільки атоми у твердих структурах впорядковані періодично, їхні електронні оболонки поведуться як решітка дифракції, що здатна зумовити впорядковану картину інтерференції розсіюваних хвиль у певних напрямках. За таких умов виникає дифракційний максимум, що реєструється детектором, та має три основні параметри, які описуються формулою [31]:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

$f_j$  – атомний розсіювальний фактор;  $hkl$  – індекс Міллера для площин;

$x_j, y_j, z_j$  – координати атома в елементарній комірці.

Розташування максимуму сигналів визначає міжплощинну відстань, або ж будову кристалічних ґраток. Інтенсивність сигналу пропорційна квадрату структурного фактору ( $F(hkl)^2$ ), і залежить від типу атомів, їх розташування, орієнтації та температури. Ширина піку характеризує розмір кристалітів, наявність дефектів, напруження та інструментального розширення [31].

Та цей метод має обмеження, так, він придатний тільки для кристалічних фаз, аморфні ж компоненти створюють широкий дифузний фон, що ускладнює їх характеристикацію. Також вимірювання фаз на великих глибинах або в неоднорідних структурах потребує спеціальних методів аналізу та не придатне для стандартного рентгеноструктурного аналізу [31].

Цей метод використовують до сьогодні в інженерії, мінералогії, геології та для дослідження каталітичних матеріалів [31 - 33].

### **Методика підготовки зразка для рентгеноструктурного аналізу**

Для рентгеноструктурного аналізу зразок має бути хімічно чистим та однорідним за фазовим складом. Усі домішки, залишки розчинників або летких компонентів необхідно попередньо видалити, оскільки вони можуть вплинути на якість дифрактограми або викликати фонові шуми [34].

Для якісного аналізу зазвичай достатньо порошку масою від 0,5 до 1 г. Проте, якщо заплановано кількісний фазовий аналіз методом Рітвельда, рекомендовано змішати досліджуваний порошок масою 2,7 г з внутрішнім стандартом масою 0,3 г. Для нормування інтенсивностей піку та компенсації можливої флуктуації в експериментальних умовах як внутрішній стандарт використовують оксид цинку або оксид алюмінію. Додавання внутрішнього стандарту також допомагає виявити зміщення позицій піку, пов'язані з помилками центрування або напруженнями в ґратках [34].

Важливим є подрібнення зразка, бо рентгеноструктурний аналіз вимагає максимально хаотичної орієнтації кристалітів у порошок, щоб отримана дифрактограма відображала повний набір дифракційних ліній усіх фаз, незалежно від кристалографічного напрямку. Тому необхідно зменшити розмір частинок до

10 мкм. Зразок вручну подрібнюють в агатовій або алюмінієвій ступці, чи використовують мікронізуючі млини [34].

Також використовується метод подрібнення у вологому середовищі етанолу чи пропанолу задля уникнення перегріву. У такий спосіб знижується ризик аморфізації або структурної деформації. Надалі зразок висушують. Варто уникати надмірного механічного подрібнення, оскільки це може призвести до утворення аморфної фази або дефектів кристалічних ґраток, що спотворюють інтенсивність і форму піків.

### 2.3.3. Метод адсорбції/десорбції азоту

Метод адсорбції/десорбції азоту – це фізичний метод, що ґрунтується на фізичній адсорбції та десорбції молекул азоту на поверхні твердого зразка за температури рідкого азоту. У процесі вимірюють кількість адсорбованого та десорбованого азоту за різних тисків. За отриманими результатами будують ізотерму адсорбції та десорбції й визначають параметри поверхні зразка [35].

Цей метод ґрунтується на теорії Брунауера-Еммета-Таллера, що розширює теорію Ленгмюра, враховуючи багаточарову адсорбцію [35].

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

$p$  – тиск газу;  $p_0$  – тиск насиченої пари газу;  $v$  – об'єм адсорбованого газу;

$v_m$  – об'єм газу, необхідний для утворення моношару;

$c$  – константа БЕТ, пов'язана з енергією адсорбції.

Це рівняння дозволяє побудувати лінійний графік у діапазоні тисків 0,05-0,35 з якого можна визначити об'єм газу для утворення моношару та константу БЕТ [35].

Для визначення цим методом питомої площі поверхні зразка, використовують наступну формулу [36]:

$$S_{\text{БЕТ}} = \frac{v_m \cdot N_A \cdot s}{V_m}$$

$S_{\text{БЕТ}}$  – площа питомої поверхні;  $v_m$  – об'єм газу, що утворює моношар;

$N_A$  – число Авогадро;  $s$  – площа, яку займає одна молекула;

$V_m$  – молярний об'єм газу за стандартних умов.

Або ж адаптована версія під умови використання азоту за температури 77 К [36]:

$$S_{\text{БЕТ}} = v_m \cdot 4,35$$

Зазвичай значення для сорбентів і вуглецевих композитів варіюють від 200 до 1500 м<sup>2</sup>/г.

Для розподілу пор за розмірами використовують метод Баррета-Джойнера-Халенди (ВЖН), який ґрунтується на законі Кельвіна [36]:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\gamma V_m}{rRT}$$

$p/p_0$  – відносний тиск;  $\gamma$  – поверхневий натяг;  $V_m$  – молярний об'єм рідини;

$r$  – радіус пор;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – температура в градусах К.

Цей метод ефективний для визначення розмірів пор від 2 до 50 нм і надає інформацію про середній діаметр пор та об'єм мезопор [36].

Однак недосконалість цього методу полягає у неможливості дослідити пори діаметром менше 2 нм.

### **Методика підготовки зразка для дослідження методом адсорбції/десорбції азоту**

Підготовка зразка для аналізу адсорбції/десорбції азоту є критично важливою для отримання достовірних результатів про пористу структуру матеріалів. Очищення зразка від залишкових домішок, таких як розчинники або поверхнево-активні речовини, є важливим через можливість блокування пор і спотворення подальших результатів. Для цього зразок промивають у етанолі ( $\omega = 70\%$ ), висушують за температури 70 °С протягом ночі, а потім зберігають у вигляді порошку за кімнатної температури. У деяких випадках потребується додаткове очищення послідовною обробкою в ультразвуковій ванні з використанням розчинників, таких як диметилформамід, метанол, ацетон, дихлорметан і гексан. Ця

процедура особливо ефективна для мезопористих матеріалів, таких як силікагель або металоорганічні каркаси [37].

Наступним етапом підготовки є видалення адсорбованих газів з поверхні матеріалу. Зразок поміщають у дегазаційну установку та обробляють за температури 180-200 °С протягом 2–4 год під вакуумом або в потоці інертного газу, такого як азот або гелій [37].

Цей процес забезпечує очищення поверхні та пор від сторонніх молекул, що є необхідним для точного вимірювання адсорбційних характеристик. Після дегазації зразок охолоджують до температури рідкого азоту і згідно з результатами вимірювання будують ізотерми адсорбції/десорбції азоту [37].

Загалом, правильна підготовка зразка, включно з очищенням, дегазацією та контролем температурних умов, є ключовою для отримання достовірних і відтворюваних результатів аналізу методом адсорбції/десорбції азоту пористих матеріалів [37].

#### 2.4. Схема експериментальної установки каталітичного процесу

Для дослідження процесу перетворення метанолу та визначення каталітичної активності композиту було складено експериментальну установку, схему якої наведено на рис. 2.2.

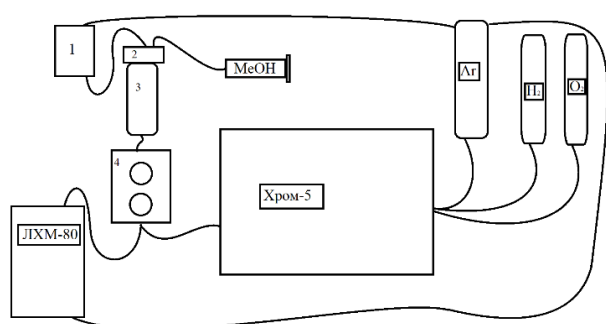


Рис. 2.2. схема робочої установки

- 1 – формувач потоків, до якого приєднано балон з газом-носієм аргонном;
- 2 – випарювач; 3 – реактор;
- 4 – пробовідбиральні крани;
- Хром-5 – газовий хроматограф з полум'яно-іонізаційним детектором «Хром-5»;
- ЛХМ-80 – газовий хроматограф з датчиком питомої теплоємності «ЛХМ-80»;
- MeOH – інфузійний шприц з метанолом;
- Ar – балон з аргонном;
- N<sub>2</sub> – балон з воднем;
- O<sub>2</sub> – балон з повітрям.

Як газ-носій використовували аргон, що подається до двох газових хроматографів і формувача потоків. Формувач потоків регулює подачу газу-носія у випаровувач і реактор.

Повітря та водень поступають у газовий хроматограф «Хром-5» для підтримання роботи полум'яно-іонізаційного детектора.

Метанол подається шприцевим насосом у випарювач, де він перетворюється на газову фазу і під дією газу-носія потрапляє в реактор, в який завчасно було поміщено композит на основі силікагелю та вуглецевих нанотрубок – зразок масою 3 г, який у цьому процесі є каталізатором. З реактора отримані продукти реакції та надлишок метанолу під дією газу-носія потрапляє до пробовідбірних кранів, які поступово наповнюють пробовідбірні спіралі. Якщо пробовідбірні крани перебувають у положенні «відбір проби», то газові продукти після спіралі потрапляють у скид. Якщо ж крани у положенні «завантаження проби», то вміст спіралей потрапляє у відповідний хроматограф, залежно від того який саме кран наповнюється.

Проба, що потрапила у газовий хроматограф «Хром-5», проходить крізь набивну колонку та виводиться на полум'яно-іонізаційний детектор. Сигнал з детектора потрапляє на аналогово-цифровий перетворювач і після цього виводиться у відповідній програмі на комп'ютері.

Проба, введена у газовий хроматограф ЛХМ-80, проходить крізь набивну колонку, що пропускає виключно гази із малою молекулярною масою, та виходить на датчик питомої теплоємності, сигнал з якого потрапляє на аналогово-цифровий перетворювач і після цього виводиться у відповідній програмі на комп'ютері.

Для регулювання температурного режиму транспортування метанолу та продуктів реакції, а також для контролю за температурою були використані термопари.

Так, у випарювачі підтримували температуру 120°C, у реакторі – температуру в діапазоні від 130°C до 450°C, а в кранах і з'єднувальних трубках – 120°C. Безпосередньо в хроматографі проби вводили та виводили на детектор за температури 120°C.

Перед початком каталітичного експерименту установку протягом години виводили на задані температурні режими, що дало змогу висушити композит, задля усунення можливих сорбованих газів на поверхні.

## 2.5. Побудова калібрувального графіка для визначення вмісту водню

Оскільки вимірювання виконували на двох газових хроматографах із різними детекторами, необхідно було побудувати калібрувальний графік, для можливості зведення результатів в одній таблиці.

Так було виконано кілька тестових вимірів фіксованих об'ємів газів, для узгодження сигналів двох хроматографів.

Для визначення вмісту водню було побудовано калібрувальний графік, наведений на рис. 3.8.

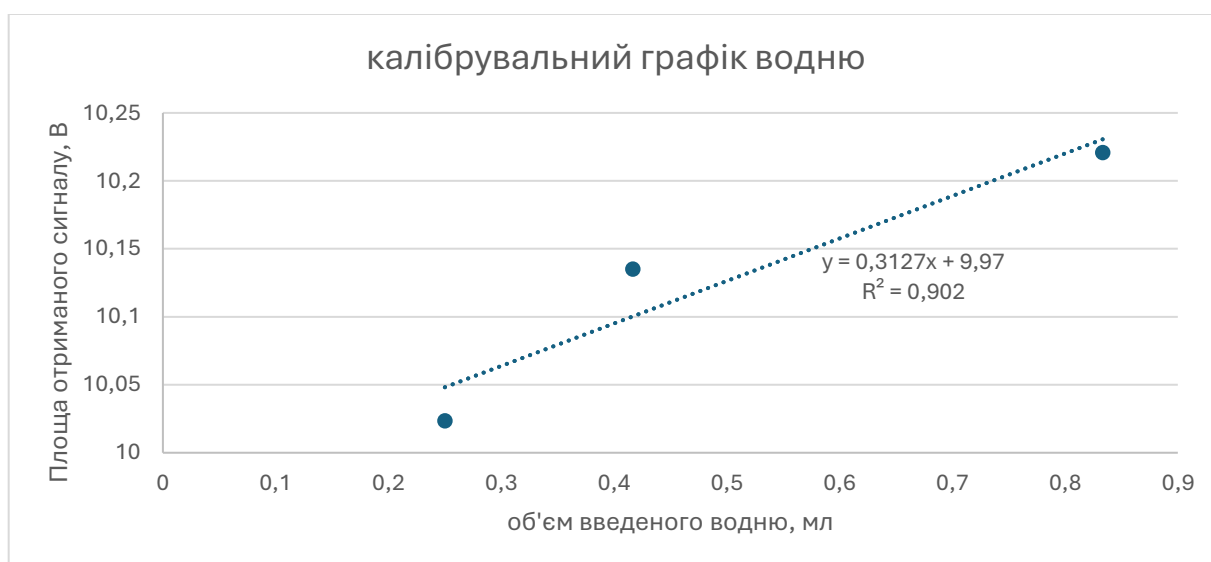


Рис. 2.3. Калібрувальний графік для визначення вмісту водню на газовому хроматографі «ХЛМ-80»

Так, калібрувальний графік для визначення водню записується як:

$$y=0,3127 x-9,97,$$

$y$  – площа сигналу, В;

$x$  – це об'єм введеного газу, мл.

## РОЗДІЛ 3

### АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

#### 3.1. Визначення структурних і фізико-хімічних характеристик композиту

##### Методом ІЧ-спектроскопії було визначено якісний склад композиту

На рис. 3.1 наведено спектр, зареєстрований у діапазоні хвильових чисел  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , позначених на вісі абсцис, а на вісі ординат вказано значення – пропускання (%).

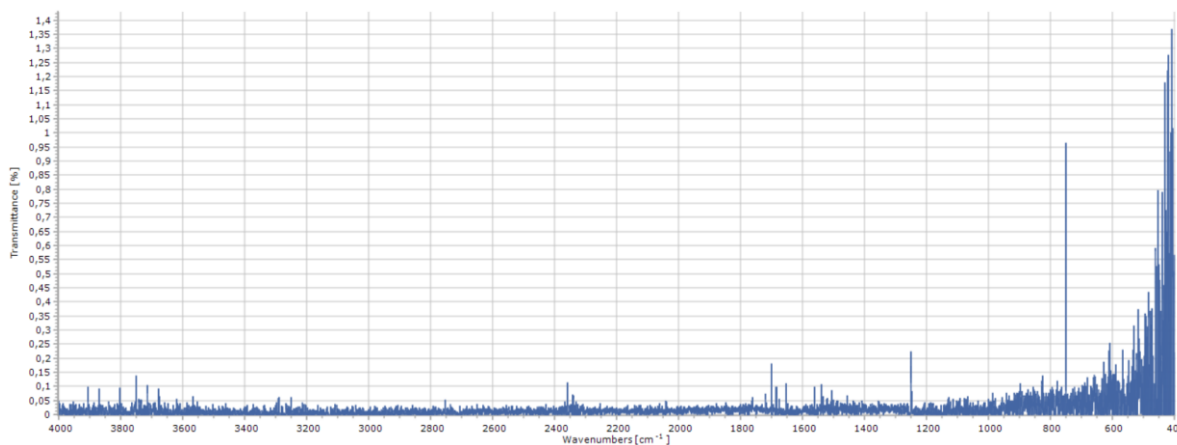


Рис. 3.1. ІЧ-спектр композиту на основі вуглецевих нанотрубок та силікагелю

Зразок був подрібнений та перемішаний зі спеціально підготовленим калій бромідом, у пропорції 1 : 100. Однак цієї кількості не вистачило, щоб остаточно знизити рівень шуму під час аналізу зразка.

Піки з хвильовими числами  $460$  та  $800 \text{ cm}^{-1}$  свідчать про наявність Si-O та Si-O-Si. Піки з хвильовими числами  $1570 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ , характерні для вуглецевих нанотрубок, слабо виражені, що свідчить про їх невеликий вміст у композиті [38].

На спектрі не спостерігаємо виражених піків з хвильовими числами  $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ , що вказує на відсутність виражених O-H зв'язків. Метод ІЧ-спектроскопії дуже чутливий саме до цього типу зв'язків. Такий результат демонструє ефективність етапу висушування під час синтезу композиту.

##### Рентгеноструктурним методом аналізу встановлено структуру композиту

На рис. 3.2 наведено отримані результати рентгеноструктурного аналізу у вигляді рентгенівської дифракційної діаграми порошкового зразка. На вісі абсцис

позначено діапазон кутів  $2\theta$  від  $5^\circ$  до  $90^\circ$ , а на вісі ординат – інтенсивність сигналу від 17 до 285 відносних одиниць.

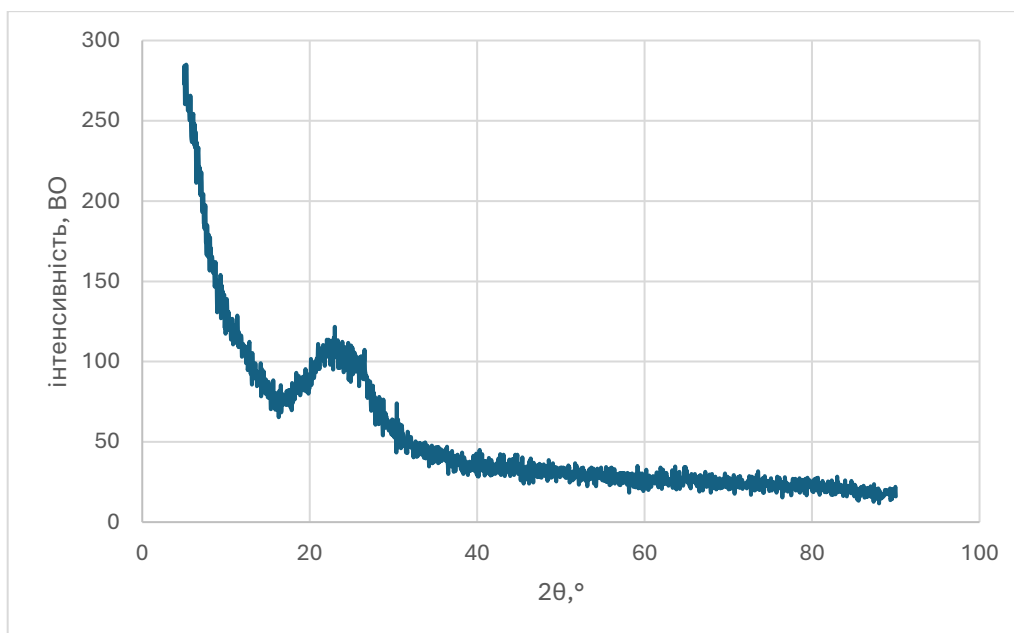


Рис 3.2. Впорядкування результатів з XRD у вигляді графіку

Дифракційний пік розташований у діапазоні приблизно  $15^\circ$ – $30^\circ$ , з центром близько  $23^\circ$ . Розташування цього піку свідчить про наявність аморфної або низькокристалічної фази в матеріалі, що характерно для таких структур, як силікагель або аморфний кремнезем, кристалічна структура в яких існує лише локально.

**Методом адсорбції/десорбції азоту було визначено характеристики поверхні композиту**

Питома площа поверхні становить  $693 \text{ м}^2/\text{г}$ , що є досить високим показником, типовим для композитів на основі  $\text{SiO}_2$  [30]. Внутрішня площа мікропор становить  $259,6 \text{ м}^2/\text{г}$ , а зовнішня –  $433,9 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Методом ВЛН-адсорбції для побудови графіка ізотерми було визначено площу пор внаслідок адсорбції азоту –  $545 \text{ м}^2/\text{г}$  та внаслідок десорбції азоту –  $581 \text{ м}^2/\text{г}$ .

На рис. 3.3 наведено графік ізотерми. На вісі абсцис вказано значення різниці тисків, на вісі ординат – кількість адсорбованого чи десорбованого азоту у  $\text{см}^3/\text{г}$ .

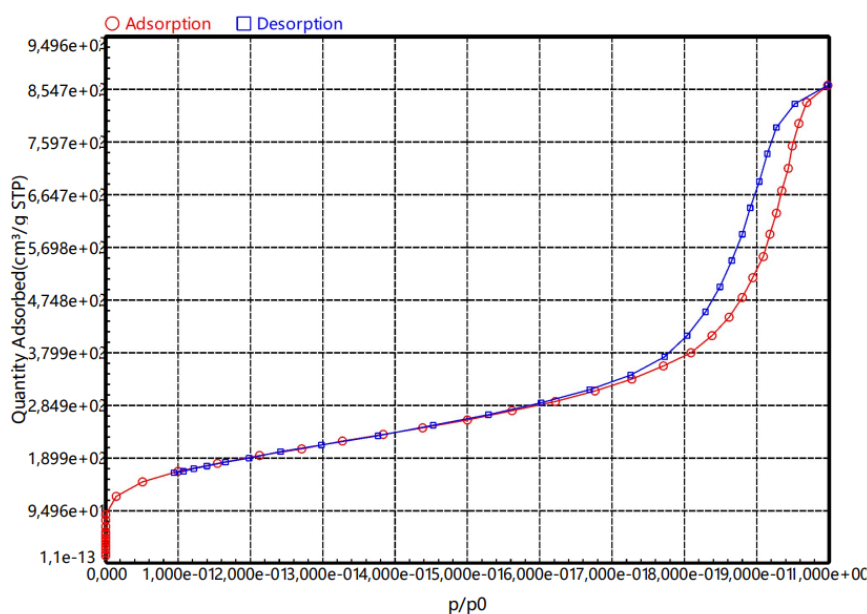


Рис.3.3. Графік ізотерми адсорбції/десорбції азоту на композиті

Методом адсорбції/десорбції азоту також визначили об'єм пор. Так, загальний об'єм становить  $1,32 \text{ см}^3/\text{г}$ , з них мікропор –  $0,123 \text{ см}^3/\text{г}$  і DR-мікропор  $0,208 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Методом НК/SF визначили пори менші за 2 нм, їх об'єм становить  $0,112 \text{ см}^3/\text{г}$ .

З графіку адсорбції, зображеного на рис. 3.4, визначили медіанний діаметр пор – 18,7 нм, а з графіку десорбції, зображеного на рис. 3.5, визначили медіанний діаметр пор – 14,4 нм.

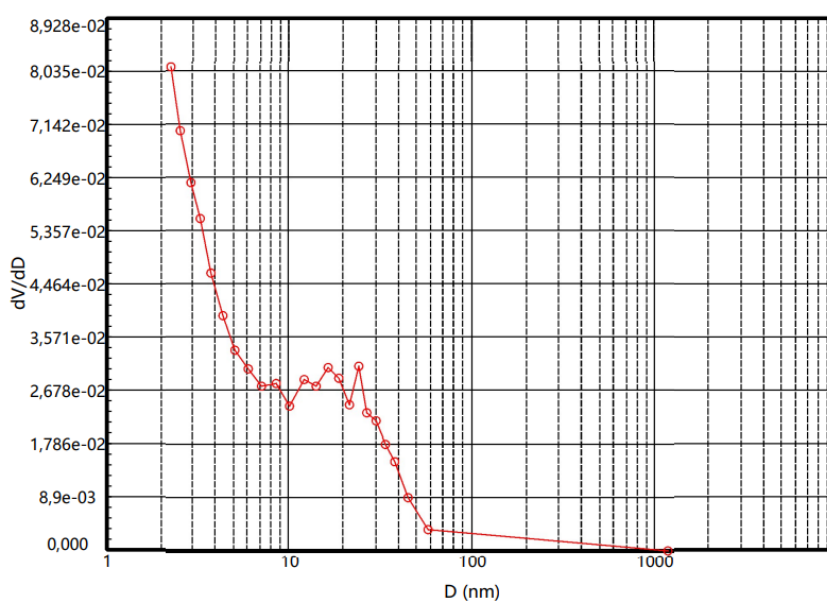


Рис. 3.4. Графік ВПН-адсорбції залежно від діаметру пор

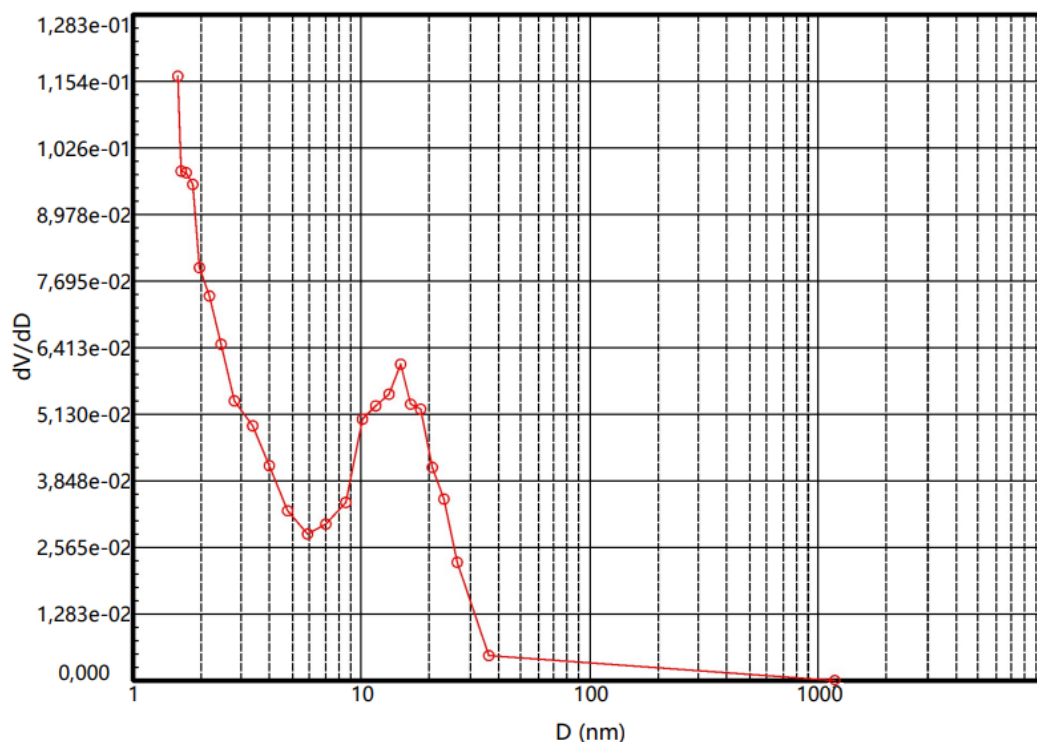


Рис.3.5. Графік ВН-десорбції залежно від діаметру пор

НК/SF методом найчастіше визначали діаметр 1,18 нм серед мікропор, якщо середній діаметр усіх пор становить 7,6 нм.

На рис. 3.6 наведено графік адсорбції залежно від діаметру мікропор.

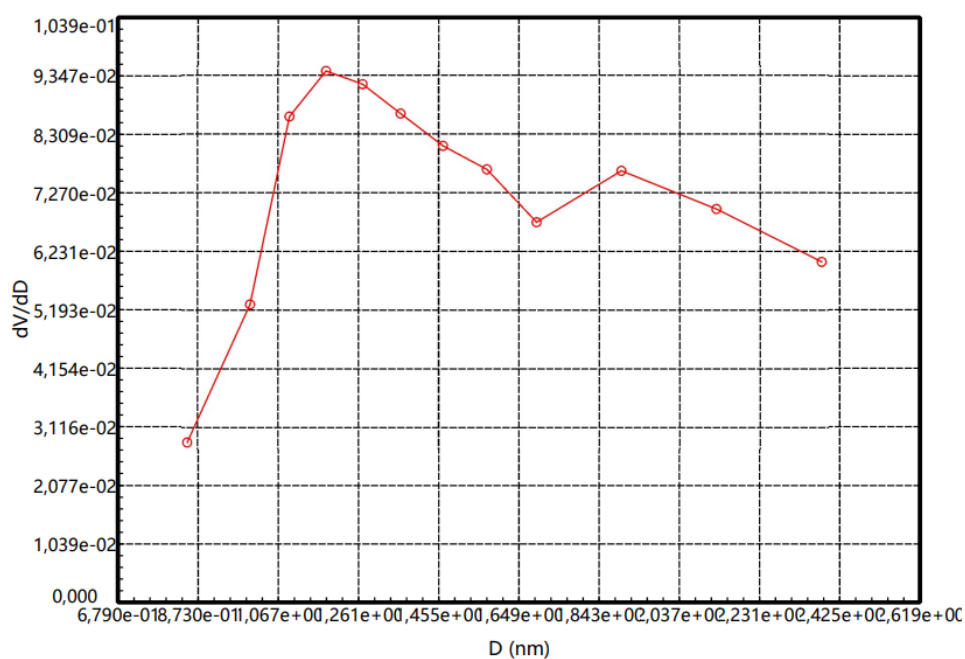


Рис. 3.6. Графік адсорбції залежно від діаметру мікропор (НК/SF методом)

Пори класифікували за розміром і встановили кількісний склад кожної з груп пор:

- мікропори, до 2 нм, становлять 29,5 % від об'єму;
- мезопори, діаметром від 2 до 50 нм, становлять 23,3 %;
- макропори, діаметром понад 50 нм, становлять 40,3 %;

Як додатковий параметр обчислюємо кореляцію BET-лінії, яку зображено на рис. 3.7.

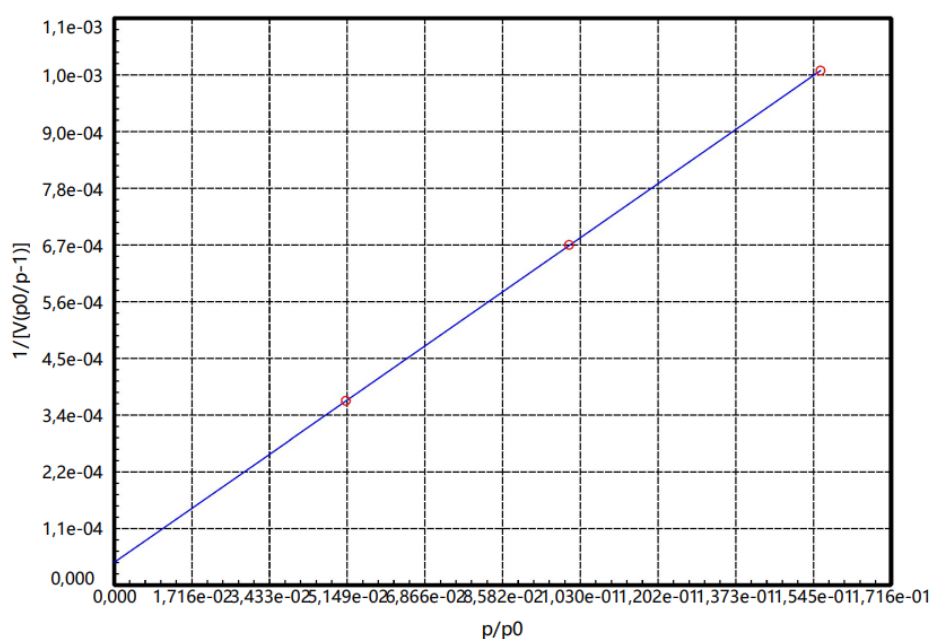


Рис. 3.7. Графік BET-лінії залежно від зміни тиску

Значення коефіцієнта 0,999999, обчисленого згідно з графіком BET-лінії, підтверджує якість вимірювання. Графік характерний для матеріалів з високою енергією адсорбції.

### 3.2. Технологічний режим каталітичного процесу перетворення метанолу

У випарювач подавали аргон зі швидкістю 50 мл/хв і метанол зі швидкістю 1,9 мл/год. У випарювачі протягом усього експерименту підтримували температуру 120°C.

Процес каталітичного перетворення метанолу відбувався у реакторі, в якому завчасно помістили синтезований композит на основі вуглецевих нанотрубок і

силікагелю масою 3 г. Використання саме такої кількості каталізатору пов'язано з необхідністю рівномірно покрити частину реактору. Температуру в реакторі поступово змінювали зі 140°C до 450°C.

З реактора потік аргону та випарів метанолу потрапляв у пробовідбірник, в якому підтримували температуру 120°C.

### 3.3. Визначення каталітичної активності композиту у процесі дегідрування метанолу

Процес дегідрування метанолу контролювали за допомогою газових хроматографів «Хром-5» і «ЛХМ-80» з полум'яно-іонізаційним детектором як основним детектором, що здатний фіксувати метанол і диметиловий етер, а також детектором питомої теплоємності, який фіксує виділення водню.

З підвищенням температури до 300°C на хроматограмі («Хром-5») є лише пік на 180 сек, характерний для метанолу. У діапазоні температур від 300°C до 450°C на хроматограмі («Хром-5») фіксували стабільні піки 55 і 185 сек. А на хроматограмі («ЛХМ-80») у діапазоні температур від 330°C до 450°C фіксували стабільні піки на 45 сек.

На рис. 3.8 та 3.9 наведено приклади хроматограм за температури 450°C.

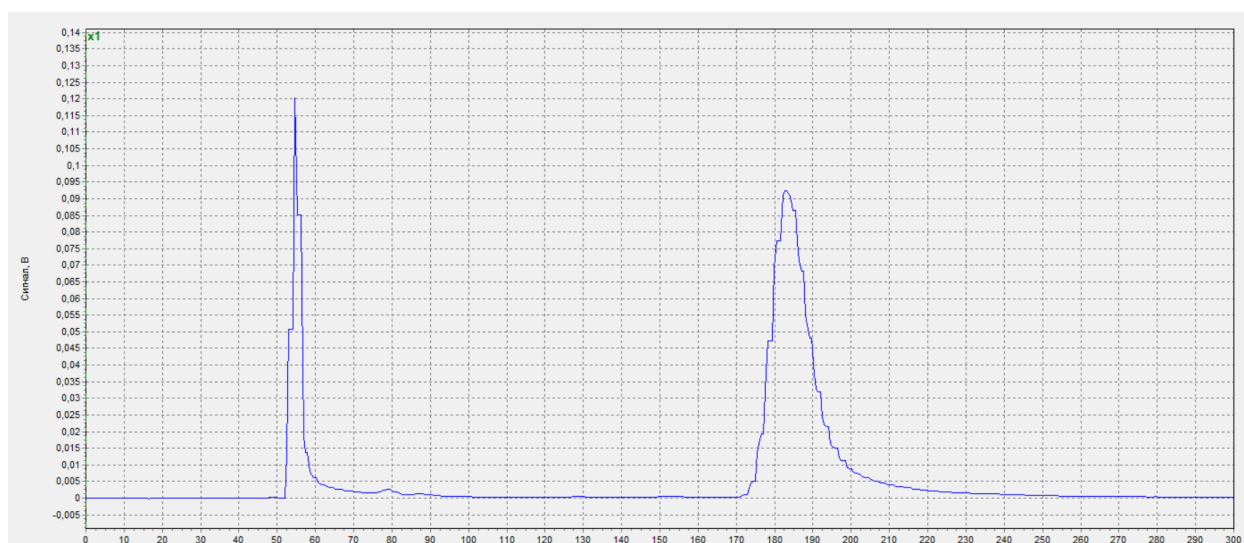


Рис. 3.8. Хроматограма («Хром-5») вмісту реакційної суміші за температури 450°C

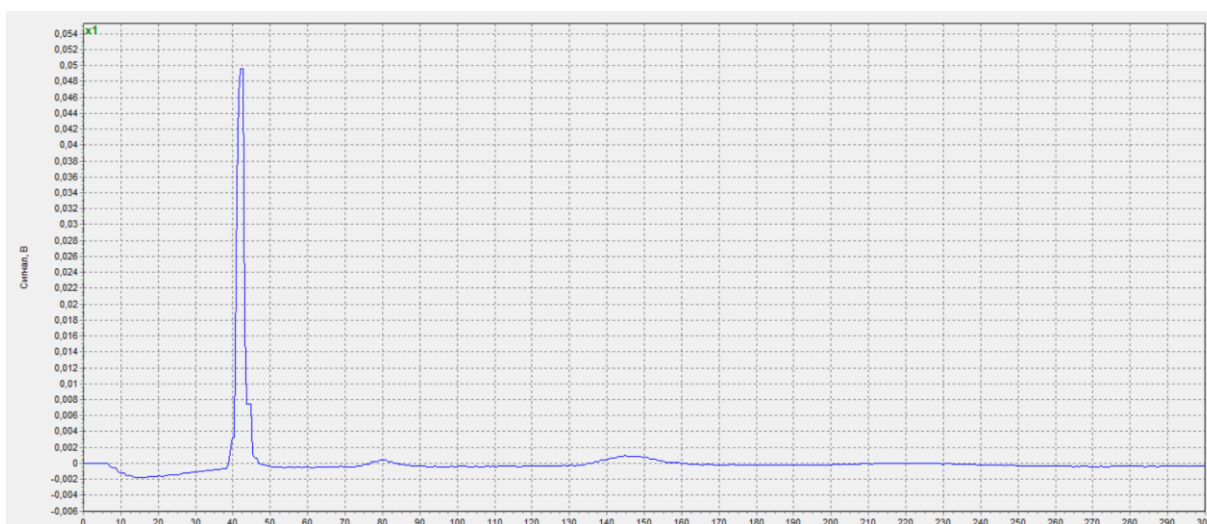
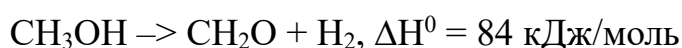


Рис. 3.9. Хроматограма («ЛХМ-80») вмісту реакційної суміші за температури 450°C

На хроматограмах («ЛХМ-80») чітко зафіксовано піки на 40-50 сек та ідентифіковано їх як піки водню (визначено під час його калібрування). На хроматограмах («Хром-5») на 180-190 сек були зафіксовані піки метанолу, що підтверджено результатами попереднього тестування експериментальної установки. Зважаючи на теоретичні відомості, на хроматограмах («Хром-5») пік на 40-50 сек ідентифікували як пік диметилового етеру.

Повний набір хроматограм, зареєстрованих із хроматографа «Хром-5» у діапазоні температури від 140°C до 450°C, наведено у Додатку 1, та повний набір хроматограм, зареєстрованих із хроматографа «ЛХМ-80» у діапазоні температури від 140°C до 450°C, наведено у Додатку 2.

Наявність утвореного та виділеного водню свідчить про реакцію, що відбувається одночасно з реакцією міжмолекулярного утворення диметилового етеру. Згідно із законом збереження маси передбачили наявний, але невидимий для використаних детекторів продукт формальдегід [39]:



Скоріше за все каталітичне перетворення метанолу відбулося через наявність у складі композиту силікагелю, адже некаталітичне розкладання метанолу до формальдегіду можливо лише за температури понад 400°C [40].

У такому разі кількість утвореного водню пропорційна кількості утвореного формальдегіду, бо запропонувати інший механізм реакції лише за одержаними результатами цього дослідження складно, та й додатковий аналіз літератури не допоміг виявити подібні реакції в дослідженнях інших науковців.

Так само прирівнюємо кількість утвореної та виділеної води до кількості утвореного диметил етеру, адже інших реакцій не виявлено. На рис. 3.10 наведено графік залежності вмісту метанолу та продуктів реакції залежно від температури.

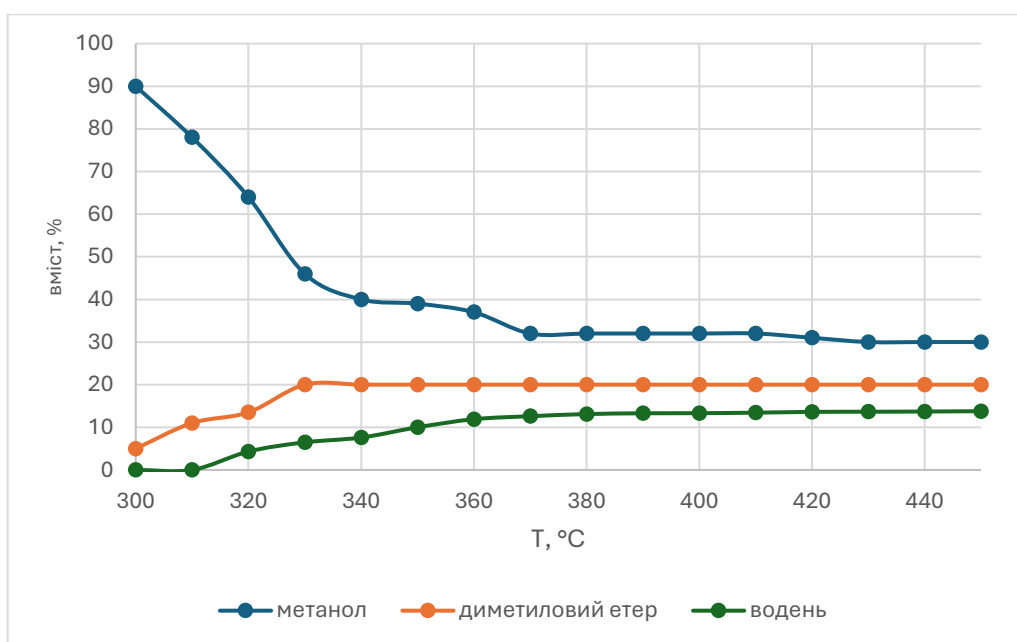


Рис. 3.10. Графік залежності вмісту речовин у реакційній суміші від температури

У процесі нагрівання реакційної суміші до температури 300°C спостерігали наявність виключно метанолу, а за температури 300°C хроматограф почав фіксувати диметил етер, вміст якого становив близько 5%. За температури 330°C вперше зафіксували пік, який засвідчив наявність водню, теж вмістом близько 5%. Поступово, з підвищенням температури вміст диметилового етеру та водню збільшувався, а вміст метанолу зменшився. За температури 450°C вміст метанолу становив близько 30%, вміст диметилового етеру та води – приблизно по 20%, а вміст водню та формальдегіду – приблизно по 13%

Для обчислення конверсії метанолу використали формулу:

$$x = \left( \frac{C_{MeOH}^0 - C_{MeOH}}{C_{MeOH}^0} \right) \cdot 100\%$$

$C_{MeOH}^0$  – початкова концентрація метанолу;

$C_{MeOH}$  – концентрація метанолу після реакції.

Таким чином отримали графік залежності конверсії від температури, наведений на рис. 3.11:

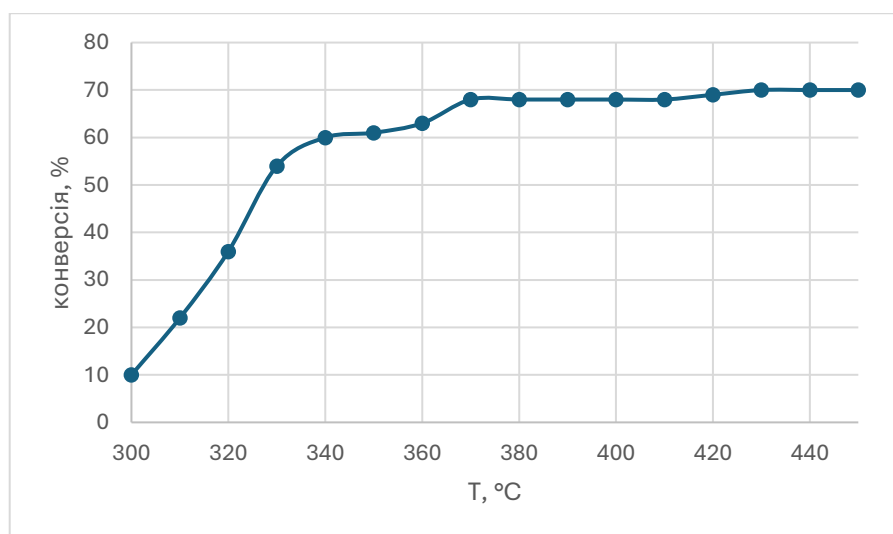


Рис. 3.11. Таблиця конверсії залежно від температури

За температури 300°C конверсія метанолу дорівнює 10%.

За температури 350°C конверсія метанолу дорівнює 61%.

За температури 400°C конверсія метанолу дорівнює 68%.

За температури 450°C конверсія метанолу дорівнює 70%.

Отже, синтезований композит завдяки своїм структурним особливостям і каталітичним властивостям може бути перспективним як каталізатор у процесі безокисного дегідрування метанолу.

#### 3.4. Обчислення середньоквадратичної похибки

Оскільки експериментальна установка не автоматизована, а вручну відбирали проби продуктів реакції, необхідно було обчислити середньоквадратичну похибку, щоб упевнитися в коректності результатів дослідження [41]:

$$\langle x \rangle = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$\Delta x_i = \langle x \rangle - x_i$$

$$S_{\langle x \rangle} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta x_i)^2}{n(n-1)}}$$

$$\Delta x = t_a \cdot S_{\langle x \rangle}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{\langle x \rangle} \cdot 100\%$$

Таблиця 3.1. Обчислення середньоквадратичної похибки

$x_i$	$\langle x \rangle$	$\Delta x_i$	$S_{\langle x \rangle}$	$t_a$	$\Delta x$	$\varepsilon, \%$
100	98,71385	-2,0554	0,449496	1,96	0,881013	0,892492
100		-2,0554				
99,64		-1,6954				
98,94		-0,9954				
95,2		2,7446				
99		-1,0554				
100,8		-2,8554				
97,2		0,7446				
98,2		-0,2554				
98,58		-0,6354				
98,62		-0,6754				
98,86		-0,9154				
98,24		-0,2954				

У результаті обчислення, числові значення якого наведено у таблиці 3.1, отримуємо середньоквадратичну похибку у 0,9%, що свідчить про дотримання виконання єдиної методики для експерименту і вказує на плавність проведеного дослідження. Так як нерівномірність проб впливає на площини сигналів, що може спотворити обчислення виходів та конверсії метанолу.

## ВИСНОВКИ

1. Як результат аналізу наукової літератури вибрано методику синтезу композиту на основі вуглецевих нанотрубок і силікагелю та методів дослідження властивостей композиту.

2. Удосконалено методику та підібрано технологічні параметри синтезу композиту: використано силікагель як носій; замінено розчинник етанол на ізобутанол, скорочено час відстоювання суміші компонентів на передостанньому етапі перед висушуванням з 4 діб до 24 год.

3. Встановлено методом рентгеноструктурним аморфну структуру синтезованого композиту.

4. Встановлено методом сорбції/десорбції азоту загальний об'єм пор – загальний об'єм становить  $1,32 \text{ см}^3/\text{г}$ , з них мікропор –  $0,123 \text{ см}^3/\text{г}$  і DR-мікропор  $0,208 \text{ см}^3/\text{г}$ , а також побудовано ізотерму адсорбцію/десорбції азоту.

5. Встановлено питому площу поверхні  $693 \text{ м}^2/\text{г}$ , що є досить високим показником для композитів на основі  $\text{SiO}_2$ , внутрішня площа мікропор становить  $259,6 \text{ м}^2/\text{г}$ , а зовнішня –  $433,9 \text{ м}^2/\text{г}$ .

6. Складено експериментальну установку для каталітичного процесу дегідрування метанолу.

7. Визначено каталітичну активність синтезованого композиту на основі вуглецевих нанотрубок і силікагелю в процесі дегідрування метанолу – ступінь конверсії метанолу становить  $\approx 70 \%$  (середньоквадратична похибка становить  $0,89\%$ ). Отже, синтезований композит завдяки своїм структурним особливостям і каталітичним властивостям може бути перспективним як каталізатор у процесі безокисного дегідрування метанолу.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Araya, S. S., Liso, V., Cui, X., Li, N., Zhu, J., Sahlin, S. L., ... Kær, S. K. (2020). A Review of The Methanol Economy: The Fuel Cell Route. *Energies*, 13(3), 596. doi:[10.3390/en13030596](https://doi.org/10.3390/en13030596)
2. Alternative Fuels Data Center: Dimethyl Ether - <https://afdc.energy.gov/fuels/emerging-dme>
3. American Chemical Society: Dimethyl Ether - <https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/d/dimethyl-ether.html>
4. Synthesis of ethanol via a reaction of dimethyl ether with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> / Q. Qian et al. *Green chemistry*. 2018. Vol. 20, no. 1. P. 206–213. URL: <https://doi.org/10.1039/c7gc02807e>
5. Khadzhiev, S. N., Maksimov, A. L., Tret'yakov, V. F., Talyshinskii, R. M., & Ilolov, A. M. (2018). Chemistry of Dimethyl Ether: Catalytic Synthesis of 1,3-Butadiene. *Petroleum Chemistry*, 58(8), 613–621. doi:[10.1134/S096554411808011X](https://doi.org/10.1134/S096554411808011X)
6. Sardesai, A., Tartamella, T., & Lee, S. (1996). SYNTHESIS OF HYDROCARBONS FROM DIMETHYL ETHER: SELECTIVITIES TOWARDS LIGHT HYDROCARBONS. *Fuel Science and Technology International*, 14(5), 703–712. doi:[10.1080/08843759608947606](https://doi.org/10.1080/08843759608947606)
7. Direct synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub>: recent advances in bifunctional/hybrid catalytic systems / N. Mota et al. *Catalysts*. 2021. Vol. 11, no. 4. P. 411. URL: <https://doi.org/10.3390/catal11040411>
8. Zhu, L., Yin, S., Wang, X., Liu, Y., & Wang, S. (2016). The catalytic properties evolution of HZSM-5 in the conversion of methanol to gasoline. *RSC Advances*, 6(86), 82515–82522. doi:[10.1039/c6ra16373d](https://doi.org/10.1039/c6ra16373d)
9. Yan, P., Zhang, X., Herold, F., Li, F., Dai, X., Cao, T., ... Qi, W. (2020). Methanol Oxidative Dehydrogenation and Dehydration on Carbon Nanotubes: Active Sites and Basic Reaction Kinetics. *Catalysis Science & Technology*. doi:[10.1039/d0cy00619j](https://doi.org/10.1039/d0cy00619j)
10. Osman, A. I., Abu-Dahrieh, J. K., Abdelkader, A., Hassan, N. M., Laffir, F., McLaren, M., & Rooney, D. (2017). Silver-Modified  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for DME

Production. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(45), 25018–25032. doi:10.1021/acs.jpcc.7b04697

11. Rathinavel, S., Priyadarshini, K., & Panda, D. (2021). A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. *Materials Science and Engineering: B*, 268, 115095. doi:10.1016/j.mseb.2021.115095

12. Wang, G., Chen, L., Sun, Y., Wu, J., Fu, M., & Ye, D. (2015). Carbon dioxide hydrogenation to methanol over Cu/ZrO<sub>2</sub>/CNTs: effect of carbon surface chemistry. *RSC Advances*, 5(56), 45320–45330. doi:10.1039/C5RA04774A

13. Santillan-Jimenez, E., Perdu, M., Pace, R., Morgan, T., & Crocker, M. (2015). Activated Carbon, Carbon Nanofiber and Carbon Nanotube Supported Molybdenum Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Guaiacol. *Catalysts*, 5(1), 424–441. doi:10.3390/catal5010424

14. Vidick, D., Herlitschke, M., Poleunis, C., Delcorte, A., Hermann, R. P., Devillers, M., & Hermans, S. (2013). Comparison of functionalized carbon nanofibers and multi-walled carbon nanotubes as supports for Fe–Co nanoparticles. *J. Mater. Chem. A*, 1(6), 2050–2063. doi:10.1039/C2TA00131D

15. Andersen, S. M., Borghei, M., Lund, P., Elina, Y.-R., Pasanen, A., Kauppinen, E., ... Skou, E. M. (2013). Durability of carbon nanofiber (CNF) & carbon nanotube (CNT) as catalyst support for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Solid State Ionics*, 231, 94–101. doi:10.1016/j.ssi.2012.11.020

16. Cao, Y., Li, Y., Yu, H., Peng, F., & Wang, H. (2015). Aerobic oxidation of  $\alpha$ -pinene catalyzed by carbon nanotubes. *Catalysis Science & Technology*, 5(8), 3935–3944. doi:10.1039/C5CY00136F

17. Yan, Y., Miao, J., Yang, Z., Xiao, F.-X., Yang, H. B., Liu, B., & Yang, Y. (2015). Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications. *Chemical Society Reviews*, 44(10), 3295–3346. doi:10.1039/C4CS00492B

18. Besbes, M., Fakhfakh, N., & Benzina, M. (2009). Characterization of silica gel prepared by using sol–gel process. *Physics Procedia*, 2(3), 1087–1095. doi:10.1016/j.phpro.2009.11.067

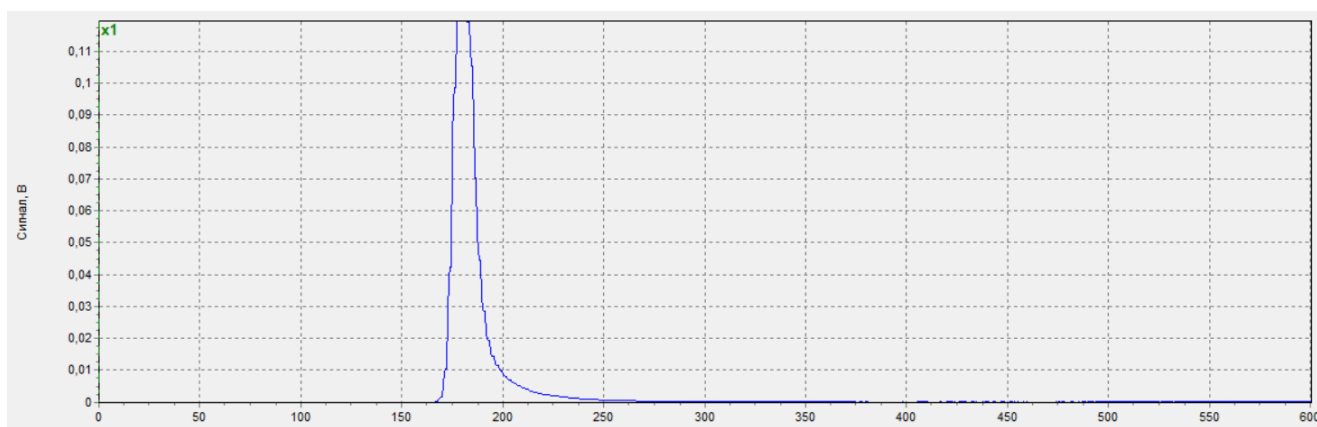
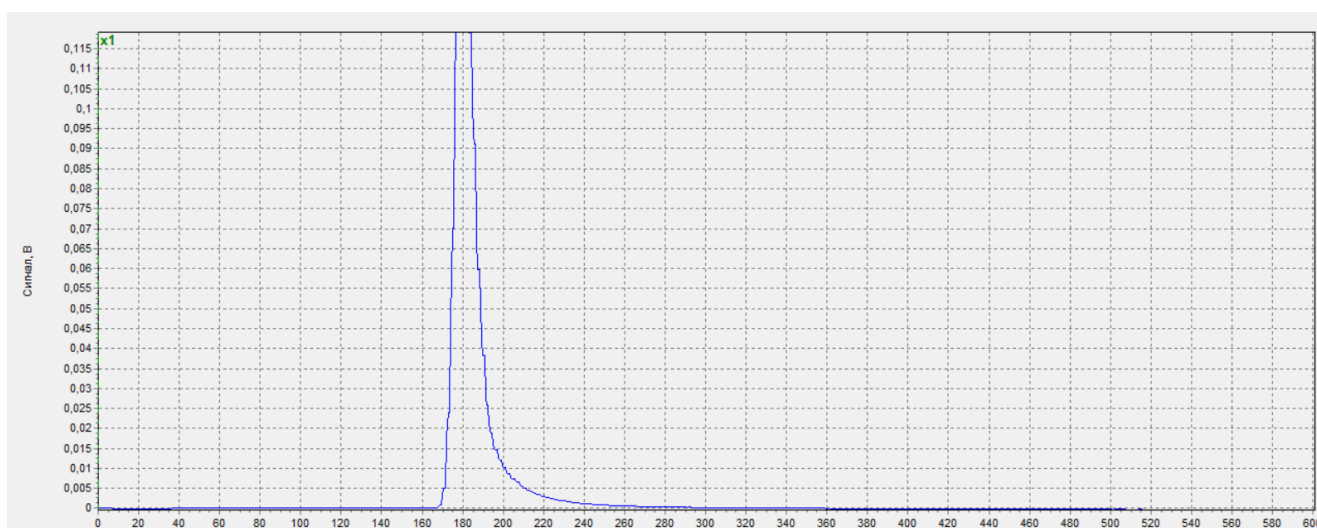
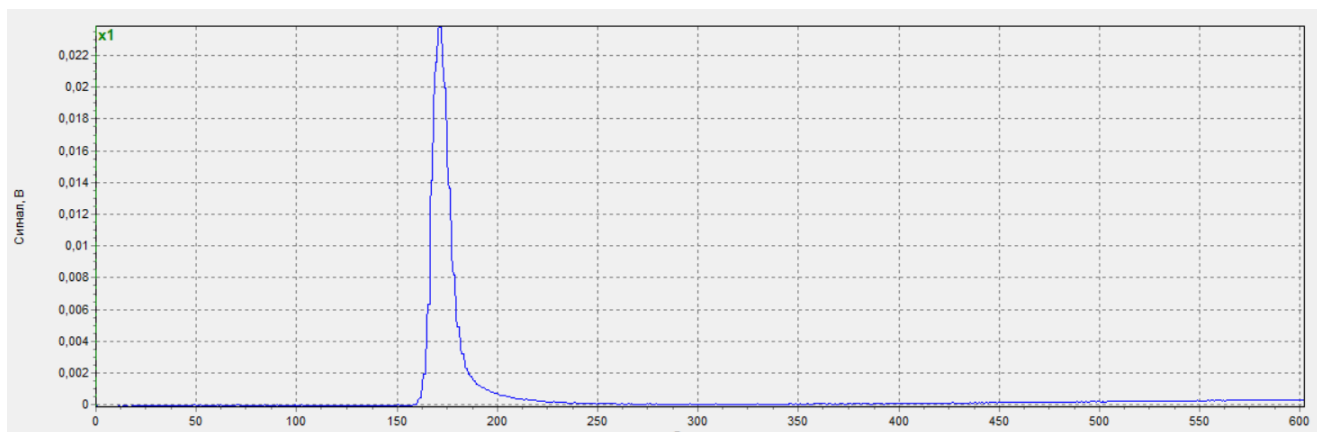
19. Zallama, B., Ghedira, L. Z., & Nasrallah, S. B. (2018). CHARACTERIZATION OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF SILICA GEL. *Journal of Porous Media*, 21(7), 577–588. doi:[10.1615/JPorMedia.v21.i7.10](https://doi.org/10.1615/JPorMedia.v21.i7.10)
20. CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over mesoporous SiO<sub>2</sub>-coated Cu-based catalysts / L. H. Vieira et al. *ACS nanoscience au.* 2024. URL: <https://doi.org/10.1021/acsnanoscienceau.4c00016>
21. Radwan E. K., Langford C. H., Achari G. Impact of support characteristics and preparation method on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/ZSM-5/silica gel composite photocatalyst. *Royal society open science.* 2018. Vol. 5, no. 9. P. 180918. URL: <https://doi.org/10.1098/rsos.180918>
22. Tůma J., Kohout M. Silica gel-immobilized multidisciplinary materials applicable in stereoselective organocatalysis and HPLC separation. *RSC advances.* 2018. Vol. 8, no. 3. P. 1174–1181. URL: <https://doi.org/10.1039/c7ra12658a>
23. Discovery of neat silica gel as a catalyst: an example of S → O acetyl migration reaction / Y. Jin et al. *Chemical communications.* 2015. Vol. 51, no. 84. P. 15390–15393. URL: <https://doi.org/10.1039/c5cc05396j>
24. Yusof, Y., & Johan, M. R. (2014). Concentration-dependent properties of amorphous carbon nanotube/silica composites via the sol–gel technique. *CrystEngComm*, 16(36), 8570–8575. doi:[10.1039/c4ce01083c](https://doi.org/10.1039/c4ce01083c)
25. Osborne B. G., Fearn T., Hindle P. T. Near infra-red spectroscopy: An overview 2015. —  
[https://www.researchgate.net/publication/286061794\\_Near\\_infra\\_red\\_spectroscopy\\_-\\_An\\_overview](https://www.researchgate.net/publication/286061794_Near_infra_red_spectroscopy_-_An_overview)
26. Infrared Spectroscopy. (2017). ACS Reagent Chemicals. doi:[10.1021/accreagents.2008](https://doi.org/10.1021/accreagents.2008)
27. Pavia et al., Introduction to Spectroscopy, 5th ed., Cengage Learning, 2014
28. Zhou et al., "FTIR Study of Polymer Crystallinity", *Polymers*, 2022, <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/9/1842>
29. Liu, C., Jiang, Y., Xiu, L., Qian, R., Zhao, M., Luo, P., ... Jiang, W. (2021). Ultratrace Analysis of Neomycin Residues in Milk at Femtogram Levels by Flow-

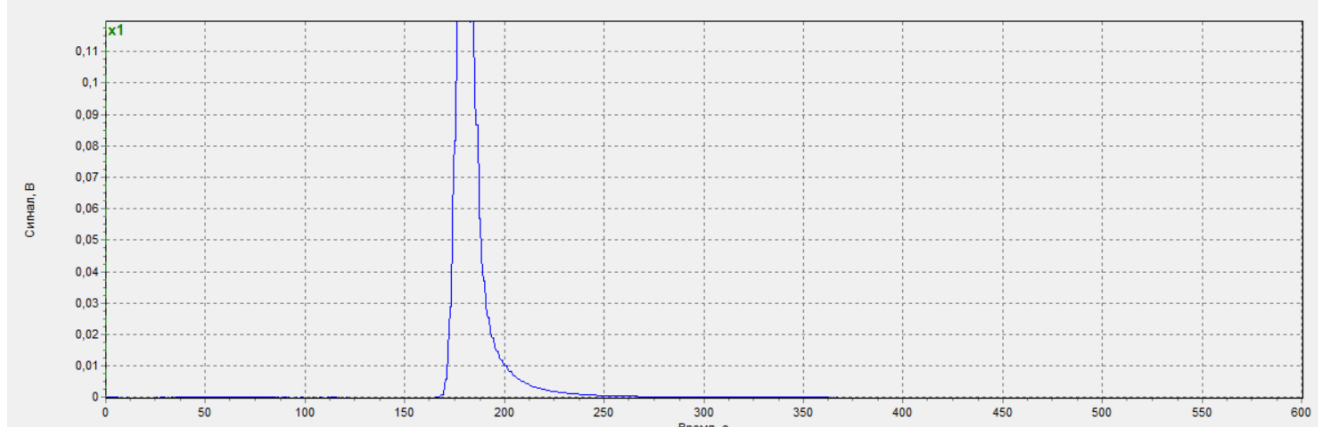
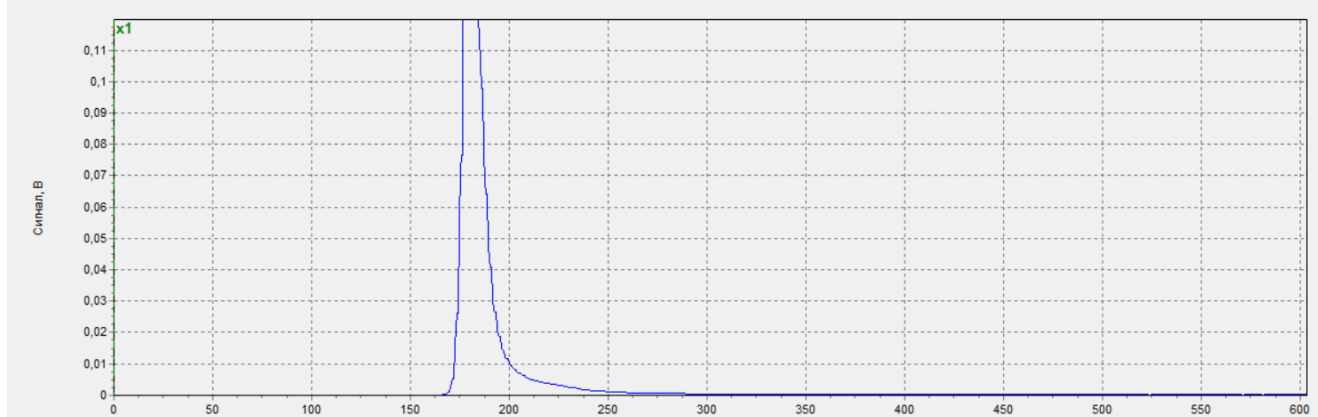
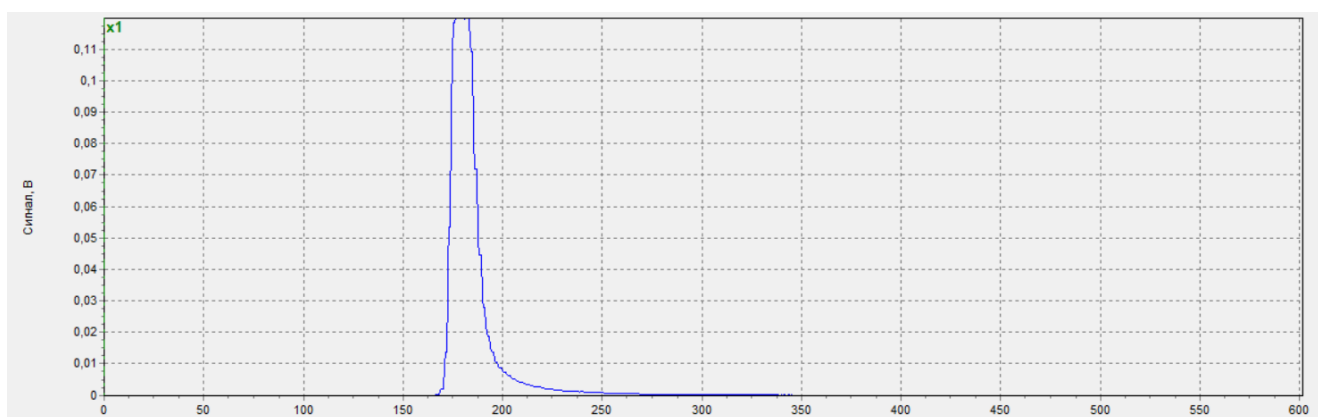
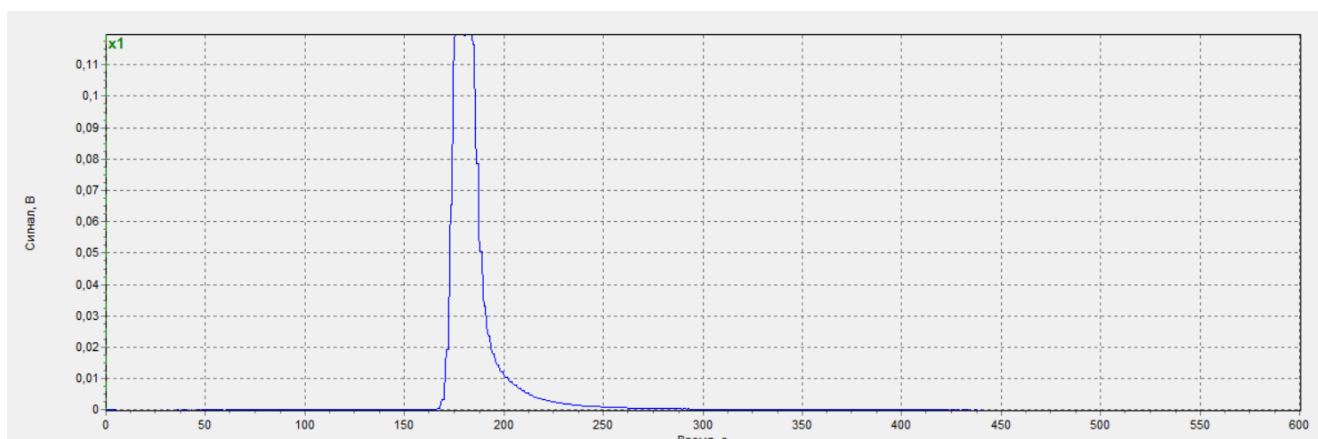
- Through Immunoaffinity Chromatography Test. *Food Analytical Methods*, 14(11), 2298–2307. doi:[10.1007/s12161-021-02058-5](https://doi.org/10.1007/s12161-021-02058-5)
30. Introduction to Spectroscopy. Brooks/Cole, 2013. 784 p.
31. Epp, J. (2016). X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 81–124. doi:[10.1016/b978-0-08-100040-3.00004-3](https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100040-3.00004-3)
32. Khan, H., Yerramilli, A. S., D'Oliveira, A., Alford, T. L., Boffito, D. C., & Patience, G. S. (2020). Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. doi:[10.1002/cjce.23747](https://doi.org/10.1002/cjce.23747)
33. Ali, A. et al. (2022). *Minerals*, 12(2), 205. <https://doi.org/10.3390/min12020205>
34. Modern powder diffraction / ed. by D. L. Bish, J. E. Post. De Gruyter, 1989. URL: <https://doi.org/10.1515/9781501509018>
35. Raja P. M. V., Barron A. R. PHYSICAL METHODS IN CHEMISTRY AND NANO SCIENCE. Rice University, 2025. 692 p.
36. Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed. London : Academic Press, 1982. 313 p.
37. Lapham, D. P., & Lapham, J. L. (2017). Gas adsorption on commercial magnesium stearate: Effects of degassing conditions on nitrogen BET surface area and isotherm characteristics. *International Journal of Pharmaceutics*, 530(1-2), 364–376. doi:[10.1016/j.ijpharm.2017.08.003](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.08.003)
38. Evaluation of the international finance corporation's global trade finance program, 2006-12. The World Bank, 2013. URL: <https://doi.org/10.1596/978-0-8213-9980-4>
39. Malik, M. I., Abatzoglou, N., & Achouri, I. E. (2021). Methanol to Formaldehyde: An Overview of Surface Studies and Performance of an Iron Molybdate Catalyst. *Catalysts*, 11(8), 893. doi:[10.3390/catal11080893](https://doi.org/10.3390/catal11080893)
40. Direct dehydrogenation of methanol to formaldehyde over ZnO–SiO<sub>2</sub>-based catalysts. *Home Page*. URL: <https://doi.org/10.1039/D4CY00541D>
41. Метод среднего арифметического. *StudFiles*. URL: <https://studfile.net/preview/5366832/page:2/>.

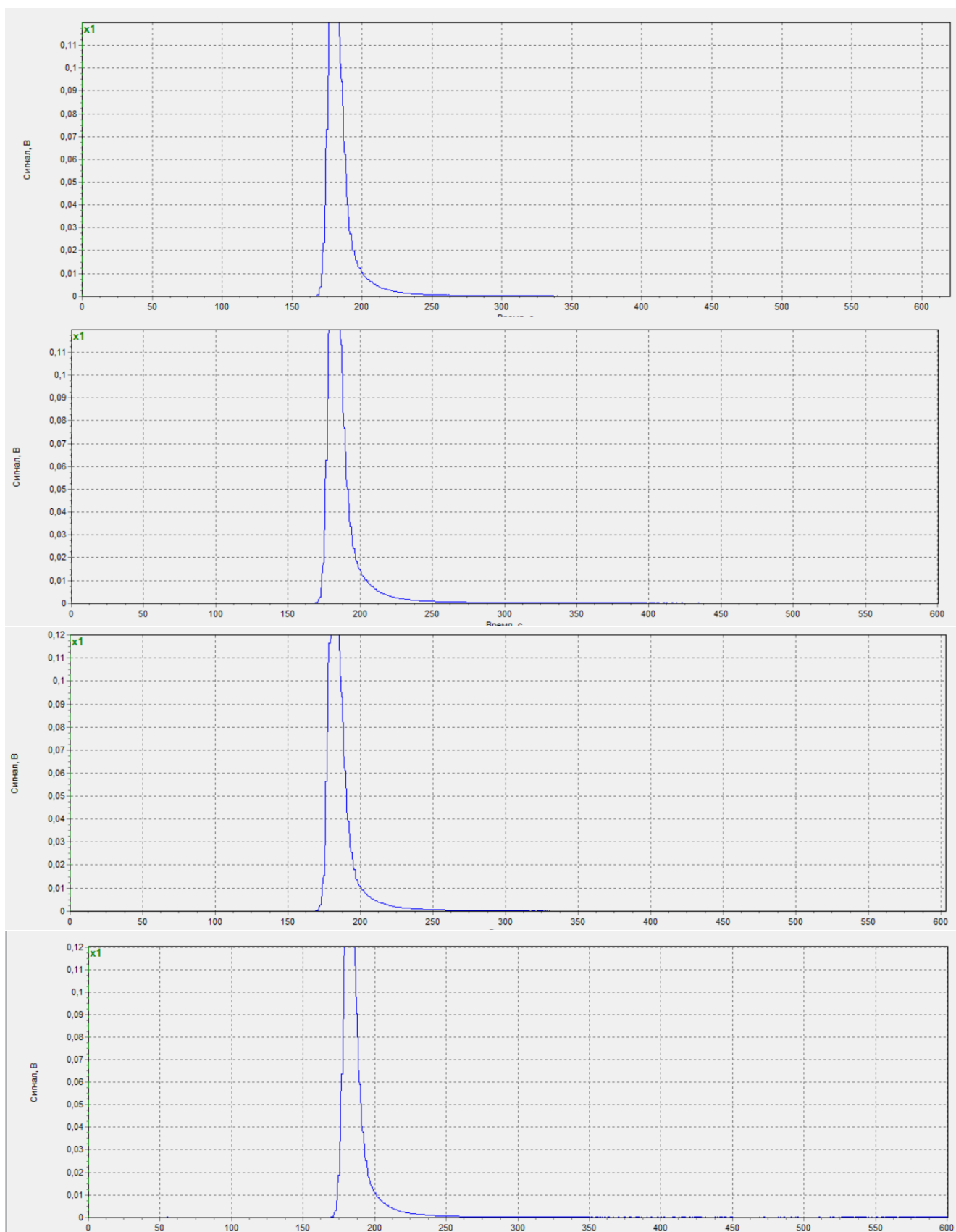
## ДОДАТКИ

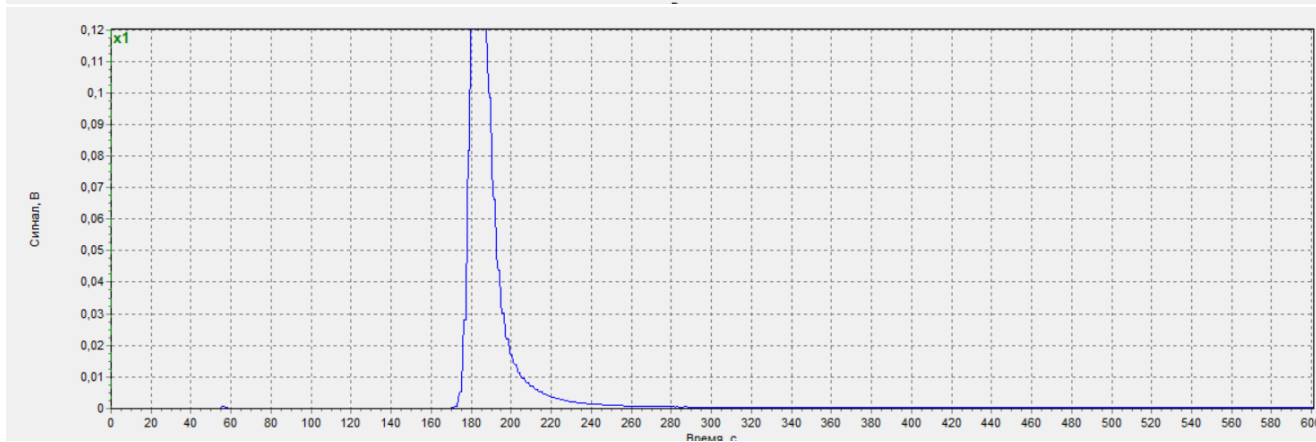
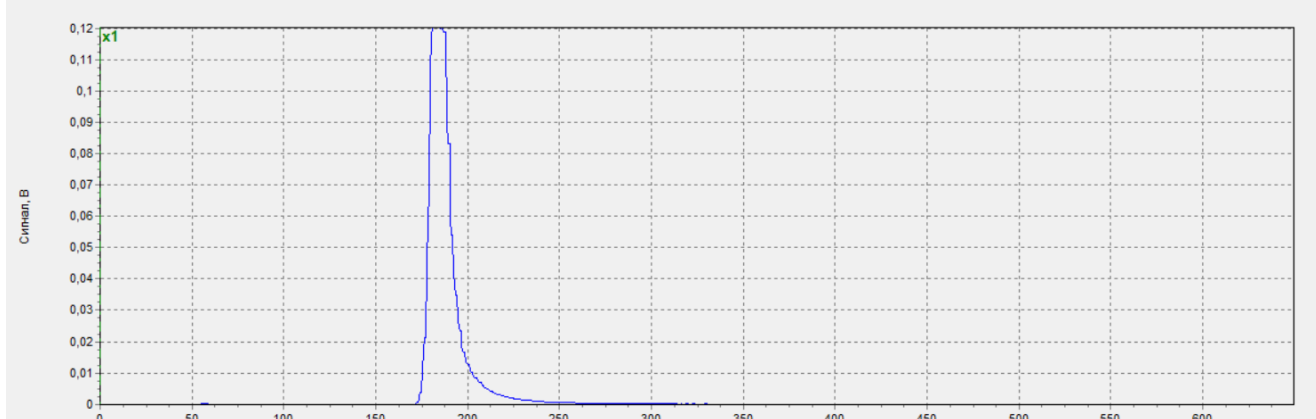
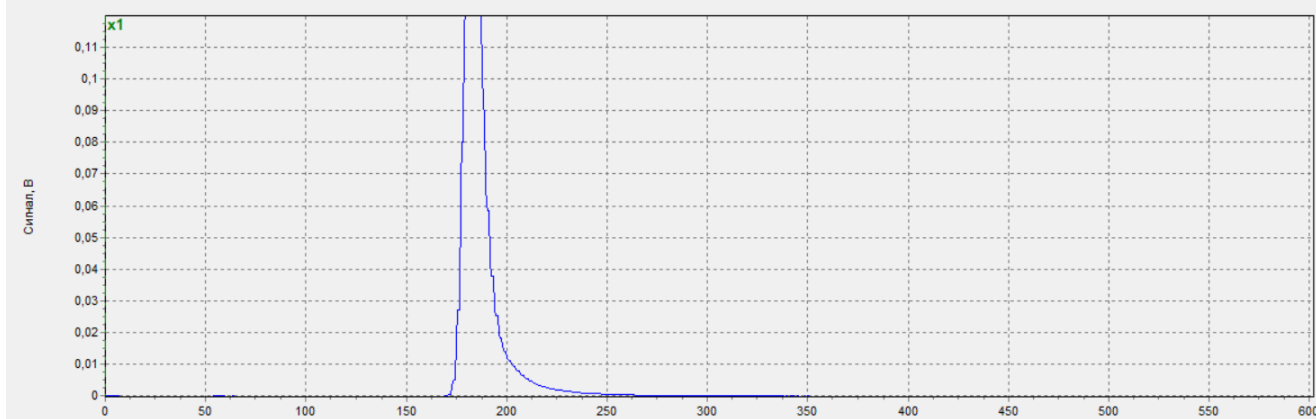
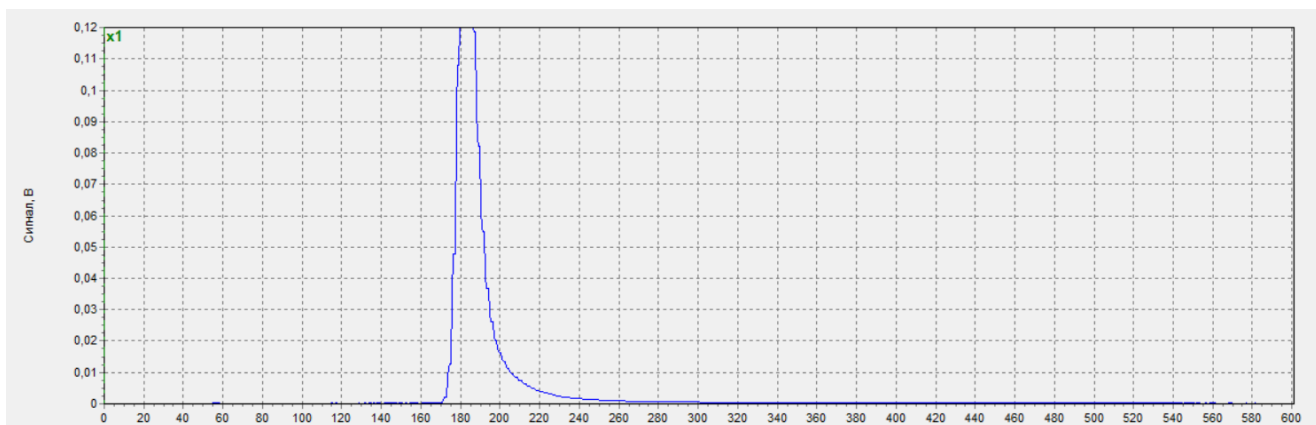
## Додаток 1

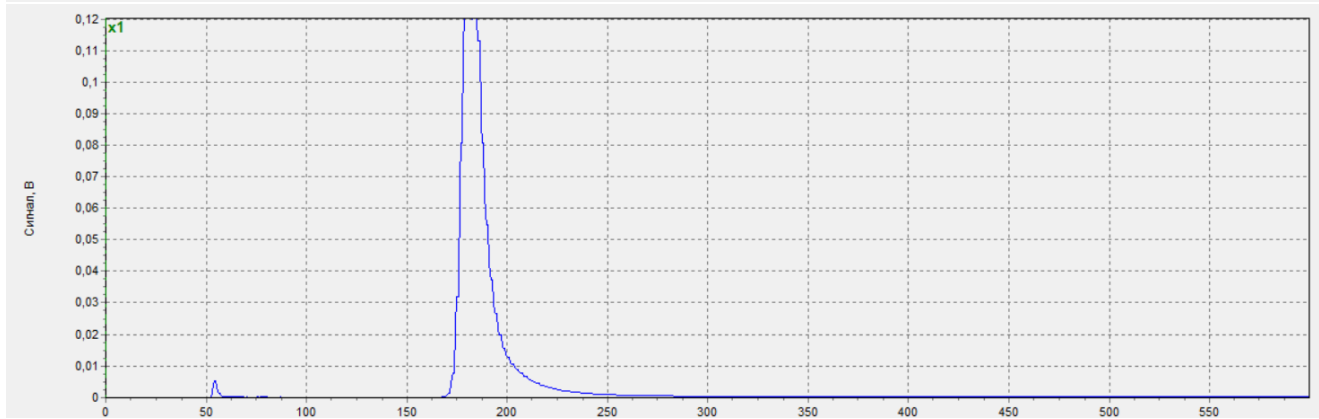
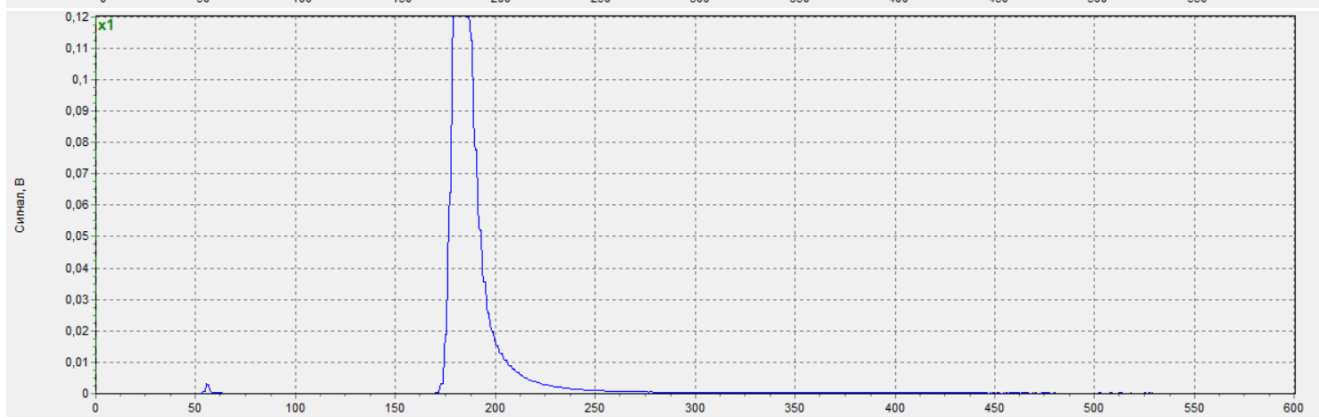
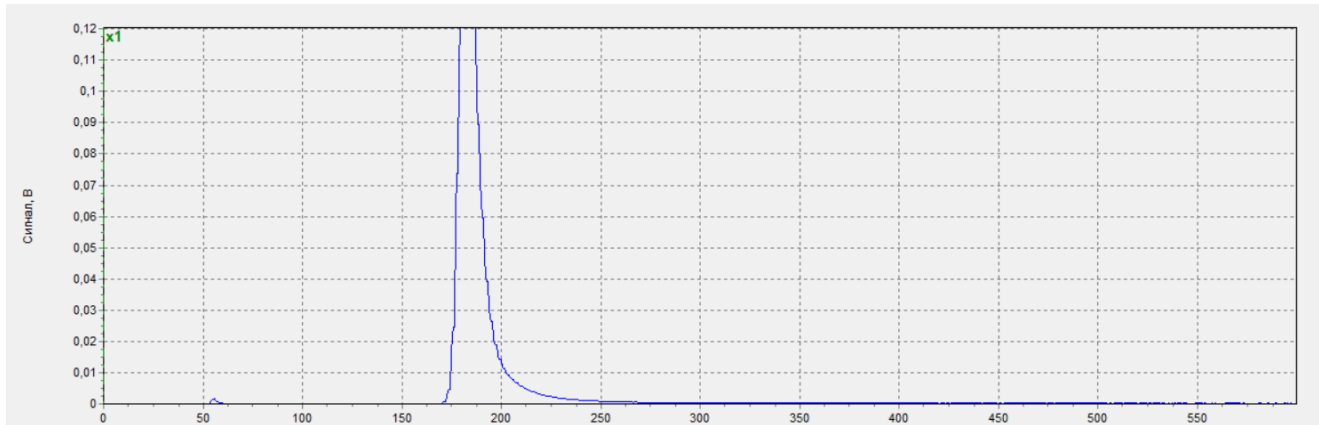
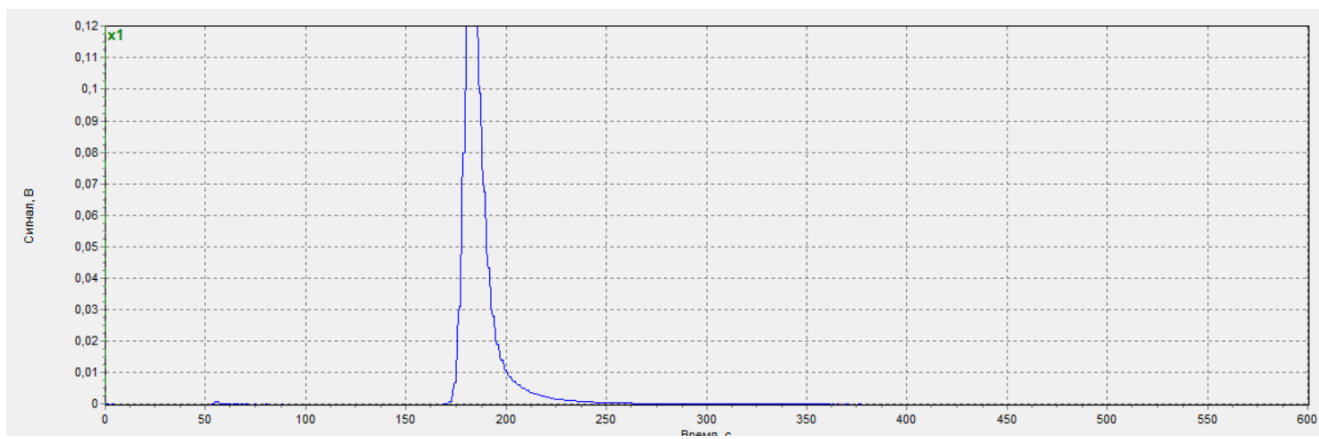
Хроматограми отримані з газового хроматографу «Хром-5» з полум'яно-іонізаційним детектором, у процесі перетворення метанолу, в діапазоні температур від 140°C до 450°C

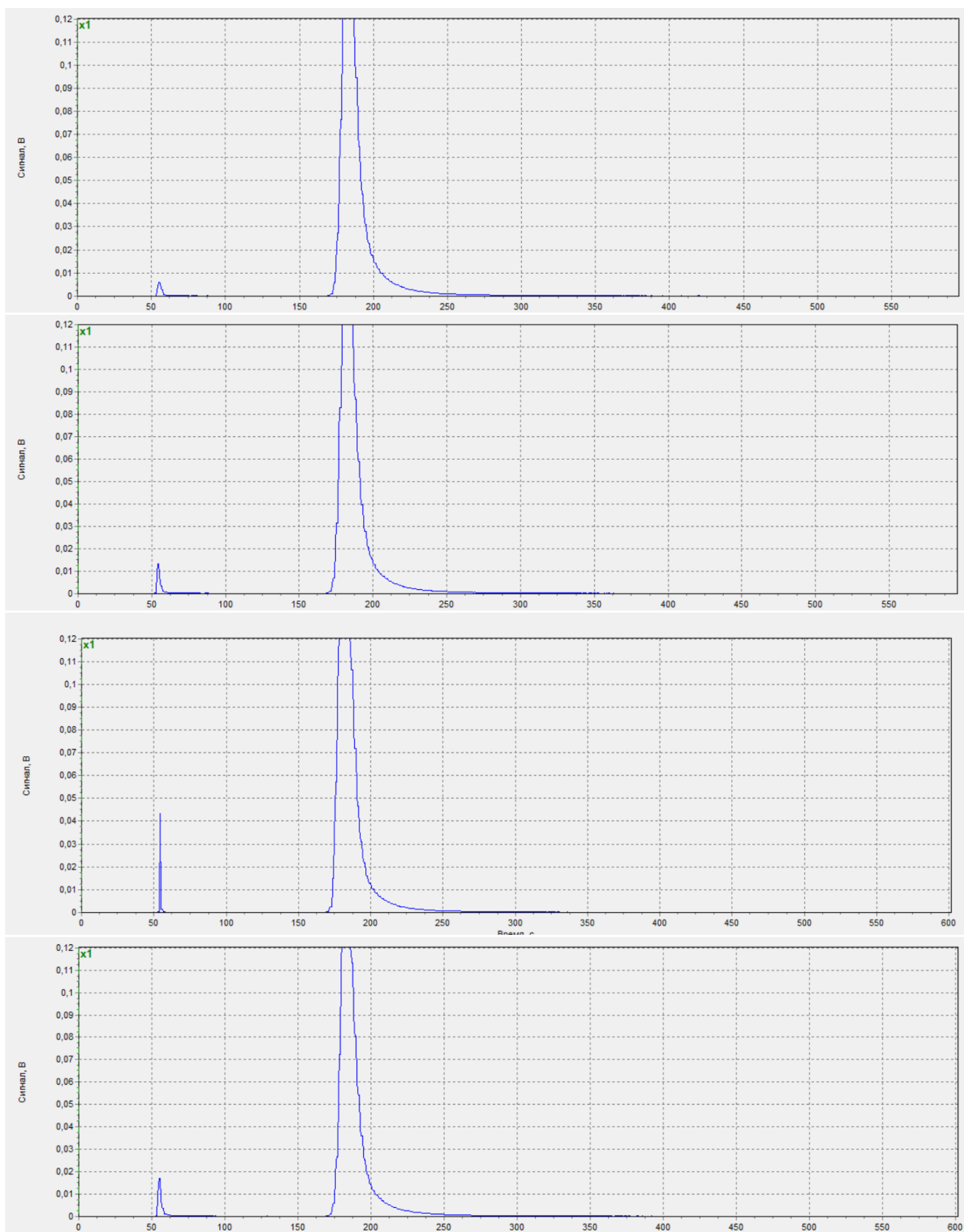


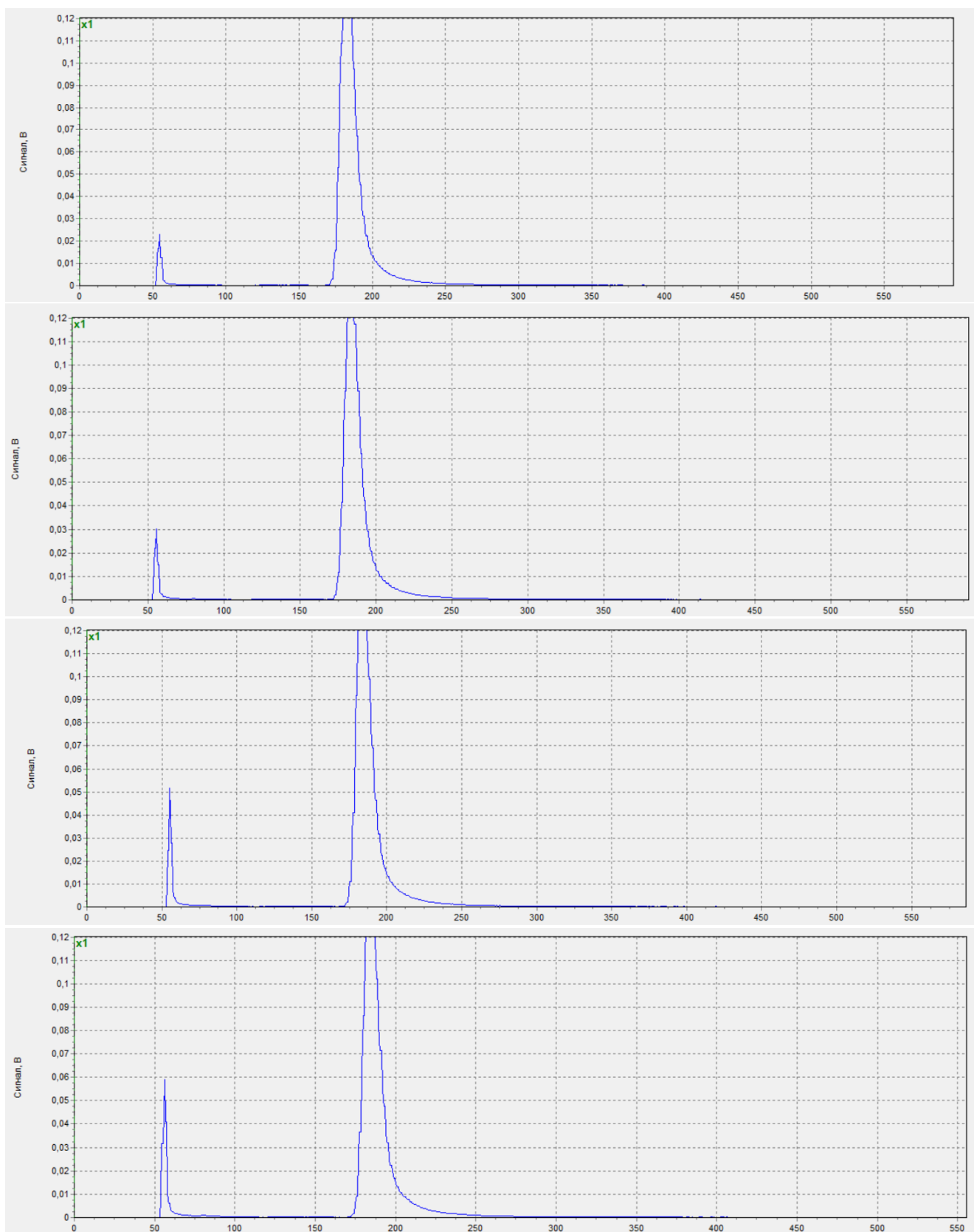


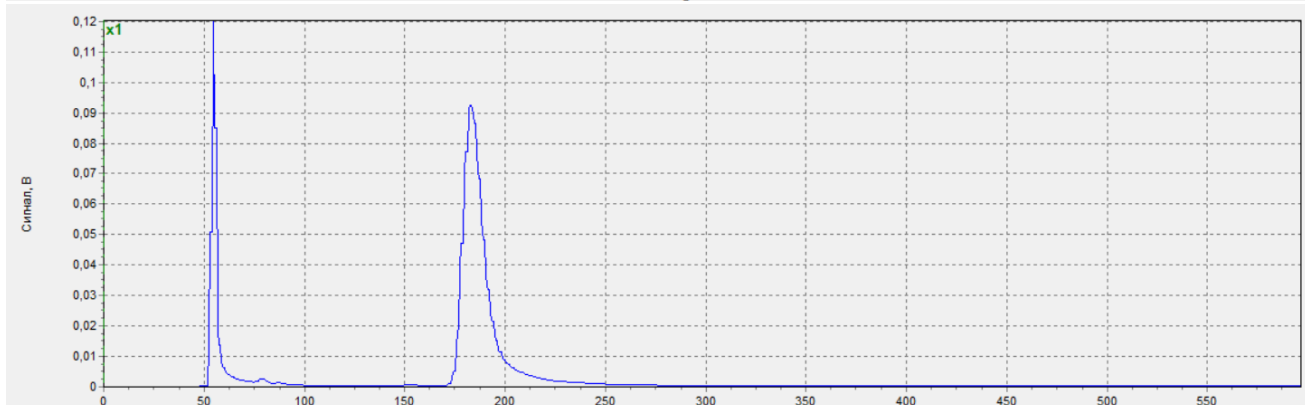
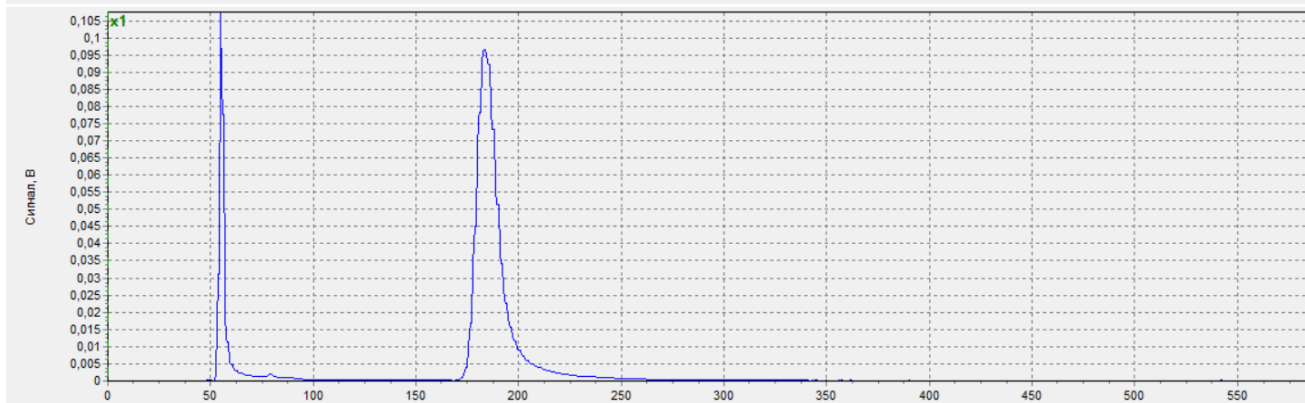
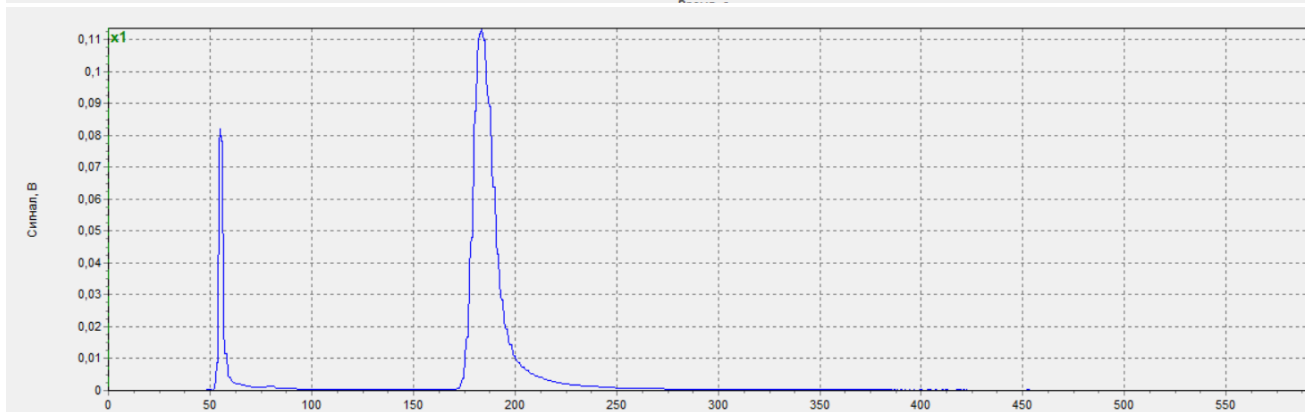
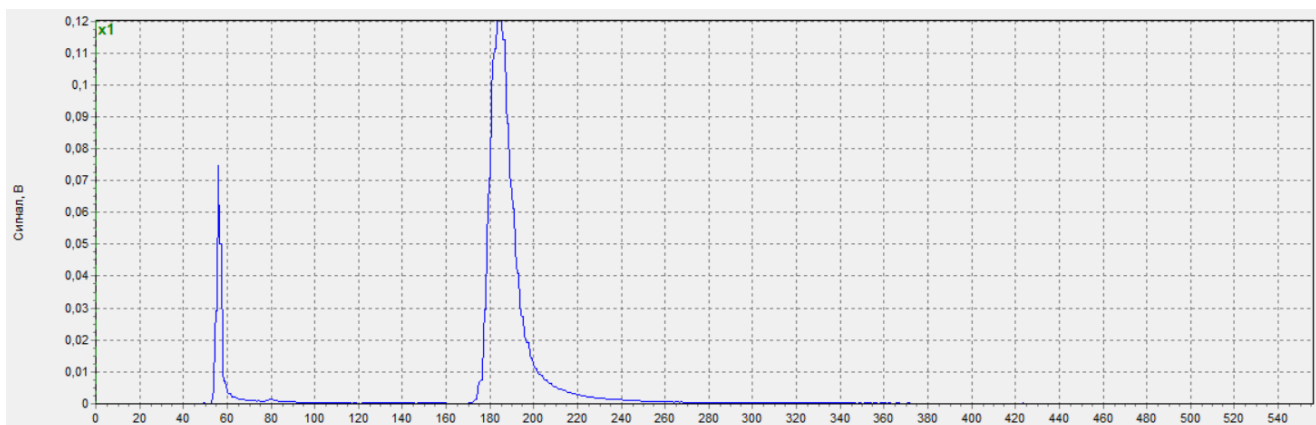












## Додаток 2

Хроматограми отримані з газового хроматографу «ЛХМ-80» з полум'яно-іонізаційним детектором, у процесі перетворення метанолу, в діапазоні температур від 140 °С до 450 °С

