



Матеріали XXV Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство»
пам'яті д-ра Дмитра СТЕФАНІШИНА
(12 червня 2025 р., м. Київ, Україна)

Proceedings of the XXV International Science Conference
«Ecology. Human. Society»
dedicated to the memory of Dr. Dmytro STEFANYSHYN
(June 12 2025, Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2025.330248>

КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАФІТОВИХ ЕЛЕКТРОДІВ МАРКИ ЕГСП У ГІДРУВАННІ ПОТРІЙНИХ ЗВ'ЯЗКІВ С-С

Кирил НОСАЧОВ¹, Ігор БИЧКО², Андрій ВАГІН³, Олена ІВАНЕНКО¹

¹Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського
проспект Берестейський, 37, м. Київ, 03056, Україна

²Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського
проспект Науки, 31, м. Київ, 03028, Україна

³Приватне акціонерне товариство «Український графіт»
Північне шосе, 20, Запорізька обл., м. Запоріжжя 69006, Україна
e-mail: liriklirik886@gmail.com

Анотація

У роботі представлено результати дослідження каталітичних властивостей графітового електроду марки ЕГСП у гідруванні 4-фторфенілацетилену. Досліджено структурні характеристики графіту за допомогою рентгенофазового аналізу та методу адсорбції-десорбції азоту. Показано, що досягається конверсія 4-фторфенілацетилену становить 86,7 %.

Ключові слова: каталіз, селективність, гідрування, графіт.

Впровадження нових екологічних процесів є постійною потребою хімічної промисловості. Відповідно, принципово важливим є підхід до планування технологічних процесів спрямованих на запобігання утворенню відходів ще на етапі проектування виробничих ліній. Відомо, що у каталітичних процесах гідрування широко використання знаходять каталізатори на основі благородних металів таких як платина, при чому типовий вміст благородних металів в таких каталізаторах менше 1% мас. [1]. Застосування таких каталізаторів, є не тільки суттєвим чинником у ціноутворенні кінцевого продукту, а й призводить до значного екологічного навантаження у зв'язку з потребою переробки каталізаторів з метою вилучення дорогоцінних металів, а також з потребою додаткової очистки від домішок металів, які завжди забруднюють кінцевий продукт. Використання гетерогенних каталізаторів на базі вуглецевих матеріалів може стати альтернативним рішенням, оскільки дозволяє значно здешевити собівартість отриманої продукції, так і уникнути забруднень важкими металами. Зокрема, одним з подібних виробництв є виробництва сполук з ненасиченим подвійним зв'язком, в яких одержання цільових продуктів досягається шляхом гідрування відповідних ацетиленових похідних [2].

Метою роботи було встановлення можливості використання каталізаторів на основі графітових електродів марки ЕГСП, що виробляється компанією УКРГРАФІТ, у селективному гідруванні потрійних зв'язків вуглець-вуглець в органічних сполуках.

У дослідженні використовувався графіт марки ЕГСП — промисловий матеріал, який зазвичай застосовується в процесах плавлення та електролізу. Для визначення його каталітичних властивостей зразок було подрібнено в лабораторній ступці до дрібнодисперсного стану з розміром частинок менше ніж 100 мікрон.

З метою визначення структурних характеристик відповідного графіту було проведено аналіз зразка на порошковому рентгенівському дифрактометрі D8 ADVANCE, Bruker AXS з використанням $\text{Cu K}\alpha$ випромінювання $\lambda = 0,15418$, за напруги 40 кВ і струмі 40 мА. Рентгенограма графіту ЕГСП представлена на рис. 1.

При цьому міжплощинну відстань d було розраховано за рівнянням Брегга:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1),$$

де θ — кут ковзання (бреггівський кут), n — порядок дифракційного максимуму, λ — довжина хвилі ($\text{Cu K}\alpha$ 1,540 52 Å).

Товщину перекривних графітових структур у графіті ЕГСП (розмір кристалів вздовж осі c) L^{XRD}_c , розраховували за даним рентгеноструктурного аналізу за рівнянням Шеррера:

$$L^{\text{XRD}}_c = \frac{K_{002}\lambda}{\beta_{002} \cos \theta_{002}} \quad (2),$$

де $K_{002} = 0,89$ — стала Воррена дископодібних частинок у напрямку базальної площини; λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання, нм; β_{002} — ширина лінії (002) на напіввисоті висоти (FWHM), радіани кута 2θ ; θ_{002} — кут дифракції, що відповідає максимуму лінії (002), градуси.

Виходячи з рівнянь 1, 2 визначали кількість шарів N_c вздовж осі c :

$$N_c = \frac{L^{\text{XRD}}_c}{d_{002}} \quad (3),$$

де L^{XRD}_c - товщина перекривних графітових структур, d_{002} - міжплощинна відстань.

Розмір кристалітів вздовж латерального напрямку (осі a) графіту ЕГСП L^{XRD}_a було розраховано за допомогою РФА за рівнянням:

$$L^{\text{XRD}}_a = \frac{K_{100}\lambda}{\beta_{100} \cos \theta_{100}} \quad (4),$$

де $K_{100} = 1,84$ - стала Воррена дископодібних частинок у напрямку бічної площини; β_{100} - ширина лінії (100) на напіввисоті, кут 2θ в радіанах.; θ_{100} - кут дифракції, що відповідає максимуму лінії (100) [3].

Результати визначення внутрішньої структури графітових електродів марки ЕСПГ представлені в табл. 1.

Таблиця 1. Структурні характеристики графіту ЕГСП

Рефлекси	d, (Å)	2θ
1	3,7020	24,05
2	3,3448	26,65
3	2,1279	42,45
4	2,0334	44,6
5	1,7403	52,65
6	1,6787	54,65
7	1,5432	59,85
8	1,1076	77,55
9	1,1547	83,65
10	1,1205	87,05

Аналіз одержаних результатів показав, що L^{XRD}_a становить 9 нм, $L^{\text{XRD}}_c = 23$ нм, та $N_c = 7$ нм.

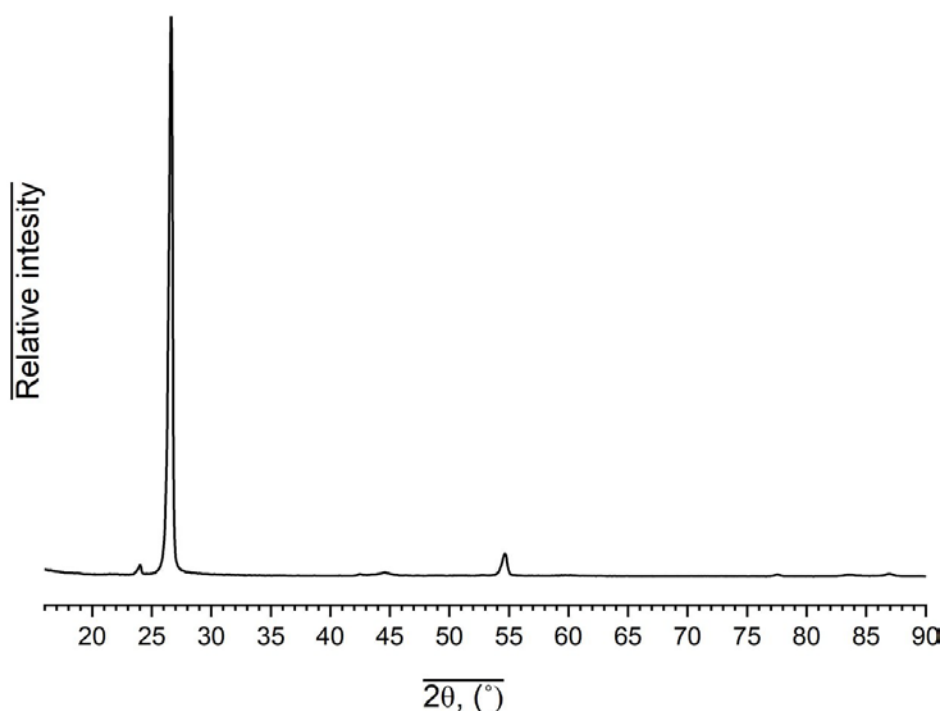


Рисунок 1. Рентгенівська дифрактограма графіту ЕГСП

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту одержували з використанням пористих матеріалів Sorptomatic 1990 (Thermo Electron Corp.) за -196 °С, та 1 бар. Зразки попередньо вакуумували ($P = 0,7$ Па) за 200 °С протягом 5 годин. Питому площу поверхні та криву розподілу пор за розмірами розраховували методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) [3]. Аналіз БЕТ ізотерми (рис. 2) адсорбції показав, що питома площа поверхні становить $13,059$ м²/г, об'єм пор за методом t-Plot близький до нуля.

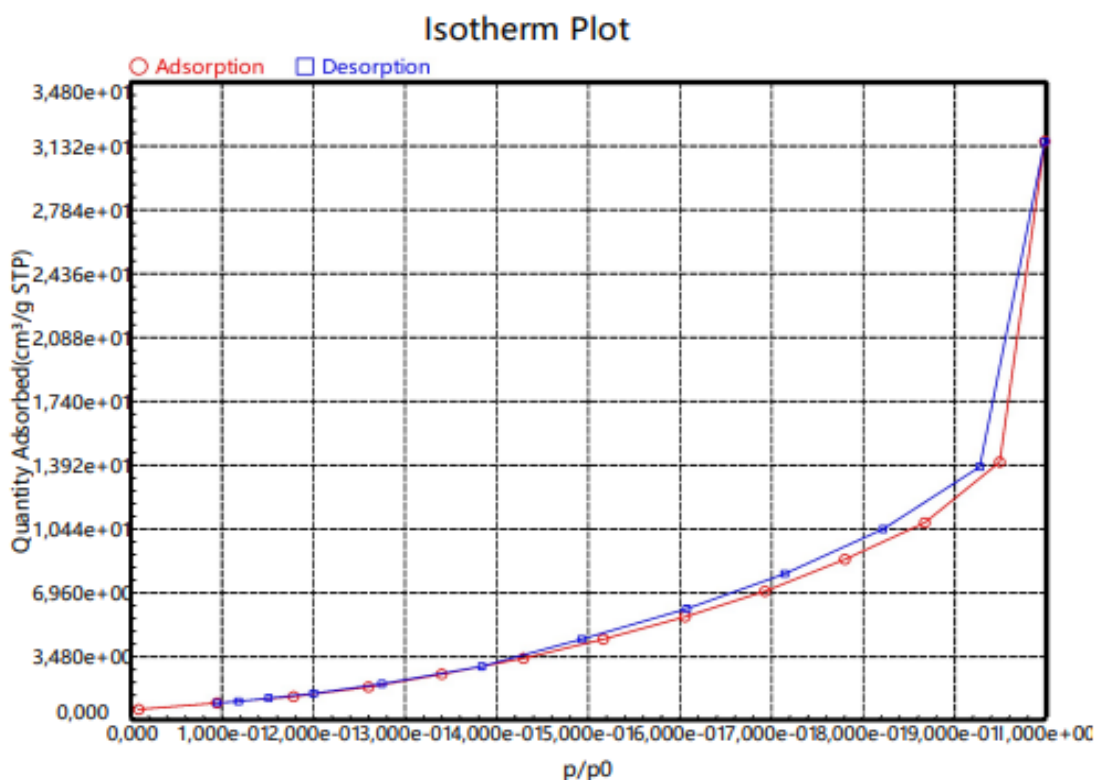


Рисунок 2. Ізотерма адсорбції (червона крива) – десорбції (синя крива) азоту на графіті ЕГСП

Дослідження каталітичної активності дрібнодисперсного графіту в реакції гідрування 4-фторфенілацетилену (рис.3) проводили в рідкій фазі в реакторі високого тиску з магнітною мішалкою та тefлоновою вставкою. Процес проводили наступним чином. До 10 мг каталізатора в 10 мл гексану додавали 183 мкмоль 4-фторфенілацетилену. Потім суспензію тричі продували воднем для видалення повітря, та збільшили тиск водню до 45 бар (4,5 МПа). Реакцію проводили в температурному інтервалі від 25°C до 145°C протягом 24 годин. Після завершення реакції каталізатор та розчин розділяли центрифугуванням. Продукти реакції аналізувалися газовою хроматографією з мас-спектрометричним детектором. Результати експериментів представлені в таблиці 2.

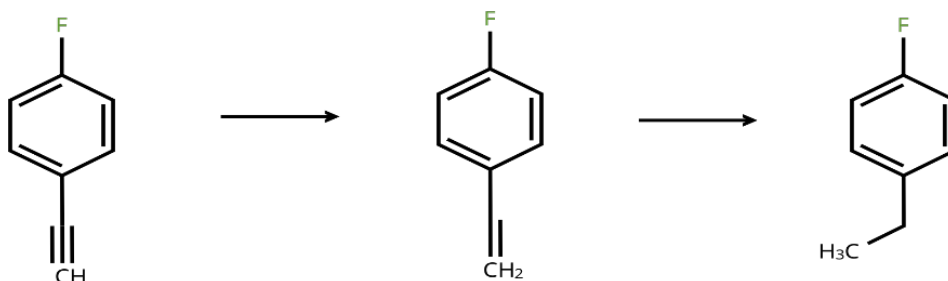


Рисунок 3. Схема гідрування 4-фторфенілацетилену

Таблиця 2. Залежність селективності і виходу продукту каталітичної конверсії 4-фторфенілацетилену за різних температур

Маса графіту ЕГСП, г		0,0104	0,0102	0,011	0
Маса C₈H₅F, мкмоль		183	183	183	183
T, °C		145	100	25	145
Конверсія C₈H₅F, %		86,66	55,34	0,43	0
Селективність	C₈H₇F, %	61,07	92,46	69,96	0
	C₈H₉F, %	38,93	7,54	30,04	0
Вихід	C₈H₇F, %	52,92	51,17	0,3	0
	C₈H₉F, %	33,74	4,18	0,13	0

Конверсія C розраховувалась за формулою:

$$C = \frac{N_0 - N}{N_0} \cdot 100\% \quad (5),$$

де N_0 – моль речовини, що надійшло в реактор, N – моль речовини, що прореагувало.

Селективність S розраховувалась за формулою:

$$S = \frac{N_j}{\sum N_i} \cdot 100\% \quad (6),$$

де N_j - кількість моль продукту j , $\sum N_i$ – сума кількості моль всіх продуктів.

Вихід η розраховувався за формулою: $\eta = C \cdot S \cdot 100\% \quad (7)$.

Висновки

Встановлено, що за температури 145 °C вихід 4-фторстиролу становить 52,9 %. Проведення холостого експерименту засвідчило, що за відсутності каталізатора реакція гідрування потрійних зв'язків не відбувається. Порівняння отриманих результатів із відомими з літератури даними щодо паладійовмісного каталізатора Ліндара [4], який є типовим для таких реакцій, показало, що останній забезпечує значно вищі виходи вже за умов 4 бар та 40 °C. Таким чином, каталізатор Ліндара є істотно ефективнішим за графіт.

Отже, результати проведеного дослідження свідчать, що застосування товарного графіту марки ЕГСП не дозволяє досягти ефективності каталітичного перетворення, співставної з комерційним каталізатором. Водночас можна припустити, що зміна розчинника, введення добавок до реакційної суміші, а також модифікація та збільшення площі поверхні графіту можуть у перспективі забезпечити створення ефективного й стабільного каталізатора для селективного гідрування ацетиленових похідних до відповідних сполук із ненасиченим подвійним зв'язком.

Література

1. Mengmeng Liu, Liu Zhou, Xianjin Luo, Chao Wan, Lixin Xu Recent Advances in Noble Metal Catalysts for Hydrogen Production from Ammonia Borane (2020), <https://doi.org/10.3390/catal10070788>
2. The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis, Alexis T. Bell, (2003), DOI: 10.1126/science.1083671
3. Igor Bychko, Alexander Abakumov, Olga Didenko, Mengyao Chen, Jianguo Tang, Peter Strizhak, Differences in the structure and functionalities of graphene oxide and reduced graphene

oxide obtained from graphite with various degrees of graphitization, (2022), doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110614

4.Gregor Wowsnick , Detre Teschner , Marc Armbrüster , Igor Kasatkin , Frank Girgsdies , Yuri Grin , Robert Schlögl , Malte Behrens Surface dynamics of the intermetallic catalyst Pd₂Ga, Part II – Reactivity and stability in liquid-phase hydrogenation of phenylacetylene, (2014), <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.09.018>

CATALYTIC POWER OF GRAPHITE ELECTRODES OF SLGE GRADE AT HYDRUVANCY TRIPLE CONNECTIONS C-C

Kiril NOSACHOV

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
37 Prospect Beresteyskyi, Kyiv 03056, Ukraine

Igor BYCHKO

*L.V. Pysarzhevskii Institute of Physical Chemistry
of National Academy of Science of Ukraine*
Prospekt Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-4164-3024>

Olena IVANENKO

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
37 Prospect Beresteyskyi, Kyiv 03056, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0001-6838-5400>

Andrii VAHIN

PJSC “UKRGRAPHITE”
Pivnichne shose, 20, Zaporizhzhia, Zaporizka obl. 69006, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-1234-0753>

Abstract

The paper presents the results of the study of the catalytic properties of the SLGE graphite electrode in the hydrogenation of 4-fluorophenylacetylene. The structural characteristics of graphite were studied using X-ray phase analysis and the nitrogen adsorption-desorption method. It was shown that the achieved conversion of 4-fluorophenylacetylene is 86.7%.

Keywords: catalysis, selectivity, hydrogenation, graphite.