
КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ У РЕАКЦІЇ СЕЛЕКТИВНОГО ГІДРУВАННЯ АЦЕТИЛЕНУ

І.Б. Бичко, О.О. Абакумов, А.І. Трипольський, П.Є. Стрижак

<https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.280>

Металовмісні каталізатори є основою більшості каталітичних перетворень хімічних речовин [1]. Однак каталізатори на основі перехідних металів характеризуються такими недоліками, як недостатня механічна міцність, схильність до отруєння домішками та вилучення металу в реакційний об'єм [2]. Однією з сучасних тенденцій каталізу є заміна традиційних каталізаторів екологічними матеріалами, переважно такими, що не містять металів, зокрема каталізаторами на основі вуглецевих наноматеріалів [3]. Каталітичну активність відновленого оксиду графену (ВОГ) та вуглецевих нанотрубок (ВНТ) було продемонстровано в окисно-відновних та кислотно-основних реакціях, що підтверджує перспективи використання таких наноматеріалів у каталізі. Основою для застосування нановуглецевих каталізаторів в окисно-відновних реакціях, зокрема в реакціях гідрування, є металоподібна природа висококристалічних вуглецевих наноматеріалів, таких як ВНТ та ВОГ [4, 5].

Каталітичну активність ВОГ у реакціях гідрування було показано на прикладі відновлення нітросполук до амінів за допомогою NaBH_4 , гідрозингідрату та NaAlH_4 [6–8]. Також було виявлено, що ВОГ є каталітично активним у гідруванні органічних сполук молекулярним воднем у рідкій фазі за високого тиску [9, 10]. Продемонстровано каталітичну активність графенових наноматеріалів у газофазних реакціях гідрування CO_2 та ароматичних сполук за високого тиску [11–13]. Проведено кінетичне дослідження гідрування фенілацетилену на нітридах вуглецю за атмосферного тиску [14]. Однак лише кілька публікацій присвячено каталітичній активності ВОГ та ВНТ у гідруванні органічних сполук молекулярним воднем за атмосферного тиску [15–17].

Можливий механізм гідрування органічних сполук з використанням вуглецевих наноматеріалів дискутується в літературі [18]. Кетоніві та гідроксильні групи є ймовірними активними центрами активації молекули гі-

дразину при гідруванні 4-нітробензолу [19]. Розрахунки за допомогою теорії функціоналу щільності (DFT) показали, що активація NaAlH_4 відбувається завдяки ослабленню зв'язку $\text{Al}-\text{H}$ внаслідок взаємодії NaAlH_4 з крайовими атомами вуглецю [8]. Відновлення 4-нітрофенолу до 4-амінофенолу за допомогою NaBH_4 може відбуватися на атомах вуглецю, які є сусідніми з атомами азоту в азот-допованому графені [20]. Структура активного центру на поверхні вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування молекулярним воднем залишається не встановленою. Як можливі центри активації водню було запропоновано фрустровані льюїсові пари, вуглецеві вакансії та дефекти вуглецевої ґратки [17, 21]. Однак сьогодні немає чіткої теорії, яка б дозволяла описати активацію молекулярного водню на *sp*-орбіталях, що необхідно для розуміння механізму активації водню і, як наслідок, механізму гідрування органічних сполук на вуглецевих наноматеріалах.

Вибіркове та селективне гідрування поліненасичених вуглеводнів до відповідних мононенасичених олефінів є важливим етапом виробництва високоякісних олефінів. Гідрування ацетиленів — одна з ключових стадій у виробництві олефінів, які одержують методами піролізу та парового крекінгу вуглеводнів. Цільовою реакцією є селективне гідрування ацетиленів до мононенасичених олефінів у надлишку відповідних олефінів. Понад 25 років найкращим каталізатором цього процесу вважається $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [22]. Однак селективність паладієвих каталізаторів потребує поліпшення, що зумовлено утворенням олігомерів у процесі гідрування ацетиленів, які в свою чергу утворюють речовину, відому як «зелене масло» [23, 24].

Перспективним способом підвищити економічну та екологічну привабливість процесу селективного гідрування ацетилену є розроблення селективного нановуглецевого каталізатора з високими експлуатаційними характеристиками. Можливість створення такого каталізатора впливає з результатів гідрування етилену та ацетилену в газовій фазі, а також гідрування нітросполук та ненасичених вуглеводнів у рідкій фазі на ВОГ та ВНТ, що відкрило нові можливості до створення нановуглецевих каталізатора процесів гідрування.

Таким чином у цій роботі ми підсумовуємо результати досліджень каталітичних властивостей вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування, етилену та ацетилену, а також демонструємо перспективність застосування нановуглецевих матеріалів для створення високоефективного каталізатора селективного гідрування ацетилену.

Уперше каталітичну активність вуглецевих наноматеріалів у газофазному гідруванні вуглеводів молекулярним воднем за атмосферного тиску було продемонстровано нами на прикладі гідрування етилену на відновленому оксиді графену [15]. Порівняно з ВОГ, активоване вугілля СКТ не проявляє каталітичну активність у цій реакції. Зольність ВОГ становить менш

як 0,01 мас.% та є значно меншою, ніж зольність СКТ, яка становить ≈ 5 %. Відповідно, можна припустити, що каталітична активність ВОГ зумовлена металопоподібною природою графену. На ВОГ відбувається тільки реакція гідрування етилену, а гідрогеноліз етилену з утворенням метану не спостерігається. Такий результат свідчить про одночасне утворення і десорбцію етану на поверхні. Було висловлено припущення, що каталітичне перетворення етилену може відбуватися на дефектах або на графенових ділянках.

Можливість гідрування ацетилену молекулярним воднем було продемонстровано на прикладі ВНТ, отриманих піролізом етилену на Ni/CaO каталізаторі [16]. Дослідження структури та функціонального складу поверхні ВНТ з використанням набору фізико-хімічних методів (ПЕМ, СЕМ, РФА, ІЧ, раманівська та рентгено-фотоелектронна спектроскопія, титрування за Бьомом, адсорбція-десорбція азоту) показало, що під час перебігу каталітичного процесу зменшується кристалічність ВНТ та поверхневий вміст кисневмісних груп.

Так, порівняння відносного співвідношення інтенсивностей смуг D і G у раманівському спектрі (ID/IG), яке корелює зі ступенем структурного розладу, показало, що для початкових ВНТ значення ID/IG (0,57) є меншим, ніж ID/IG для ВНТ після каталізу (0,89), що свідчить про зниження кристалічності зразка після термічної обробки в атмосфері водню [25]. Вміст кисню у ВНТ було встановлено методом РФЕС. Зменшення співвідношення C/O з 17,5 для початкових ВНТ до 130 для ВНТ після каталізу, що відповідає вмісту атомного кисню 5,5 і 0,8% відповідно, демонструє суттєве зменшення вмісту кисню у ВНТ внаслідок термічної обробки в атмосфері водню.

Визначення концентрації кислотних та основних поверхневих груп у початкових ВНТ та ВНТ після каталізу методом титрування Бьома показало, що ВНТ є високофункціоналізованим матеріалом з різним типом кислотних груп. Загальна концентрація кислотних груп становить 0,85 групи на 1 nm^2 . Кількість основних груп приблизно в 5 разів менша, їх концентрація — близько 0,17 групи на 1 nm^2 . Обробка ВНТ воднем за $400 \text{ }^\circ\text{C}$ приводить до значної зміни кислотно-основного профілю нанотрубок. Лише гідроксильні групи на поверхні ВНТ після проведення каталітичних досліджень були виявлені при концентрації 0,11 групи на 1 nm^2 , тоді як концентрація основних груп становить приблизно 0,25 групи на 1 nm^2 . На основі отриманих результатів дослідження структури та функціонального складу поверхні ВНТ було зроблено висновок про значну функціоналізацію поверхні ВНТ кисневмісними групами, головним чином карбонільними та гідроксильними.

На рис. 1 наведено результати досліджень каталітичних властивостей ВНТ у реакції гідрування ацетилену. Конверсія ацетилену сягає 90 % за температури $350 \text{ }^\circ\text{C}$ при швидкості гідрування $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$. Селективність за етиленом становить 90 % за $400 \text{ }^\circ\text{C}$ та слабо залежить від концентра-

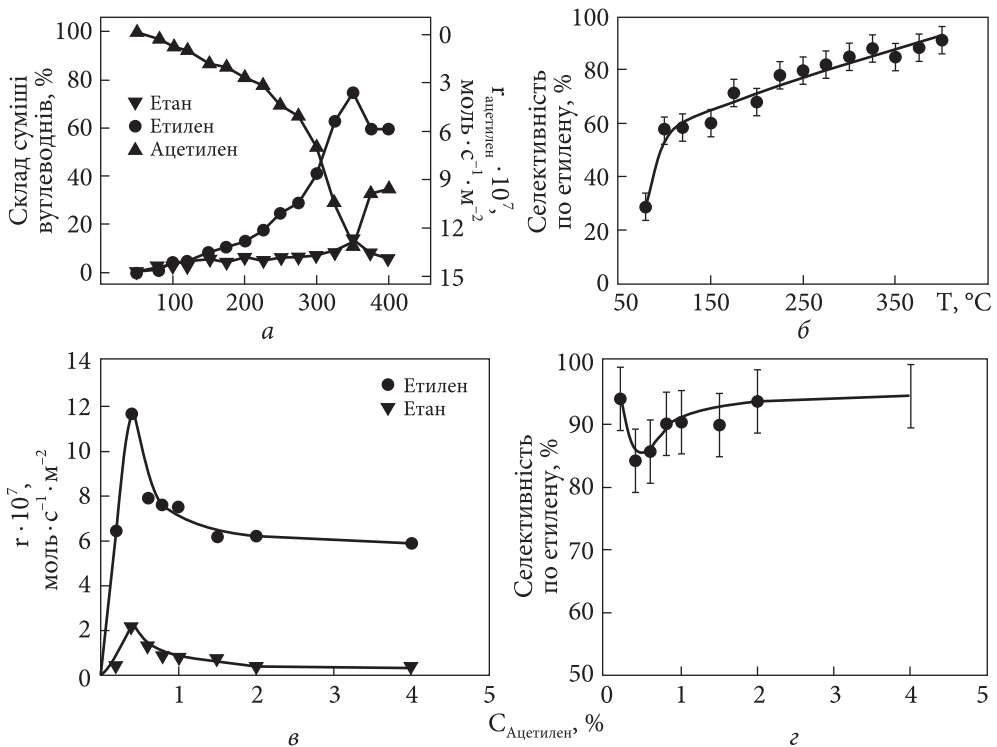


Рис. 1. Температурна залежність розходу ацетилену та швидкості розходу ацетилену і утворення етилену/етану (а); температурна залежність селективності за етиленом (б); залежність швидкості утворення етилену та етану від концентрації ацетилену (в); залежність селективності за етиленом від концентрації ацетилену (г)

ції ацетилену. Наведені залежності швидкостей утворення етилену та етану від концентрації ацетилену характеризуються максимумом швидкості утворення продуктів реакції за концентрації ацетилену 0,4 %. Максимальна швидкість утворення етилену та етану становить $1,2 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ та $2,1 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ відповідно. Представлений вплив концентрації ацетилену на швидкість утворення продуктів є типовим для механізму Ленгмюра—Хіншельвуда, що вказує на те, що ацетилен, етилен, а також водень адсорбуються на поверхні ВНТ. Поява максимуму в зазначеній залежності за низьких концентрацій ацетилену вказує на те, що константа адсорбції ацетилену значно вища за константу адсорбції водню. Слабка залежність селективності етилену від концентрації ацетилену свідчить про те, що в зазначеному концентраційному діапазоні відношення концентрації поверхневого ацетилену до поверхневої концентрації етилену є постійним.

ВНТ отримували піролізом етилену з використанням каталізатора, що містить Ni, з подальшим очищенням ВНТ шляхом кип'ятіння в азотній кис-

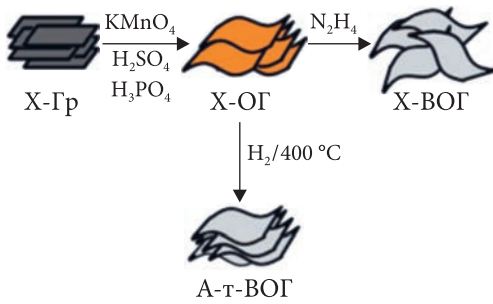


Рис. 2. Схема отримання ВОГ

СО. Отримані дані засвідчили, що ВНТ не проявляють каталітичну активність у РВЗ та гідруванні СО. Зважаючи на високу каталітичну активність Ні в таких процесах, було зроблено висновок, що на поверхні ВНТ немає металічного Ні [27, 28]. Відповідно, домішки Ні, які інкапсульовані всередині ВНТ, не є чинником, який визначає каталітичну активність ВНТ реакціях гідрування.

Результати проведених досліджень дозволили дійти висновку про можливість перебігу реакції гідрування на поверхні вуглецевого наноматеріалу за відсутності перехідних металів. Дослідження каталітичної активності вуглецевих нанотробинок та графенових матеріалів у реакціях гідрування етилену та ацетилену продемонстрували можливість використання вуглецевих наноматеріалів як селективних каталізаторів гідрування ацетилену в присутності великого надлишку етилену.

лоті [26]. Тим не менш, незважаючи на очистку, в структурі ВНТ залишається незначний вміст Ні. Відповідно, каталітична активність ВНТ може бути зумовлена домішками Ні. З метою встановлення впливу домішок Ні на каталітичну активність ВНТ було досліджено каталітичну активність ВНТ в реакціях водяного зсуву (РВЗ) та гідрування

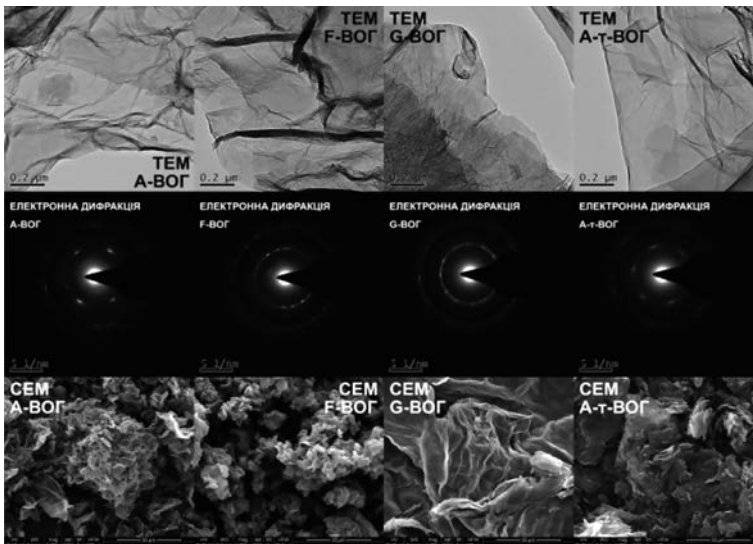


Рис. 3. ПЕМ- та СЕМ-зображення зразків А-ВОГ, F-ВОГ, G-ВОГ і А-Т-ВОГ

Т а б л и ц я 1

Структурні характеристики початкових графітів

Характеристики *	Зразки оксидів графену		
	A-Гр	F-Гр	G-Гр
2H/3R, (%/%)	72/28	78/22	74/26
CG, %	93	70	99
d_{002} , нм	0,336	0,338	0,335
R	0,75	0,58	0,93
I_D/I_G	0,07	0,11	0,04
L_c^{PFA} , нм	33	31	55
N_c	98	92	164
L_c , нм	43	31	97
L_a^{PFA} , нм	65	42	87
L_a , нм	63	40	110
S, м ² /г	16	25	2
V_m , см ³ /г	0,00025	0,0021	$0,4 \cdot 10^{-5}$
V_Σ , см ³ /г	0,026	0,04	0,0022

* 2H/3R — співвідношення гексагональної та ромбоєдричної фракції; CG — ступінь графітизації; d_{002} — міжплощинна відстань; R — вміст у графіті висококристалічної фракції; I_D/I_G — співвідношення інтенсивностей ліній I_D та I_G ; L_c^{PFA} — товщина кристалітів, визначена методом РФА; N_c — кількість графенових шарів у кристалітах; L_c — товщина кристалітів, визначена методом раманівської спектроскопії; L_a^{PFA} — розмір кристалітів вздовж a -осі, визначений методом РФА; L_a — розмір кристалітів вздовж a -осі, визначений методом раманівської спектроскопії; S — питома площа поверхні; V_m — об'єм мікропор; V_Σ — загальний об'єм пор.

Подальші дослідження каталітичної активності вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування етилену та селективного гідрування ацетилену було проведено на прикладі серії зразків ВОГ, отриманих з різних графітів. На рис. 2. наведено схему отримання ВОГ. Зразки ВОГ було одержано відновленням оксидів графіту (ОГ) гідрозином або воднем. Відповідні ОГ синтезовано методом Тура з трьох різних графітів: графіт виробництва Alfa Aesar (A-Гр), графіт виробництва Fisher Scientific (F-Гр) та графіт ГСМ-1 виробництва ТОВ «Завалівський графіт» (G-Гр). Їх структурні характеристики наведено в табл. 1. Зразки ВОГ позначено відповідно до графіту, з якого їх отримано; ВОГ, одержаний відновленням воднем позначено як А-т-ВОГ. Структурні характеристики та елементний склад ВОГ пред-

ставлено у табл. 2 і табл. 3. На рис. 3 наведено ПЕМ- і СЕМ-зображення зразків А-ВОГ, F-ВОГ, G-ВОГ та А-т-ВОГ.

Температурні залежності каталітичної активності ВОГ у реакції гідрування етилену представлено на рис. 4. Аналіз отриманих результатів свідчить, що максимальне перетворення етилену в етан на А-ВОГ становить 57 % за 400 °С, що відповідає швидкості перетворення етилену $2,5 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$, на G-ВОГ — $8 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$, що відповідає 40 % конверсії, за 300 °С та 4 % на А-т-ВОГ за 400 °С, що відповідає швидкості реакції $1,4 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$. Подальше збільшення температури до 400 °С приводить до зменшення швидкості реакції для G-ВОГ. Зразок F-ВОГ не проявляє каталітичної активності в реакції гідрування етилену в досліджуваному інтервалі температур.

Температурні залежності швидкості утворення продуктів гідрування ацетилену на ВОГ наведено на рис. 5. Найбільша швидкість утворення етилену на А-ВОГ становить $2,2 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ за 300 °С, при конверсії ацетилену 76 %. Найбільша швидкість утворення етилену на F-ВОГ становить $2,0 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ за 400 °С, що відповідає конверсії ацетилену 66 %. Найбільша швидкість утворення етилену на А-т-ВОГ становить $4,7 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$, за 350 °С що відповідає 94 % конверсії ацетилену. Найбільша швидкість утворення етилену на G-ВОГ становить $1,5 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$, за 400 °С при конверсії ацетилену 16 %.

Температура початку утворення метану на ВОГ становить 200—300 °С. Швидкість утворення етану та метану на ВОГ у процесі гідруван-

Т а б л и ц я 2

Структурні характеристики ВОГ

Характеристики *	Зразки відновленого оксиду графену			
	А-ВОГ	F-ВОГ	G-ВОГ	А-т-ВОГ
d_{002} , нм	0,38	0,38	0,39	0,36
L^{XRD}_c , нм	0,77	1,06	1,11	1,7
N_c	2	3	3	5
L^{XRD}_a , нм	7,5	8,6	7,6	—
L_a , нм	7	7	7	7
I_D/I_G	1,39	1,43	1,6	1,37
S, м 2 /г	300	140	270	140
V_m , см 3 /г	0,02	0,008	0,016	0,01
V_Σ , см 3 /г	0,3	0,13	0,24	0,27

* Позначення див. у примітках до табл. 1.

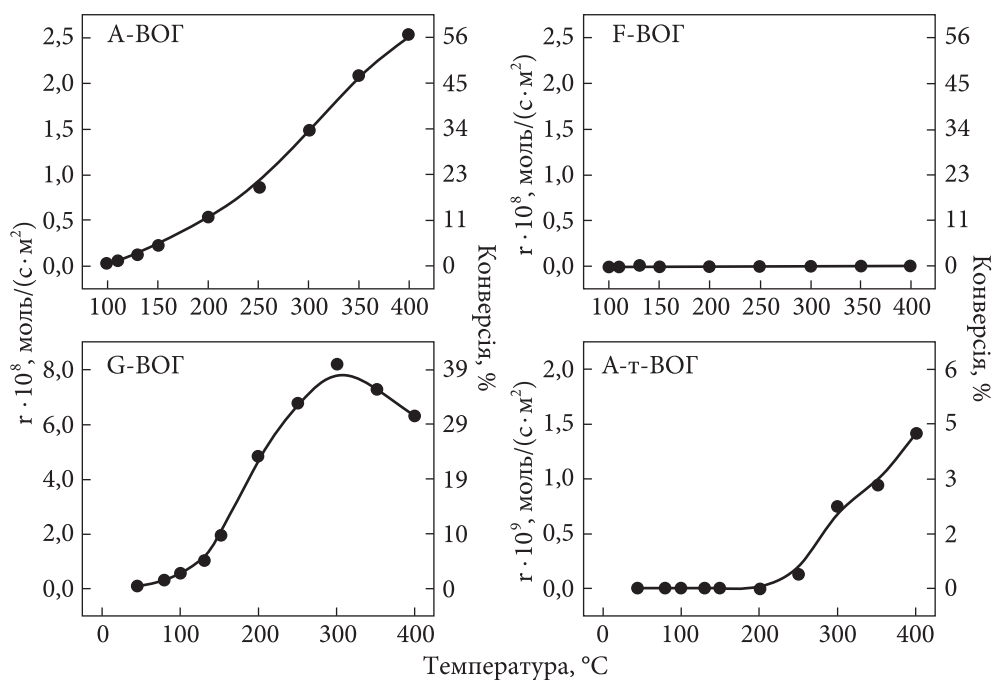


Рис. 4. Температурні залежності конверсії та швидкості конверсії етилену на зразках А-ВОГ, F-ВОГ, G-ВОГ та А-Т-ВОГ. Наважки зразків становлять 150; 280; 80 та 40 мг відповідно ($v_{\text{поток}} = 50 \text{ мл/хв}$; 90% H_2 , 10% C_2H_4)

Т а б л и ц я 3

Елементний склад ВОГ

Характеристики *	Зразки відновленого оксиду графену			
	А-ВОГ	F-ВОГ	G-ВОГ	А-Т-ВОГ
$C/O_{\text{РФЕС}}$	5,1	4,3	5,2	2,9
$C/N_{\text{РФЕС}}$	16,1	19,8	19,4	—
C, мас.%	74,1	71,2	74,7	65,5
H, мас.%	0,8	0,7	0,7	1,2
O, мас.%	20,1	24,3	20	32,9
N, мас.%	5	3,8	4,6	—
S, мас.%	—	—	—	0,4

* $C/O_{\text{РФЕС}}$ — мольне співвідношення вуглецю та кисню, визначене за допомогою РФЕС; $C/N_{\text{РФЕС}}$ — мольне співвідношення вуглецю та азоту, визначене за допомогою РФЕС; X, мас.% — концентрація елемента визначена за допомогою елементного аналізу.

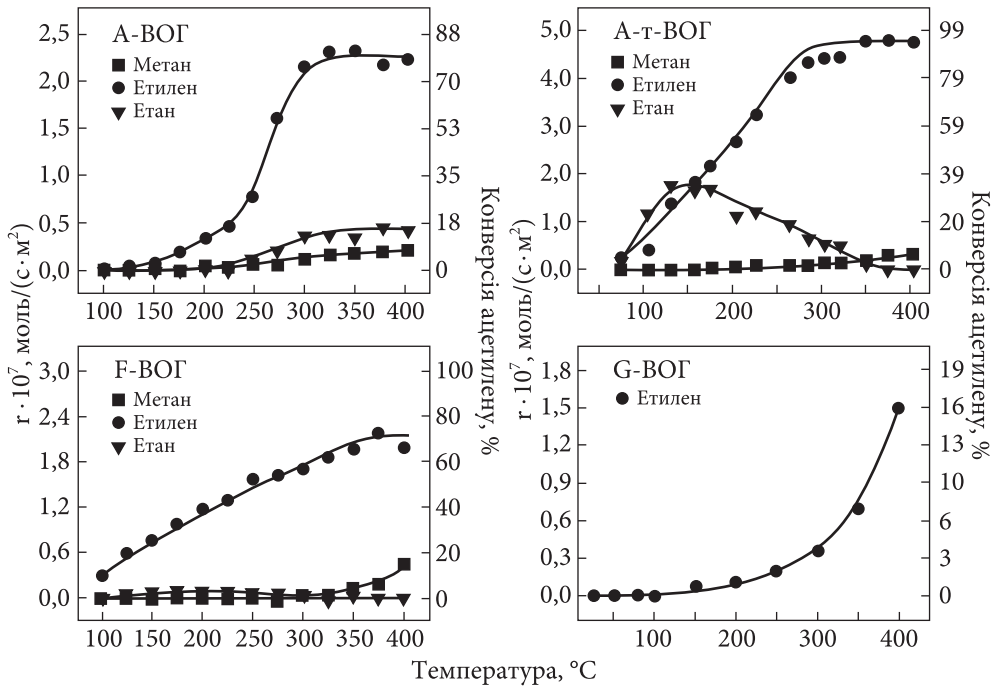


Рис. 5. Температурні залежності конверсії C_2H_2 , швидкості утворення CH_4 , C_2H_4 та C_2H_6 на А-ВОГ, F-ВОГ, G-ВОГ та А-т-ВОГ в реакціях гідрування ацетилену. Наважки зразків становлять 500 мг; наважка G-ВОГ-Н2-400 — 130 мг; $v_{\text{поток}} = 50$ мл/хв; 79,6%He, 20% H_2 , 0,4 % ацетилену

ня ацетилену перебуває в діапазоні $4,5 \cdot 10^{-8}$ — $1,8 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ та $2,2 \cdot 10^{-8}$ — $4,8 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ відповідно.

Отримані результати вказують на те, що структурні та фізико-хімічні характеристики ВОГ суттєво залежать від характеристик початкового графіту, з якого було отримано ВОГ. Порівняння каталітичних властивостей ВОГ з їх структурними та фізико-хімічними характеристиками доводить, що одним з головних чинників, що впливають на каталітичні властивості ВОГ, є вміст азоту, присутнього внаслідок допування азотом у процесі відновлення ОГ гідразином-гідратом. Допування ВОГ азотом приводить до зменшення каталітичної активності та селективності за етиленом в реакції гідрування ацетилену. Перетворення ацетилену відбувається за двома паралельними процесами. Гідрогеноліз ацетилену, внаслідок якого утворюється метан, відбувається на структурних дефектах. Основним продуктом гідрування ацетилену є етилен, який в подальшому частково гідрується до етану. Отже, матеріали на основі ВОГ є перспективними каталізаторами для селективного гідрування $\text{C}\equiv\text{C}$ -зв'язку [29].

Утворення трьох різних продуктів у процесі гідрування ацетилену на ВОГ вказує на те, що ацетилен адсорбується на поверхні вуглецевих нано-

матеріалів. Хемосорбцію водню на вуглецевих наноматеріалах було показано на прикладі ВНТ та активованого вугілля [30, 31]. Таким чином, можна зробити висновок про те, що гідрування ацетилену на вуглецевих наноматеріалах відбувається за механізмом Лангмюра—Хіншельвуда. Збільшення концентрації ацетилену приводить до зниження селективності за етаном, тоді як селективність за метаном змінюється у вузькому діапазоні. Такий результат свідчить про відмінності в механізмах утворення етану та метану. Метан утворюється внаслідок гідрогенолізу ацетилену, що підтверджується результатами гідрування етилену на ВОГ, і в результаті утворюється лише етан. Відповідно, можна припустити, що гідрогеноліз ацетилену відбувається на певному типі активних центрів, які відрізняються від активних центрів утворення етилену та етану.

Поверхня вуглецевих наноматеріалів складається з графенових фрагментів, розділених функціоналізованими ділянками [32]. Результати розрахунків значень енергії адсорбції ненасичених C_2 -вуглеводнів на функціоналізованих кисневмісних фрагментах ОГ методами DFT показують, що енергія взаємодії становить $-0,13$ еВ для етилену та $-0,16$ еВ для ацетилену [33]. Така незначна різниця між енергією адсорбції етилену та ацетилену приводить до того, що швидкість їх гідрування на функціоналізованих кисневмісних фрагментах є близькою і, як наслідок, гідрування ацетилену не є селективним по етилену. Енергія взаємодії ацетилену та етилену з нефункціоналізованим графеном становить $-2,75$ та $-2,17$ ккал/моль відповідно [34]. DFT-розрахунки свідчать, що різниця в енергії адсорбції етилену та ацетилену є значно більшою для графену порівняно з окисненим графеном. Експериментальні результати підтверджують цей висновок, вказуючи на те, що перетворення ацетилену в етилен та етан відбувається на неокиснених ділянках графену.

Порівняння каталітичної активності нановуглецевих матеріалів, що не містять атомів азоту, з азотовмісними нановуглецевими матеріалами вказує на те, що азотовмісні функціональні групи значною мірою впливають на електронні властивості графену. Можна також припустити, що кисневмісні функціональні групи відіграють аналогічну роль, що узгоджується з отриманими експериментальними результатами. Внаслідок більшої електронегативності кисню та азоту порівняно з вуглецем, зменшення співвідношення C/O та C/N у нановуглецевих матеріалах приводить до дефіциту електронної щільності графенової ґратки. Як наслідок, змінюється енергія адсорбції реагентів, що може сприяти високій селективності за етиленом у процесі гідрування ацетилену.

Проведені дослідження каталітичної активності ВНТ та ВОГ у реакціях гідрування етилену та ацетилену вказують на те, що F-ВОГ є найбільш перспективним матеріалом для створення каталізатора селективного гідру-

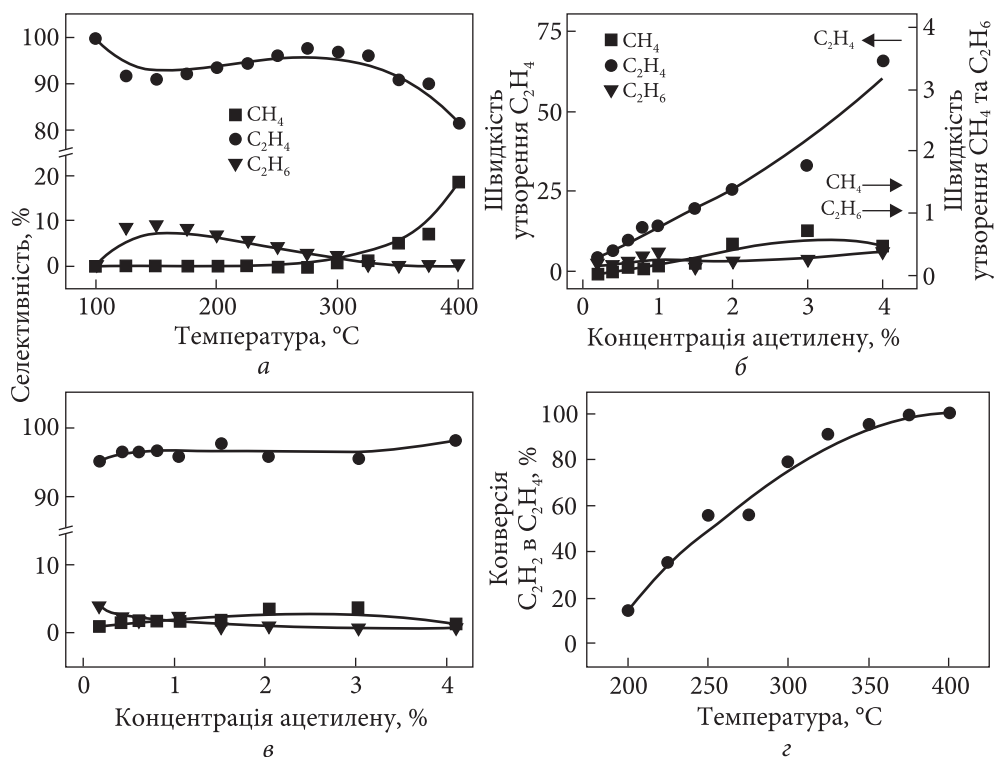


Рис. 6. Температурна залежність селективності за продуктами гідрування ацетилену (а); залежність швидкості утворення продуктів гідрування ацетилену від концентрації ацетилену (б); залежність селективності продуктів гідрування ацетилену від концентрації ацетилену (в); температурна залежність конверсії ацетилену при гідруванні ацетилен-етиленової суміші зі співвідношенням ацетилен:етилен 1:9 (г); розмірність швидкості — $\text{г}_{\text{вуглеводень}} \cdot \text{г}_{\text{каталізатор}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$

вання ацетилену в надлишку етилену внаслідок його низької каталітичної активності в реакції гідрування етилену, що є необхідним для створення ефективного каталізатора селективного гідрування ацетилену.

На рис. 6а–в наведено температурну залежність селективності за продуктами гідрування ацетилену, залежність швидкості утворення продуктів гідрування ацетилену, а також залежність швидкості утворення та селективності за продуктами від концентрації ацетилену для процесу гідрування ацетилену на F-BOG. Гідрування ацетилену на F-BOG є найбільш селективним за етиленом. Найвищу селективність за етиленом, 97 %, було встановлено за температури 275 °С. Найбільша селективність за етаном та метаном досягає 9 та 19 % відповідно. Таким чином в процесі гідрування ацетилену найбільший вихід етилену становить 72,5 % за температури 275 °С.

Підвищення концентрації ацетилену з 0,2 до 4 % приводить до збільшення швидкості утворення етилену в 15,8 раза, швидкості утворення етану в 2,2 раза та швидкості утворення метану в 18,4 раза. Швидкість утворення етилену, метану та етану за 4%-ї концентрації ацетилену становить $65 \text{ г}_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1}$, $0,4 \text{ г}_{\text{CH}_4} \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1}$ і $0,5 \text{ г}_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1}$ відповідно. Підвищення концентрації ацетилену з 0,2 до 4 % зумовлює підвищення селективності за етиленом з 95,2 до 98,2 % та зниження селективності за етаном з 3,8 до 0,5 %. Селективність за метаном перебуває в межах 1—3 %.

На рис. 6г наведено температурну залежність перетворення ацетилену в етилен для процесу гідрування етилено-ацетиленової суміші зі співвідношенням ацетилен/етилен 1:9. Перетворення ацетилену в етилен монотонно зростає з 17 % за 200 °С до >99,9 % за 400 °С. В інтервалі температур 250—300 °С виявлено лише сліди етану. Таким чином селективність процесу близька до 100 %.

Т а б л и ц я 4

Порівняльні характеристики ВОГ, досліджуваних у цій роботі, графенових матеріалів та металовмісних катализаторів.

T_{max} — температура максимальної конверсії ацетилену

Зразок	Конверсія C_2H_2 , %	T_{max} , °С	Склад газової суміші *	Продуктивність **	S(C_2H_4), %	Посилання
Графен (з альгінату)	81	110	$v = 17,4 \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}$; $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2:\text{N}_2=1:3:90$	1,4	92	[17]
A-т-ВОГ	100	350	$v = 50,2 \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}$; $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2:\text{He}=1:50:200$	11,3	91	[29]
A-ВОГ	100	325	$v = 50,2 \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}$; $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2:\text{He}=1:50:200$	11,3	81	[29]
F-ВОГ	78,5	375	$v = 50,2 \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}$; $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2:\text{He}=1:50:200$	8,8	92,4	Ця робота
G-ВОГ	87,5	110	$v = 17,4 \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}$; $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2:\text{N}_2=1:3:90$	1,5	55	Ця робота
Pd/TiO ₂ (1 % Pd)	>98	50	$v = 150 \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}$; $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2:\text{N}_2=1:3:16$	9,2	81	[41]
Au/Al ₂ O ₃ (4 % Au)	50	203	$v = 40 \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}$; $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2:\text{He}=1:2:72$	0,2	>99	[42]
Pd/Al ₂ O ₃ (0,8 % Pd)	~85 %	~88	$v = 170 \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}$; $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2:\text{N}_2=1:2:280$	8,6	~35	[36]
Pd/MgO (0,8 % Pd)	~96	~78	$v = 170 \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}$; $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2:\text{N}_2=1:2:280$	14,3	~45	[36]

* Склад газової суміші — загальний потік газів за 1 атм. **Продуктивність — розмірність продуктивності $\text{г}_{\text{ацетилен}} \cdot \text{г}_{\text{катализатор}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$.

У табл. 4 представлено порівняння каталітичної активності ВОГ, зокрема F-ВОГ, з каталізаторами на основі паладію в процесі гідрування ацетилену.

Наведені данні показують, що активність ВОГ є зіставною з активністю нанесених паладієвих каталізаторів [35]. Зокрема, швидкість гідрування ацетилену на Pd/Al₂O₃, та Pd/MgO, який містить 0,8 % Pd, становить 8,6 і 14,3 г_{C₂H₂} · год⁻¹ · г_{кат}⁻¹ відповідно [36]. Водночас є суттєві відмінності у каталітичних властивостях ВОГ та паладієвих каталізаторах у процесі гідрування ацетилену. Найбільшу каталітичну активність паладієві каталізатори проявляють в інтервалі температур 120—200 °С [35, 36]. Підвищення температури до 300 °С приводить до різкого зниження конверсії ацетилену, що зумовлено олігомеризацією ацетилену та утворенням елементного вуглецю на поверхні каталізатора, що є наслідком дегідрування ацетилену, а отже, і дезактивації каталізатора. Також паладієві каталізатори є менш селективними за етиленом при високій конверсії ацетилену. Вважається, що основною причиною неселективного гідрування паладієвих каталізаторів є утворення β-гідриду паладію, який є джерелом дуже активного водню на поверхні паладію, що і приводить до низької селективності за етиленом [37—40].

Отже, на завершення зазначимо, що вивчення каталітичних властивостей нановуглецевих матеріалів у реакціях гідрування молекулярним воднем є складною проблемою. Природу активного центру в таких системах може бути встановлено лише для окремих модельних каталізаторів, які мають бути детально схарактеризовані з точки зору дефектності структури, природи та вмісту поверхневих функціональних груп та природи поверхні. У цьому разі навіть невеликі зміни в способі приготування каталізатора можуть значною мірою змінити їх каталітичні властивості. Водночас дослідження впливу морфології, структурних та функціональних характеристик нановуглецевих матеріалів є ефективним інструментом для створення каталізаторів гідрування нового покоління з більшою ефективністю та селективністю. Слід підкреслити, що вивчення каталітичних властивостей нановуглецевих матеріалів неможливе без розроблення методів контролюваного та відтворюваного синтезу із заданими характеристиками, вдосконалення та розширення методів надійної характеристики цих матеріалів та вивчення їх електронних, структурних, адсорбційних і каталітичних властивостей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Long X., Qiu W., Wang Z., Wang Y., Yang S. Recent advances in transition metal-based catalysts with heterointerfaces for energy conversion and storage. *Mat. Tod. Chem.* 2019. Vol. 11. P. 16—28.
2. Liu X., Dai L. Carbon-based metal-free catalysts. *Nat. Rev. Mat.* 2016. Vol. 1. P. 16064.
3. Liu L., Corma A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118, No. 10. P. 4981—5079.
4. Navalon S., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Antonietti M., García H. Active sites on graphene-based materials as metal-free catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46, No. 15. P. 4501—4529.
5. Bychko I., Strizhak P. Carbon nanotubes catalytic activity in the ethylene hydrogenation. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2018. Vol. 26, No. 12. P. 804—809.
6. Hu H., Wang X., Miao D., Wang Y., Lai C., Guo Y., Wang W, Xin J.H., Hu H. A pH-mediated enhancement of the graphene carbocatalyst activity for the reduction of 4-nitrophenol. *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 16699—16702.
7. Murray A.T., Surendranath Y. Reversing the Native Aerobic Oxidation Reactivity of Graphitic Carbon: Heterogeneous Metal-Free Alkene Hydrogenation. *ACS Catal.* 2017. Vol. 7, No. 5. P. 3307—3312.
8. Qian Z., Sterlin M., Hudson L., Raghubanshi H., Scheicher R.H., Pathak B. et al. Excellent catalytic effects of graphene nanofibers on hydrogen release of sodium alanate. *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116, No. 20. P. 10861—10866.
9. Trandafil M.M., Florea M., Neatu F., Primo A., Parvulescu V.I., García H. Graphene from alginate pyrolysis as a metal-free catalyst for hydrogenation of nitro compounds. *ChemSusChem.* 2015. Vol. 9, No. 13. P. 1565—1569.
10. Liu R., Li F., Chen C., Song Q., Zhao N., Xiao F. Nitrogen functionalized reduced graphene oxide as carbocatalysts with enhanced activity for polyaromatic hydrocarbons hydrogenation. *Catal. Sci. Technol.* 2017. Vol. 7. P. 1217—1226.
11. Wu J., Wen C., Zou X., Jimenez J., Sun J., Xia Y., Rodrigues M.T.F., Vinod S., Zhong J., Nitin C., Odeh I.N., Ding G., Lauterbach J., Ajayan P.M. Carbon Dioxide Hydrogenation over a Metal-Free Carbon-Based Catalyst. *ACS Catal.* 2017. Vol. 7, No. 7. P. 4497—4503.
12. Sun L.B., Zong Z.M., Kou J.H., Zhang L.F., Ni Z.H., Yu G.Y., Chen H., Wei X.Y., Lee C.W. Activated Carbon-Catalyzed Hydrogenation of Polycyclic Arenes. *Energy Fuels.* 2004. Vol. 18, No. 5. P. 1500—1504.
13. Sun L.B., Wei X.Y., Liu X.Q., Zong Z.M., Li W., Kou J.H. Selective Hydrogen Transfer to Anthracene and Its Derivatives over an Activated Carbon. *Energy Fuels.* 2009. Vol. 23, No. 10. P. 4877—4882.
14. Akhmedov V., Aliyev A., Bahmanov M., Ahmadov V., Tagiyev D. Kinetics of phenylacetylene selective hydrogenation to styrene over metal-free polymeric carbon nitrides. *Appl. Catal. A.* 2018. Vol. 565, No. 5. P. 13—19.
15. Перхун Т.И., Бычко И.Б., Трипольский А.И., Стрижак П.Е. Каталитические свойства графенового материала в реакции гидрирования этилена. *Теорет. и эксперим. химия.* 2012. Т. 48, № 6. С. 345—348.
16. Bychko I., Abakumov A., Lemesh N., Strizhak P. Catalytic activity of multi-wall carbon nanotubes in the acetylene hydrogenation. *ChemCatChem.* 2017. Vol. 9, No. 24. P. 4470—44749.

17. Primo A., Neatu F., Florea M., Parvulescu V., García H. Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation. *Nat. Comm.* 2014. Vol. 5. P. 5291.
18. Primo A., Franconetti A., Magureanu M., Mandache N.B., Cristina B., Rizescu C., Cojocaru B., Parvulescu V.I., Garcia H. Engineering active sites on reduced graphene oxide by hydrogen plasma irradiation: mimicking bifunctional metal/supported catalysts in hydrogenation reactions. *Green Chem.* 2018. Vol. 20, No. 11. P. 2611—2623.
19. Wu S., Wen G., Liu X., Zhong B., Su D.S. Model molecules with oxygenated groups catalyze the reduction of nitrobenzene: insight into carbocatalysis. *ChemCatChem.* 2014. Vol. 6, No. 6. P. 1558—1561.
20. Kong X.K., Sun Z.Y., Chen M., Chen C.I., Chen Q.W. Metal-free catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol by N-doped graphene. *Energy Environ. Sci.* 2013. Vol. 6. P. 3260—3266.
21. Casartelli M., Casolo S., Tantardini G.F., Martinazzo R. Structure and stability of hydrogenated carbon atom vacancies in graphene. *Carbon.* 2014. Vol. 77. P. 165—174.
22. Ravanchi M.T., Sahebdehfar S., Komeili S. Acetylene selective hydrogenation: a technical review on catalytic aspects. *Rev. Chem. Eng.* 2018. Vol. 34, No. 2. P. 215—237.
23. Borodziński A., Bond G.C. Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts. Part 1. Effect of Changes to the Catalyst During Reaction. *Cat. Rev.* 2006. Vol. 48. P. 91—144.
24. Borodziński A., Bond G.C. Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts, Part 2: Steady-State Kinetics and Effects of Palladium Particle Size, Carbon Monoxide, and Promoters. *Cat. Rev.* 2008. Vol. 50. P. 379—469.
25. Benoit J.M., Buisson J.P., Chauvet O., Godon C., Lefrant S. Low-frequency Raman studies of multiwalled carbon nanotubes: Experiments and theory. *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 66, No. 7. P. 073417.
26. Tripol'skii A.I., Lemesh N.V., Khavrus' V.A., Strizhak P.E. Morphology of carbon nanotubes, obtained by decomposition of ethylene on nickel nanoparticles at various rates of flow and concentration of C_2H_4 . *Teor. Exp. Chem.* 2008. Vol. 44. No. 4. P. 240—244.
27. Mierczynski P., Maniukiewicz W., Maniecki T.P. Comparative studies of Pd, Ru, Ni, Cu/ZnAl₂O₄ catalysts for the water gas shift reaction. *Centr. Europ. J. Chem.* 2013. Vol. 11. P. 912—919.
28. Ishihara T., Horiuchia N., Inouea T., Eguchia K., Takita Y., Araia H. Effect of alloying on CO hydrogenation activity over SiO₂-supported Co@Ni alloy catalysts. *J. Catal.* 1992. Vol. 136, No. 1. P. 232—241.
29. 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. Vol. 157. P. 277—285.
30. Sastre G., Forneli A., Almasan V., Parvulescu V.I., García H. Isotopic H/D exchange on graphenes. A combined experimental and theoretical study. *Appl. Catal. A.* 2017. Vol. 547. P. 52—59.
31. Pontiroli D., Aramani M., Gaboardi M., Mazzani M., Sanna S., Caracciolo F. et al. Tracking the Hydrogen Motion in Defective Graphene. *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118. P. 7110—7116.
32. Gómez-Navarro C., Meyer J.C., Sundaram R.S., Chuvilin A., Kurasch S., Burghard M. et al. Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide. *Nano Lett.* 2010. Vol. 10. P. 1144—1148.

33. Esrafil M.D., Dinparast L. Al or Si decorated graphene-oxide: A promising material for capture and activation of ethylene and acetylene. *J. Phys. Chem. Solid.* 2018. Vol. 117. P. 42—48.

34. Shibasaki K., Fujii A., Mikami N., Tsuzuki S. Magnitude and Nature of Interactions in Benzene-X (X = Ethylene and Acetylene) in the Gas Phase: Significantly Different CH/ π Interaction of Acetylene As Compared with Those of Ethylene and Methane. *J. Phys. Chem. A.* 2007. Vol. 111. P. 753—758.

35. Osswald J., Kovnira K., Armbrüster M., Giedigkeit R., Jentoft R.E., Wild U., Grin Y., Schlögl R. Palladium—gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene: Part II: Surface characterization and catalytic performance. *J. Catal.* 2008. Vol. 258, No. 1. P. 219—227.

36. He Y., Fan J., Feng J., Luo C., Yang P., Li D. Pd nanoparticles on hydrotalcite as an efficient catalyst for partial hydrogenation of acetylene: Effect of support acidic and basic properties. *J. Catal.* 2015. Vol. 331. P. 118—127.

37. He Y.F., Feng J.T., Du Y.Y., Li D.Q. Controllable Synthesis and Acetylene Hydrogenation Performance of Supported Pd Nanowire and Cuboctahedron Catalysts. *ACS Catal.* 2012. Vol. 2, No. 8. P. 1703—1710.

38. Doyle A.M., Shaikhutdinov S.K., Jackson S.D., Freund H.J. Hydrogenation on Metal Surfaces: Why are Nanoparticles More Active than Single Crystals? *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2003. Vol. 42, No. 42. P. 5240—5243.

39. Rupprechter G., Somorjai G. Palladium-catalyzed hydrogenation without hydrogen: the hydrodechlorination of chlorofluorocarbons with solid state hydrogen over the palladium (111) crystal surface and its implications. *Catal. Lett.* 1997. Vol. 48. P. 17.

40. Teschner D., Borsodi J., Wootsch A., Révay Z., Hävecker M., Knop-Gericke A., Jackson S.D., Schlögl R. The Roles of Subsurface Carbon and Hydrogen in Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation. *Science.* 2008. Vol. 320, No. 5872. P. 86—89.

41. McCue A.J., McKenna F.M., Anderson J.A. Triphenylphosphine: a ligand for heterogeneous catalysis too? Selectivity enhancement in acetylene hydrogenation over modified Pd/TiO₂ catalyst. *Cat. Sci. Tech.* 2015. Vol. 5. P. 2449—2459.

42. Gluhoi A.C., Bakker J.W., Nieuwenhuys B.E. Gold, still a surprising catalyst: selective hydrogenation of acetylene to ethylene over Au nanoparticles. *Catal. Today.* 2010. Vol. 154. P. 13—20.