

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

Кваліфікаційна робота
освітній ступінь - бакалавр

на тему: «КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК У
ПРОЦЕСІ ПЕРЕТВОРЕННЯ МЕТАНОЛУ»

Виконала: студентка 4-го року навчання,
Спеціальності 102-Хімія

Бабіч Джулія Олегівна

Науковий керівник: Побігай Г.А.
к.т.н., доцент

Науковий консультант: Бичко І.Б.
к.х.н., старший науковий співробітник

Рецензент Ларіна О.В. Юлф
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою « дуже (відмінно) »

Секретар ЕК: Мурланова Т.В.
« 11 » серпня 2024 р.

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

Кваліфікаційна робота
освітній ступінь - бакалавр

на тему: **«КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК У
ПРОЦЕСІ ПЕРЕТВОРЕННЯ МЕТАНОЛУ»**

Виконала: студентка 4-го року навчання,
Спеціальності 102-Хімія

Бабіч Джулія Олегівна

Науковий керівник: Побігай Г.А.
к.т.н., доцент

Науковий консультант: Бичко І.Б.
к.х.н., старший науковий співробітник

Рецензент _____
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою « _____ »

Секретар ЕК: Мурланова Т.В.
« ____ » _____ 2024 р.

Київ – 2024

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	9
1.1. Вуглецеві наноматеріали.	9
1.2. Вуглецеві нанотрубки та нановолокна.	10
1.3. Механізм росту ВНТ.	12
1.4. Вуглецеві матеріали як каталізатори.	14
1.5. Вплив властивостей Карбону на каталіз.	15
1.6. Властивості вуглецевих матеріалів як потенційних каталізаторів.	16
1.7. Вуглецеві матеріали як носії каталізатора.	17
1.8. Роль властивостей Карбону для носіїв каталізатора.	18
1.8.1. Площа поверхні та пористість каталізатора.	19
1.8.2. Хімічні властивості поверхні каталізатора.	20
1.8.3. Адсорбційні властивості каталізатора.	20
1.9. Метанол, його перетворення.	21
1.9.1. Синтез готового продукту метанолу.	21
1.9.2. Впровадження метанолу у промисловість.	22
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	24
2.1. Реактиви та матеріали.	24
2.2. Синтез вуглецевих нанотрубок.	25
2.2.1. Синтез Ni/CaO каталізатора.	25
2.2.2. Синтез БВНТ на Ni/CaO каталізаторі.	26
2.2.3. Очистка БВНТ від каталізатора та аморфного вуглецю.....	26
2.2.4. Статистична обробка даних.....	27

	3
2.2.5. Обробка вуглецевих нанотрубок.....	28
2.3. Методи досліджень.	29
2.3.1. Дослідження морфології зразка.	29
2.3.2. Методика визначення питомої поверхні та розміру пор.	29
2.3.3. Каталітична активність вуглецевих нанотрубок.	30
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	
ДОСІДЖЕННЯ.....	32
3.1. Структура та поверхневі функції БВНТ.....	32
3.2. Каталітичні властивості БВНТ.....	36
3.3. Кислотно-основні та окисно-відновні активні центри перетворення метанолу.	40
ВИСНОВКИ.....	43
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	44

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВНТ – вуглецеві нанотрубки;

ВНВ – вуглецеві нановолокна;

ОВНТ – одношарові вуглецеві нанотрубки;

БВНТ – багатошарові вуглецеві нанотрубки;

ФА – формальдегід;

ДМЕ – диметиловий етер;

WHSV – вагова годинна об’ємна швидкість;

FWHM – повна кутова ширина дифракційного максимуму на половині висоти;

CVD – хімічне осадження з газової фази;

МВ – моно вакансія;

ПВ – подвійна вакансія.

ВСТУП

Дегідрогенізація метанолу до формальдегіду та дегідратація до диметилового етеру є важливими промисловими процесами з високою доданою вартістю. Ця робота демонструє переваги використання нановуглецевих каталізаторів над класичними каталізаторами благородних металів та оксидів металів із перехідною валентністю під час перетворення метанолу.

Карбон відіграє важливу роль у процесах каталізу та виконує функції як допоміжного матеріалу, так і безпосередньо каталізатора. Стрімкий розвиток та нові дослідження вуглецевих наноструктур дають змогу контролювати властивості вуглецевих матеріалів. Протягом тривалого періоду часу використання активованого вугілля домінувало в каталітичних процесах, проте можливість модифікувати властивості наноструктурованого вуглеця в матеріалах зробили їх перспективною альтернативою для застосування у вигляді каталізаторів та їх носіїв.

Фізичні та хімічні властивості вуглецевих матеріалів, а саме регульована пористість і хімія поверхні, роблять їх придатними для застосування в багатьох каталітичних процесах. У гомогенному каталізі Карбон часто є основною складовою органічних лігандів. У ферментативному каталізі він становить основу активних форм. У гетерогенному каталізі вуглецеві матеріали є унікальними носіями каталізатора, що дозволяють закріплювати активну фазу, а також можуть самі слугувати як каталізатори [1]. Зазвичай велика площа поверхні і висока пористість вуглецевих каталізаторів сприяють диспергуванню активної фази на носії і підвищують його стійкість до спікання за умов навантаження металу.

Розподіл пор за розміром можна регулювати відповідно до вимог різних реакцій. Хімія поверхні вуглецевих матеріалів впливає на їхню ефективність як каталізаторів і носіїв. Такі матеріали зазвичай є гідрофобними і мають низьку спорідненість до полярних розчинників (вода) і високу спорідненість до розчинників, таких як ацетон. Хоча їх гідрофобна природа може впливати на

диспергування активної фази на вуглецевій основі, хімічний склад поверхні можна легко змінити. Методом окиснення можна підвищити їх гідрофільність і сприяти йонному обміну.

Окрім пористої структури та хімії поверхні, що легко регулюється, вуглецеві матеріали мають й інші переваги:

1. перехідні метали (Ni, Fe, Co, Mo) можна легко відновити на носії;
2. вуглецева структура стійка до дії кислот і лугів;
3. структура стабільна за високих температур (навіть за $T = 1023\text{K}$ в інертній атмосфері);
4. пористі вуглецеві каталізатори можуть бути виготовлені у різних фізичних формах, таких як гранули, волокна тощо;
5. активна фаза може бути легко відновлена;
6. вартість вуглецевих носіїв зазвичай нижча, ніж вартість інших класичних каталізаторів, таких як Al_2O_3 та SiO_2 .

Тим не менш, вуглецеві носії також мають деякі недоліки:

1. вони легко газифікуються, що ускладнює їх використання у високотемпературних реакціях гідрогенізації та окиснення;
2. відтворюваність може бути низькою (особливо каталізаторів на основі активованого вугілля), оскільки різні партії одного і того ж матеріалу можуть містити різну кількість аморфної фази.

Моя робота спрямована на те, щоб раціонально показати переваги цих каталітичних матеріалів на основі експериментальних даних про їхню активність, селективність і стабільність.

Актуальність роботи

Обсяги виробництва метанолу станом на 2020 рік складали понад 131 млн. тонн. Наразі у світі все більше уваги приділяють течії, що отримала назву “sustainability”. Її суть полягає у забезпеченні потреб нинішнього покоління без

шкоди для потреб майбутнього. Поняття фокусується на збереженні природних ресурсів для промислового виробництва (як відновлюваних, так і вичерпних ресурсів). До прикладу, реакції дегідрогенізації метанолу до формальдегіду та дегідратация до диметилового етеру були індустріалізовані через свою важливу функцію у сучасному хімічному виробництві. Ці процеси потребують наявності каталізаторів благородних металів. У свою чергу використання таких каталізаторів має ряд негативних наслідків через надмірне окиснення реагентів, що у подальшому утворюють CO та CO₂. Занепокоєння викликають наступні чинники: низька стабільність каталізатора, неспроможність його повторного використання, потенційне забруднення реактора та відповідна загроза вибуху.

Ці фактори призводять до неможливості використання таких каталізаторів через низьку селективність, екологічні чинники, високі матеріальні та енергетичні витрати. Як наслідок, виникла потреба у пошуку альтернатив як для каталізаторів, так і їх носіїв. Матеріали на основі Карбону є перспективною заміною через їх м'яку окисно-відновну властивість та здатність уникати надмірного окиснення алканів.

Мета роботи: Дослідження каталітичної конверсії метанолу та каталітичних властивостей вуглецевих нанотрубок у процесі перетворення метанолу. Об'єктом вивчення стали багатопарові вуглецеві нанотрубки (БВНТ).

Відповідно до мети роботи були поставлені наступні завдання:

1. Синтезувати Ni/CaO каталізатор та БВНТ методом каталітичного розкладання етену на каталізаторі (CVD);
2. Дослідити конверсію метанолу на каталізаторах в реакторі в проточному режимі;
3. Визначити продукти за допомогою двох газових хроматографів з різними детекторами;
4. Визначити морфологію зразка БВНТ за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM, Mira3 Tescan) та трансмісійної

електронної мікроскопії (ТЕМ, JEM-1200EX). Визначити кристалічну структуру зразка за допомогою рентгенівської дифракції (XRD). Проаналізувати інфрачервоний спектр Фур'є (FTIR) за допомогою спектрометра Spectrum-One (PerkinElmer);

5. Визначити селективність, стабільність, каталітичну активність та активні центри вуглецевих нанотрубок як каталізаторів;

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.

1.1. Вуглецеві наноматеріали.

Здатність хімічного елемента поєднувати свої атоми з утворенням поліморфів властива не тільки Карбону. Інші елементи в четвертій групі періодичної таблиці (Силіцій, Германій і Станум) також мають цю властивість. Однак Карбон унікальний за кількістю та різноманітністю своїх поліморфів. Ці алотропні модифікації повністю складаються з атомів Карбону, але мають різні фізичні структури та мають різні назви: графіт, алмаз, лонсдейліт і фулерен.

Серед великої кількості вуглецевих матеріалів, особливу увагу у процесах каталізу зосереджують на наступних:

1. активоване вугілля – група матеріалів із високорозвиненою внутрішньою поверхнею, пористістю та високою здатністю адсорбувати хімічні речовини з газів і рідин;
2. графіт і графітизовані матеріали – ці матеріали здатні утворювати інтеркальовані графітом сполуки, що збільшують питому площу поверхні та підвищують реакційну здатність. Ця властивість надає можливість застосовувати графіт як носій каталізатора;
3. склоподібний Карбон – це макроізотропна мікрокристалічна тверда речовина, що характеризується високою пористістю, хімічною інертністю (у тому числі і до активних окисників), низьким питомим електричним опором та високою термічною стабільністю;
4. вуглецеві наноструктури:
 - сажа: група матеріалів, що характеризується сферичною формою Карбону колоїдного розміру, пористістю і високим ступенем площі поверхні, що робить їх придатними для застосування як носіїв каталізаторів;
 - вуглецеві нанотрубки та нановолокна;

- графен і багат шаровий графен: вихідний матеріал ВНТ. Окисно-відновні властивості матеріалів на основі графену відкривають нові можливості для розробки каталізаторів наступного покоління;
- вуглецеві “цибулини”: багат шарові сферичні наноструктури, що складаються з фулеренових структур.

1.2. Вуглецеві нанотрубки та нановолокна.

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) і нановолокна (ВНВ) загалом одержують методом каталітичного розкладання певних вуглеводнів [2]. Регулювання параметрів дає можливість створювати наноструктури в різноманітних конформаціях, а також контролювати їхню кристалічну структуру.

ВНТ можуть бути як одношаровими (ОВНТ), так і багат шаровими (БВНТ). Більшість ОВНТ мають діаметр, близький до 1 нанометра. Їх структуру можна зобразити, загорнувши шар графену товщиною в один атом у безшовний циліндр.

БВНТ складаються з кількох згорнутих шарів графену. Міжшарова відстань близька до відстані між шарами графену в графіті. Кожну окрему оболонку можна розглядати як ОВНТ, що може мати металічну або напівпровідникову природу.

Загалом існує три типи ВНВ (рис. 1.1):

1. вуглецеві нановолокна типу “риб'ячої кістки”, у яких шари графену розташовані похило відносно осі волокна;
2. пластинчасті вуглецеві нановолокна, у яких графенові шари розташовані перпендикулярно до осі волокна;
3. “стрічкові” вуглецеві нановолокна, у яких графенові шари паралельні осі росту.

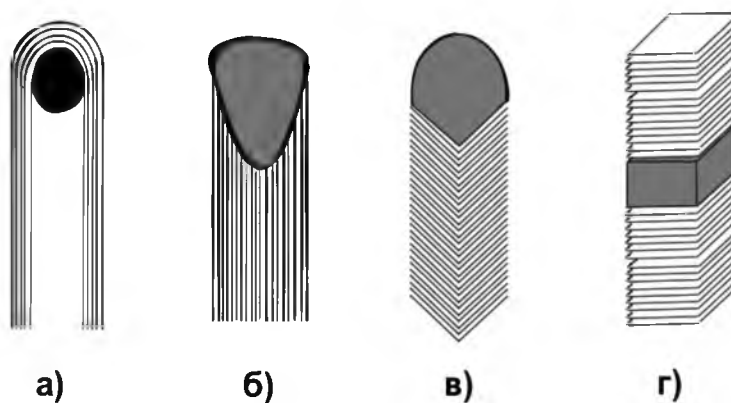


Рис. 1.1. Різні вуглецеві наноструктури, отримані методом каталітичного хімічного осадження з парової фази: (а) багатошарові вуглецеві нанотрубки; (б) “стрічкові” вуглецеві нановолокна; (в) вуглецеві нановолокна типу “риб'ячої кістки”; (г) пластинчасті вуглецеві нановолокна.

Питома поверхня та пористість ВНВ можуть бути суттєво змінені за допомогою процесу активації, що видаляє найбільш реакційноздатні атоми Карбону зі структури та збільшує площу поверхні та пористість.

Попит на застосування ВНТ або вуглецевих нановолокон (ВНВ) як носіїв для каталізу стрімко зростає, оскільки нанорозмірна трубчаста морфологія цих матеріалів може запропонувати унікальну комбінацію низького питомого електричного опору та високої пористості в легкодоступній формі.

Таким чином, ВНТ є цікавою альтернативою звичайним носіям з ряду причин, серед яких можна виокремити наступні [3]:

1. висока чистота, яка виключає саморуйнування;
2. термічна стабільність, високі механічні властивості та електропровідність;

3. висока доступність активної фази та відсутність мікропористості (для БВНТ та ВНВ). Це дає змогу усунути дифузію та масоперенос в реакційному середовищі;
4. можливість макроскопічного формування опори;
5. можливість “налаштування” специфічних взаємодій між металом та носієм, що можуть безпосередньо впливати на каталітичну активність і селективність.

Крім того, порівняно з класичними носіями, ВНТ мають високу гнучкість для дисперсії активної фази, оскільки можливо:

1. модулювати їх питому поверхню та їх внутрішній діаметр;
2. легко хімічно функціоналізувати поверхню;
3. змінити їх хімічний склад (наприклад, леговані N або B ВНТ);
4. осадження каталітичної фази або на зовнішній поверхні, або у внутрішній порожнині.

1.3. Механізм росту ВНТ.

Механізм росту ВНТ став об’єктом дискусій з моменту відкриття нановуглецевих матеріалів. Загальний механізм може бути описаний наступним чином. Пари вуглеводню під час взаємодії з нагрітими наночастинками металу розкладаються на Карбон і водень. При цьому H_2 відокремлюється, а Карбон розкладається на часточки металу. Після досягнення межі розчинності Карбон осаджується та кристалізується у вигляді циліндричної трубки. Розклад вуглеводнів є екзотермічною реакцією, тоді як кристалізація Карбону відповідає за ендотермічний процес.

Можна розглянути два загальних механізми [4]. Перший напрямок ґрунтується на слабкій взаємодії каталізатора з носієм (метал утворює гострий кут контакту з основою). Вуглеводень розкладається на зовнішній поверхні металу, Карбон дифундує, а ВНТ осаджуються на нижній поверхні металу,

виштовхуючи металічну часточку з основи (Рис. 1.2.). Як тільки метал повністю покривається надлишком Карбону, його каталітична активність та ріст ВНТ припиняються.

Інший механізм передбачає сильну взаємодію каталізатора з носієм (метал утворює тупий кут контакту з основою). За цієї взаємодії осадовий Карбон формується на найбільш віддаленій ділянці металу, що має мінімальну взаємодію з основою. Спочатку Карбон кристалізується у вигляді напівсферичної частинки, яка витягується вгору у вигляді безшовного графенового циліндра. Подальше розкладання вуглеводнів відбувається на нижній поверхні металу, а Карбон дифундує вгору. Таким чином, ВНТ ростуть разом з частинками каталізатора.

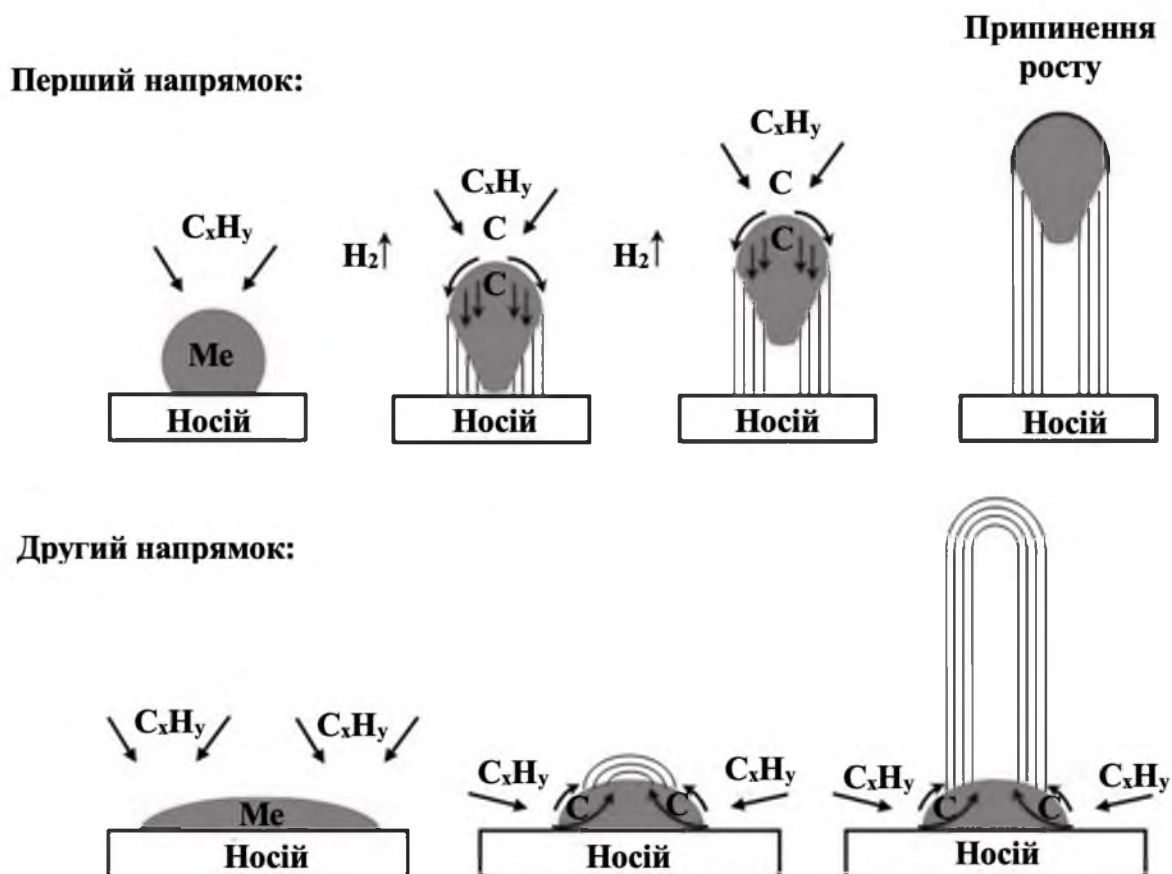
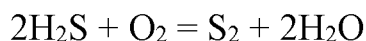
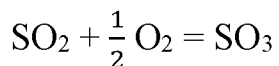


Рис. 1.2. Механізм двох напрямків росту ВНТ.

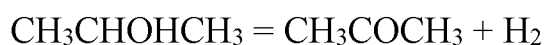
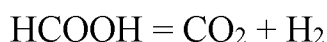
1.4. Вуглецеві матеріали як каталізатори.

Реакції, які каталізуються вуглецевими матеріалами, можна класифікувати в одну з наступних груп [5]:

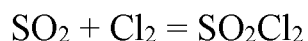
1. Реакції окиснення-відновлення:



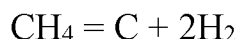
2. Реакції гідрогенізації-дегідрогенізації:



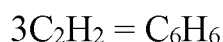
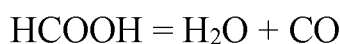
3. Реакції сполучення з галогенами:



4. Реакції розкладу:



5. Реакції дегідратації, ізомеризації та полімеризації:



Реакції, каталізовані вуглецевими матеріалами впроваджуються у промисловості вже протягом десятиліть. Серед важливих застосувань можна зокрема виокремити:

1. дехлорування вихідних газів промислових процесів;
2. виробництво фосгену та галогенідів Сульфуру;
3. реакція відновлення кисню в паливних елементах;
4. каталітичне окиснення вологим повітрям органічних забрудників;
5. газифікація органічних речовин та біомаси;
6. риформінг метану;
7. синтез метиламінів;

8. очищення паливного газу;
9. процеси сухої десульфуризації, денітрифікації та видалення токсичних речовин з повітря. У цих процесах вуглецевий каталізатор є одночасно адсорбентом та каталізатором;
10. окисна дегідрогенізація етилбензену, що є альтернативним методом виробництва стирену.

Іншим важливим використанням вуглецевих каталізаторів для очищення навколишнього середовища є видалення галогену з галогеновмісних сполук. Можуть бути використані два основні підходи [6]:

1. каталізоване газовою фазою окиснення галогеновмісних сполук до вуглекислого газу та відповідної галогеновмісної кислоти;
2. каталітичне дегалогенування.

1.5. Вплив властивостей Карбону на каталіз.

Наприкінці 1960-х років Р. В. Кофлін у своїй статті припустив, що каталітична активність і селективність вуглецевих каталізаторів пов'язана з їхньою хімічною природою поверхні та електронними властивостями [7]. Вуглецеві матеріали мають здатність проявляти властивості провідника, напівпровідника або ізолятора в залежності від методів попередньої обробки та підготовки. Доречний вибір обробки дає можливість “налаштувати” каталітичні властивості Карбону відповідно до конкретного застосування:

1. термообробка та обробка графітизацією сприяють металічній поведінці матеріала;
2. окиснення призводить до локалізації π -електронів і відповідно до напівпровідникових властивостей Карбону;
3. інші види обробки можуть призвести до неупорядкованості у структурі Карбону з подальшою поведінкою матеріала як ізолятора.

В одному з досліджень [8], був пояснений вплив гетероатомів (N, B, P) на каталітичну активність Карбону як напівпровідника. Оброблений азотом Карбон виявляє підвищену каталітичну активність у реакціях переносу електронів. Такі ж спостереження виявлено у напівпровідникових металооксидних каталізаторах. Отже, обробка гетероатомами вуглецевих наноматеріалів для індукування внутрішньомолекулярного переносу електронів є багатообіцяючим підходом до розробки безметалевих каталізаторів на основі Карбону.

1.6. Властивості вуглецевих матеріалів як потенційних каталізаторів.

Доступність активних центрів визначається розмірами пор. Таким чином, обмеження дифузії пор стає важливим в реакціях рідкої [9] та газової [10] фаз мікропористих матеріалів.

Технічні вуглецеві матеріали можуть містити значну кількість домішок, таких як Сульфур або різні оксиди. З цієї причини вони демонструють непостійність у показниках каталітичної активності.

У результаті виникла потреба в розробці мезопористих вуглецевих каталізаторів, таких як ВНТ, аерогелі, ксерогелі тощо.

Основні властивості, які впливають на каталітичну активність вуглецевого матеріалу пов'язані з їх електронними властивостями, хімічним складом поверхні, пористістю та термічною стабільністю.

Хоча активований вуглець вже давно використовуються як каталізатор для певних хімічних і електрохімічних процесів, доступність, стійкість до корозії, екологічність та унікальні властивості поверхні вуглецевих наноматеріалів, зробили їх привабливими кандидатами для безметалевого каталізу.

Таким чином, ВНТ є актуальною альтернативою для розробки вуглецевих каталізаторів із значно покращеними каталітичними характеристиками. Крім того, обробка поверхневими гетероатомами, такими як Нітроген [11] або Сульфур [12], спричиняє електронну модуляцію та забезпечує бажану

електронну структуру для багатьох каталітичних процесів практичного значення.

Останнім часом дослідження науковців були спрямовані на розробку безметалевих вуглецевих наноматеріалів для різних каталітичних процесів, що включають реакції окиснення або відновлення [13]. Особливу увагу зосереджують на використанні ВНТ для окисної дегідрогенізації ароматичних вуглеводнів та алканів.

1.7. Вуглецеві матеріали як носії каталізатора.

Вуглецеві матеріали розглядалися протягом останніх десятиліть з метою їх використання в процесах, що включають гетерогенні каталітичні реакції. Більшість цих каталізаторів складаються з металів або їх сполук, нанесених на матеріал-носій. Їх роль полягає не тільки у підтримці каталітичної фази в диспергованому стані. Іншим важливим завданням є вплив на каталітичну активність методом залучення у будь-якій стадії реакції та активація взаємодії між активною фазою та носієм.

Серед властивостей, які є важливими для носіїв, можна виокремити наступні:

1. інертність до небажаних реакцій;
2. стабільність в умовах проведення реакції;
3. механічні властивості;
4. площа поверхні, що регулюється;
5. пористість;
6. фізична форма (можливість виробництва гранулятів або конформатів різних розмірів та форм).

Лише деякі з широкого діапазону потенційних матеріалів повністю відповідають цьому списку бажаних властивостей.

Металеві каталізатори на вуглецевому носії використовують у багатьох хімічних процесах, серед яких: гідродесульфуризація нафти; гідродезазотування; дегідрогалогенування; гідрогенізація CO, галогенованих нітроароматичних сполук, ненасичених жирних кислот, алкенів та алкінів; окиснення органічних сполук і органічних забрудників, а також для паливних елементів [14]. Однак кількість промислових процесів із використанням вуглецевих чи графітових матеріалів як каталізатора чи його носія відносно обмежена. На противагу, в одному з досліджень [15] серед 69 важливих для промисловості реакцій, у яких каталізаторами є благородні метали, 50 використовували вуглецеві матеріали як носій каталізатора. Серед цих реакцій: гідрогенізація жирних кислот та динітротолуену, селективна гідрогенізація нітробензолу, відновне алкілування, синтез бутандіолу тощо. Серед важливих технічних застосувань можна виокремити наступні: широкомасштабний синтез вінілацетату та вінілхлориду, а також десульфуризація природного газу з імплементованим ZnO, CuO або Fe₂O₃ на активованому вуглєці [16].

Відсутність фундаментального розуміння багатьох аспектів використання Карбону в каталізі та невідтворюваність результатів призвели до обмеженого застосування Карбону як каталізатора та його носія. Наразі проводяться дослідження, метою яких є покращення контролю хімічного складу поверхні матеріалів, а також поглиблення розуміння всіх аспектів фізико-хімічних характеристик вуглецевого матеріалу.

1.8. Роль властивостей Карбону для носіїв каталізатора.

Як було зазначено, площа поверхні та пористість є важливими параметрами для властивостей відповідних каталізаторів. Однак значенням хімії поверхні Карбону нехтувати не можна. Поверхневі групи та їхня кількість впливають на характер кислотності або основності поверхні Карбону [17]. Крім того, кілька відсотків неорганічної речовини з органічного прекурсора (наприклад вугілля або деревини), можуть чинити суттєвий вплив на

продуктивність носія каталізатора. Незважаючи на те, що каталітичний ефект є результатом хімічних властивостей активної фази, нехтувати внеском дисперсії, розподілу активної фази на вуглецевому носії, а також взаємодією між активною фазою та носієм не можна [18].

Таким чином, під час приготування ефективного каталізатора, необхідно враховувати як площу поверхні та пористість вуглецевих матеріалів, так і фізичні та хімічні властивості поверхні вуглецевого носія [19]. З метою задовольнити будь-яку конкретну вимогу під час приготування каталізатора, перераховані властивості можна модифікувати та отримати поверхню, що є фізично та хімічно доступною для прекурсора та буде сприяти зменшенню дезактивації.

1.8.1. Площа поверхні та пористість каталізатора.

Площа поверхні та добре розвинена пористість є дуже важливими для досягнення високої дисперсії активної фази в каталізаторі. Дисперсія відповідає за частку атомів металу, які знаходяться на поверхні носія у відношенні до загальної кількості металу. Було досліджено [20], що вуглецеві матеріали демонструють значно більшу площу поверхні, ніж інші звичайні носії оксидного каталізатора. Однак значна частина цієї площі поверхні може бути зумовлена мікропористістю, що може зробити її недоступною для прекурсорів або реагентів.

Існує низка досліджень, що аналізують вплив пористості та площі поверхні на дисперсію металу та каталітичну активність. В одній із праць для приготування біметалічних PtRu електрокаталізаторів були використані упорядковані рівномірні пористі вуглецеві носії з розміром пор у діапазоні від 10 до 1000 нм [21]. Використання таких носіїв покращило каталітичну активність окиснення метанолу завдяки однорідній пористій структурі, їхній великій поверхні та великому об'єму пор.

1.8.2. Хімічні властивості поверхні каталізатора.

Функціональні властивості вуглецевої поверхні визначають ступінь адсорбції прекурсора каталізатора та ступінь його відновлення або переходу в активний стан. Сьогодні більшість досліджень зосереджені на вивченні впливу хімічного складу поверхні Карбону на продуктивність каталізатора. Проте особливу увагу варто зосередити на хімічній сумісності поверхні та каталізатора. Як було зазначено у статті Ф. Дж. Дербішира: «Спорідненість між поверхнею Карбону та обраним каталізатором буде залежати від сумісності двох хімічних структур» [22].

Отже, під час раціонального проектування каталізатора на вуглецевому носії необхідно враховувати багато параметрів. Важливим фактором, що впливає на дисперсію активної фази - є природа обраного каталізатора. Потрібно ретельно розглянути природу металевого прекурсора та вуглецевого/графітового матеріалу і оцінити їх потенційну спорідненість.

1.8.3. Адсорбційні властивості каталізатора.

Явище адсорбції відіграє ключову роль у процесі каталізу, від приготування каталізатора до реакційної здатності. Під час підготовки каталізатора слід враховувати адсорбційні властивості як каталізатора, так і металічної фази на носії. Ці фактори є важливими, адже вони безпосередньо впливатимуть на дисперсію каталізатора, а також на його стабільність.

Адсорбція реагентів також має вирішальне значення під час каталізу. Це особливо стосується реакцій, у яких вуглецевий матеріал використовується як каталізатор, або безпосередньо як його носій. Причиною є локальна концентрація реагенту навколо активної фази, яка може бути змінена після адсорбції на носії. Якою б не була природа наноструктурованих вуглецевих матеріалів, адсорбція здебільшого посилюється, якщо на їх поверхні присутні дефекти.

Крім того, леговані вуглецеві матеріали (такими атомами як N, B, S, P) мають специфічні адсорбційні властивості, що робить їх особливо привабливими у використанні у якості каталізаторів та їх носіїв. Вибір легуючого елементу є важливим завданням, адже він контролює ступінь сорбції металу: його розподіл на носії, продуктивність каталізатора на вуглецевому матеріалі та стійкість до агломерації активної фази при відновленні [23].

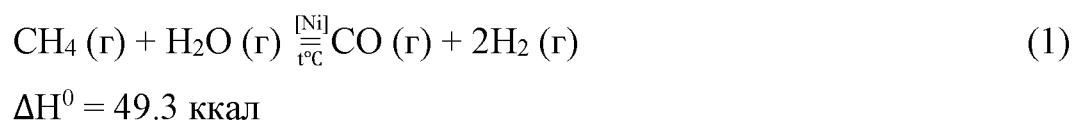
1.9. Метанол, його перетворення.

За останні роки в багатьох частинах світу було покладено чимало зусиль у пошуку екологічної альтернативи бензину як транспортному паливу. Суміш бензину та спирту (названа газоголем) була впроваджена в багатьох країнах світу. Метанол у вигляді рідкого палива має ряд переваг над вже існуючими альтернативами бензину, а також може бути виготовлений із різноманітної сировини, такої як природний газ, вугілля, тверді побутові відходи, тваринні відходи та біомаса.

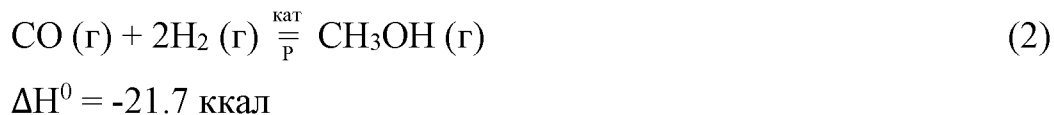
На сьогоднішній день майже весь синтезований метанол виробляють з природного газу за допомогою двостадійного процесу, а саме: перетворення в синтез-газ і його каталітичної конверсії.

1.9.1. Синтез готового продукту метанолу.

Промисловий процес виробництва метанолу з природного газу (метану) передбачає проміжне утворення синтез-газу [24].

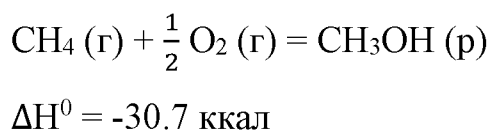


Далі синтез-газ перетворюється на метанол за допомогою каталітичного процесу (надлишок H_2 використовується для генерації пари, необхідної в реакції 1).



Загальний процес з використанням природного газу або вугілля як вихідного матеріалу був представлений Пікеттом [25]. Цей процес втратив свою актуальність через вимоги складних інженерних етапів, а також через відносну неефективність проведення екстенсивного окиснення метану до CO , а потім його відновлення до метанолу. Крім того, синтез-газ повинен бути чистим, вільним від Сульфур, хлоридів та інших речовин, що руйнують каталізатор. Було розраховано, що загальний ККД заводу потужністю 2000 тонн/день становитиме близько 70% для метанолу паливного класу за умови, що надлишок виробленої пари можна буде використовувати або продавати [26].

Пряме перетворення метану на метанол дає рідкий продукт лише за одну стадію та є більш енергетично ефективнішим, адже процес окиснення переривається на його початковій стадії:



1.9.2. Впровадження метанолу у промисловість.

Каталітичне перетворення широко доступних молекул в хімічні речовини з високою доданою вартістю є важливим завданням у хімічному синтезі та машинобудуванні. Реакції дегідрогенізації метанолу до формальдегіду (ФА) та дегідратація до диметилового етеру (ДМЕ) були індустріалізовані протягом десятиліть через їх важливу роль у сучасній хімічній промисловості [27].

На практиці ФА отримують методом прямої дегідрогенізації метанолу з використанням каталізатора благородного металу (Ag, Pt, оксиду Молібдену, Феруму та Ванадію). Проте традиційні каталізатори на основі металів показали недоліки надмірного окиснення реагентів. Серед них можна зокрема виокремити низьку стабільність каталізатора та неспроможність його повторного використання, потенційну загрозу безпеці (закупорювання реактора та небезпека вибуху). Це робить такі каталізатори непридатними до використання через вимоги до захисту навколишнього середовища.

Дегідрогенізація метанолу до ФА є досить складним процесом, який потребує розриву не лише С-Н, але й О-Н зв'язку [28]. Одним із найбільш серйозних недоліків каталізаторів на основі металів у процесі перетворення метанолу є надмірне окиснення як реагентів, так і продуктів, що утворюють СО або СО₂. Це у свою чергу знижує селективність до продуктів реакції та спричиняє значні матеріальні, енергетичні витрати та екологічні проблеми.

Енергія зв'язку С-Н у ФА нижча, ніж у метанола. Це означає, що ФА легше спалити до СО/СО₂, ніж метанол. Таким чином, важко отримати високу селективність ФА за допомогою окисної дегідрогенізації метанолу, особливо на каталізаторі з високою здатністю активації кисню (благородні метали, оксиди перехідних металів).

У свою чергу, було доведено, що вуглецеві каталізатори мають м'яку окисно-відновну властивість, завдяки чому уникається надмірне окиснення алканів [29].

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.

2.1. Реактиви та матеріали.

Нікель нітрат тетрагідрат ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$) – темно-зелені кристали, молекулярна маса 254.79 г/моль, густина 2.05 г/см³, розчинність у воді 235 г на 100 мл за 25°C.

Кальцій нітрат гексагідрат ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$) – білі кристали, молекулярна маса 272.22 г/моль, густина 1.82 г/см³, розчинність у воді 129 г на 100 мл за 20°C.

2-гідрокси-1,2,3-пропантрикарбонова кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) – білий кристалічний порошок, молекулярна маса 192.14 г/моль, густина 1.66 г/см³, розчинність у воді 145 г на 100 мл за 20°C. Слабка органічна кислота, тривіальна назва – лимонна кислота.

Нітратна кислота (HNO_3) – сильна неорганічна кислота та окисник. Молекулярна маса 63.02 г/моль, густина 1.41 г/см³. Отруйна безбарвна рідина з різким запахом.

Етен (C_2H_4) – це газ без кольору з ледь відчутним запахом. Молекулярна маса 28.06 г/моль, густина (с.у.) 1.18 г/л, розчинність у воді 0.131 на 1 л за 20°C. Легший за повітря, добре розчинний у спирті та інших органічних розчинниках.

Водень (H_2) – газ без запаху та смаку, що добре розчиняється у таких металах як паладій. Молекулярна маса 2.02 г/моль, густина (с.у.) 0.09 г/л, розчинність у воді 1.6 мг/л за 20°C.

Аргон (Ar) – інертний газ без запаху, смаку та кольору. Молекулярна маса 39.95 г/моль, густина (с.у.) 1.784 г/л, розчинність у воді 33.6 мг/л за 20°C.

Гелій (He) – не токсичний, легкий одноатомний інертний газ, що немає смаку, запаху та кольору. Молекулярна маса 4.00 г/моль, густина (с.у.) 0.1786 г/л, розчинність у воді 1.5 мг/л за 20°C.

2.2. Синтез вуглецевих нанотрубок.

2.2.1. Синтез Ni/CaO каталізатора.

у 200 мл дистильованої води були розчинені такі речовини: 24,6 г кристалогідрату нітрату кальцію; 19,4 г кристалогідрату нітрату нікелю та 20 г 2-гідрокси-1,2,3-пропантрикарбонової кислоти. Отриманий розчин зеленого кольору прокалювали у муфельній печі протягом 2 годин за температури 120°C з подальшим прожарюванням протягом 5 годин за температури 700°C. Вихід готового Ni/CaO каталізатора становив у середньому 11 грам. На рисунку 2.1. продемонстровано отриманий Ni/CaO каталізатор після прожарювання у муфельній печі.



Рис. 2.1. Отриманий каталізатор Ni/CaO після прожарювання у муфельній печі протягом 5 годин за температури 700°C.

2.2.2. Синтез БВНТ на Ni/CaO каталізаторі.

Готові БВНТ були синтезовані методом каталітичного розкладання етену на каталізаторі Ni/CaO, а саме методом хімічного осадження з газової фази (CVD) з подальшим кип'ятінням у нітратній кислоті з метою їх очищення від залишків каталізатора та аморфного вуглецю.

Для отримання БВНТ з діаметром 35 нм, кварцовий човник з 0,7 г каталізатора був поміщений у трубчастий реактор. Синтез проводився у безперервному потоці водню (150мл/хв) і аргону (625мл/хв) та одночасного нагрівання реактора до 700°C. Етен (75 мл/хв) вводили у газову суміш після відображення на термостаті необхідної температури. Процес синтезу за цих умов здійснювали протягом 30 хвилин. Реактор охолоджували у потоці аргону до кімнатної температури за допомогою лабораторних вентиляторів.

Умови проведення синтезу БВНТ узагальнено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Умови проведення синтезу БВНТ методом CVD (хімічним осадженням з газової фази).

Джерело вуглецю	Етен
Температура синтезу	700°C
Концентрація етену	8.8% об
Концентрація водню	17.6% об
Концентрація аргону	73.6% об
Витрата газової суміші	850 мл/хв

2.2.3. Очистка БВНТ від каталізатора та аморфного вуглецю.

БВНТ очищали від каталізатора та аморфного вуглецю методом обробки 35% нітратною кислотою із використанням зворотнього холодильника

протягом 2 годин. Очистку провели з фільтруванням, промиванням дистильованою водою та сушінням за температури 160 °С.

2.2.4. Статистична обробка даних.

Було проведено статистичну обробку даних. Загальна кількість синтезів БВНТ складала 80. Відношення середнього квадратичного відхилення до середнього значення менше 1. Дисперсія даних складає приблизно 23.7%, що вказує на те, що дані є близькими до середнього значення. Отримані результати свідчать про високу повторюваність та контрольованість процесу синтезу.

Таким чином, синтез вуглецевих нанотрубок відбувається стабільно і контрольовано, з невеликими відхиленнями у результатах.

У таблиці 2.2. та на рисунку 2.2. відображено статистичні дані, що були отримані на основі загального виходу вуглецевих нанотрубок після їх очищення.

Таблиця 2.2. Статистичні дані виходу готових вуглецевих нанотрубок.

Кількість проведених синтезів, N	80
Середнє значення, г	0.58
Середнє квадратичне відхилення, σ	0.14
Загальний вихід, г	46.79
Мінімальне значення, г	0.076
Медіанне значення, г	0.63
Максимальне значення, г	0.76
Вихід очищених нанотрубок, %	83.55

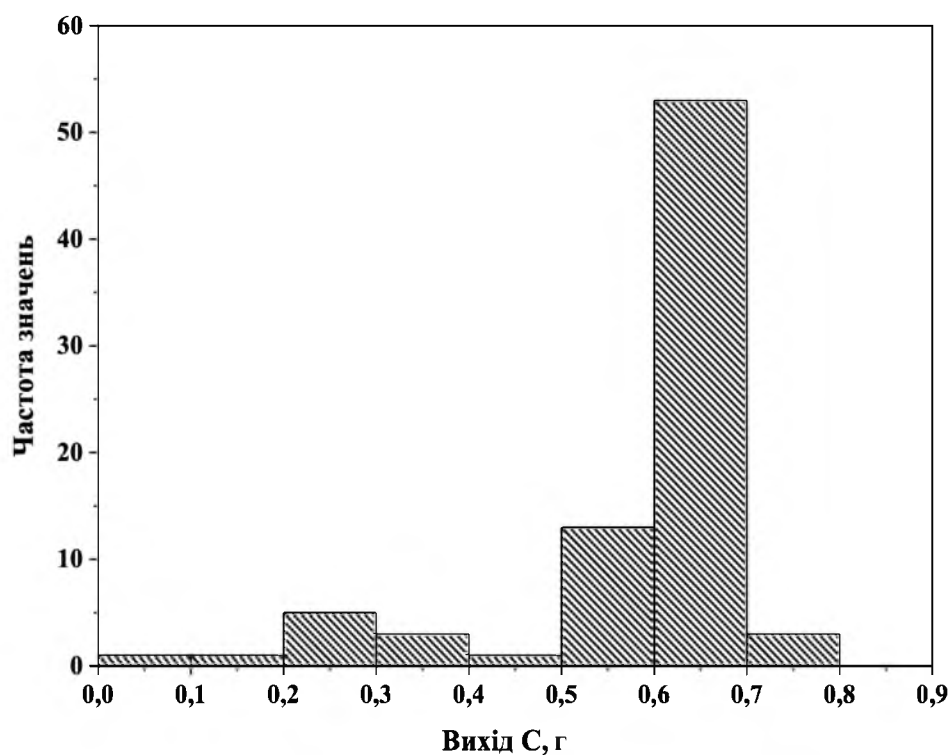


Рис. 2.2. Частота отриманих значень готових вуглецевих нанотрубок.

2.2.5. Обробка вуглецевих нанотрубок.

На рисунку 2.3. представлена схема установки, що була застосована для обробки БВНТ та задіяна у ході експерименту.

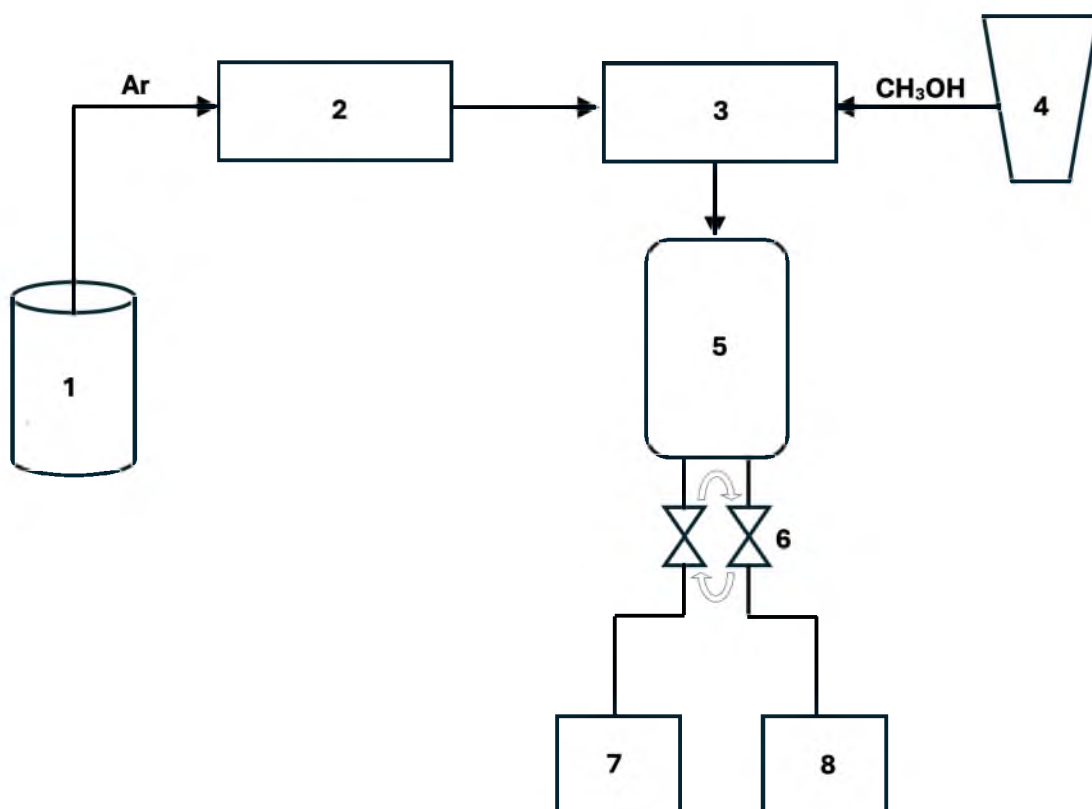


Рис. 2.3. Схема установки для обробки та хроматографічного дослідження зразку БВНТ.

1 – балон з газом (Ar); 2 – регулятор потоку газів; 3 – випаровувач; 4 – шприцевий насос; 5 – реактор; 6 – крани дозатори (2 шт); 7 – хроматограф Chrom-5; 8 – хроматограф LHM-80.

2.3. Методи досліджень.

2.3.1. Дослідження морфології зразка.

Морфологію зразка БВНТ було охарактеризовано за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM, Mira3 Tescan) та трансмісійної електронної мікроскопії (TEM, JEM-1200EX). Кристалічну структуру зразка охарактеризовано за допомогою рентгенівської дифракції (XRD). XRD проводили за допомогою D8 ADVANCE, Bruker AXS, випромінювання Cu K α , $\lambda = 0,15418$ нм, працювало за 40 кВ і 40 мА. Інфрачервоні спектри Фур'є (FTIR) були отримані за допомогою спектрометра Spectrum-One (PerkinElmer).

2.3.2. Методика визначення питомої поверхні та розміру пор.

Питому поверхню та криву розподілу пор за розміром розраховували методом Брунауера–Еммета–Теллера (БЕТ).

Товщина стінки БВНТ (L_c) була розрахована за XRD відповідно до рівняння Шеррера (2):

$$L_c^{XRD} = \frac{K_{002}\lambda}{\beta_{002}\cos\theta_{002}} \quad (2)$$

де $K_{002} = 0.89$ – постійна Уоррена; λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання, нм; β_{002} - повна кутова ширина дифракційного максимуму на половині висоти (FWHM) лінії (002), радіан 2θ кута; θ_{002} – кут дифракції, що відповідає максимуму лінії (002), град [30, 31].

Латеральний розмір бездефектних площин (а-вісь) БВНТ (L_a) розраховували за допомогою XRD згідно рівняння (4):

$$L_a^{XRD} = \frac{K_{100}\lambda}{\beta_{100}\cos\theta_{100}} \quad (4)$$

де, $K_{100} = 1.84$ - постійна Уоррена; β_{100} – повна кутова ширина дифракційного максимуму на половині висоти (FWHM) лінії (100), радіан 2θ кута; θ_{100} – кут дифракції, що відповідає максимуму лінії (100), град [32].

2.3.3. Каталітична активність вуглецевих нанотрубок.

Конверсію метанолу на каталізаторах досліджували в реакторі у проточному режимі. Перед каталітичними тестами БВНТ активували обробкою протягом 2 годин за температури 400 °С в атмосфері H_2 . Каталітичні випробування проводили за атмосферного тиску в діапазоні температур від 100 до 550 °С з використанням кварцового трубчастого реактора з внутрішнім діаметром 10 мм. Маса каталізатора для зразку становила 0,1 г. БВНТ були розташовані всередині реактора між двома шарами кварцової вати. Загальна швидкість потоку становила 70 cm^3/hv (50 cm^3/hv Ag , 20 cm^3/hv CH_3OH). За цих умов вагова годинна об'ємна швидкість (WHSV) дорівнювала 17,1 $год^{-1}$. Метанол подавався шринцевим насосом у випаровувач. Тест на усунення внеску вторинних реакцій був проведений в порожньому реакторі та реакторі, заповненому кварцовою ватою. Перетворення метанолу не спостерігалось.

Для аналізу продукту використовували два газових хроматографів з різними детекторами, а саме: Chrom-5 з полум'яно-іонізаційним детектором і

капілярною колонкою Hewlett Packard DB-2, а також LHM-80 з детектором теплопровідності і колонкою Porapak-Q.

Конверсію метанолу (X, %) розраховували за таким співвідношенням:

$$X = \left(1 - \frac{C_{MeOH}}{C_{MeOH}^0}\right) \cdot 100\%,$$

де, C_{MeOH}^0 і C_{MeOH} – початкова концентрація метанолу та концентрація непрореагованого метанолу в реакційній суміші.

Селективність (S, %) визначили за формулою:

$$S = \left(\frac{C_i}{\sum C_n}\right) \cdot 100\%,$$

де, C_i - концентрація і-го продукту реакції; C_n - концентрацію всіх продуктів реакції.

Вихід (Y, %) розраховували за формулою:

$$Y = \frac{X \cdot S}{100}.$$

де, X – конверсія (%); S – селективність (%).

Термодинамічні розрахунки для рівноважної конверсії метанолу були обчислені з використанням термодинамічних даних з літератури. [33].

Розрахунки проводили за програмою US GAMESS [34] методом теорії функціоналу густини (DFT). Для моделювання БВНТ був використаний графеноподібний матеріал, а саме поліциклічний ароматичний вуглеводень $C_{96}H_{24}$ (гідрогенізований графен).

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСІДЖЕННЯ.

3.1. Структура та поверхневі функції БВНТ.

На рисунку 3.1. продемонстровані типові ТЕМ та СЕМ зображення БВНТ. Зразок представлений у вигляді циліндричної нанотрубки з високим вмістом ушкоджень, що свідчить про дефектність. Діаметри БВНТ знаходяться в широкому діапазоні від 10 до 80 нм із середньою товщиною стінки 5-6 нм. Зразок містив домішки наночастинок металу з каталізатором, що були дисперговані по довжині нанотрубок. Проведено додатковий аналіз для визначення кількості та складу домішок методом енергодисперсійної рентгенівської флуоресцентної спектроскопії. Результати показали, що масова частка золи в БВНТ становить 1,5%-3%. Склад залишкової золи 5% СаО (2,1-2,2% масової частки металу Ni в БВНТ).

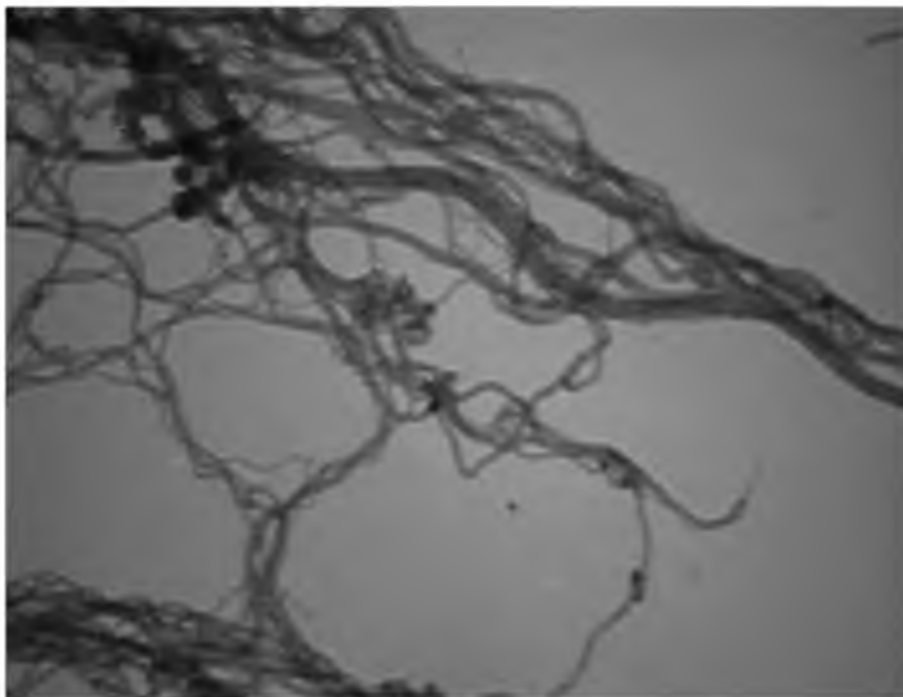


Рис. 3.1. ТЕМ зображення БВНТ, масштаб – 200 нм.

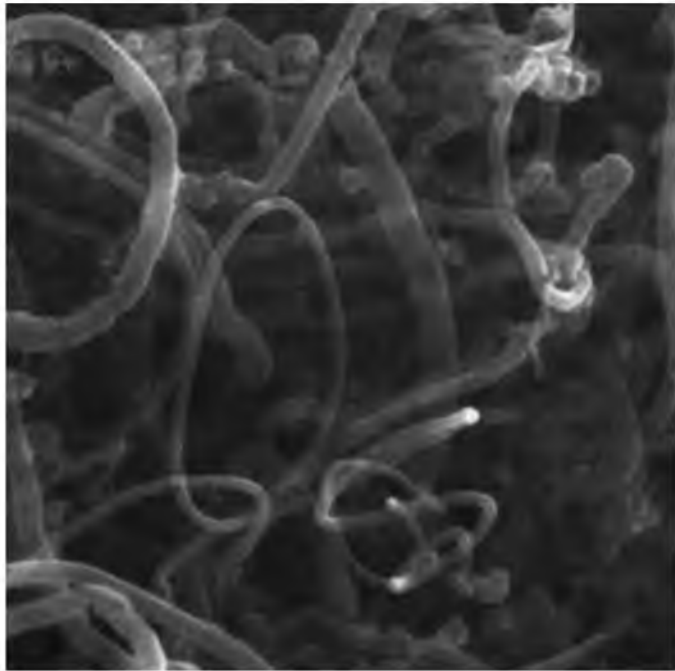


Рис. 3.2. СЕМ зображення БВНТ, масштаб – 500 нм.

У таблиці 3.1. наведено структурні характеристики БВНТ на основі ТЕМ та рентгенівської дифракції (XRD).

Таблиця 3.1. Характеристики структури БВНТ; d_{out} – зовнішній діаметр БВНТ; d - міжплощинна відстань; L_c - товщина стінок БВНТ; L_a – латеральний розмір бездефектних площин (а-вісь); N_c - кількість графенових шарів, визначена як L_c/d ; S – питома площа поверхні; V_m – об’єм мікропор; V_{Σ} – загальний об’єм пор.

Характеристики структури	БВНТ
d_{out} , нм	35
d , нм	0,344
L_c , нм	7,9
L_a , нм	7,6
N_c	23

$S, \text{ м}^2/\text{г}$	150
$V_m, \text{ м}^3/\text{г}$	0,01
$V_\Sigma, \text{ м}^3/\text{г}$	0,48

XRD представлено на рисунку 3.3. Пік (002) при $25,5^\circ 2\theta$ в XRD був використаний для оцінки міжплощинної відстані за законом Брегга та товщини шару за рівнянням Дебая-Шеррера. Міжплощинна відстань близька до граничного значення $0,3354 \text{ нм}$. Товщина стінки графенових шарів коливається в діапазоні $5\text{-}6 \text{ нм}$. Аналіз рефлексу (100) при $42,7^\circ 2\theta$ в XRD дозволяє визначити латеральний розмір бездефектних площин L_a , що означає, що менший L_a вказує на вищу дефектність БВНТ. Розмір наночастинок Ni , визначений за допомогою XRD, становить 10 нм , що узгоджується з аналізом TEM. Досліджені БВНТ мають низький об'єм мікропор $0,01 \text{ м}^3/\text{г}$, що характерно для волокнистих наноматеріалів.

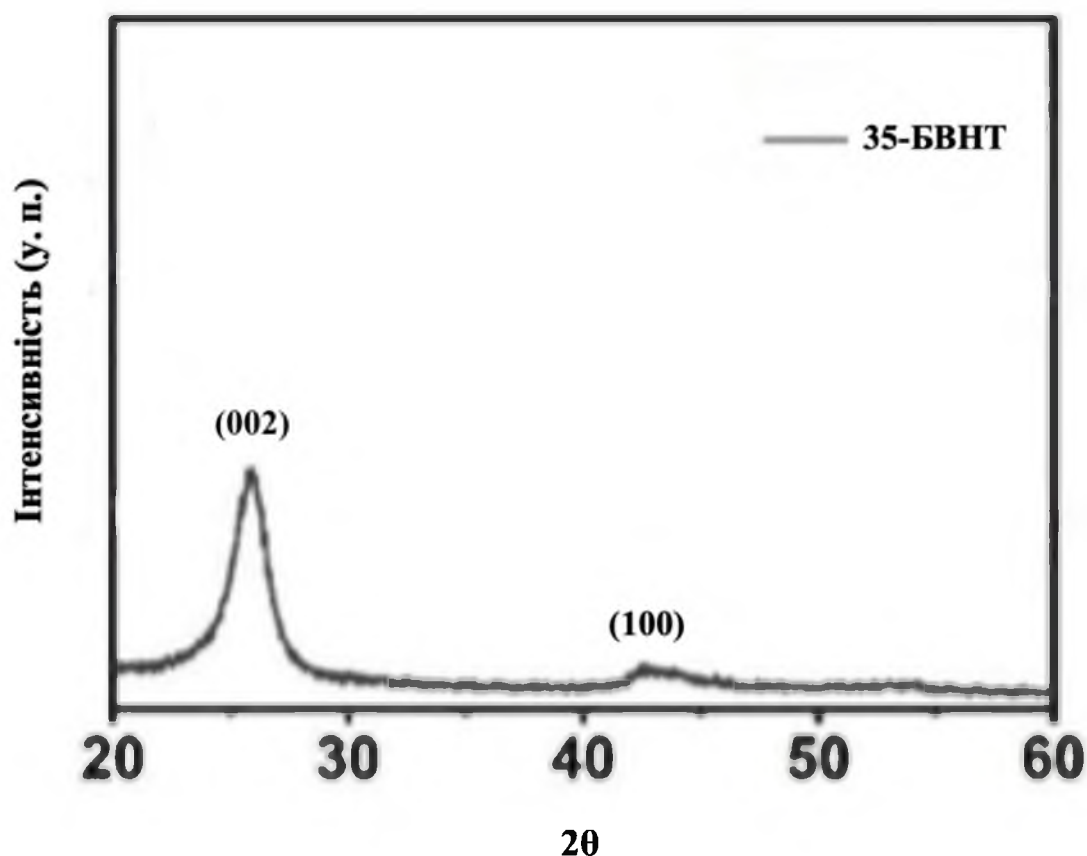


Рис. 3.3. Спектр XRD зразку БВНТ.

На рисунку 3.4. наведено спектр FTIR зразка БВНТ в діапазоні 4000–500 cm^{-1} . Аналіз отриманого спектра демонструє широкий пік при 3400 cm^{-1} , а також пік при 1630 cm^{-1} , що свідчить про валентні та деформаційні коливання гідроксильних груп поверхні адсорбованої води. FTIR відображає асиметричні (антифазні) коливання метилу при 2960 cm^{-1} і асиметричні/симетричні смуги метилу при 2920 cm^{-1} і 2850 cm^{-1} . Деформаційні коливання цих смуг виникають при 1380 і 1450 cm^{-1} відповідно. Невеликий пік при 1740 cm^{-1} можна віднести до коливань $\text{C}=\text{O}$ карбонільних груп. Виразні піки інтенсивності карбонілів і ароматичних зв'язків $\text{C}=\text{C}$ при 1600-1700 cm^{-1} . Виявлений пік при 1460 cm^{-1} можна визначити як деформаційні коливання груп CH_2 і $\text{H}-\text{C}-\text{H}$, а пік при 1380 cm^{-1} - як деформаційні коливання групи CH_3 . Абсорбція при 1110 cm^{-1} відповідає валентним коливанням $\text{C}-\text{OH}$ у спиртових групах. У той час як Карбон, що був оброблений азотною кислотою, містить велику кількість поверхневих карбоксильних груп, відсутність цих груп в отриманих БВНТ може бути пов'язана зі зменшенням кількості зразка. Таким чином, спектр містить характерні для вуглецевих матеріалів коливання, що демонструють наявність карбонільних і гідроксильних оксигеновмісних груп, а також зв'язків $\text{C}=\text{C}$.

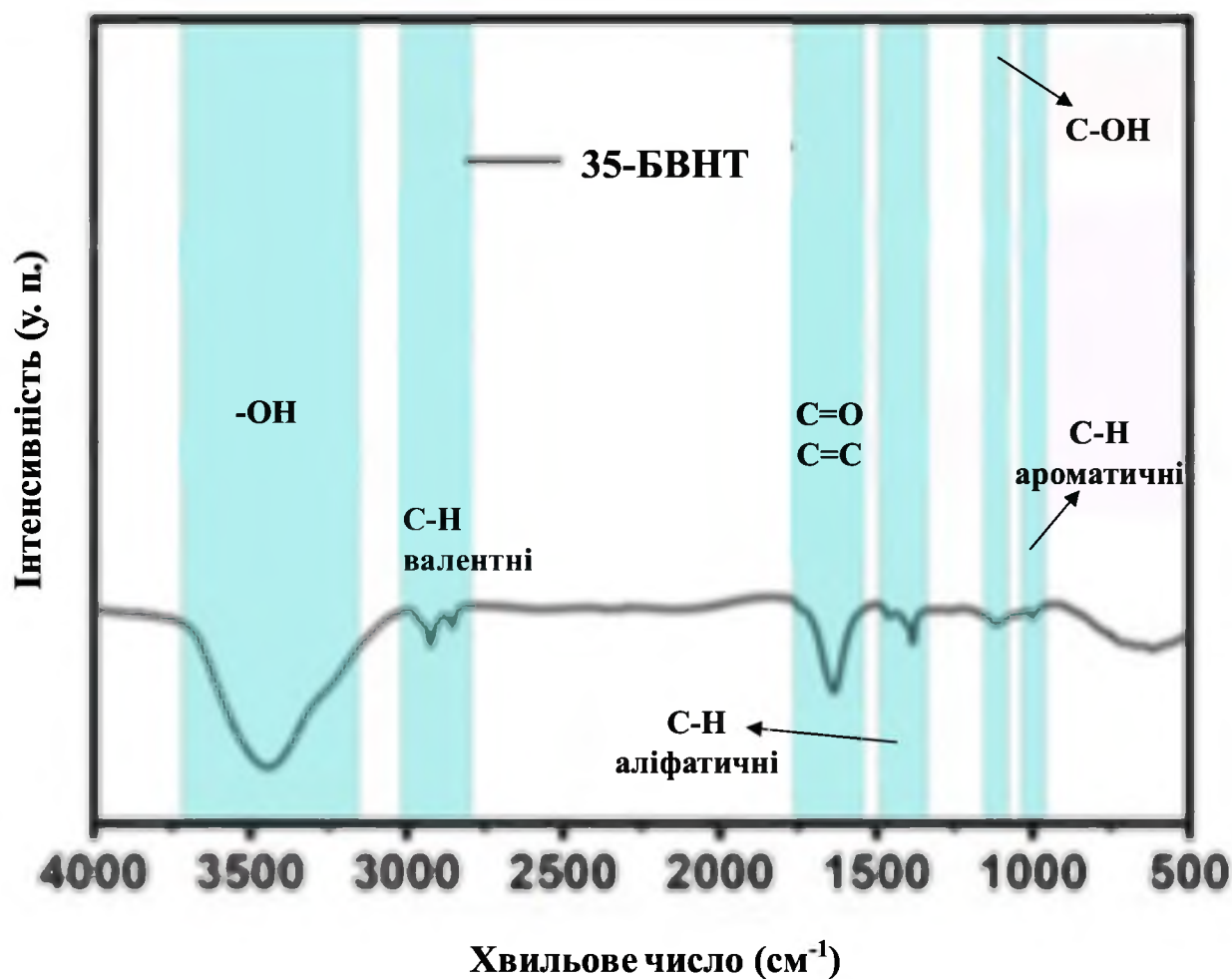


Рис. 3.4. Спектр FTIR зразку БВНТ.

Отже, аналіз отриманих БВНТ демонструє, що матеріал характеризується розвиненою поверхнею та високим вмістом дефектів.

3.2. Каталітичні властивості БВНТ.

Склад продуктів реакції конверсії метанолу залежить від температури і містить диметилловий етер (ДМЕ), формальдегід (ФА), воду (H₂O), водень (H₂), монооксид карбону (CO) та метан (CH₄). Інших продуктів виявлено не було. Таким чином, як кислотно-основний, так і окисно-відновний напрямки конверсії метанолу відбуваються на БВНТ. Визначений вуглецевий баланс під час усіх дослідів становив 100%.

На рисинку 3.5. наведено температурну залежність конверсії метанолу та виходу ФА. Єдиними вуглецевмісними продуктами перетворення метанолу на БВНТ за температур нижче 450°C є ДМЕ та ФА. Додатково визначали СО та CH_4 як продукти реакції в інтервалі температур 450-550°C. Реакція починається за температур 150 °C і 200 °C відповідно. За найвищої температури 550 °C конверсія метанолу досягає 54,8%.

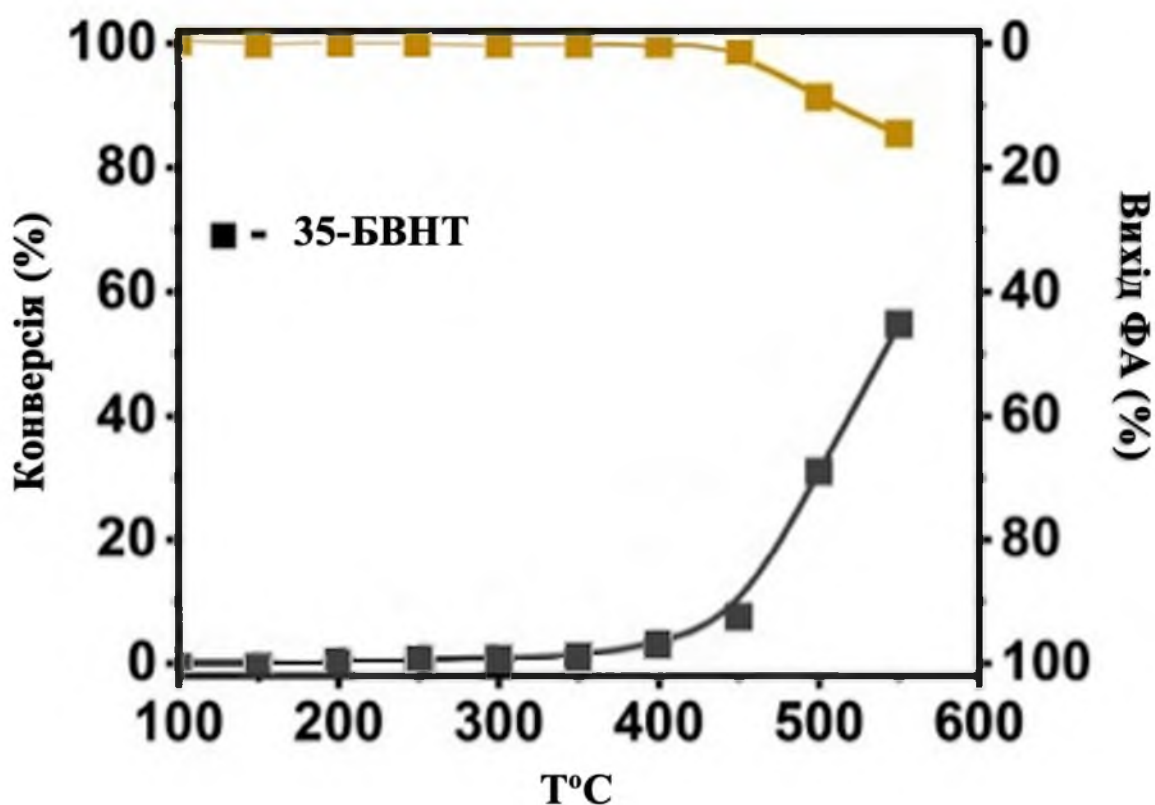


Рис. 3.5. Температурні залежності конверсії метанолу та виходу ФА на БВНТ.

Отримана конверсія метанолу на БВНТ набагато нижча від рівноважної конверсії, представленої на рисунку 3.6. Теоретичні конверсії за 550 °C становлять 98,5% для чистого метанолу та 99,6% для використаної суміші 26,8% метанолу в інертному розчині. Вихід ФА зростає із підвищенням температури і корелює з конверсією метанолу. За 550°C вихід ФА становив 14,6 %.

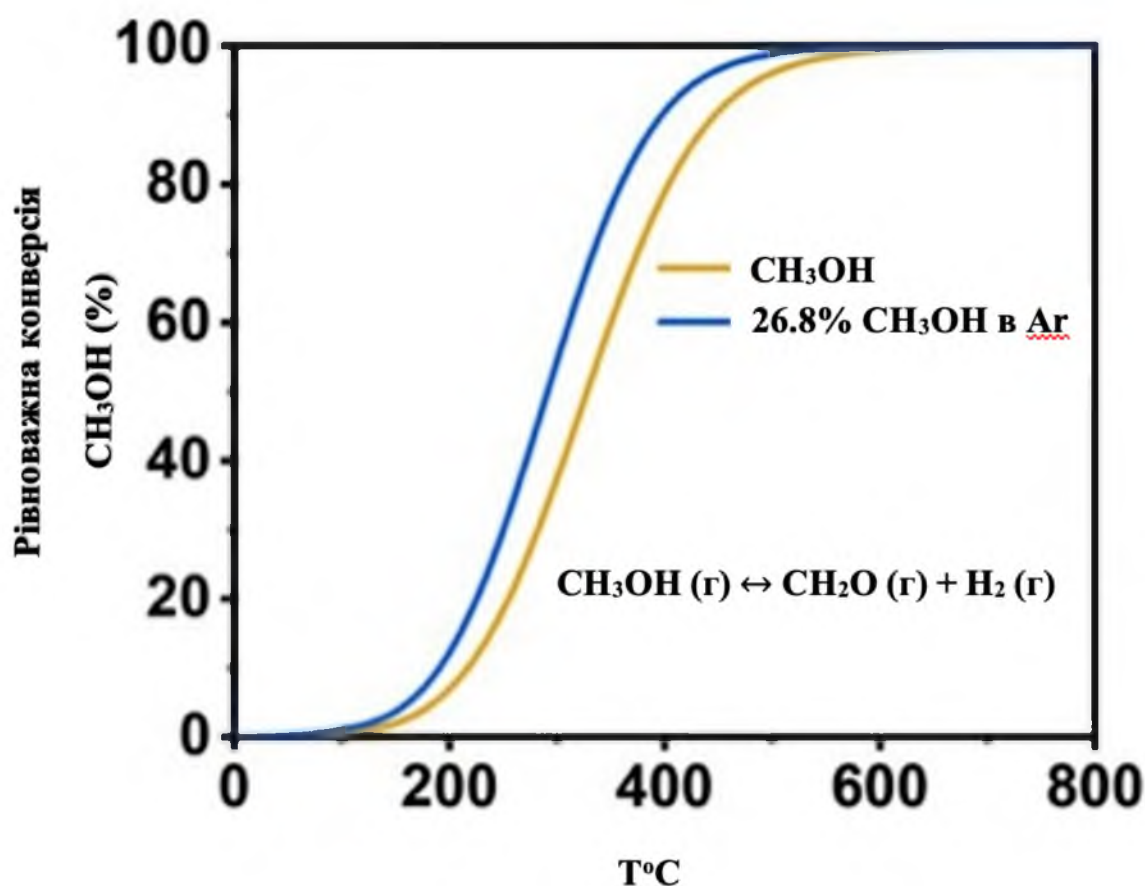


Рис. 3.6. Температурна залежність рівноважної дегідрогенізації метанолу для чистого метанолу та метанолу з концентрацією 12 ммоль/л, що відповідає потоку 50 см²/хв Ar та 20 см²/хв CH₃OH.

Отже, хімічний процес, який призводить до утворення CO, знижує швидкість перетворення метанолу. В умовах експерименту CO було отримано лише за 550°C.

На рисунку 3.7. наведено температурну залежність селективності по ДМЕ. Для зразку максимум селективності досягається за 350-400 °C. Подальше підвищення температури до 550°C призводить до зниження селективності ДМЕ до 72,6% на БВНТ.

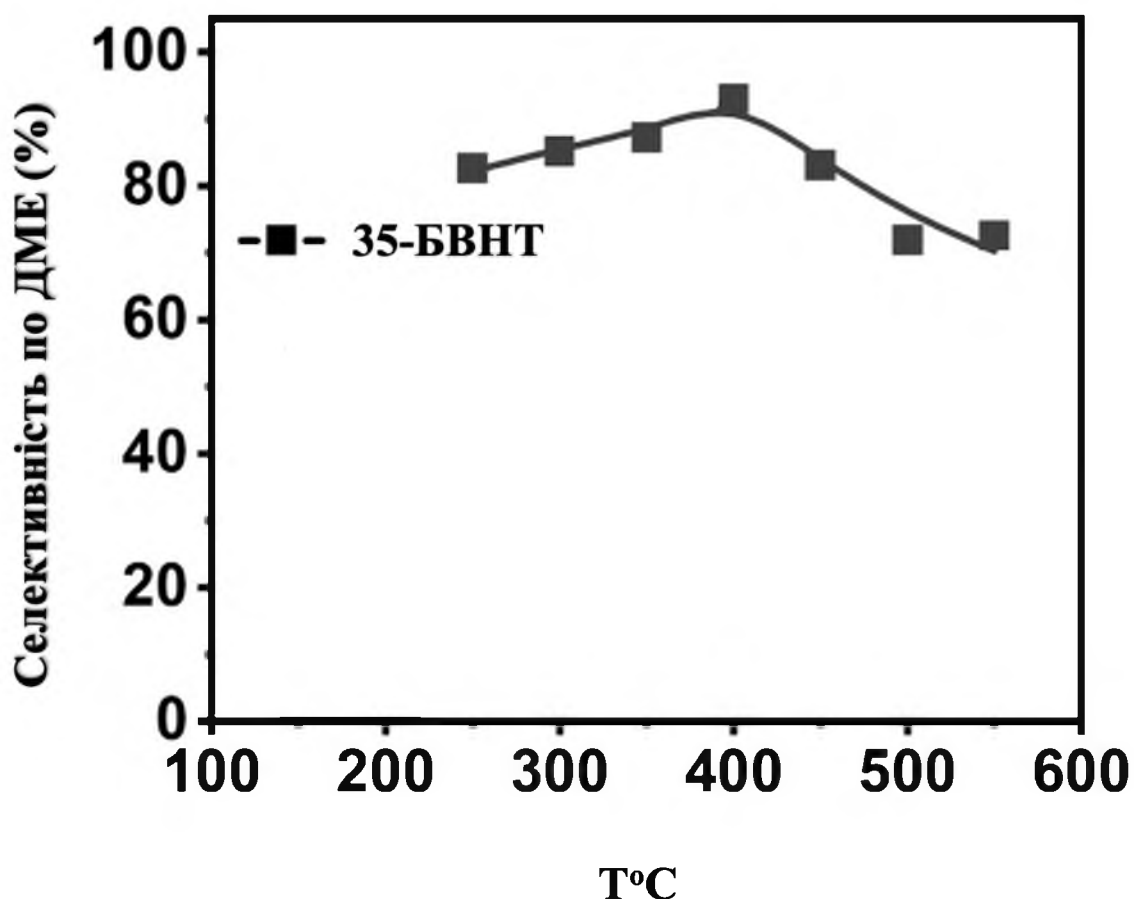


Рис. 3.7. Температурна залежність селективності по ДМЕ для зразку БВНТ.

Каталітичну активність БВНТ можна також виразити як питому витрату метанолу за 550 °С. Швидкість споживання метанолу для БВНТ становила $2,7 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ м⁻²с⁻¹.

Співвідношення швидкості реакції на окисно-відновному та кислотно-основному напрямках (R_r/r) можна визначити як кореляцію між швидкістю утворення ДМЕ та швидкостями формування $\text{ФА} + \text{СО} + \text{СН}_4$ за температури 550 °С. R_r/r становив 0,4 для БВНТ.

Отже, за отриманим результатом можна зробити висновок, що енергія активації (E_a) утворення ДМЕ є вищою за E_a утворення ФА. Тоді, сумарна E_a утворення ФА, СО та СН_4 близька за значенням до E_a утворення ДМЕ.

3.3. Кислотно-основні та окисно-відновні активні центри перетворення метанолу.

Основним продуктом перетворення метанолу є ДМЕ. Традиційним активним центром дегідратації метанолу, що призводить до утворення ДМЕ, є карбоксильна група [35]. Отже, вищий кислотний характер поверхні вуглецевого матеріалу призводить до збільшення швидкості утворення ДМЕ. Присутність ДМЕ в продуктах реакції дозволяє зробити висновок про наявність додаткового активного центру для утворення ДМЕ, іншого від карбоксильної групи. Порівнюючи вміст поверхневих функціональних груп із селективністю до ДМЕ, можна припустити, що існує також гідроксильна група, яка може бути пов'язана з утворенням ДМЕ на БВНТ та вуглецевих матеріалах.

Існує обмежена кількість досліджень, що аналізують утворення ФА на вуглецевих каталізаторах [36]. Було виявлено, що на окиснених БВНТ високий вихід ФА можна одержати лише за допомогою такого окисника, як кисень. На основі нещодавнього механістичного розуміння реакцій окисної дегідрогенізації алканів, що каталізуються вуглецем, було припущено, що карбонільні групи, зокрема хінонові, діють як активні центри в окисній дегідрогенізації метанолу. Обговорювалося, що окисна дегідрогенізація метанолу з утворенням ФА відбувається на хінон-карбонільних групах за окисно-відновним механізмом карбоніл-гідроксильних пар так само, як і в алканових ОДГ-реакціях. Запропонований механізм полягає в адсорбції метанолу на віцинальних групах $C=O$ з розривом зв'язків $C-H$, $O-H$ метанолу та одночасним утворенням ФА та гідрогенізація $C=O$ до груп $C-OH$. Далі кисень реагує з групою $C-OH$ з утворенням $C=O$.

В одному з досліджень швидкість конверсії метанолу для окиснених БВНТ складала $1,3 \cdot 10^{-9}$ моль $\cdot$ г $^{-1}$ $\cdot$ с $^{-1}$ за 280°C із селективністю ФА 10% за відсутності кисню та селективністю ФА 40% за наявності кисню [37]. Під час проведення експерименту отримана швидкість конверсії метанолу для БВНТ становила $3,5 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ г $^{-1}$ $\cdot$ с $^{-1}$ із селективністю ФА 16%. Представлені результати свідчать

про відсутність прямої кореляції між каталітичною активністю БВНТ та поверхневою концентрацією карбонілів і наявністю кисню.

Як було зазначено, у продуктах реакції за високих температур міститься незначна кількість метану та СО. Запропоновані механізми не передбачають утворення СО і CH_4 . Експериментально доведено, що БВНТ не активні у гідрогенізації СО ні за атмосферного, ні за підвищеного тиску.

Тому механізм перетворення метанолу є більш складним і включає більше реакцій і додаткових видів активних центрів. Загальний механізм і активні центри утворення СО і CH_4 залишаються не визначеними.

Наданий аналіз показує, що концепція, яка передбачає лише один тип активного центру, не повністю відображає всі аспекти реакції дегідрогенізації метанолу. Отримані дані свідчать про те, що швидкість дегідрогенізації метанолу пов'язана не лише з концентрацією карбонільних груп, а й з дефектністю БВНТ.

Для пошуку інших активних центрів було розглянуто два випадки взаємодії метанолу з БВНТ. Було запропоновано дефект типу моно-вакансії (МВ) та дефект типу подвійної вакансії (ПВ) як можливі активні центри для дегідрогенізації метанолу. Виявлено, що перетворення метанолу на ПВ відбувається з утворенням молекули метану, тоді як перетворення метанолу на МВ передбачає механізм дегідрогенізації з утворенням FA і H_2 .

Отримані результати демонструють, що існує щонайменше два активних центри різної природи для перетворення метанолу на вуглецевому матеріалі. До цих активних центрів можна віднести карбонільні групи та дефекти “вакансії”. Отже, якщо за температур нижче 300°C дегідрогенізація метанолу відбувається за рахунок карбонільних груп, то за температур вище 300°C основним центром перетворення є дефекти типу “вакансій”.

Схематичне моделювання дефектів типу “вакансій” представлено на рисунку 3.8.

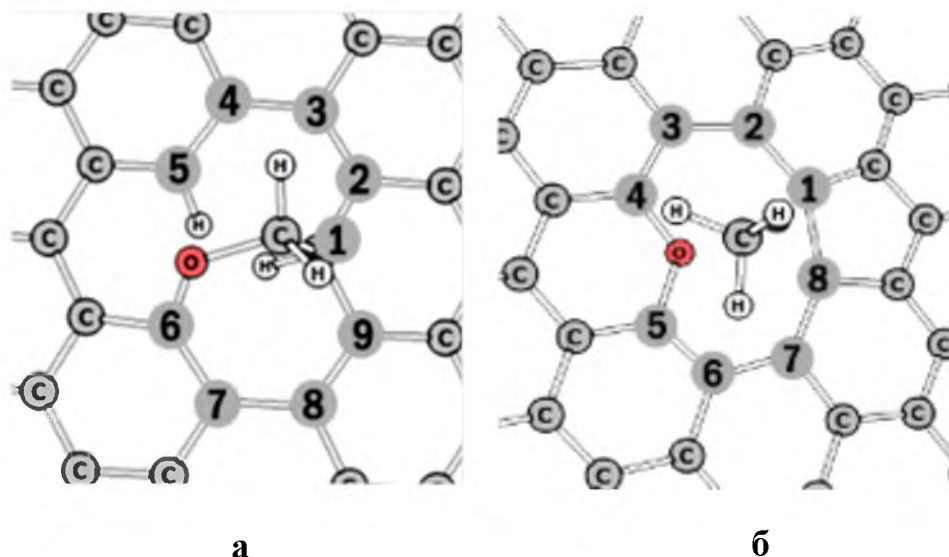


Рис. 3.8. Моделювання дефектів типу моно вакансії (а) та дефекту типу подвійної вакансії (б), як можливих активних центрів реакції перетворення метанолу.

Таким чином, теоретичне моделювання дефектів типу “вакансій” і метанолу пояснює механізм реакції дегідрогенізації. Результати підтверджують отримані експериментальні дані. Було досліджено, що активними центрами утворення ФА є не тільки карбонільні групи, а й дефекти-вакансії. Розгляд цих активних центрів викликає інтерес для майбутніх досліджень з метою розробки ще більш ефективного вуглецевого каталізатора для дегідрогенізації метанолу.

ВИСНОВКИ

1. Отримано БВНТ з зовнішнім діаметром 35 нм методом хімічного осадження з газової фази (CVD) з використанням Ni/CaO каталізатора. Кількість графенових шарів становила 23. На основі TEM та XRD було виявлено, що матеріал характеризується низьким об'ємом мікропор ($0,01 \text{ м}^3/\text{г}$), великою площею поверхні та високим вмістом дефектів;
2. Продемонстровано каталітичну активність нановуглецевих матеріалів у дегідрогенізації метанолу. Встановлено, що конверсія залежить від температури ($100\text{-}550^\circ\text{C}$). За найвищої температури 550°C перетворення метанолу досягає 54,8%. Встановлено, що хімічний процес, який призводить до утворення CO, знижує швидкість конверсії. Вихід ФА становить 14,6% та зростає із підвищенням температури. Селективність ФА та CO_2 становлять 16% та 5% відповідно;
3. Визначено склад продуктів за допомогою двох газових хроматографів з різними детекторами. Під час експерименту було отримано диметиловий етер (ДМЕ), формальдегід (ФА), воду (H_2O), водень (H_2), монооксид карбону (CO) та метан (CH_4). Інших продуктів виявлено не було;
4. Проаналізовано спектр FTIR. Зразок містить характерні для вуглецевих матеріалів смуги коливання, що демонструють наявність карбонільних і гідроксильних оксигеновмісних груп, а також зв'язків $\text{C}=\text{C}$;
5. Виявлено, що нановуглецевий матеріал залишається стабільним при температурі $\leq 700^\circ\text{C}$ протягом 72 годин і демонструє селективність до етену 80-90%;
6. Припущено, що існує щонайменше два активних центри різної природи для перетворення метанолу на вуглецевому матеріалі. Базуючись на отриманих експериментальних даних, нами було запропоновано, що активними центрами утворення ФА є не тільки віцинальні карбонільні групи, а й дефекти типу моно вакансії та подвійної вакансії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Bibliography

1. Fan X. Graphene: a promising two-dimensional support for heterogeneous catalysts. *Frontiers in Materials*. 2015. T. 1. C. 39.
<https://doi.org/10.3389/fmats.2014.00039>
2. De Jong K.P., Geus J.W. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. *Catalysis Reviews*. 2000. T. 42, № 4. C. 481–510.
<https://doi.org/10.1081/CR-100101954>
3. Castillejos E., Serp P. Carbon nanotubes for catalytic applications. Carbon nanotubes and related structures: synthesis, characterization, functionalization, and applications. 2010. C. 321–347.
<https://doi.org/10.1002/9783527629930.ch11>
4. Kumar M., Ando Y. Carbon nanotube synthesis and growth mechanism. Carbon nanotubes-synthesis, characterization, applications. 2011. C. 147–170.
<https://doi.org/10.5772/19331>
5. Serp P., Figueiredo J.L. (Eds.). Carbon materials for catalysis. John Wiley & Sons. 2008.
6. Petrosius S.C., Drago R.S. Decomposition of chlorinated hydrocarbons using metal oxides supported on carbonaceous adsorbents. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1992. № 4. C. 344–345.
<https://doi.org/10.1039/C39920000344>
7. Coughlin R.W., Farooque M. Electrochemical gasification of coal-simultaneous production of hydrogen and carbon dioxide by a single reaction involving coal, water, and electrons. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 1980. T. 19, № 2. C. 211–219.
<https://doi.org/10.1021/i260074a002>
8. Strelko V.V., Kuts V.S., Thrower P.A. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions. *Carbon*. 2000. T. 38, № 10. C. 1499–1503.

[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00121-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00121-4)

9. Villa A., Janjic N., Spontoni P., Wang D., Su D.S., Prati L. Au–Pd/AC as catalysts for alcohol oxidation: Effect of reaction parameters on catalytic activity and selectivity. *Applied Catalysis A: General*. 2009. T. 364, № 1-2. C. 221–228.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.059>
10. Yao S., Yang C., Tan Y., Han Y. Deactivation and regeneration of an activated carbon-supported nickel catalyst for methanol carbonylation in the vapor phase. *Catalysis Communications*. 2008. T. 9, № 11-12. C. 2107–2111.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.04.002>
11. Wang H., Maiyalagan T., Wang X. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications. *ACS Catalysis*. 2012. T. 2, № 5. C. 781–794.
<https://doi.org/10.1021/cs200652y>
12. Liu Z., Nie H., Yang Z., Zhang J., Jin Z., Lu Y., Huang S. Sulfur–nitrogen co-doped three-dimensional carbon foams with hierarchical pore structures as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reactions. *Nanoscale*. 2013. T. 5, № 8. C. 3283–3288.
<https://doi.org/10.1039/C3NR34003A>
13. Yu D., Nagelli E., Du F., Dai L. Metal-free carbon nanomaterials become more active than metal catalysts and last longer. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2010. T. 1, № 14. C. 2165–2173.
<https://doi.org/10.1021/jz100533t>
14. Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 1998. T. 173, № 2. C. 259–271.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00184-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00184-7)
15. Arunajatesan V., Chen B., Möbus K., Ostgard D.J., Tacke T., Wolf D. 15 Carbon-Supported Catalysts for the Chemical Industry. *Carbon materials for catalysis*. 2009. C. 535.

<https://doi.org/10.1002/chin.200922272>

16. Jüntgen H. Activated carbon as catalyst support: a review of new research results. *Fuel*. 1986. T. 65, № 10. C. 1436–1446.
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90120-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90120-1)
17. Figueiredo J.L. Functionalization of porous carbons for catalytic applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013. T. 1, № 33. C. 9351–9364.
<https://doi.org/10.1039/C3TA10876G>
18. Machado B.F., Oubenali M., Axet M.R., Nguyen T.T., Tunckol M., Girleanu M., Serp P. Understanding the surface chemistry of carbon nanotubes: Toward a rational design of Ru nanocatalysts. *Journal of Catalysis*. 2014. T. 309. C. 185–198.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.09.016>
19. Bitter J.H., De Jong K.P. Preparation of Carbon-Supported Metal Catalysts. *Carbon materials for catalysis*. 2008. C. 157–176.
<https://doi.org/10.1002/9780470403709.fmatter>
20. Toebe M.L., van Dillen J.A., de Jong K.P. Synthesis of supported palladium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001. T. 173, № 1-2. C. 75–98.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00146-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00146-7)
21. Chai G.S., Yoon S.B., Yu J.S., Choi J.H., Sung Y.E. Ordered porous carbons with tunable pore sizes as catalyst supports in direct methanol fuel cell. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. T. 108, № 22. C. 7074–7079.
<https://doi.org/10.1021/jp0370472>
22. Derbyshire F.J., De Beer V.H.J., Abotsi G.M.K., Scaroni A.W., Solar J.M., Skrovanek D.J. The influence of surface functionality on the activity of carbon-supported catalysts. *Applied Catalysis*. 1986. T. 27, № 1. C. 117–131.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81051-9](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81051-9)
23. Shetty A., Molahalli V., Sharma A., Hegde G. Biomass-derived carbon materials in heterogeneous catalysis: A step towards sustainable future.

Catalysts. 2022. T. 13, № 1. C. 20. Lee S. Methanol synthesis technology. 1989.

<https://doi.org/10.3390/catal13010020>

24. Mahboob S., Tahir K., Ali S., Liaqat I., Aftab N. Development of Syngas Using Feedstock for the Replacement of Expensive Energy Resources. 2023.

<https://doi.org/10.5772/intechopen.1002019>

25. Piquette R.A. Methanol Manufacture from Various Synthesis Gases. Proc. Canpac 81. 1981. T. XXXIX-I.

26. Gesser H.D., Hunter N.R., Prakash C.B. The direct conversion of methane to methanol by controlled oxidation. Chemical Reviews. 1985. T. 85, № 4. C. 235–244.

<https://doi.org/10.1021/cr00068a001>

27. Malik M.I., Abatzoglou N., Achouri I.E. Methanol to formaldehyde: an overview of surface studies and performance of an iron molybdate catalyst. Catalysts. 2021. T. 11, № 8. C. 893.

<https://doi.org/10.3390/catal11080893>

28. Yan P., Zhang X., Herold F., Li F., Dai X., Cao T., Qi W. Methanol oxidative dehydrogenation and dehydration on carbon nanotubes: active sites and basic reaction kinetics. Catalysis Science & Technology. 2020. T. 10, № 15. C. 4952–4959.

<https://doi.org/10.1039/D0CY00619J>

29. Maldonado-Hódar F.J., Madeira L.M., Portela M.F. The use of coals as catalysts for the oxidative dehydrogenation of n-butane. Applied Catalysis A: General. 1999. T. 178, № 1. C. 49–60.

[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00273-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00273-7)

30. Bahmanpour A.M., Hoadley A., Tanksale A. Critical review and exergy analysis of formaldehyde production processes. Reviews in Chemical Engineering. 2014. T. 30, № 6. C. 583–604.

<https://doi.org/10.1515/revce-2014-0022>

31. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *The Journal of Chemical Physics*. 1992. T. 96, № 3. C. 2155–2160.
<https://doi.org/10.1063/1.462066>
32. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*. 1988. T. 37, № 2. C. 785.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
33. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*. 2006. T. 27, № 15. C. 1787–1799.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
34. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Comput. Chem*. 1993. T. 14. C. 1347–1363.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
35. Moreno-Castilla C., Carrasco-Marín F., Parejo-Pérez C., Ramón M.L. Dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by oxidized activated carbons with varying surface acidic character. *Carbon*. 2001. T. 39, № 6. C. 869–875.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00192-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00192-5)
36. Yan P., et al. Methanol oxidative dehydrogenation and dehydration on carbon nanotubes: active sites and basic reaction kinetics. *Catalysis Science & Technology*. 2020. T. 10, № 15. C. 4952–4959.
<https://doi.org/10.1039/D0CY00619J>
37. Lin G., Liang X., Liu Z., Xie J., Chen B., Zhang H. Multi-walled carbon nanotubes as novel promoter of catalysts for certain hydrogenation and dehydrogenation reactions. *Science China Chemistry*. 2015. T. 58. C. 47–59.
<https://doi.org/10.1007/s11426-014-5267-8>