

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра фізичної хімії

Кваліфікаційна робота
Стеця Владислава Юрійовича

**Вплив термообробки вуглецевих нанотрубок у різних середовищах на їх
каталітичні властивості у реакціях гідрування**
на здобуття освітнього ступеня «бакалавр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Фізична хімія»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:

Бичко Ігор Богданович, к.х.н.

Олексенко Людмила Петрівна, д.х.н., проф.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., проф.

Фрицький І.О.

“ _____ ” _____ 2023 р.

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Хоча металічні каталізатори є дуже важливою частиною у каталітичних перетвореннях хімічних речовин, вони все ж мають декілька недоліків, включаючи низьку стійкість, вразливість до отруєння газами та негативний вплив на навколишнє середовище. Останні роки в світі все більше приділяється увага розробці каталізаторів на основі вуглецю, що спричинено їх унікальними властивостями, такими як термостійкість та стійкість до завуглеражування. Дані про каталітичні властивості графенових матеріалів, зокрема, відновленого оксиду графену (rGO), у редокс- та кислотно-основних реакціях, вказують на високий потенціал використання цих наноматеріалів у каталізі. Також серед таких матеріалів є вуглецеві нанотрубки (ВНТ), що мають розвинену питому поверхню та зазвичай використовуються як носії для металічних каталізаторів, однак дослідження останніх років показало, що ВНТ можуть проявляти каталітичну активність у реакціях гідрування алкенів. Однак вплив різних факторів залишається невідомим. Тож метою даної роботи було дослідження структурних та функціональних характеристик вуглецевих нанотрубок з модифікованою поверхнею. В роботі показано, що каталітична активність ВНТ суттєво залежить від умов активації. Найбільша швидкість перетворення етилену на даний момент була досягнена методом послідовної обробки у гелії та водні. Порівняння активності модифікованих ВНТ з металічними каталізаторами показало, що ВНТ лише на порядок менш активні за нікелеві та залізні системи, однак все ще суттєво менш активні за паладієві системи. Подальші дослідження структурного та функціонального складу ВНТ в залежності від умов обробки можуть призвести до кращого розуміння каталітичних процесів на їх поверхні і як наслідок, до утворення більш активного каталізатору.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, гідрування, етилен, каталітична активність.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	
РОЗДІЛ 1. ВУГЛЕЦЕВІ НАНОМАТЕРІАЛИ: СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ	8
1.1. Загальні відомості про синтез вуглецевих нанотрубок та роботу з ними	8
1.2 Азот-леговані вуглецеві нанотрубки у реакціях гідрування та дегідрування	10
1.3 Оксид графену та вуглецеві нанотрубки у каталітичних реакціях	13
1.4 Багатошарові вуглецеві нанотрубки у реакціях гідрування та дегідрування.	17
1.5 Гідрогенізація етилену з використанням паладієвих каталізаторів	19
Висновок по огляду літератури	20
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	
РОЗДІЛ 2. ОБГРУНТУВАННЯ МЕТОДИК, УМОВ ЕКСПЕРИМЕНТУ І ВИБОРУ ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	22
2.1. Використані реагенти та апаратура	22
2.2 Синтез вуглецевих нанотрубок	24
2.3 Обробка вуглецевих нанотрубок	25
2.4 Умови проведення експерименту	26
2.5 Обробка результатів	26
2.6 Обґрунтування вибору об'єктів	28
РОЗДІЛ 3. ВСТАНОВЛЕННЯ ВПЛИВУ ТЕРМООБРОБКИ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК У РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ТА ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТАЛОВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ	29

3.1. Реакція гідрування етилена на вуглецевих нанотрубках оброблених у атмосфері водню	29
3.2. Реакція гідрування етилена на вуглецевих нанотрубках оброблених у атмосфері гелію	30
3.3. Реакція гідрування етилена на вуглецевих нанотрубках послідовно оброблених у спочатку атмосфері в атмосфері гелію потім в атмосфері водню	31
3.4. Металічні каталізатори використані для порівняльного аналізу	32
3.5. Аналіз результатів	38
ВИСНОВКИ	41
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	42

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Позначення	Розшифровка
ВНТ	Вуглецеві нанотрубки
r_{C_2}	Швидкість перетворення етилену
E_a	Ефективна енергія активації
A	Передекспоненціальний множник у рівнянні Арреніуса
R	Газова стала ($R = 8,314$ Дж/(моль·К))
T	Температура реакції (К)
p/p_0	Відносний тиск
cm^{-1}	Обернені сантиметри – одиниця хвильового числа у спектроскопії
m^2/g	Питома поверхня (метри квадратні на грам)
$кмоль \cdot c^{-1} \cdot м^{-2}$	Швидкість перетворення на одиницю площі
TOF	Частота перетворень на один активний центр на одиницю часу

ВСТУП

В останні роки в світі все більше приділяється увага розробці каталізаторів на основі вуглецю. Це не дивно через їх унікальні властивості і здатність вуглецю існувати у різних алотропних формах.

Металічні каталізатори є дуже важливою частиною у каталітичних перетвореннях хімічних речовин. Однак, вони мають декілька недоліків, включаючи низьку стійкість, вразливість до отруєння газами та негативний вплив на навколишнє середовище. На сьогоднішній день у каталізі шукають методи заміщення традиційних каталізаторів екологічно чистими матеріалами, в основному безметалевими каталізаторами, зокрема карбоккаталізаторами. Дані про каталітичні властивості графенових матеріалів, зокрема, зменшеного оксиду графену (rGO), у редокс- та кислотно-основних реакціях, що вказує на високий потенціал використання цих наноматеріалів у каталізі.

Зростаючий інтерес до застосування вуглецевих нанотрубок (ВНТ) як каталізаторів зумовлений їхньою трубчастою морфологією та малим масштабом, що створює унікальне поєднання низької пористості і розвиненої поверхні. ВНТ також розглядаються як альтернативу традиційним носіям каталізаторів з ряду причин, таких як механічна міцність, висока термостійкість, висока доступність активної фази та низька мікропористість, що призводить до усунення затримки швидкості реакції, яку може викликати дифузія. Каталітична активність ВНТ широко представлена в окисно-відновних і кислотно-основних реакціях. Типовою кислотно-основною реакцією, що відбувається на вуглеці, є дегідратація спиртів. Однак, існує нестача даних щодо каталітичної активності ВНТ в водневих реакціях. Гідрування етилену є ключовою реакцією, яка відображає здатність твердого матеріалу активувати молекулу водню та зв'язок C=C. Багато досліджень

присвячено каталізаторам утвореним нанесенням металів на вуглецеві нанотрубки, вони проявляють вищу каталітичну активність порівняно з іншими вуглецевими матеріалами. Однак, каталітична активність ВНТ у реакціях гідрування ще не досліджено.

Метою цієї роботи є визначення впливу термообробки вуглецевих нанотрубок у різних середовищах на їх каталітичні властивості у реакціях гідрування.

Для виконання поставленої мети необхідним є виконання таких завдань:

- опрацювання наявної на даний момент літератури по ВНТ;
- синтез каталізатора для подальшого синтезу ВНТ;
- синтез ВНТ;
- обробка ВНТ у різних середовищах;
- проведення реакції гідрування етилену використовуючи отримані зразки ВНТ як каталізатори;
- обробка результатів і визначення каталітичної активності для різних зразків;
- порівняння отриманих результатів між собою;
- порівняння отриманих результатів з іншими каталізаторами.

Методи

Хемосорбція CO- це метод адсорбції молекул CO на адсорбаті з утворенням зв'язків між ними. Таким чином визначається кількість поверхневих атомів металу, пов'язаних з кожною молекулою адсорбенту.

Порівняльний метод- це спосіб, що використовує порівняння, засновані на процедурах, аналогічних процедурам наукового методу.

МОСVD (хімічно парове осадження метал-органічних сполук)- це метод хімічного осадження з парової фази метал-органічних сполук шляхом піролізу для отримання металів та напівпровідників.

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

РОЗДІЛ 1. ВУГЛЕЦЕВІ НАНОМАТЕРІАЛИ: СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ

1.1 Загальні відомості про синтез вуглецевих нанотрубок та роботу з ними

Синтез та дослідження вуглецевих нанотрубок

У "Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications" [1] автори оглядають досягнення у синтезі, характеристикації та застосуванні каталізаторів на основі вуглецевих нанотрубок. У цьому огляді автори представляють оновлену інформацію про методи синтезу вуглецевих нанотрубок, зокрема хімічний метод осадження з газової фази (CVD), електрохімічний метод, метод осадження з розчинів та інші. Вони описують основні параметри, які впливають на формування нанотрубок, такі як температура, розчинник, каталізатори та реакційні умови.

Подальше дослідження зосереджується на характеристикації вуглецевих нанотрубок за допомогою різних методів, зокрема спектроскопії Рамана, скануючої електронної мікроскопії (SEM) та трансмісійної електронної мікроскопії (TEM). Автори також обговорюють структуру та властивості вуглецевих нанотрубок, включаючи діаметр, довжину, дефекти та хімічні групи на їх поверхні. У частині про застосування автори розглядають різні області, де вуглецеві нанотрубки використовуються як каталізатори. Це включає, електрокаталіз в паливних елементах, каталіз для вуглецевого захоплення та зберігання, фотокаталіз та багато інших застосувань.

Загалом, дана стаття надає огляд останніх досягнень у синтезі, характеристикації та застосуванні каталізаторів на основі вуглецевих нанотрубок, вказуючи на їх потенціал у різних галузях науки і технологій. Це дослідження може бути корисним для вчених, які працюють у сфері каталізу

та наноматеріалів, а також для тих, хто зацікавлений у використанні вуглецевих нанотрубок у нових технологіях та застосуваннях.

Опис досвіду роботи з носіями каталізаторів на основі вуглецю

У "A Theory Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts" [2] авторами досліджено вплив матеріалу носія на каталітичну активність вуглецевих каталізаторів. Носії є важливими компонентами каталізаторів, оскільки вони підтримують активні компоненти та забезпечують їхню стабільність та доступність для реакційних молекул.

Огляд літератури показує, що вибір матеріалу носія може значно впливати на каталітичні властивості вуглецевих каталізаторів. Різні матеріали носіїв, такі як оксиди металів, діоксиди кремнію, алюмінійоксид і графен, можуть впливати на активність, вибірковість та стабільність каталізаторів. Такі ефекти можуть бути пояснені різними механізмами, включаючи електронні взаємодії між носієм та активним компонентом, вплив розміру та поверхневої структури носія, а також здатність носія до поглинання та дифузії реакційних молекул. Дослідження в області матеріалів носіїв дозволяє краще розуміти принципи дизайну вуглецевих каталізаторів та оптимізувати їхні каталітичні властивості.

Додаткові дослідження можуть включати вивчення взаємодії між активним компонентом і носієм, вплив конформації та пористості носія на реакційні властивості, а також розробку нових методів синтезу носіїв для поліпшення каталітичних характеристик вуглецевих каталізаторів. Таким чином, дана стаття підкреслює важливість вивчення матеріалів носіїв у вуглецевих каталізаторах та внесок цього дослідження в розуміння та вдосконалення каталітичних систем.

Синтез та інтеграція вуглецевих нанотрубок

Авторами "Carbon Nanotube Assembly and Integration for Applications" [3] розглядається проблема синтезу та інтеграції вуглецевих нанотрубок для

різних застосувань. Вуглецеві нанотрубки є унікальними наноматеріалами з винятковими фізичними, хімічними та електронними властивостями, що робить їх бажаними для різних технологічних застосувань. Дана стаття показує, що синтез та інтеграція вуглецевих нанотрубок є важливими кроками для створення функціональних пристроїв і систем на основі цих матеріалів. Різні методи синтезу та інтеграції, такі як напилення на підкладку, літографія, самоорганізація та інші, використовуються для створення композитних матеріалів, транзисторів, сенсорів, електродів, каталізаторів та інших пристроїв з використанням вуглецевих нанотрубок. Дослідження в області синтезу та інтеграції вуглецевих нанотрубок дозволяє краще розуміти взаємодію між нанотрубками з іншими матеріалами, оптимізувати ці процеси та створити нові застосування для вуглецевих нанотрубок. Важливі аспекти включають контроль над орієнтацією, розміром, формою та розташуванням нанотрубок у композитних матеріалах, а також розробку методів підключення нанотрубок до електронних контактів та інтеграцію їх в функціональні пристрої.

Отже, дана стаття підкреслює важливість розвитку методів синтезу та інтеграції вуглецевих нанотрубок для розширення можливостей застосування цих матеріалів у різних технологічних галузях. Дослідження в цій області сприяє подальшому вдосконаленню технологій, розробці нових пристроїв та створенню нових можливостей для використання вуглецевих нанотрубок у різних сферах науки та технологій.

1.2 Азот-леговані вуглецеві нанотрубки у реакціях гідрування та дегідрування

Гідрування нітроаренів з використанням азот-легованих ВНТ

У "Chitosan derived N-doped carbon nanotubes for selective hydrogenation of nitroarenes to anilines" [4] автори досліджують використання кітозану, який використовується як джерело азоту, для синтезу азот-

легованих вуглецевих нанотрубок (N-CNTs) та їх застосування у селективній гідрування нітроаренів в аніліні. Огляд літератури свідчить про те, що азот-леговані вуглецеві нанотрубки є ефективними каталізаторами у реакціях гідрування нітроаренів. Присутність азоту на поверхні нанотрубок сприяє зміні їх каталітичних властивостей та підвищує селективність реакції, забезпечуючи високий вихід аніліну при мінімальному утворенні побічних продуктів. Дослідження показують, що ефективність N-CNTs у селективній гідрування нітроаренів залежить від їх структури, концентрації азоту та каталітичних умов. Оптимізація цих факторів може покращити каталітичну активність та селективність процесу гідрування нітроаренів. Ця стаття вказує на потенціал використання азот-легованих вуглецевих нанотрубок, отриманих з кітозану, як ефективних каталізаторів у селективній гідрування нітроаренів. Додаткові дослідження та розвиток методів синтезу та модифікації цих матеріалів можуть сприяти подальшому вдосконаленню їх каталітичної активності та застосуванню в хімічній промисловості для синтезу анілінів з нітроаренів з високою селективністю та конверсією.

Дегідрування ізобутану з використанням азот-легованих ВНТ

Авторами "Nitrogen-doped carbon nanotubes as efficient catalysts for isobutane dehydrogenation" [5] досліджено використання азот-легованих вуглецевих нанотрубок як ефективних каталізаторів для дегідрування ізобутану. У цьому дослідженні автори досліджують вплив легування азотом на структуру та каталітичну активність вуглецевих нанотрубок. Стаття розглядає результати синтезу азот-легованих вуглецевих нанотрубок та їх характеристикацію за допомогою різних методів, включаючи скануючу та трансмісійну електронну мікроскопію, спектроскопію Рамана, термогравіметричний аналіз та інші техніки. Крім того, проведено каталітичні експерименти для вивчення активності цих матеріалів у процесі дегідрування ізобутану. За результатами дослідження виявлено, що азот-леговані вуглецеві нанотрубки проявляють високу каталітичну активність у

процесі дегідрування ізобутану. Додавання домішок азоту сприяє утворенню активних центрів на поверхні нанотрубок, що підвищує їх каталітичну ефективність.

Стаття також розглядає механізм каталітичної реакції та встановлює залежність між структурою та каталітичною активністю азот-легованих вуглецевих нанотрубок. Узагальнюючи, ця стаття надає важливі відомості про використання вуглецевих нанотрубок з азотними домішками як ефективних каталізаторів для дегідрування ізобутану.

Дегідрування етилбензену з використанням азот-легованих ВНТ

У "Increased active sites and their accessibility of a N-doped carbon nanotube carbocatalyst with remarkably enhanced catalytic performance in direct dehydrogenation of ethylbenzene" [6] автори розглядають використання азот-легованих вуглецевих нанотрубок (N-CNTs) як карбокатолизаторів для прямого дегідрування етилбензену. Стаття показує, що азот-леговані вуглецеві нанотрубки є ефективними каталізаторами у реакції прямої дегідрування етилбензену, яка має важливе значення для виробництва стиролу, прекурсора полімерів та пластмас. Нанотрубки, зазначені у статті, мають збільшену кількість активних центрів та покращену доступність до цих центрів. Це сприяє збільшенню каталітичної активності та виходу стиролу, та зменшенню утворення побічних продуктів.

Дослідження вказують на важливість структури азот-легованих вуглецевих нанотрубок для поліпшення їх каталітичної активності. Введення азоту збільшує кількість активних центрів, що сприяє підвищенню каталітичної ефективності. Крім того, доступність цих активних центрів є ключовим фактором у забезпеченні швидкості реакції та видачі бажаного продукту. Ця стаття підкреслює потенціал азот-легованих вуглецевих нанотрубок як ефективних карбокатолизаторів для прямої дегідрування етилбензену та виробництва стиролу. Додаткові дослідження та оптимізація

структури та композиції нанотрубок можуть сприяти подальшому покращенню каталітичної активності та видачі.

Гідрування нітробензену з використанням азот-легованих ВНТ

Авторами "Nitrogen-doped carbon nanotubes as a highly active metal-free catalyst for nitrobenzene hydrogenation" [7] досліджена каталітична активність азот-легованих вуглецевих нанотрубок (N-CNTs) у реакції гідрування нітробензену. Гідрогенізація нітробензену є важливим процесом у виробництві амінів та інших хімічних сполук. Огляд літератури вказує на те, що азот-леговані вуглецеві нанотрубки виявляють високу каталітичну активність у реакції гідрування нітробензену. Порівняно з традиційними металевими каталізаторами, азот-леговані вуглецеві нанотрубки демонструють значну каталітичну активність без використання дорогоцінних металів. Дослідження показують, що введення азоту в структуру вуглецевих нанотрубок сприяє формуванню активних каталітичних центрів та підвищує ефективність реакції гідрування нітробензену. Крім того, азот-леговані вуглецеві нанотрубки виявляють високу стабільність та можуть бути використані в багатьох циклах реакції без втрати каталітичної активності.

Таким чином, дана стаття підтверджує потенціал азот-легованих вуглецевих нанотрубок як високоефективних метал-вільних каталізаторів у реакції гідрування нітробензену. Дослідження впливу різних факторів, таких як тип азотовмісного функціоналу та концентрація азоту, можуть допомогти в оптимізації каталітичної активності та розробці нових метал-вільних каталізаторів для гідрогенізаційних реакцій.

1.3 Оксид графену та вуглецеві нанотрубки у каталітичних реакціях

Гідрування ацетилену з використанням відновленому оксиді графену

У "Highly selective hydrogenation of acetylene over reduced graphene oxide carbocatalyst" [8] автори розглядають застосування оксиду графену як карбокатолизатора у високоселективній гідрування ацетилену. Оксид графену є ефективним каталізатором, оскільки виявляє високу активність у видаленні

ацетилену з газових сумішей, що містять етилен. Огляд літератури підтверджує, що оксид графену має значну площу поверхні та специфічну структуру, що сприяє взаємодії з реагентами та покращує каталітичну активність. Він також має властивість відокремлювати ацетилен від етилену з газової суміші та демонструє високу селективність до гідрування ацетилену, уникнення утворення небажаних побічних продуктів. Дослідження показують, що ефективність оксиду графену в гідруванні ацетилену залежить від його структури, поверхні та додаткових каталітичних активаторів. Оптимізація цих параметрів може покращити каталітичну активність та селективність карбокаталізатора у процесі гідрування ацетилену. Ця стаття відкриває перспективи використання оксиду графену як ефективного карбокаталізатора у промислових процесах, де важлива висока селективність гідрування ацетилену. Додаткові дослідження та розвиток методів синтезу та модифікації цього матеріалу можуть сприяти подальшому вдосконаленню його каталітичної активності та ефективності.

Гідрування ацетилену на відновленому зведеному оксиді графену

Авторами "Catalytic properties of reduced graphene oxide in acetylene hydrogenation" [9] досліджено каталітичні властивості зведеного оксиду графену (rGO) у реакції гідрування ацетилену. Гідрування ацетилену має важливе значення в промисловому виробництві очищення етилену від домішкового ацетилену.

Огляд літератури вказує на те, що редукований оксид графену проявляє високу каталітичну активність у реакції гідрування ацетилену, що робить його привабливим кандидатом для застосування в каталізі цієї реакції. В порівнянні з іншими каталізаторами, такими як металеві сполуки або платина на підкладці, редукований оксид графену проявляє вищу каталітичну активність. Однак, каталітична активність реакції гідрування ацетилену на зведеному оксиді графену може бути залежна від його структури, частки дефектів та поверхневих груп. Оптимізація структури зведеного оксиду

графену може привести до покращення каталітичної активності і видачі бажаного продукту - етену. Отже, ця стаття відкриває потенційну роль зведеного оксиду графену як ефективного каталізатора в реакції гідрування ацетилену. Дослідження впливу структури, дефектів та поверхневих груп на каталітичну активність може сприяти подальшому покращенню ефективності та розвитку нових каталізаторів для реакцій гідрування.

Дегідрогенізація та дегідрація метанолу з використанням ВНТ каталізаторів

Авторами "Methanol Oxidative Dehydrogenation and Dehydration on Carbon Nanotubes: Active Sites and Basic Reaction Kinetics" [10] розглянуто активних частинок та основної кінетики реакцій окисного дегідрування та дегідратації метанолу на вуглецевих нанотрубках. У цьому огляді автори розглядають важливі аспекти, пов'язані з каталітичною активністю вуглецевих нанотрубок у реакціях окисної дегідрування та дегідратації метанолу. Вони досліджують різні типи вуглецевих нанотрубок та їх вплив на реакційну активність. Автори обговорюють роль дефектів на поверхні нанотрубок, їхню структуру та взаємодію з метанолом. Також в статті представлена детальна аналітика кінетики реакцій окисної дегідрування та дегідратації метанолу на вуглецевих нанотрубках. Автори вивчають вплив різних факторів, таких як температура, стисненість, концентрація метанолу та інші, на швидкість реакції та виходи продуктів. Вони також обговорюють можливі механізми реакцій та роль активних частинок у каталітичному процесі.

Цей огляд має значимість для дослідників, які працюють у сфері каталізу та реакцій з використанням метанолу. Він надає важливі відомості про активні сайти на поверхні вуглецевих нанотрубок, їхню роль у реакціях окисної дегідрування та дегідратації метанолу, а також основну кінетику цих процесів.

Дегідрогенізація пропану з використанням поверхнево-окислених ВНТ

У "Direct dehydrogenation of propane to propylene on surface-oxidized multiwall carbon nanotubes" [11] автори досліджують каталітичну активність поверхнево-окислених багат шарових вуглецевих нанотрубок у реакції пропану до пропілену шляхом прямої дегідрування. Ця реакція має велике значення для виробництва пропілену, який є важливою сировиною для виробництва пластмас, синтетичного каучуку та інших хімічних сполук. Огляд літератури показує, що поверхнево-окислені багат шарові вуглецеві нанотрубки виявляють високу каталітичну активність у реакції дегідрування пропану до пропілену. Поверхневе окислення нанотрубок сприяє утворенню активних каталітичних центрів, які забезпечують ефективну дегідрогенізацію пропану. Крім того, поверхнево-окислені нанотрубки можуть мати покращену стабільність та довговічність у порівнянні з іншими нанотрубками. Дослідження впливу різних факторів, таких як ступінь поверхневого окислення, температура реакції та склад реакційної суміші, можуть допомогти в оптимізації каталітичної активності та вивченні механізму реакції. Крім того, подальше дослідження взаємодії між поверхнево-окисленими нанотрубками та каталітичними активними центрами може привести до подальшого поліпшення каталізаторів на основі вуглецевих нанотрубок. Отже, дана стаття підкреслює потенціал поверхнево-окислених багат шарових вуглецевих нанотрубок як каталізаторів у реакції прямої дегідрування пропану до пропілену. Подальші дослідження в цьому напрямку можуть призвести до вдосконалення каталітичної активності та ефективності таких матеріалів у промисловому масштабі.

Зменшення нітроаренів з використанням поверхнево-окислених ВНТ

У "Carbon nanotubes oxidized by a green method as efficient metal-free catalysts for nitroarene reduction" [12] автори розглядають каталітичну активність поверхнево-окислених вуглецевих нанотрубок у реакції зниження нітроаренів без застосування металевих каталізаторів. Нітроарени є

важливими проміжними сполуками у синтезі фармацевтичних препаратів та інших хімічних сполук. Огляд літератури показує, що поверхнево-окислені вуглецеві нанотрубки можуть виконувати роль каталізатора у реакції зниження нітроаренів. Поверхнева окислення нанотрубок сприяє утворенню активних каталітичних центрів, які забезпечують ефективне зниження нітроаренів до амінів. Каталітична активність поверхнево-окислених нанотрубок може бути покращена за допомогою зеленого методу окислення, який не використовує шкідливі реагенти або утворює небезпечні відходи. Дослідження впливу різних факторів, таких як ступінь поверхневої окисленості, температура реакції та склад реакційної суміші, можуть допомогти в оптимізації каталітичної активності та вивченні механізму реакції. Крім того, подальше дослідження взаємодії між поверхнево-окисленими нанотрубками та зниженими нітроаренами може привести до подальшого поліпшення каталізаторів на основі вуглецевих нанотрубок. Отже, дана стаття підкреслює потенціал поверхнево-окислених вуглецевих нанотрубок як ефективних каталізаторів без застосування металів у реакціях зниження нітроаренів. Вивчення та вдосконалення цих каталізаторів може мати велике значення для синтезу фармацевтичних та хімічних сполук з використанням більш екологічно чистих методів.

1.4 Багатошарові вуглецеві нанотрубки у реакціях гідрування та дегідрування.

Гідрогенізація ацетилену з використанням багатошарових ВНТ

Авторами "Catalytic activity of multi-wall carbon nanotubes in the acetylene hydrogenation" [13] присвячена огляду каталітичної активності багатошарових вуглецевих нанотрубок у реакції гідрування ацетилену. Вони розглядають вплив різних параметрів, таких як тип каталізатора, розмір і структура нанотрубок, температура та склад реакційної суміші, на активність каталізатора. Автори також обговорюють механізми реакції та роль активних центрів на поверхні нанотрубок у каталітичному процесі.

У статті представлені результати експериментальних досліджень, що підтверджують високу каталітичну активність багатошарових вуглецевих нанотрубок у гідрування ацетилену. Автори також порівнюють активність нанотрубок з іншими типами каталізаторів і обговорюють переваги використання вуглецевих нанотрубок у цій реакції. Цей огляд є важливим для дослідників, які працюють у сфері каталізу та гідрування ацетилену. Він надає важливі відомості про каталітичну активність багатошарових вуглецевих нанотрубок, їхню роль у реакції гідрування ацетилену та можливі механізми реакції.

Дегідрогенізація етану з використанням багатошарових ВНТ та оксиду графену

У "Ethane Direct Dehydrogenation over Carbon Nanotubes and Reduced Graphene Oxide" [14] авторами розглянуто процес прямої дегідрування етану на вуглецевих нанотрубках і оксиду графену. У даному огляді автори розглядають каталітичну активність вуглецевих нанотрубок і оксиду графену у реакції прямої дегідрування етану. Вони аналізують роль цих матеріалів у зниженні енергії активації реакції та підвищенні виходу етилену. Автори також досліджують вплив різних факторів, таких як тип каталізатора, його структура та поверхневі властивості, на каталітичну активність.

Стаття містить огляд результатів експериментальних досліджень, які показують високу каталітичну активність вуглецевих нанотрубок і оксиду графену у реакції дегідрування етану. Автори також порівнюють ефективність цих матеріалів з іншими каталізаторами та обговорюють переваги використання вуглецевих наноматеріалів у цьому процесі. Цей огляд літератури є важливим для дослідників, що працюють у галузі каталізу та дегідрування етану. Він надає важливі відомості про каталітичну активність вуглецевих нанотрубок і оксиду графену, їхню роль у процесі прямої дегідрування етану та можливі механізми реакції.

Гідрогенізація етилену з використанням багат шарових ВНТ

У "Carbon nanotubes catalytic activity in the ethylene hydrogenation" [15] автори дослідили каталітичну активність вуглецевих нанотрубок у реакції гідрування етилену. У цьому огляді автори аналізують роль вуглецевих нанотрубок у каталітичній реакції гідрування етилену. Вони досліджують вплив різних факторів, таких як тип нанотрубок, розмір, структура та поверхневі властивості, на активність каталізатора. Автори також розглядають механізми реакції та визначають роль активних центрів на поверхні нанотрубок у каталітичному процесі.

Стаття містить огляд експериментальних досліджень, результати яких підтверджують високу каталітичну активність вуглецевих нанотрубок у гідрування етилену. Автори також порівнюють ефективність нанотрубок з іншими каталізаторами та обговорюють переваги використання вуглецевих нанотрубок у цій реакції. Цей огляд має важливе значення для дослідників, що працюють у галузі каталізу та гідрування етилену. Він надає важливі відомості про каталітичну активність вуглецевих нанотрубок, їхню роль у реакції гідрування етилену та можливі механізми реакції.

1.5 Гідрогенізація етилену з використанням паладієвих каталізаторів

Авторами "Kinetics and particle size effects in ethene hydrogenation over supported palladium catalysts at atmospheric pressure" [16] досліджено кінетику та вплив розміру частинок на процес гідрування етилену на паладієвих каталізаторах, підтриманих на носіях, при атмосферному тиску. Етилен гідрогенізується до етану, і цей процес є важливим в контексті промислових каталітичних реакцій, таких як полімеризація етилену та виробництво етанолу. Огляд літератури показує, що розмір частинок паладію на каталізаторі та його дисперсія мають великий вплив на кінетику гідрування етилену.

Дослідження показують, що зменшення розміру частинок паладію призводить до збільшення активності каталізатора, оскільки збільшується кількість активних центрів на поверхні частинок. Крім того, розмір частинок також може впливати на швидкість реакції та вибірковість процесу. Дослідження проводяться шляхом використання різних методів характеристикації, таких як трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS), розсіювання рентгенівських променів (XRD) та інші. Ці методи дозволяють встановити структуру та розмір частинок паладію на каталізаторі, а також дослідити зміни у поверхневих властивостях та активності під впливом розміру частинок та інших факторів. Отже, дана стаття підкреслює важливість вивчення кінетики та впливу розміру частинок на процес гідрування етилену на паладієвих каталізаторах. Ці дослідження можуть сприяти розумінню механізму реакції та оптимізації каталізаторів для покращення ефективності процесу гідрування етилену.

Висновки по огляду літератури

Використання вуглецевих нанотрубок та графену як каталізаторів є активним напрямком досліджень у сфері каталізу. Ці матеріали відзначаються унікальними структурними властивостями, що робить їх привабливими для різноманітних каталітичних реакцій.

Вуглецеві нанотрубки та графен можуть бути модифіковані за допомогою різних методів, таких як окиснення, відновлення, функціоналізація та термічна обробка, для покращення їх каталітичної активності та вибірковості. Нітроген-леговані карбонові нанотрубки та графен виявляються гарними каталізаторами для гідрування нітробензену та нітроаренів, що є важливими процесами у синтезі органічних сполук.

Відомо, що легування азотом змінює електронну структуру та поверхневі властивості вуглецевих матеріалів, що сприяє поліпшенню їх

каталітичних характеристик. Застосування оксиду графену в реакції гідрування ацетилену показує високу вибірковість та активність в усуненні ацетилену з метану. Це вказує на потенціал оксиду графену як ефективного безметалевого каталізатора у процесах гідрування органічних сполук.

Дослідження кінетики та впливу розміру частинок у реакції гідрування етену на підтримуваних паладієвих каталізаторах вказують на складний механізм реакції та важливість оптимізації розміру та структури каталітичних частинок для досягнення високої активності та вибіркості процесу.

В цілому, дослідження в галузі вуглецевих нанотрубок та графену як каталізаторів підтверджують їх великий потенціал для різних каталітичних реакцій. Вдосконалення їх структури та поверхневих властивостей може призвести до подальшого поліпшення їх каталітичної активності та селективності.

ЕКСПЕРИМЕНТІЛЬНА ЧАСТИНА

РОЗДІЛ 2. ОБГРУНТУВАННЯ МЕТОДИК, УМОВ ЕКСПЕРИМЕНТУ І ВИБОРУ ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Використані реагенти та апаратура

Основним об'єктом досліджень були багат шарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ).

Використаний у роботі каталізатор Ni/CaO був застосований для отримання ВНТ. Це світло-сірі пластівці отримані шляхом випаровування суміші нітратів нікелю та кальцію, а також лимонної кислоти.

Кристалогідрат нітрату нікелю ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$) являє собою сіль нітратної кислоти і зовні має вигляд темно-зелених кристалів.

Кристалогідрат нітрату кальцію ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$) являє собою сіль нітратної кислоти зовні має вигляд білих кристалів.

Лимонна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)- це органічна кислота, кристалічна біла речовина, що добре розчинна у воді.

Азотна Кислота (HNO_3)- це сильна неорганічна кислота. Вкрай отруйна для людини. У водних розчинах майже повністю дисоціює.

Етилен (C_2H_4)- це перший алкен у гомологічному ряду. Має високу хімічну активність. Характерними реакціями є реакції розриву подвійного зв'язку з подальшим приєднанням радикалів, водню, галогенів, тощо, а також реакція полімеризації.

Водень (H_2)- це двоатомний газ без смаку, запаху та кольору. Погано розчиняється у воді однак добре розчиняється у багатьох металах. Найкраще розчиняється у паладію.

Аргон (Ar)- це одноатомний інертний газ без смаку, запаху та кольору.

Гелій (He)- це одноатомний інертний газ без смаку, запаху та кольору.

Трубчаста піч- це пічка трубчастої форми призначена для термічної обробки або синтезу матеріалів.

Кварцовий човник- це виріб з кварцу необхідний для утримання каталізатору в середині пічки.

Кварцова трубка- це кварцовий виріб, необхідний для пропускання суміші газів через човник з каталізатором.

Реактор проточного типу- це металева трубка в середину якої розміщується каталізатор.

Хроматограф - це прилад для розділення суміші газів методом адсорбції/десорбції.

Схема установки, що використовувалась для обробки ВНТ та проведення експерименту наведена на рис.1.1. Установка складається з газових балонів, очисних колонок, формувача потоку, магнітних клапанів, газових кранів, хроматографа, пічки для нагріву реактора, реактора, фільтру, випаровувача для введення газової проби, регуляторів температур та газових ліній.

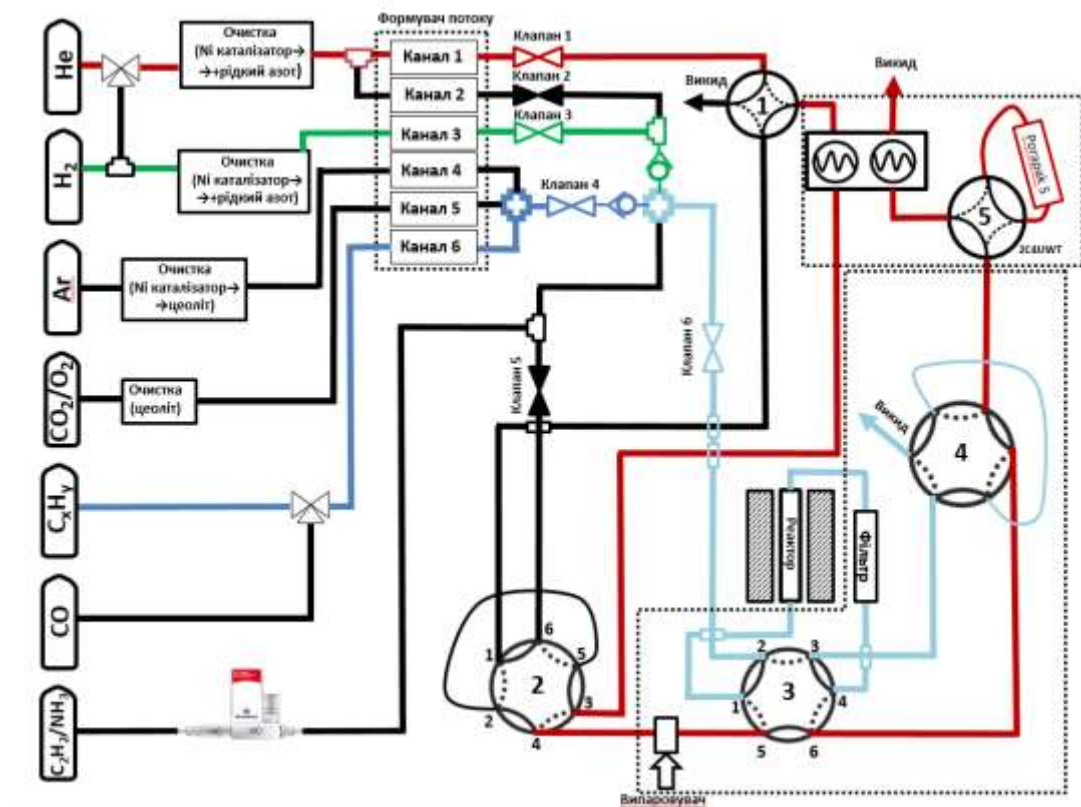


Рис.1.1. Схема установки для обробки та хроматографічного дослідження каталізаторів. 1- двох шляховий кран для пропускання гелію через хроматограф; 2- двох шляховий кран для пропускання гелію через петлю; 3- двох шляховий кран для пропускання газової суміші водню та етилену через реактор; 4- двох шляховий кран для пропускання газової суміші водню та етилену через петлю; 5- двох шляховий кран для пропускання газів через адсорбційний блок.

2.2 Синтез вуглецевих нанотрубок

Синтез Ni/CaO каталізатору

24,6 г кристалогідрату нітрату кальцію, 19,4 г кристалогідрату нітрату нікелю, 20 г лимонної кислоти розчиняють у 200 мл дистильованої води. Утворену суміш зеленого кольору спочатку висушують за температури 120 °С до утворення гелю зеленого кольору. Потім гель прожарюють за температури 700 °С протягом 5 годин. На виході отримували приблизно 11 грам Ni/CaO каталізатору.

Синтез багат шарових ВНТ на Ni/CaO каталізаторі

ВНТ були отримані шляхом розкладу етилену на каталізаторі Ni/CaO з подальшою очисткою нанотрубок від каталізатору кип'ятінням у азотній кислоті.

Синтез ВНТ проводили в трубчастому реакторі, в який помістили кварцовий човник з 0,7 г каталізатора. Реактор нагрівали до температури 700 °C в потоці водню та аргону (150мл/хв H₂; 625мл/хв Ar). Після досягнення заданої температури в газову суміш подавали етилен (75 мл/хв). Синтез проводили протягом 30 хвилин після чого реактор охолоджували до кімнатної температури в потоці аргону.

Очистка: на 1 грам зразка бралася суміш 50мл HNO₃ (70%) та 50 мл H₂O. Доводилось до кипіння та кип'ятилось протягом години після чого фільтрувалось, вимивалось та висушувалось.

2.3 Обробка вуглецевих нанотрубок

Гелій та водень проходять через очисні колонки нагріті до температури 250 °C, після чого охолоджуються у рідкому азоті. Таким чином досягається очищення газів до 99,9999%. Далі гелій, водень проходять через формувач потоку де встановлюється необхідна швидкість потоку.

Обробка ВНТ у атмосфері водню

ВНТ обробляють у атмосфері водню за різних температур протягом двох годин, після чого проводять каталітичне гідрування етилену на поверхні вуглецевих нанотрубок.

Обробка ВНТ у атмосфері гелію

ВНТ обробляють у атмосфері гелію за різних температур протягом двох годин, після чого проводять каталітичне гідрування етилену на поверхні вуглецевих нанотрубок.

Послідовна обробка ВНТ у атмосферах гелію та водню

ВНТ обробляють у атмосфері гелію за різних температур протягом двох годин, після чого у атмосфері водню за температури 200 °С протягом години. Далі проводять каталітичне гідрування етилену на поверхні вуглецевих нанотрубок.

2.4 Умови проведення експерименту

Реакцію гідрування проводили в реакторі проточного типу з хроматографічним контролем продуктів реакції.

Температура обробки в атмосфері водню 200-600 °С. Температура обробки в атмосфері гелію 200-700 °С. Температура послідовної обробки в атмосфері гелію 200-700 °С в атмосфері водню 200 °С.

Відсоткове співвідношення водню до етилену 10% C₂H₄ до 90% H₂. Швидкість потоку суміші 20-100 мл/хв. Реакція гідрування проводилась за температури 150 °С для ВНТ оброблених у атмосфері водню та за температури 200 °С для ВНТ оброблених у гелії і методом послідовної обробки. Після проходження через реактор суміш газів протікає через хроматограф, де визначається кінцевий склад суміші, і йде на вихід.

2.5 Обробка результатів

Після проведення каталітичного гідрування етилену на поверхні вуглецевих нанотрубок було отримано хроматограму для кожного зі зразків.

Для кожного зразка було визначено конверсію етилену (X, %).

$$X = \frac{\int(C_2H_6)}{\int(C_2H_4) * \int(C_2H_6)} \quad (2.1)$$

де, $\int(C_2H_6)$ – площа піку етану; $\int(C_2H_4)$ – площа піку етилену;

Результатом дослідження каталітичної активності було встановлення швидкості перетворення етилену віднесеної до одиниці площі ВНТ (r_{c2} , $\mu\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$). Швидкість перетворення етилену визначали за формулою

$$r_{c2} = \frac{r_m}{150 * 10^6} \quad (2.2)$$

де, r_m - швидкість перетворення етилену на одиницю маси за одиницю часу, $\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$;

Швидкість перетворення етилену на одиницю маси за одиницю часу в свою чергу визначали за формулою:

$$r_m = \frac{M * V * 10}{m} \quad (2.3)$$

де, M -мольна доля етану на виході, моль; v -швидкість потоку етилену, моль/с; m -маса наважки ВНТ, г.

Мольну долю етану M визначали за формулою:

$$M = \frac{2,24 * X/100}{22,4 - (2,24 * X/100)} \quad (2.4)$$

M -мольна доля етану на виході, моль.

Швидкість потоку етилену (v) визначали за формулою:

$$V = \frac{\Pi_{\text{п}}}{10 * 60 * 22400} \quad (2.5)$$

де, $\Pi_{\text{п}}$ -початкова швидкість потоку, мл/хв;

Температура обробки, маса наважки та швидкість потоку для кожного зразка відомі.

2.6 Обґрунтування вибору об'єктів

Вуглецеві нанотрубки як об'єкт досліджень має ряд унікальних властивостей та потенційних застосувань. Є декілька аргументів, які обґрунтовують вибір ВНТ для наукових досліджень.

Вуглецеві нанотрубки мають унікальну циліндричну структуру, утворену з однієї або кількох стінок графену, що скручені в трубку. Їхні розміри мають високий коефіцієнт співвідношення довжина-діаметр, що робить вуглецеві нанотрубки унікальними об'єктами для вивчення фізичних та хімічних властивостей. Вуглецеві нанотрубки мають високу витривалість і можуть залишатись стійкими за високих температур, що також робить ВНТ перспективними для досліджень в області каталітичних реакцій різних типів. Вуглецеві нанотрубки мають широкий спектр потенційних застосувань. Вони можуть використовуватися як каталізатори для окисно-відновних, та кислотноосновних реакцій. Загалом, вуглецеві нанотрубки є об'єктом інтенсивних досліджень через їхні унікальні фізичні, хімічні та механічні властивості, а також через широкий спектр потенційних застосувань, які вони можуть мати.

Гідрування етилену було вибрано в якості модельної реакції гідрування алкенів, оскільки всі закономірності для субстратів молекул з подвійним зв'язком будуть зберігатись. Не змінюється також константа адсорбції водню та механізм реакції. Реакції гідрування на поверхні вуглецевих нанотрубок досі не вивчені. Невідомо також, що є активним центром на поверхні вуглецевих нанотрубок у реакціях гідрування, тому в якості каталітичної активності визначається швидкість перетворення етилену.

РОЗДІЛ 3. ВСТАНОВЛЕННЯ ВПЛИВУ ТЕРМООБРОБКИ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК У РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ТА ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТАЛОВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

3.1 Реакція гідрування етилена на вуглецевих нанотрубках оброблених у атмосфері водню

В ході дослідження каталітичної активності було встановлено, що неактивовані вуглецеві нанотрубки не проявляють каталітичну активність у реакції гідрування етилену (таблиця 3.1).

Таблиця 3.1

Швидкість перетворення етилену від температури активації в атмосфері водню. Швидкість перетворення етилену визначалась за температури 150 °С.

T, °C	r, (μмоль*с ⁻¹ *м ⁻²)	m, (г)
необроблені ВНТ	0	0,198
ВНТ-200	0	0,201
ВНТ-300	1,52	0,0067
ВНТ-400	0,24	0,0102
ВНТ-500	0,33	0,034
ВНТ-600	0,56	0,0304

На рис.3.1 представлено вплив температури активації вуглецевих нанотрубок у Н₂ на швидкість перетворення етилену r_{C2}. Каталітична активність вуглецевих нанотрубок проявляється за умов активації у водні за T = 300 °С, швидкість перетворення етилену для відповідного зразка становить 1.5 μмоль*с⁻¹*м⁻². Збільшення температури активації до 600 °С призводить до зменшення швидкості перетворення етилену r_{C2} до 0.11 μмоль*с⁻¹*м⁻² відповідно.

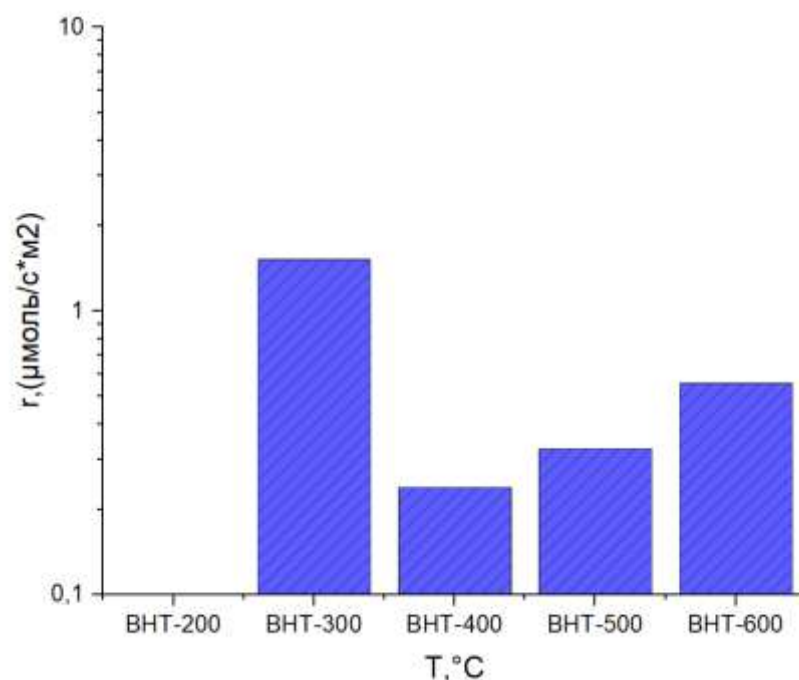


Рис.3.1. Залежність швидкості перетворення етилену від температури активації в атмосфері водню; склад газової суміші 0.1 бар C_2H_4 , 0.9 бар H_2 за швидкості потоку 20-100 мл/хв;

3.2 Реакція гідрування етилена на вуглецевих нанотрубках оброблених у атмосфері гелію

Під час досліджень каталітичної активності вуглецевих нанотрбок було встановлено, що вуглецеві нанотрубки оброблені в атмосфері гелію не проявляють каталітичну активність у реакціях гідрування етилену.

Таблиця 3.2

Швидкість перетворення етилену від температури активації в атмосфері. Швидкість перетворення етилену визначалась за температури 200 °С.

Т, °С	г, (μмоль*с ⁻¹ *м ⁻²)	m, (г)
ВНТ-400	0	0,203
ВНТ-300	0	0,2
ВНТ-200	0	0,198

3.3 Реакція гідрування етилена на вуглецевих нанотрубках послідовно оброблених у спочатку атмосфері в атмосфері гелію потім в атмосфері водню

Послідовна обробка спочатку у He за різних температур, а потім у H₂ за T=200 °C призводить до появи каталітичної активності ВНТ.

Таблиця 3.3

Швидкість перетворення етилену від температури активації в атмосфері гелію. Швидкість перетворення етилену визначалась за температури 200 °C.

T, °C	r, (μмоль*с ⁻¹ *м ⁻²)	m, (мг)
ВНТ-200	1,24*10 ⁻³	161,2
ВНТ-300	2,26*10 ⁻²	6,4
ВНТ-400	2,28	4,6
ВНТ-500	8,35	0,6
ВНТ-600	11,96	1,7
ВНТ-700	3,66	3,6

На рис.3.2 представлено вплив температури активації вуглецевих нанотрубок у інертній атмосфері на швидкість перетворення етилену r_{C2}. Швидкість перетворення етилену вуглецевих нанотрубок збільшується від 1,24*10⁻³ μмоль*с⁻¹*м⁻² до 12 μмоль*с⁻¹*м⁻² за умови збільшення температури активації від 200 до 600 °C. Збільшення температури активації до 700 °C призводить до зменшення швидкості перетворення етилену r_{C2} до 3.7 μмоль*с⁻¹*м⁻².

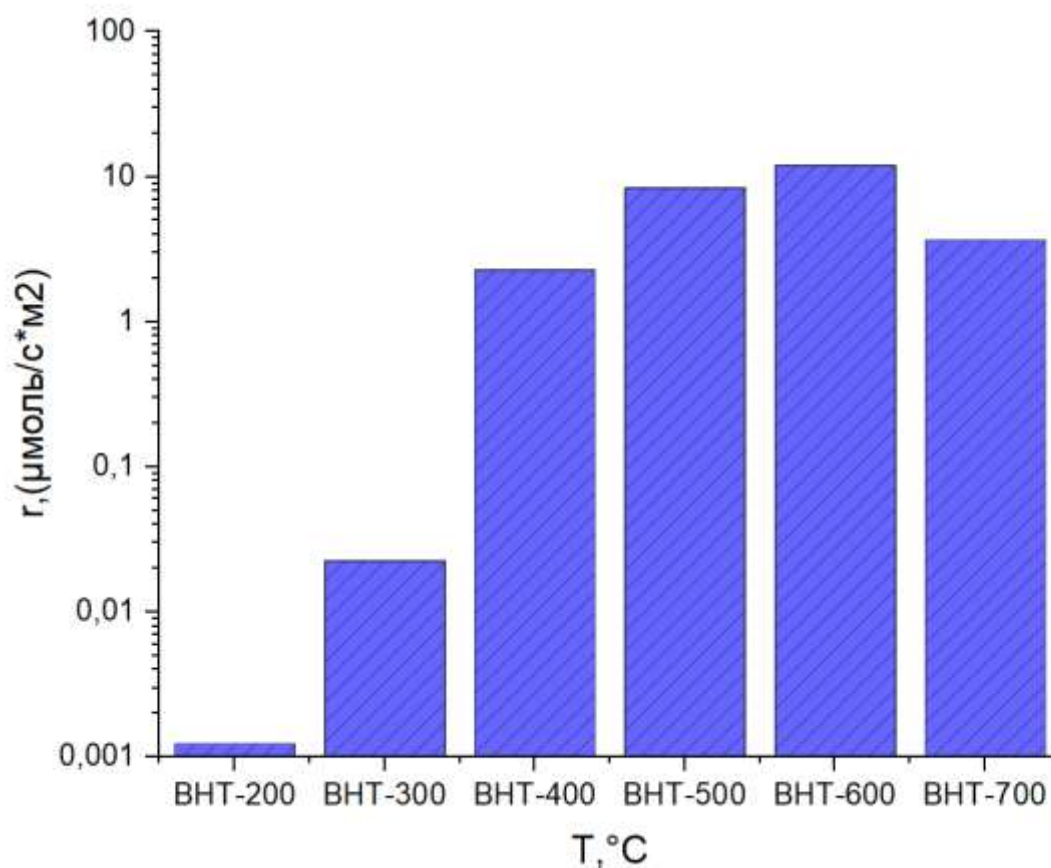


Рис.3.2 Залежність швидкості перетворення етилену від температури активації в атмосфері гелію; Склад газової суміші газів 0.1 бар C_2H_4 , 0.9 бар H_2 за швидкості потоку 20-100 мл/хв.

3.4 Металічні каталізатори використані для порівняльного аналізу

Для порівняння швидкості перетворення етилену вуглецевих нанотрубок з металічними каталізаторами були використані:

- паладієвий каталізатор з розміром частинок 4 нм нанесений на TiO_2 ;
- порошок нікелю з розміром частинок 4,7 μм. Розмір частинок визначали хемосорбцією CO;
- порошок заліза з розміром частинок 10 μм.

Швидкість перетворення етилену на паладієвому каталізаторі

З літературних даних видно, що на рис.3.3, частота обертів молекул етилену на Pd/TiO₂ каталізатор з розміром частинки паладію 4 нм при H₂:C₂H₄ = 5:1 дорівнює 8. Для проведення порівняння TOF необхідно перевести у швидкість перетворення етилену r_{e2} . [16]

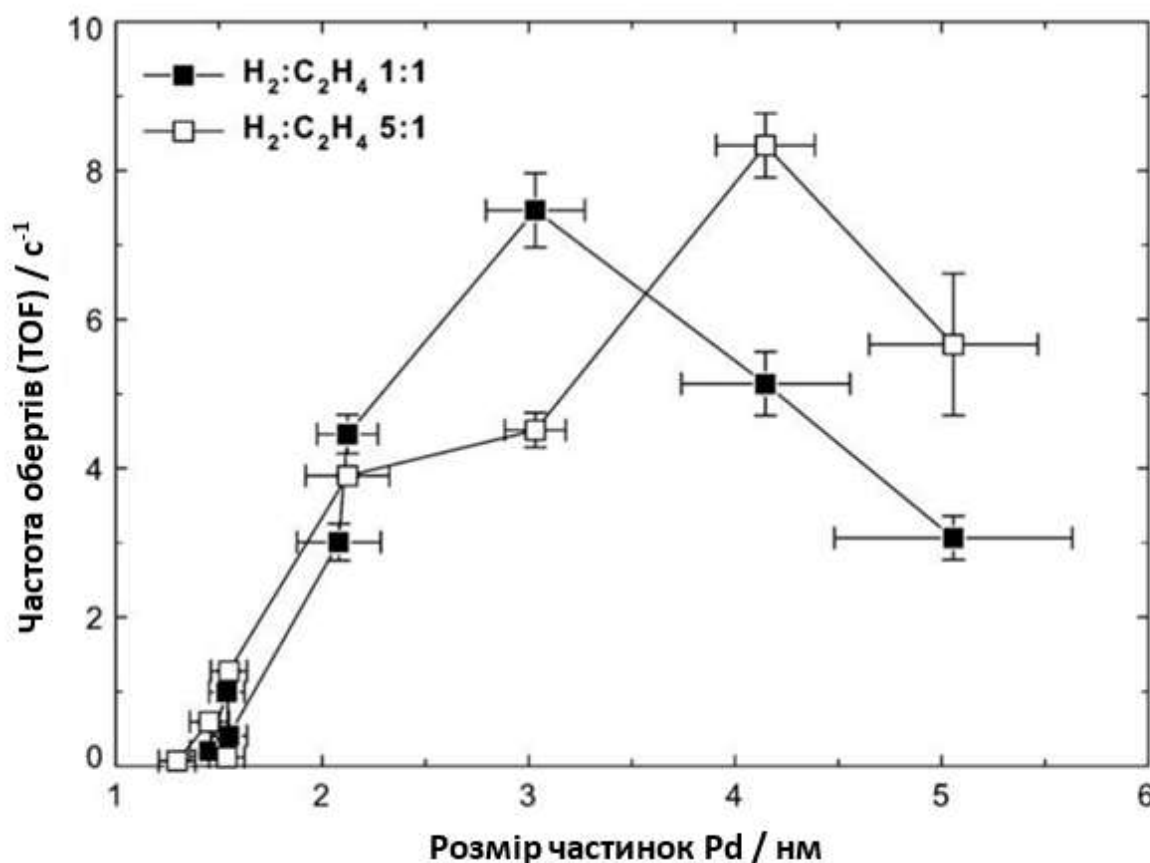


Рис.3.3 Залежність частоти обертів від розміру частинок Pd у Pd/TiO₂ каталізаторі (■, H₂:C₂H₄ = 1:1 та □, H₂:C₂H₄ = 5:1,) для реакції гідрювання етилену. Реакція була проведена за атмосферного тиску; Температура реакції 25°C.

Розмір частинок паладію визначався методом MOCVD.

У паладію активним центром є атом паладію, щоб дізнатись кількість атомів, що знаходяться на поверхні наночастинки проводимо розрахунки.

Визначили загальний об'єм наночастинки (V_3 , м³)

$$V_3 = \frac{4}{3} * \pi * r_3^3 \quad (3.1)$$

де, r_3 - загальний радіус наночастинки, нм.

Діаметр наночастинки в 2 рази більший за радіус і дорівнює 4 нм.

Переводимо в метри і отримуємо $4 * 10^{-9}$ м. Виходячи з цього

$$V_3 = \frac{\pi * d_3^3}{6} = \frac{3,14 * (4 * 10^{-9})^3}{6} = 33,5 * 10^{-27} \text{ (м}^3\text{)} \quad (3.2)$$

де, d_3 - загальний радіус наночастинки, нм.

Загальна маса наночастинки знаходиться зі загального об'єму наночастинки та густини паладію ($\rho = 12 \text{ г/см}^3 = 12 * 10^6 \text{ г/м}^3$).

$$m_3 = \rho * V_3 = 12 * 10^6 * 33,5 * 10^{-27} = 4 * 10^{-19} \text{ (г)} \quad (3.3)$$

Виходячи з загальної маси отримано загальну кількість атомів паладію в наночастинці N_3 .

$$N_3 = \frac{m_3 * N_a}{m_M} = \frac{4 * 10^{-19} * 6,02 * 10^{23}}{106,42} = 2263 \quad (3.4)$$

де, N_a - число авогадро, $6,02 * 10^{23}$; M_M - молярна маса паладію, 106,42 г/моль.

Ковалентний радіус паладію $r_{\text{ков.}} = 0,138$ нм. З чого випливає:

$$r_B = r_3 - 2 * r_{\text{ков.}} = 2 - 2 * 0,138 = 1,724 \text{ (нм)} = 1,724 * 10^{-9} \text{ (м)}. \quad (3.5)$$

Внутрішній об'єм наночастинки паладію V_B (м^3) визначається за формулою:

$$V_B = \frac{4}{3} * \pi * r_B^3 = \frac{4 * 3,14 * (1,724 * 10^{-9})^3}{3} = 21,5 * 10^{-27} \text{ (м}^3\text{)}. \quad (3.6)$$

Внутрішня маса m_B (г) визначається за формулою

$$m_B = \rho * V_B = 12 * 10^6 * 21,5 * 10^{-27} = 2,6 * 10^{-19} \text{ (г)}. \quad (3.7)$$

Кількість внутрішніх атомів паладію N_B визначається за формулою

$$N_B = \frac{m_B * N_A}{m_H} = \frac{2,6 * 10^{-19} * 6,02 * 10^{23}}{106,42} = 1459. \quad (3.8)$$

Кількість активних центрів дорівнює кількості поверхневих атомів паладію N_{Π} , і визначається за формулою

$$N_{\Pi} = N_B * N_B = 2263 - 1459 = 804. \quad (3.9)$$

Кількість обернених молекул етилену $N_{\text{заг}}$ на одній наночастинці паладію за одиницю часу визначається формулою:

$$N_{\text{заг}} = N_{\text{об}} * N_{\Pi} = 8 * 804 = 6432. \quad (3.10)$$

де, $N_{\text{об}}$ - Кількість молекул етилену обернених на одному активному центрі за одиницю часу.

Кількість моль етилену $M_{\text{ет}}$ обернених на одній наночастинці паладію за одиницю часу визначається за формулою:

$$M_{\text{ет}} = \frac{N_{\text{заг}}}{N_{\text{а}}} = \frac{6432}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1068 \cdot 10^{-23} \text{ (моль)}. \quad (3.11)$$

Площа поверхні платинової наночастинки $S_{\text{п}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) визначається за формулою:

$$S_{\text{п}} = \frac{6 \cdot m_{\text{з}}}{\rho \cdot d_{\text{з}}} = \frac{4 \cdot 10^{-19} \cdot 6}{12 \cdot 10^{-6} \cdot 4 \cdot 10^{-9}} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ (м}^2/\text{г)}. \quad (3.12)$$

Швидкість перетворення етилену на Pd/TiO_2 каталізаторі визначається за формулою:

$$r_{\text{Pd}} = \frac{M_{\text{ет}}}{S_{\text{п}}} = \frac{1068 \cdot 10^{-23}}{5 \cdot 10^{-19}} = 21,4 \text{ (} \frac{\text{ммоль}}{\text{с} \cdot \text{м}^2} \text{)}. \quad (3.13)$$

3.4.2 Швидкість перетворення етилену на нікелевому каталізаторі за різних температур

Реакція гідрування етилену на поверхні нікелевого каталізатору з розміром частинок 4,7 $\mu\text{м}$ проводилась за атмосферного тиску, швидкість потоку 100 мл/хв маса наважки 10 мг . Площа поверхні порошку нікелю 1,05 $\text{м}^2/\text{г}$.

Таблиця 3.4

Залежність швидкості перетворення етилену від температури на поверхні нікелевого каталізатора від температури.

$T, ^\circ\text{C}$	$r, (\mu\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1})$	$r, (\mu\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2})$
400	24,8	23,62
350	262	249,5
300	296	281,9
250	264	251,4
200	219	208,6

T, °C	r, (μмоль*с ⁻¹ *г ⁻¹)	r, (μмоль*с ⁻¹ *м ⁻²)
150	131	124,8
140	108	102,9
120	68,4	65,14
100	34,6	32,95
90	29,8	28,38
80	21,9	20,86
70	16	15,24
60	8,21	7,82

Швидкість перетворення етилену на залізному каталізаторі за різних температур

Реакція гідрування етилену на поверхні залізного каталізатору з розміром частинок 10 μм проводилась за атмосферного тиску, швидкість потоку 50 мл/хв маса наважки 743 мг. Площа поверхні порошку заліза 0,065 м²/г.

Таблиця 3.5

Залежність швидкості перетворення етилену від температури на поверхні залізного каталізаторі від температури.

T, °C	r, (μмоль*с ⁻¹ *г ⁻¹)	r, (μмоль*с ⁻¹ *м ⁻²)
400	38,18	587,38
350	38,4	590,77
300	38,52	592,62
250	38,52	592,62
200	38,52	592,62
150	38,1	586,15
140	36,73	565,08
120	20,6	316,92
110	13,33	205,08
100	12,16	187,08
90	6,68	102,77
80	5,6	86,15
70	2,82	43,38
60	2,19	33,69
50	0,35	5,38

3.5 Аналіз результатів

Найвища швидкість перетворення етилену r_{C_2} при обробці у водні 1.52 $\mu\text{моль}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$ спостерігається за температури 300 °С. Обробка у інертному середовищі не призвела до появи каталітичної активності. Послідовна обробка у інертній та відновній атмосферах призводить до появи каталітичної активності. Також послідовна обробка показала найбільшу швидкість перетворення етилену $r_{C_2}=11,96 \mu\text{моль}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$ і була досягнута вона в умовах послідовної обробки спочатку у He за $T=600$ °С, а потім у H_2 за $T=200$ °С.

Таблиця 3.6

Швидкість перетворення етилену від каталізатору.

Каталізатор	$r, (\mu\text{моль}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-2})$
ВНТ H_2	1,52
ВНТ He	11,96
Pd	21400
Ni-150	124,76
Ni-200	208,57
Fe-150	586,15
Fe-200	592,62

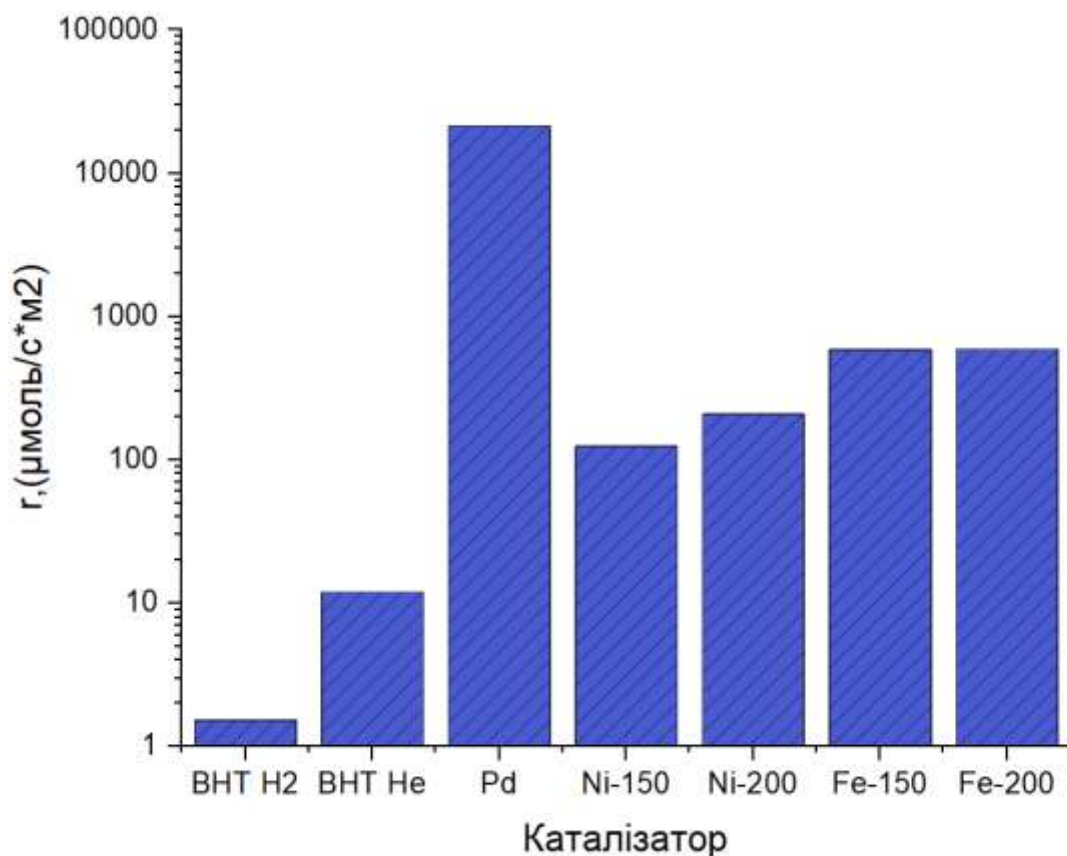


Рис.4.2 Діаграма порівняння швидкості перетворення етилену від каталізатору.

ВНТ Н₂- це вуглецеві нанотрубки оброблені у атмосфері водню за температури 300 °С; ВНТ He- це вуглецеві нанотрубки послідовно оброблені у атмосфері гелію за температури 600 °С потім у атмосфері водню за температури 200 °С. Ni-150- це нікелевий каталізатор (реакція гідрування етилену проходить за температури 150 °С); Ni-200- це нікелевий каталізатор (реакція гідрування етилену проходить за температури 200 °С); Fe-150- це залізний каталізатор (реакція гідрування етилену проходить за температури 150 °С); Fe-200- це залізний каталізатор (реакція гідрування етилену проходить за температури 200 °С). Pd- це паладієвий каталізатор.

Максимально досягнута швидкість перетворення етилену майже досягнута методом послідовної обробки ВНТ спочатку в атмосфері гелію за температури 600 °С, потім в атмосфері водню за температури 200 °С.

Під час експерименту вдалося збільшити каталітичну активність ВНТ на порядок, що є непоганим результатом.

При порівнянні отриманих каталізаторів з металічними з'ясується, що ВНТ на порядок менш каталітично активні за нікелевий та залізний порошок. А також у 1800 разів менш каталітично активні за паладієвий каталізатор. Слід зазначити, що паладієвий каталізатор проявляє каталітичну активність ($r = 21400 \text{ } \mu\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$) за температури у $25 \text{ } ^\circ\text{C}$, в той час як інші каталізатори були досліджені за температури $150\text{-}200 \text{ } ^\circ\text{C}$.

ВИСНОВКИ

Таким чином в роботі показано, що каталітична активність ВНТ суттєво залежить від умов активації. Найбільша швидкість перетворення етилену на даний момент була досягнена методом послідовної обробки у гелії та водні. Вона лише на порядок менша за каталітичну активність порошків нікелю та заліза, однак все ще суттєво менша за каталітичну активність паладієвого каталізатора.

На даний момент каталітичні властивості вуглецевих нанотрубок у реакціях гідрування мало досліджені. В подальшому планується визначення дії інших умов на каталітичну активність ВНТ у реакції гідрування етилену, а також дослідження ВНТ різними методами такими як TEM, SEM, XRD(X-ray defraction), ІЧ, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), BET і Раманівською спектроскопією для встановлення зв'язку відмінностей різних зразків від умов активації, та подальшого збільшення каталітичної активності ВНТ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Yibo, Y.; Jianwei, M.; Zhihong, Y.; Fang-Xing, X.; Hong Bin, Y.; Bin, L.; Yanhui, Y. Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3295-3346
2. Iann, C. G.; Philippe, S. A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1250-1349.
3. Venkataraman, A.; Amadi, E.V.; Chen, Y. *et al.* Carbon Nanotube Assembly and Integration for Applications. *Nanoscale Res. Lett.* **2019**, *14*, 220
- 4 Yuqing, C.; Shuyi, Z.; Xiangwen, Z.; Guozhu, L. Chitosan derived N-doped carbon nanotubes for selective hydrogenation of nitroarenes to anilines. *Int. J. Hydrog. Energy.* **2021**, *46*, 36124-36136
5. Jiali, M.; Liam, J. F.; Baoan, L.; Junjun, S.; Jinxing, L.; LuFeng, L.; Xuehui, L. Nitrogen-doped carbon nanotubes as efficient catalysts for isobutane dehydrogenation. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 8562-8570
6. Zhao, Z.; Dai, Y.; Ge, G.; Guo, X.; Wang, G. Increased active sites and their accessibility of a N-doped carbon nanotube carbocatalyst with remarkably enhanced catalytic performance in direct dehydrogenation of ethylbenzene. *RSC Adv.* **2015**, *65*, 53095-53099.
7. Xiong, W.; Wang, Z.; He, S.; Hao, F.; Yang, Y.; Yang, L.; Zhang, W.; Liu, P.; Luo, H. Nitrogen-doped carbon nanotubes as a highly active metal-free catalyst for nitrobenzene hydrogenation. *Appl. Catal. B.* **2020**, *260*, 118105.
8. Abakumov A.A.; Bychko I.B.; Selyshchev O.V.; Zahn D.R.T.; Chen M.; Tang J.; Strizhak, P.E. Highly selective hydrogenation of acetylene over reduced graphene oxide carbocatalyst. *Materialia.* **2021**, *18*, 101-163.

9. Abakumov, A.A.; Bychko, I.B.; Selyshchev, O.V.; Zahn, D.R.T.; Qi, X.; Tang, J.; Strizhak, P.E. Catalytic properties of reduced graphene oxide in acetylene hydrogenation. *Carbon*. **2020**, *157*, 277-285.
10. Yan, P.; Zhang, X.; Herold, F.; Li, F.; Dai, X.; Cao, T.; Etzold, B. J. M.; Qi, W. Methanol Oxidative Dehydrogenation and Dehydration on Carbon Nanotubes: Active Sites and Basic Reaction Kinetics. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 4952-4959.
11. Hu, Z-Pan; Chen, C; Ren, J-Tao; Yuan, Z-Yong. Direct dehydrogenation of propane to propylene on surface-oxidized multiwall carbon nanotubes. *Appl. Catal. A*. **2018**, *559*, 95-93.
12. Wu, S.; Wen, G.; Schlögl, R.; Su, D.S. Carbon nanotubes oxidized by a green method as efficient metal-free catalysts for nitroarene reduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 1567.
13. Bychko, I.B.; Abakumov, A.A.; Lemesh, N.V.; Strizhak, P.E. Catalytic activity of multi-wall carbon nanotubes in the acetylene hydrogenation. *Chem. Cat. Chem* **2017**, *9*, 4470-4474.
14. Bychko, I.B.; Abakumov, A.A.; Nikolenko A.S.; Selyshchev, O.V.; Zahn, D.R.T.; Khravrus, V.O.; Tang, J.; Strizhak, P.E. Ethane Direct Dehydrogenation over Carbon Nanotubes and Reduced Graphene Oxide. *ChemistrySelect*. **2021**, *6*, 8981-8984.
15. Bychko I.B.; Strizhak, P.E. Carbon nanotubes catalytic activity in the ethylene hydrogenation. *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures*. **2018**, *26*, 804-809.
16. Binder, A.; Seipenbusch, M.; Muhler, M.; Kasper, G. Kinetics and particle size effects in ethene hydrogenation over supported palladium catalysts at atmospheric pressure. *J. Catal.* **2009**, *268*, 150-155.