

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЯ В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ «УГЛЕРОД-УГЛЕРОД»

А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, Т.Ю. Осадчая, Я.П. Сухачев, М.В. Лукин

Андрей Владимирович Афинеевский *, Дмитрий Алексеевич Прозоров, Михаил Викторович Лукин
Кафедра физической и коллоидной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: afineevskiy@mail.ru *, prozorovda@mail.ru, luckmv@mail

Татьяна Юрьевна Осадчая

Испытательный центр «Качество», Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: osadchayatyu@gmail.com

Ярослав Павлович Сухачёв

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: hi.chok.3@gmail.com

Исследован процесс гидрогенизации двойной связи «углерод-углерод» в молекуле малеата натрия на частично дезактивированных катализаторах на основе никеля в воде при атмосферном давлении. Получены кинетические закономерности исследованных процессов. Найдено, что добавки сульфида приводят к понижению порядка реакции, как для скелетного, так и для нанесённого никелевых катализаторов, однако корреляционные зависимости активности от количеств введенной серы имеют сложный характер и не зависят от количества активного металла на поверхности катализатора. Предложен метод синтеза нанесённого никелевого катализатора, устойчивого к окислению кислородом воздуха и обладающего активностью более чем в два раза превышающей активность никеля Ренея. Показана устойчивость работы никелевых катализаторов (никеля Ренея и никеля, нанесённого на силикагель) в присутствии примесей сульфид-ионов в реакционной системе. Обнаружено, что нанесённый никелевый катализатор обладает значительно большей устойчивостью к дезактивации, чем скелетный катализатор. Продемонстрирована роль носителя при адсорбции сульфида из раствора в процессе дезактивации исследованных катализаторов. Сделано предположение, что большая устойчивость нанесённого катализатора к дезактивации обусловлена сорбцией каталитического яда силикагелем. Высказано предположение о возможности регулирования характера селективности дезактивации катализатора без изменения природы растворителя. Показана возможность целенаправленного варьирования в широких пределах адсорбционных свойств поверхности активного металла по отношению к веществам участникам реакции, что даёт возможность выработки подходов к синтезу катализаторов с заданными параметрами активности и селективности по отношению к определённым классам органических соединений.

Ключевые слова: скелетный никель, Ni/SiO₂, восстановление никеля, гидрогенизация, кинетика гидрогенизации, малеат натрия, дезактивация, селективность дезактивации

NICKEL CATALYTIC PROPERTIES IN REACTION OF LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF CARBON-CARBON DOUBLE BOND

A.V. Afineevskii, D.A. Prozorov, T.Yu. Osadchaya, Ya.P. Sukhachev, M.V. Lukin

Andrey V. Afineevskii *, Dmitriy A. Prozorov, Mikhail V. Lukin

Department of Physical and Colloid Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: afineevskiy@mail.ru *, prozorovda@mail.ru, luckmv@mail

Tatiana Yu. Osadchaya

Test center "Quality", Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: osadchayatyu@gmail.com

Yaroslav P. Sukhachev

Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky Ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: hi.chok.3@gmail.com

The hydrogenating of carbon-carbon double bond in a molecule of sodium maleate over a partially deactivated catalysts based on nickel in a water solution at atmospheric pressure was investigated. Kinetic regularities of the investigated processes were obtained. It was found that sulfide additives lead to the decrease in an order of the reaction for both skeletal and supported nickel catalysts, however, the correlation of activity versus the amounts of sulfur introduced is complex and independent on the amount of active metal on the catalyst surface. We proposed the method for the synthesis of a supported nickel catalyst resistant to oxidation with atmospheric oxygen and an activity of the one is more than twice better than activity of Raney nickel. The stability of the nickel catalyst (Raney nickel and nickel supported on silica) in the presence of sulfide ions impurities in the reaction system was shown. It was found that the supported nickel catalyst has a much higher resistance to deactivation than the skeletal catalyst. The role of the support at the adsorption of sulfide from solution during deactivation of the investigated catalysts was demonstrated. It was suggested that the higher stability of the supported catalyst for deactivation is due to the sorption of the catalytic poison by silica gel. It is suggested the possibility of adjusting the selectivity of the catalyst deactivation character without changing the nature of the solvent. It was presented the possibility of purposeful variation in a wide range of adsorption properties of the active metal surface relative to the reactants, which makes possible to develop approaches to the synthesis of catalysts with given parameters of activity and selectivity relative to certain classes of organic compounds.

Key words: skeletal nickel, Ni/SiO₂, nickel reduction, hydrogenation, hydrogenation kinetics, sodium maleate, deactivation, deactivation selectivity

Для цитирования:

Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Сухачев Я.П., Лукин М.В. Каталитические свойства никеля в реакции жидкофазного гидрирования двойной связи «углерод-углерод». *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 6. С. 95–101.

For citation:

Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Sukhachev Ya.P., Lukin M.V. Nickel catalytic properties in reaction of liquid-phase hydrogenation of carbon-carbon double bond. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 6. P. 95–101.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что, несмотря на свою давнюю историю [1], скелетный никелевый катализатор до сих пор активно применяется в промышленности [2, 3], хотя и обладает рядом недостатков. Процесс приготовления требует много энергии, вызывает загрязнение окружающей среды, катализатор пирофорен и не подлежит хранению на открытом воздухе. Кроме того, катализаторы типа Ренея [4] имеют низкую механическую прочность, что приводит к большому расходу катализатора [5]. В связи с этими недостатками никель Ренея, или скелетный никелевый катализатор, неоднократно пытались заменить на катализаторы, нанесенные на подложку, устойчивую к изнашиванию. Поэтому основной задачей для таких систем становится достижение высокой активности при удовлетворительной селективности и устойчивости работы. Очевидно, что активность и селективность любых гетерогенных катализаторов в первую очередь определяются адсорбционными свойствами поверхности по отношению к реагирующим веществам. В то же время очевидно, что целенаправленная частичная дезактивация скелетного никеля сульфид-ионами изменяет его активность и селективность в реакциях жидкофазной гидрогенизации соединений, содержащих в своем составе как нитрогруппу, так и двойные связи «углерод-углерод».

Цель настоящей работы заключалась в сравнении кинетических параметров реакции гидрогенизации малеата натрия в водной среде на скелетном никеле и никеле, нанесенном на SiO_2 , а также в выявлении влияния носителя на характер дезактивации никелевых катализаторов.

В настоящей работе использован как высокодиспергированный нанесенный никелевый катализатор Ni/SiO_2 , полученный по специально разработанной методике путем прямого восстановления прекурсора, состоящего из смеси NiO и Ni_2O_3 , нанесенных на силикагель, так и скелетный никель, полученный по стандартной методике [6]. В качестве модельного гидрируемого соединения для проверки активности скелетного никеля использовали малеат натрия, который часто применяют в качестве модельного соединения в реакциях восстановления двойной связи «углерод-углерод» [6]. В качестве дезактивирующего агента был выбран сульфид натрия, т.к. соединения серы, в том числе сульфид-ион, являются наиболее изученными каталитическими ядами, блокирующими активные центры поверхности катализатора и значительно понижающими активность катализаторов

реакций гидрогенизации [7-9]. В этом случае степень дезактивации удобно характеризовать начальным количеством введенного сульфида натрия на грамм никеля [7] или величиной, кратной определенному количеству яда [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ

В работе использовался скелетный никелевый катализатор (далее Ni_{skel}), полученный обработкой никель-алюминиевого сплава гидроксидом натрия по известной методике [11]. Активный катализатор имел средний радиус частиц 4,8 мкм, удельную поверхность – $170 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Так же был использован никелевый катализатор, нанесенный на силикагель (далее Ni/SiO_2). Для синтеза был использован «Силикагель Л 5/40м». Средний радиус частиц 5 мкм, удельная поверхность $276 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Синтез нанесенных катализаторов, используемых в работе, имел следующие стадии [12]: подготовка носителя, пропитка его 2М водным раствором нитрата никеля, сушка катализатора и восстановление оксидов никеля. Носитель пропитывался однократно, при постоянном перемешивании с частотой 5 Гц и соотношении раствор-носитель 1:15. Время пропитки составляло 4 ч при температуре 30 °С. Пропитанную подложку отделяли от раствора, используя фильтр Шотта с порами меньшими, чем средний размер частиц носителя, или с помощью отстаивания с последующей декантацией. Далее проводили сушку при $t = 80 \text{ °C}$ до получения нанесенных кристаллогидратов. Затем осуществляли температурное разложение кристаллогидратов. Полупродукт помещали в печь и выдерживали при $t = 470 \text{ °C}$ в течении $2 \text{ ч} \pm 30 \text{ мин}$. Полученный таким образом полупродукт помещали в трубчатую печь и восстанавливали в токе водорода (расход водорода $2-10 \text{ см}^3/\text{мин}$) при $t = 450 \text{ °C}$ до прекращения выделения H_2O ($2 \text{ ч} \pm 10 \text{ мин}$).

Для дезактивации использовали растворы сульфида натрия в выбранном растворителе. Для определения концентрации ионов S^{2-} в растворе в работе применялся прямой потенциометрический метод. Дезактивацию всех катализаторов проводили по методике, изложенной в [10].

2. ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ

Гранулометрический анализ полученных образцов катализатора был выполнен с помощью лазерного гранулометра Analysette 22 Compact фирмы Fritsch.

Удельная поверхность определялась на аппаратном комплексе «Flowsorb II 2300», с помощью низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ.

Кинетические исследования реакции жидкофазной гидрогенизации проводили статическим методом в нестационарных условиях в герметичном жидкостном реакторе, обеспечивающем интенсивное перемешивание реакционной массы, при атмосферном давлении водорода [10, 13]. Во всех опытах масса активного металла составляла 0,25 г. Активность катализатора оценивалась по скоростям гидрирования модельного соединения при степенях превращения менее 0,05.

Оценка селективности дезактивирования проводилась по методу Бартоломью [14], основанному на анализе кинетических параметров исследуемого процесса и специально модифицированному для использования при жидкофазном гидрировании. Суть метода сводилась к определению предпочтительной адсорбции частиц дезактивирующего агента на определенных атомных ансамблях поверхности.

Схема, иллюстрирующая такой анализ селективности отравления, приведена на рис. 1, где активность катализатора A и удельное количество C нормированы по уравнениям [14]:

$$A = r_{0,C}/r_{0,C=0} \quad (1)$$

$$C = n_i/n_{\max}, \quad (2)$$

где $r_{0,C}$ и $r_{0,C=0}$ – начальные скорости реакции гидрогенизации в данном растворителе (активности) дезактивированного и недеактивированного катализаторов, соответственно; n_i – количество введенного каталитического яда на один грамм катализатора; n_{\max} – количество введенного каталитического яда на один грамм катализатора, при котором катализатор полностью теряет активность. Зависимость активности от концентрации яда, представленная на рис. 1, основана на предположении однородного отравления поверхности катализатора и реакционной поверхности, регулирующей скорость, т.е. при незначительном диффузионном сопротивлении пор.

В данном случае под «селективным» травлением подразумевалась преимущественная адсорбция яда при его низких концентрациях на наиболее активных центрах поверхности. При первоочередной блокировке участков с меньшей активностью, отравление называется «антиселективным». Если снижение активности находится в линейной зависимости от концентрации адсорбированного яда – отравление «неселективное».

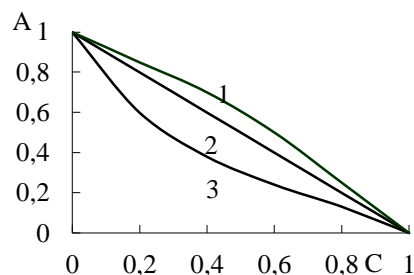


Рис. 1. Три вида дезактивации катализатора: 1 - антиселективное, 2 - неселективное, 3 - селективное [14]

Fig. 1. Three type of catalyst deactivation: 1 - anti-selective, 2 - non-selective, 3 - selective [14]

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные физико-химические параметры исследуемых в работе катализаторов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства образцов катализаторов, исследуемых в работе
Table 1. Properties of the catalyst samples under study

Катализатор	$\omega(\text{Ni}), \%$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$r_0, \text{мкм}$	A^*
Ni_{skel}	$88,3 \pm 0,5$	170 ± 5	$4,8 \pm 0,1$	250 ± 10
Ni/SiO_2	$11,0 \pm 0,3$	71 ± 5	$5 \pm 0,1$	580 ± 30

Примечание: *Активность по методу [10], $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{г}(\text{Ni}) \cdot \text{мин}$
Note: *Activity on the method [10], $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{г}(\text{Ni}) \cdot \text{мин}$

Согласно данным табл. 1, каталитическая активность нанесенного никелевого катализатора более чем в 2 раза превышает традиционный скелетный никель типа Ренея в реакциях восстановления кратных связей в молекуле малеата натрия. При этом нанесенные катализаторы обладают более низкой удельной поверхностью при одинаковом размере частиц катализатора. Очевидно, что данный факт должен объясняться различным соотношением содержания активного металла к общему числу поверхностных атомов, участвующих в реакции. Таким образом, данное противоречие является кажущимся и должно устраняться соответствующей обработкой данных эксперимента.

На рис. 2, 3 представлены зависимости наблюдаемой скорости реакции гидрогенизации малеата натрия на скелетном никелевом катализаторе (рис. 2) и никеле, нанесенном на силикагель (рис. 3), в водной среде и при введении в систему выбранного каталитического яда – сульфида натрия. Согласно экспериментальным данным можно обоснованно утверждать, что устойчивость нанесенного никеля в области низких концентраций сульфид-иона выше, т.к. падение каталитической активности для скелетного никеля при введении 0,24 ммоль сульфида натрия на грамм никеля составило 84%, а для нанесенного всего 12%.

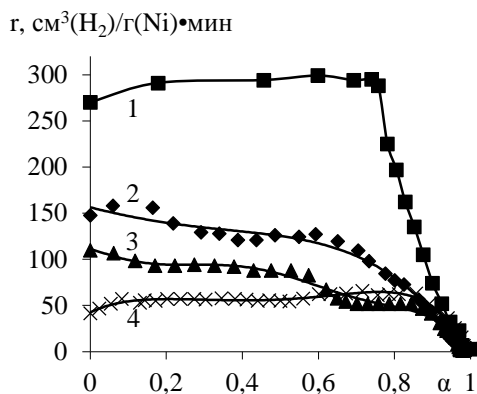


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой скорости реакции гидрогенизации малеата натрия на скелетном никелевом катализаторе от степени завершенности процесса, при различном количестве введённого сульфид-иона на грамм металла: 1-0; 2-0,12; 3-0,18; 4-0,24 ммоль(Na_2S)/г(Ni). Условия проведения реакции: $T=303 \text{ K}$, $P=0,1 \text{ МПа}$, среда: дистиллированная вода
 Fig. 2. The dependence of the observed rate of hydrogenation reaction of sodium maleate on the Raney nickel on the degree of completeness of the process at different amount of introduced sulfide-ion per gram of metal: 1-0; 2-0.12; 3-0.18; 4-0.24 mmol(Na_2S)/g(Ni). Reaction conditions: $T=303 \text{ K}$; $P=0.1 \text{ МПа}$; medium: distilled water

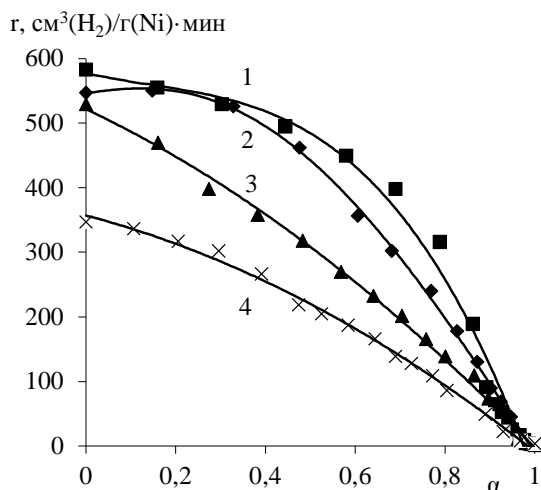


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой скорости реакции гидрогенизации малеата натрия на никеле, нанесённом на силикагель, от степени завершенности процесса, при различном количестве введённого сульфид-иона на грамм металла: 1-0; 2-0,12; 3-0,24; 4-0,36; 5-1,04 ммоль(Na_2S)/г(Ni). Условия проведения реакции: $T=303 \text{ K}$, $P=0,1 \text{ МПа}$, среда: дистиллированная вода
 Fig. 3. The dependence of the observed rate of hydrogenation reaction of sodium maleate on nickel deposited on the silica on the degree of completeness of the process at different amount of introduced sulfide ion per gram of metal: 1-0; 2-0.12; 3-0.24; 4-0.36; 5-1.04 mmol(Na_2S)/g(Ni). Reaction conditions: $T=303 \text{ K}$; $P=0.1 \text{ МПа}$; medium: distilled water

Такое различие в скорости дезактивации может быть объяснено тем, что часть атомов каталитического ядра может адсорбироваться не только на никеле, но и на носителе (SiO_2), что доказано в отдельных экспериментах. Именно поэтому атомы

активного металла, находящиеся на поверхности нанесенного катализатора, либо должны обладать большей каталитической активностью, чем поверхностный атом скелетного никеля, либо не все поверхностные атомы никеля обладают каталитической активностью. Дальнейшее резкое снижение активности объясняется блокированием пор носителя сульфид-ионом.

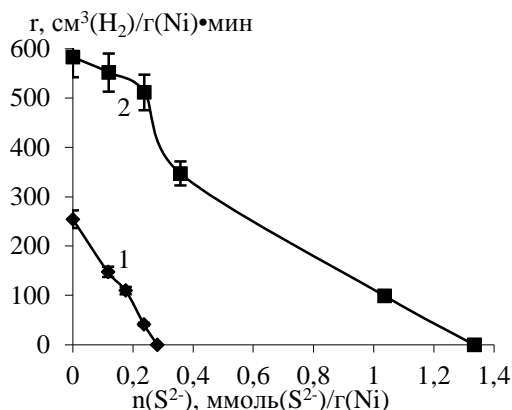


Рис. 4. Активности катализатора в реакции гидрогенизации малеата натрия на 1 - скелетном никелевом катализаторе и 2 - никеле, нанесённом на силикагель, от количества введённого сульфида натрия на грамм активного металла. Условия проведения реакции: $T=303 \text{ K}$, $P=0,1 \text{ МПа}$, среда: дистиллированная вода
 Fig. 4. Catalyst activity in the hydrogenation reaction of sodium maleate 1 - Raney nickel and 2 - nickel deposited on the silica on the amount of introduced sulfide ion per gram of metal. Reaction conditions: $T=303 \text{ K}$; $P=0.1 \text{ МПа}$; medium: distilled water

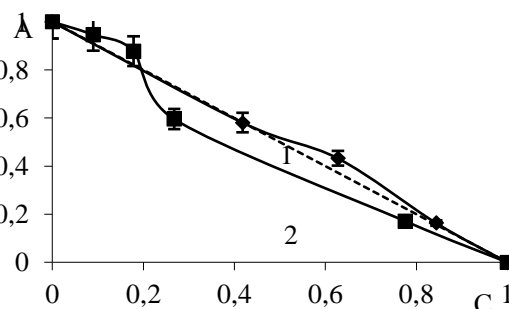


Рис. 5. Нормированные активности катализатора в реакции гидрогенизации малеата натрия на 1 - скелетном никелевом катализаторе и 2 - никеле, нанесённом на силикагель, от нормированного количества введённого сульфида натрия на грамм никеля. Условия проведения реакции: $T=303 \text{ K}$, $P=0,1 \text{ МПа}$, среда: дистиллированная вода
 Fig. 5. The normalized activity of the catalyst in a hydrogenation reaction of sodium maleate 1 - Raney nickel and 2 - nickel on the silica gel on the normalized amount of introduced sodium sulfide per gram of nickel. Reaction conditions: $T=303 \text{ K}$; $P=0.1 \text{ МПа}$; medium: distilled water

На рис. 4 представлены зависимости активности катализатора в реакции гидрогенизации малеата натрия от количества введенного дезактивирующего агента (сульфида натрия). При этом на

рис. 4 приведены зависимости в абсолютных значениях для оценки устойчивости работы катализатора к его отравлению сульфидом, а на рис. 5 в относительных единицах, что позволяет (см. п. 2.2.) судить о характере этой дезактивации по методу Бартоломью, т.е. о селективности блокирования активных центров катализатора.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 2-5, позволяют рассчитывать параметры активности катализатора, используя методики [12]. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетические параметры гидрогенизации малата натрия на никелевом катализаторе в воде
Table 2. Kinetic parameters of sodium maleat hydrogenation on nickel catalyst in water

№, п/п	n ^a	r _н , см ³ /г·мин	k _н , с ⁻¹	n ^b
Ni _{skel}				
1	0	250±10	3,3±0,2	1,2
2	0,12	147±7	2,6±0,1	1,0
3	0,18	110±6	2,5±0,1	0,9
4	0,24	41±2	1,65±0,08	0,5
Ni/SiO ₂				
1	0	583±29	3,3±0,2	1,2
2	0,12	552±27	3,2±0,2	1,2
3	0,24	511±25	3,1±0,2	1,1
4	0,36	347±18	2,9±0,1	1,1
5	1,04	99±5	2,3±0,1	0,8

Примечания: а – n (Na₂S), ммоль(Na₂S)/г(Ni), b – порядок реакции по гидрируемому соединению
Notes: a – n (Na₂S), mmol(Na₂S)/g(Ni), b – order of the reaction on the hydrogenated compound

Данные, приведенные выше, свидетельствуют о том, что нанесенный никелевый катализатор является более устойчивым к процессам дезактивации. Это объясняется тем, что носитель может предоставлять свою поверхность для адсорбции сульфида, что на начальном этапе (до начала блокирования устьев пор) позволяет активным центрам катализатора сохранять свою активность. Данный факт экспериментально доказывает, что использованием носителя, имеющего большее сродство к каталитическому яду, чем активные центры никеля, можно защищать катализатор от его дезактивации, значительно повышая его устойчивость к отравлению.

Кроме того, согласно рис. 5, скелетный никель в условиях эксперимента имеет неселективный характер отравления, а нанесенный катализатор имеет смешанный характер дезактивации. В то же время комбинированная поверхность (поверхность никелевых структур, структур SiO₂ и их соединений) дает более сложную картину отравления Ni/SiO₂, чем Ni_{skel}. Поэтому использованием кислотных или основных носителей можно даже в нейтральной среде изменять селективность дезактивации никеля, что подводит к возможности создания высокоселективных каталитических систем.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект 3.1371.2017/ПЧ); НИИР Научного совета РАН по физической химии на 2017 (№17-03-460-06).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Raney M.** 1925.U.S. Patent No. 1,563,587.
2. **Ziemecki S.B.** US Patent 5151543, 1992.
3. **Boschat V., Brunelle J.P., Darrier B., Chevaljer B., Bobet J.L.** US Patent 6521779B1, 2003.
4. **Jia Z., Zhen B., Han M., Wang C.** Liquid phase hydrogenation of adiponitrile over directly reduced Ni/SiO₂ catalyst. *Catalysis Communications*. 2016. V. 73. P. 80-83.
5. **Афинеvский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Лукин М.В., Ильин А.А., Румянцев Р.Н.** О возможности применения рентгенофазного анализа для исследования пирофорных систем, на примере скелетного никеля. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 2. С. 82-83.
6. **Улитин М.В., Барбов А.В., Лукин М.В.** Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Иваново: Сб. ГОУ ВПО Ивановский Государственный химико-технологический университет. 2005. С.147-172.
7. **Афинеvский А.В., Прозоров Д.А., Лукин М.В., Улитин М.В.** Теплоты адсорбции водорода на дезактивированном пористом никеле из водного раствора гидроксида натрия. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 18-21.

REFERENCES

1. **Raney M.** 1925.U.S. Patent No. 1,563,587.
2. **Ziemecki S.B.** US Patent 5151543, 1992.
3. **Boschat V., Brunelle J.P., Darrier B., Chevaljer B., Bobet J.L.** US Patent 6521779B1. 2003.
4. **Jia Z., Zhen B., Han M., Wang C.** Liquid phase hydrogenation of adiponitrile over directly reduced Ni/SiO₂ catalyst. *Catalysis Communications*. 2016. V. 73. P. 80-83. DOI: 10.1016/j.catcom.2015.10.021.
5. **Afinevskiy A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Lukin M.V., Ilyin A.A., Rumyantsev R.N.,** About a possibility of using X-ray diffraction analysis to examine pyrophoric systems, for example, skeletal nickel. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 2. P. 82-83 (in Russian).
6. **Ulitin M.V., Barbov A.V., Lukin M.V.** Problems of thermodynamics of surface phenomena and adsorption. Collection of proceedings. Ivanovo: Ivanovo State University of Chemical Technology. 2005. P. 147-172 (in Russian).
7. **Afinevskiy A.V., Prozorov D.A., Lukin M.V., Ulitin M.V.** The adsorption heats of hydrogen on the deactivated porous nickel from hydroxide sodium water solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 9. P. 18-21 (in Russian).

8. **Хьюз Р.** Дезактивация катализаторов. М.: Химия. 1989. 280 с.
9. **Островский Н.М.** Кинетика дезактивации катализаторов: математические модели и их применение. М.: Наука. 2001. С. 335.
10. **Lukin M.V., Prozorov D.A., Ulitin M.V., Vdovin Y.A.** Controlled deactivation of a skeletal nickel catalyst with sodium silfide in liquid-phase hydrogenation reactions. *Kinetics and catalysis*. 2013. V. 54. N 4. P. 412–419.
11. **Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П.** Пористый никель как катализатор реакций жидкофазной гидрогенизации. *Журн. прикл. химии*. 1993. Т. 66. № 3. С. 497-504.
12. **Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Лукин М.В.** Кинетика гидрогенизации малеата натрия на никелевых катализаторах в водной среде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. № 11. С. 40–44.
13. **Lukin M.V., Afineevskiy A.V.** The concentration effect of adsorption nanocomplexes on the catalytic activity of skeletal nickel in liquid-phase hydrogenation of sodium maleate in aqueous organic environments. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2013. V. 49. N 4. P. 451–454.
14. **Bartholomew C.H.** Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*. 2001. T. 212. № 1. С. 17-60.
8. **Hughes R.** Catalyst deactivation. М.: Khimiya. 1989. P. 280 (in Russian).
9. **Ostrovsky N.M.** Kinetics of catalyst deactivation: mathematical models and their application. М.: Nauka. 2001. P. 335 (in Russian).
10. **Lukin M.V., Prozorov D.A., Ulitin M.V., Vdovin Y.A.** Controlled deactivation of a skeletal nickel catalyst with sodium silfide in liquid-phase hydrogenation reactions. *Kinetics and catalysis*. 2013. V. 54. N 4. P. 412–419. DOI: 10.1134/S0023158413040101.
11. **Ulitin M.V., Barbov A.V., Shalyukhin V.G., Gostikin V.P.** Porous nickel as a catalyst for liquid-phase hydrogenation reactions. *Zhurn. Prikl. Khim.* 1993. V. 66. N 3. P. 497-504 (in Russian).
12. **Afineevskiy A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Lukin M.V.** The kinetics of sodium maleate hydrogenation by nickel catalysts in an aqueous medium. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 11. P. 40-44 (in Russian).
13. **Lukin M.V., Afineevskiy A.V.** The concentration effect of adsorption nanocomplexes on the catalytic activity of skeletal nickel in liquid-phase hydrogenation of sodium maleate in aqueous organic environments. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2013 V. 49. N 4. P. 451–454. DOI: 10.1134/S2070205113040102.
14. **Bartholomew C.H.** Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*. 2001. V. 212. N 1. P. 17-60. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7.

Поступила в редакцию 19.12.2016
Принята к опубликованию 28.04.2017

Received 19.12.2016
Accepted 28.04.2017