

## АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ ГИДРИРОВАНИИ КРАТНОЙ УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ НА МАССИВНОМ И НАНЕСЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Д.А. Прозоров, А.В. Афинеевский, Д.В. Смирнов, К.А. Никитин

Дмитрий Алексеевич Прозоров (ORCID 0000-0002-1749-2828), Андрей Владимирович Афинеевский (ORCID 0000-0001-6933-5130), Дмитрий Владимирович Смирнов (ORCID 0000-0002-5550-3866)\*, Кирилл Андреевич Никитин (ORCID 0000-0002-0969-7057)

Лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: prozorovda@mail.ru, afineevskiy@mail.ru, morgandvs37@gmail.com\*, kirillnikitin09@gmail.com

*Изучена закономерность изменения размеров частиц никелевых катализаторов в ходе процесса гидрогенизации. Исследования проводили на массивном никелевом катализаторе (скелетный никель) и на нанесенных никелевых катализаторах (Ni/SiO<sub>2</sub>) с разным количеством активного металла. Отдельно проведено исследование влияния избыточного давления на адсорбционную деформацию при каталитическом восстановлении кратной связи «углерод-углерод» на массивных и нанесенных никелевых катализаторах. Показано, что массивные катализаторы, в отличие от нанесенных, подвергаются изменению среднего размера частиц в результате локальных перегревов, вызванных протеканием реакций гидрогенизации, как при атмосферном давлении водорода в системе, так и при избыточном. Установлено, что избыточное давление водорода в отличие от атмосферного способно приводить к монодисперсному распределению частиц скелетного никеля по радиусу. Доказано, что к монодисперсному распределению частиц катализатора по радиусу приводит именно адсорбционно-каталитическая деформация. Изучено влияние добавки гидроксида натрия в растворителе на остаточный алюминий в массивном никеле в процессе гидрогенизации малеата натрия. Установлены кинетические параметры активности скелетного и нанесенного никелевых катализаторов в реакции восстановления двойной связи «углерод-углерод» при атмосферном и избыточном давлении. Экспериментально доказано, что основной причиной, определяющей влияние природы и состава растворителя на каталитические свойства металлических катализаторов, является эффект возникновения индуцированной неоднородности поверхности. Полученные в работе экспериментальные данные позволяют утверждать, что давление оказывает решающее действие на влияние растворителя на кинетику гидрогенизации малеата натрия. Увеличение давления водорода в системе меняет характер влияния растворителя на активность никеля в исследуемых реакциях.*

**Ключевые слова:** нанесенный никелевый катализатор, массивный никелевый катализатор, жидкофазная гидрогенизация, адсорбционный комплекс, активность катализатора, восстановление малеата натрия, восстановление диэтилового эфира малеиновой кислоты

### Для цитирования:

Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Никитин К.А. Адсорбционная деформация при жидкофазном гидрировании кратной углеродной связи на массивном и нанесенных никелевых катализаторах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 1. С. 66–75

### For citation:

Prozorov D.A., Afineevskii A.V., Smirnov D.V., Nikitin K.A. Adsorption deformation during liquid-phase hydrogenation of unsaturated carbon bonds over bulk and supported nickel catalysts. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 1. P. 66–75

## ADSORPTION DEFORMATION DURING LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF UNSATURATED CARBON BONDS OVER BULK AND SUPPORTED NICKEL CATALYSTS

D.A. Prozorov, A.V. Afineevskii, D.V. Smirnov, K.A. Nikitin

Dmitriy A. Prozorov (ORCID 0000-0002-1749-2828), Andrei V. Afineevskii (ORCID 0000-0001-6933-5130), Dmitriy V. Smirnov (ORCID 0000-0002-5550-3866)\*, Kirill A. Nikitin (ORCID 0000-0002-0969-7057)

Laboratory «Synthesis, research and testing of catalytic and adsorption systems for the processing of hydrocarbon raw materials», Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: prozorovda@mail.ru, afineevskiy@mail.ru, morgandvs37@gmail.com\*, kirillnikitin09@gmail.com

*The regularity of changes in the particle size of nickel catalysts in the course of the hydrogenation process has been studied. The studies were carried out with a bulk nickel catalyst (skeletal nickel) and supported nickel catalysts (Ni/SiO<sub>2</sub>) with different quantity of active metal. A separate study of the overpressure effect on adsorption deformation during the catalytic reduction of the unsaturated bond "carbon-carbon" over bulk and supported nickel catalysts was carried out. It is shown that bulk catalysts, in contrast to supported ones, undergo the change in the average particle size as a result of local overheating caused by hydrogenation reactions, both at atmospheric pressure of hydrogen in the system and at overpressure. It was found that the overpressure of hydrogen, in contrast to atmospheric pressure, is capable of leading to a monodisperse distribution of skeletal nickel particles along the radius. It has been proven that it is the adsorption-catalytic deformation that leads to a monodisperse distribution of catalyst particles along the radius. The effect of adding sodium hydroxide in a solvent on residual aluminum in bulk nickel during the hydrogenation of sodium maleate has been studied. The kinetic parameters of the activity of skeletal and supported nickel catalysts in the reduction of the carbon-carbon double bond at atmospheric and overpressure have been established. It has been experimentally proven that the main reason that determines the effect from the nature and composition of the solvent to the catalytic properties of metal catalysts is the effect of the appearance of induced surface inhomogeneity. The experimental data obtained in this work suggest that pressure has a decisive effect on the effect of the solvent on the kinetics of sodium maleate hydrogenation. An increase in the hydrogen pressure in the system changes the character of the solvent effect on the activity of the nickel in the reactions under study.*

**Key words:** supported nickel catalyst, bulk nickel catalyst, liquid-phase hydrogenation, adsorption complex, catalyst activity, sodium maleate reduction, maleic acid diethyl ester reduction

### ВВЕДЕНИЕ

Современная промышленность требует постоянной модернизации технологий и создания каталитических систем, обладающих высокой активностью и селективностью по отношению к выбранной реакции. Активность любого катализатора в первую очередь обусловлена наличием в молекуле или на поверхности определенных функциональных групп, которые называются активными центрами [1]. Модификация количества и свойств активных центров может осуществляться различными методами [2, 3].

Производные янтарной кислоты высокой чистоты являются востребованным продуктом [4, 5]. Янтарная кислота используется в медицине и сельском хозяйстве [6, 7]. Производство продукта вы-

сокой чистоты лучше всего осуществлять с помощью жидкофазного каталитического восстановления [4, 6]. Поэтому много исследований посвящено гидрированию различных производных малеиновой кислоты [8, 9].

Ранее проведенные исследования [10] показали, что при восстановлении 4-нитротолуола в водно-спиртовой среде при атмосферном давлении на массивном катализаторе, он подвергся адсорбционной деформации.

На основании вышеизложенного было решено установить, подвергается ли массивный, а также нанесенные катализаторы адсорбционной деформации при получении производных янтарной кислоты при атмосферном давлении и при избыточном.

Известно, что сплав никеля и алюминия содержит несколько химических соединений и растворов переменного состава [11, 12], которые будут иметь различную сопротивляемость к выщелачиванию. Количество оставшегося после обработки алюминия может достигать, в зависимости от условий синтеза, 20 масс %, и влияет на размер никелевых кристаллитов. Например,  $NiAl_3$  разлагается с высокими скоростями уже на холоде,  $Ni_2Al_3$  – только при нагревании, а  $NiAl$  и  $Ni_3Al$  вообще химически инертны к действию гидроксидов. С целью учета влияния остаточного алюминия в объемной фазе скелетного никеля в работе получены кинетические закономерности в бинарных растворителях вода-гидроксид натрия различного состава.

Таким образом, основная цель данной работы – изучить влияние адсорбционной деформации катализатора на основе никеля при различном давлении водорода в системе при восстановлении кратной углеродной связи.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали скелетный никелевый катализатор, который был приготовлен обработкой никель-алюминиевого сплава со средним радиусом частиц 4,7 мкм водным раствором гидроксида натрия по методике [13-15]. Активный катализатор отмывали от избытка гидроксида и алюминатов дистиллированной водой и хранили под слоем воды не более 2-х сут. Удельная поверхность скелетного никеля, полученного этим методом, найденная из изотерм низкотемпературной адсорбции аргона, составила  $170 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$  (Ni) [3, 15].

Результаты исследований скелетного никеля показали, что независимо от способа его получения основными фазовыми составляющими катализатора являются металлический никель, оксид никеля, гидроксид алюминия и алюминий в виде неразложившегося интералюминида  $Ni_2Al_3$  [13]. Остаточное содержание алюминия в активном катализаторе не превышало 12-15% по массе [13]. Основные физико-химические характеристики катализатора совпали с литературными данными [14-16].

Синтез нанесенных каталитических систем для процессов гидрогенизации на основе никеля проводили по известным методикам [17]. По данной методике было изготовлено пять образцов с различным содержанием активного металла. В качестве подложки был использован силикагель марки Л 5/40  $\mu$  с удельной площадью поверхности  $390 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$  и средним размером частиц 5 мкм. Основные свойства синтезированных нанесенных никелевых катализаторов представлены в табл. 1.

Таблица 1

#### Структурно-механические свойства никелевых катализаторов, нанесенных на силикагель

Table 1. Structural and mechanical properties of nickel catalysts supported on silica gel

№	а	б	в	г
1	264	11	2,97	17,7
2	296	9	2,87	15,5
3	317	7	2,93	10,0
4	338	5	2,88	9,8
5	362	4	2,75	9,5

Примечания: а)  $S_{уд} \text{ м}^2/\text{г}$

б) Массовая доля активного металла (выраженная в процентах) в катализаторе  $Ni_x/SiO_2$

в) межплоскостное расстояние, нм

г) размер кристаллитов, нм

Notes: а)  $S_{specific} \text{ м}^2/\text{g}$

б) Mass fraction of active metal content (expressed as a percentage) in the catalyst  $Ni_x/SiO_2$

с) interplanar distance, nm

д) crystallite sizes, nm

В качестве модельных гидрируемых соединений использовали малеат натрия, который готовили нейтрализацией водных растворов малеиновой кислоты марки «х.ч.» гидроксидом натрия до требуемого значения рН, а также диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК марки «х.ч.»,  $\rho = 1,064 \text{ г}/\text{см}^3$ ) в водных средах. Эти соединения восстанавливаются водородом в одну стадию, без образования промежуточных продуктов, кроме того, кинетические закономерности гидрирования этих соединений хорошо изучены и описаны в литературе, что позволяет использовать термин «модельное соединение» для реакции восстановления двойной связи углерод-углерод. Для реакций при атмосферном давлении использовали водород электролитический ГОСТ 3022-80, для реакций при избыточном давлении использовали водород марки Б с содержанием основного компонента 99,99%.

Исследования кинетики жидкофазной реакции гидрирования модельного соединения проводились статическим методом в изотермических замкнутых системах при постоянном давлении водорода.

Выбранная схема проведения кинетического эксперимента позволяет с высокой степенью достоверности определять наблюдаемые скорости реакций и представляет собой наиболее точную модель работы реальных реакторов периодического действия [18].

Конструкция установок позволяла проводить кинетические эксперименты при скоростях перемешивания реакционной среды 10-3500 об/мин,

что исключало влияние эффектов внешнего массопереноса на результаты экспериментов. Реактор помещался в термостат, что обеспечивало точность поддержания температуры во время реакции  $\pm 0,2$  К.

Для исследования кинетики жидкофазного гидрирования модельных соединений при избыточных давлениях водорода использовали устройство, представляющее собой автоклавный герметичный реактор Вишневого, подключенный к системе подачи газа, и устройства для измерения количества поглощенного водорода и поддержания температуры реакционной системы. Конструкция обеспечивала надежную герметизацию автоклава в рабочем диапазоне давлений водорода [16]. Экспериментальная погрешность определения абсолютных значений давления в реакторе составила 0,001 МПа.

За активность катализаторов реакций, протекающих в жидкой фазе в реакторах периодического действия принято считать скорость реакции в начальный момент времени. Так при степени превращения до 5% в системе не успевают накапливаться промежуточные и конечные продукты, которые могут влиять на скорость реакции, при этом концентрация гидрируемого соединения в реакторе практически остается неизменной. Степень конверсии в опыте определяли по количеству поглощенного водорода. Далее с использованием программно-аппаратных средств (OriginPro 2015 b9.2.196) строилась зависимость скорости поглощения водорода от степени конверсии (в диапазоне от 0 до 1), затем рассчитывалась скорость поглощения водорода в области 0,05. Давление и концентрацию водорода в растворе можно считать постоянными, а начальная скорость реакции не будет зависеть от начальной концентрации гидрированного соединения, которая во всех экспериментах была выбрана одинаковой. Таким образом, в этих условиях начальные скорости реакции гидрирования можно рассматривать как объективные параметры активности каталитических систем [19]. Кроме того, активность катализатора в реакциях может быть охарактеризована наблюдаемой константой скорости  $k_H$  ( $\text{с}^{-1}$ ), рассчитанной для данной степени завершенности. Растворимость водорода в воде и водных растворах гидроксида натрия для расчета наблюдаемых констант скорости реакции бралась из справочных данных [20].

Наблюдаемая скорость реакции рассчитывалась по уравнению:  $r_H = \Delta V \cdot \Delta t^{-1} \cdot m_{\text{кт}}^{-1}$ . Наблюдаемая константа скорости рассчитывалась по уравнению  $k_H = r_H \cdot \rho \cdot 760 \cdot (\gamma \cdot P_{\text{H}_2} \cdot 60)^{-1}$ , конверсия (степень превращения) рассчитывалась по уравнению  $\alpha = V_\tau / V_\infty$ . Где  $\Delta V$  – количество поглощенного

водорода,  $\tau$  – время поглощения водорода,  $m_{\text{кт}}$  – масса катализатора,  $\rho$  – кажущаяся плотность катализатора, для используемого катализатора –  $4,5 \text{ г/см}^3$ , для нанесенного –  $0,6-0,71 \text{ г/см}^3$  (в зависимости от количества активного металла).  $r_H$  – наблюдаемая скорость реакции в  $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин} \cdot \text{г}(\text{Ni})$ ,  $\gamma$  – коэффициент Бунзена для водорода при 303 К в  $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{см}^3$  (жидкая фаза),  $P_{\text{H}_2}$  – парциальное давление  $\text{H}_2$ ;  $V_\tau$  – объем водорода, прореагировавшего на момент  $\tau$ ;  $V_\infty$  – общее количество прореагировавшего водорода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1-4 представлены зависимости скорости жидкофазной гидрогенизации кратной углеродной связи в модельных соединениях от степени превращения для различных растворителей при давлениях 0,1 (рис. 1, 3) и 0,9 МПа (рис. 2, 4) на нанесенных (рис. 1, 2) и массивном (рис. 3, 4) никелевых катализаторах.

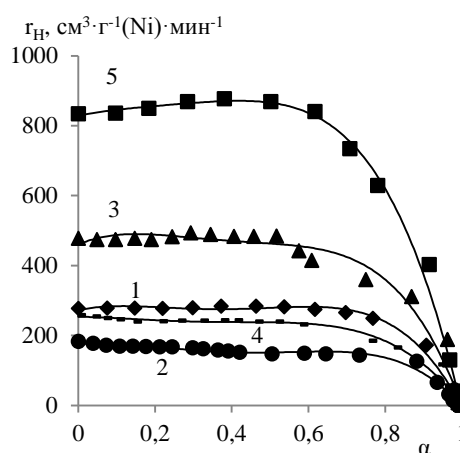


Рис. 1. Наблюдаемая скорость поглощения водорода в реакции гидрирования модельного соединения в воде на нанесенном никелевом катализаторе. Количество активного металла: 1-11%, 2-9%, 3-7%, 4-5%, 5-4%. Давление в системе: 0,1 МПа и 303 К

Fig. 1. Observed rate of hydrogen absorption in the hydrogenation reaction of a model compound in water on a supported nickel catalyst. The amount of active metal: 1-11%, 2-9%, 3-7%, 4-5%, 5-4%. System pressure: 0.1 MPa and 303 K

Анализ данных рис. 1, 2 показывает сложную зависимость скорости поглощения водорода от количества никеля, которая кардинальным образом (фактически на прямо противоположное) меняется при увеличении давления водорода. Данное отсутствие линейной зависимости скорости реакции от концентрации активного никеля в составе нанесенных катализаторов может быть объяснено рядом факторов: влияние растворителя, влияние дисперсности металла, а также тем фактом, что при

больших концентрациях металла он собой начинает блокировать устья пор носителя. Все это приводит к изменению доступности активных центров. Так, при большом количестве активного металла и при низком давлении водорода большинство активных центров остается не доступно для водорода из-за низкой лабильности водорода. С повышением же давления увеличивается лабильность водорода и, соответственно, степень использования поверхности. Способ расчета степени использования поверхности указан в [15].

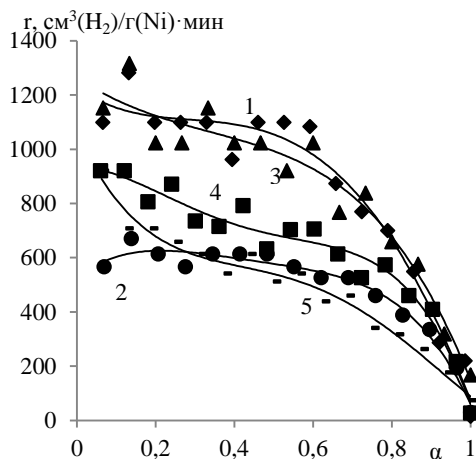


Рис. 2. Наблюдаемая скорость поглощения водорода в реакции гидрирования модельного соединения в воде на нанесенном никелевом катализаторе. Количество активного металла: 1-11%, 2-9%, 3-7%, 4-5%, 5-4%. Давление в системе: 0,9 МПа и 303 К

Fig. 2. Observed rate of hydrogen absorption in the hydrogenation reaction of a model compound in water on a supported nickel catalyst. The amount of active metal: 1-11%, 2-9%, 3-7%, 4-5%, 5-4%. System pressure: 0.9 MPa and 303 K

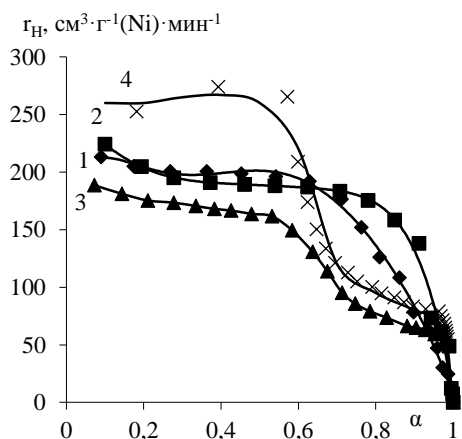


Рис. 3. Наблюдаемая скорость поглощения водорода в реакции гидрирования модельного соединения на скелетном никелевом катализаторе в растворителе: 1-0,01 М NaOH, 2-0,1 М NaOH, 3-1 М NaOH, 4-H<sub>2</sub>O. Давление в системе: 0,1 МПа и 303 К

Fig. 3. Observed rate of hydrogen absorption in the hydrogenation reaction of a model compound on a skeletal nickel catalyst in a solvent: 1-0.01 M NaOH, 2-0.1 M NaOH, 3-1 M NaOH, 4-H<sub>2</sub>O. System pressure: 0.1 MPa and 303 K

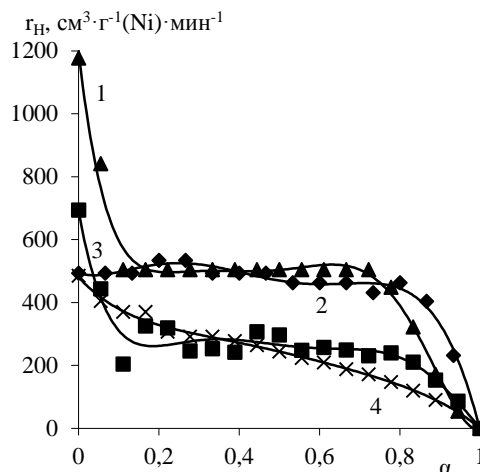


Рис. 4. Наблюдаемая скорость поглощения водорода в реакции гидрирования модельного соединения на скелетном никелевом катализаторе в растворителе: 1-0,01 М NaOH, 2-0,1 М NaOH, 3-1 М NaOH, 4-H<sub>2</sub>O. Давление в системе: 0,9 МПа и 303 К  
Fig. 4. Observed rate of hydrogen absorption in the hydrogenation reaction of a model compound on a skeletal nickel catalyst in a solvent: 1-0.01 M NaOH, 2-0.1 M NaOH, 3-1 M NaOH, 4-H<sub>2</sub>O. System pressure: 0.9 MPa and 303 K

Аналогичные зависимости наблюдаются при исследовании скелетного катализатора. Кинетические зависимости, представленные на рис. 3, 4, также позволяют утверждать, что давление водорода при гидрировании кратной углеродной связи во всех исследуемых системах во многом определяет влияние растворителя и структуры гидрируемого соединения на активность реакционной системы. Действительно, при давлении 0,1 МПа (атмосферном) увеличение щелочности растворителя в целом снижает активность скелетного никеля, а повышение давления до 0,9 МПа меняет характер зависимости на более сложный, почти противоположный. При 0,9 МПа первоначальное введение гидроксида натрия в количестве 0,01 Мкратно повышает активность скелетного катализатора по сравнению с дистиллированной водой, а дальнейшее повышение щелочности снижает активность до значений, близких к значениям для дистиллированной воды.

Первоначальный резкий рост активности при 0,9 МПа при добавлении гидроксида натрия может быть объяснен увеличением активной поверхности вследствие выщелачивания остаточного алюминия на сколах, образующихся в результате адсорбционной деформации [10, 15, 17]. Дальнейшее же понижение активности, очевидно, связано с аналогичными процессами, что и при 0,1 МПа. Это явление может быть вызвано только перераспределением адсорбционных комплексов «металл-водород», поскольку другие причины, традиционно используемые для объяснения подобных явлений (повышение парциального давления одного

из реагентов и изменение растворимости обоих реагентов), не могут объяснить это явление.

Остаточный алюминий в составе скелетного никеля определяли в отдельных опытах энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, содержание алюминия в скелетном никеле составляло порядка 1 мас.%. Разброс скорости реакции и константы скорости при повышенном давлении водорода становится более резким. Таким образом, можно утверждать, что повышение давления водорода должно приводить либо к изменению механизма реакции, либо к изменению структуры активной поверхности катализатора. На рис. 1 эта зависимость наблюдается для образцов 1, 3, 5, а образцы 2 и 4 «выпадают» из этой зависимости.

В дополнение к очевидному увеличению концентрации растворенного водорода, которое приводит к увеличению наблюдаемой скорости процесса, дисперсия частиц катализатора может иметь значительное влияние на скорость внутреннего массопереноса, и как следствие, на общую скорость процесса гидрогенизации. Для оценки влияния дисперсии на кинетические закономерности исследуемых процессов был проведен лазерно-дисперсионный анализ катализатора до и после реакции в различных растворителях. Примеры функций распределения частиц катализатора по диаметру показаны на рис. 5.

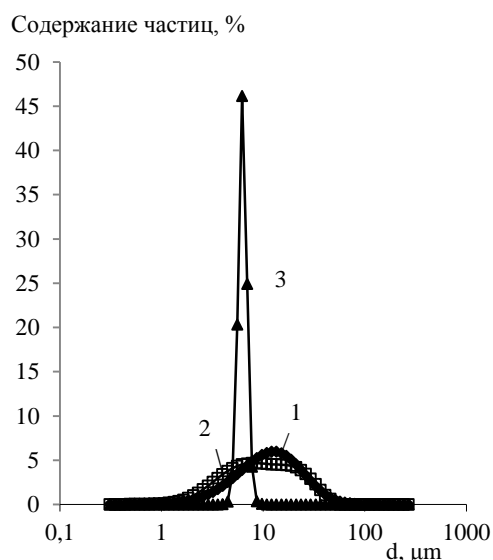


Рис. 5. Функция распределения частиц скелетного никеля по диаметру частиц, где: 1 - свежеприготовленный катализатор; 2 - катализатор после гидрирования ДЭМК в воде при 0,1 МПа; 3 - катализатор после гидрирования ДЭМК в воде при 0,9 МПа

Fig. 5. Function of distribution of skeletal nickel particles on particle diameter where: 1 - freshly prepared catalyst, 2 - catalyst after hydrogenation of DEMA in water at 0.1 MPa, 3 - catalyst after hydrogenation of DEMA in water at 0.9 MPa

Согласно рис. 5 можно констатировать, что размер частиц катализатора уменьшается в ходе реакции. В то же время повышение давления до 0,9 МПа резко меняет вид функции распределения в сторону частиц меньшего диаметра, сильно увеличивая монодисперсность катализатора. Такое явление, согласно теории активных поверхностей Борескова, должно увеличивать активность катализатора [21] за счет увеличения удельной поверхности катализатора. Объяснение этого эффекта связано с «механоактивацией» диспергированного катализатора в условиях сильного гидродинамического перемешивания, а также объясняется адсорбцией растворителя и, как следствие, эффектом расклинивания Ребиндера. Однако использование нанесенных катализаторов позволяет избежать всех перечисленных выше процессов, изменяющих размер частиц катализатора при протекании жидкофазной гидрогенизации, размер частиц нанесенного катализатора определяется только размером частиц исходного носителя и не меняется при протекании процесса восстановления органического субстрата.

Кроме того, были проведены предварительные эксперименты – катализатор был насыщен водородом при интенсивном перемешивании жидкой фазы (3000 об/мин), при этом уменьшение размера частиц массивного катализатора было незначительным. Следует также принять во внимание, что реакции гидрирования двойной связи в малеате натрия и ДЭМК [22, 23] протекают с выделением большого количества тепла -140 кДж/моль, поэтому значительное тепловыделение также должно приводить к изменению структуры катализатора.

Данные, полученные в результате анализа распределения частиц катализатора по размерам, и кинетические данные, учитывающие влияние давления и выщелачивания остаточного алюминия, хорошо согласуются. Для более наглядного подтверждения этого приведены табл. 2, 3, в которых показаны кинетические параметры активности никелевых катализаторов для исследованных систем.

Можно утверждать, что в случае нанесенного никелевого катализатора, увеличение давления приводит к увеличению степени использования поверхности, поэтому наибольший рост наблюдается для образцов с наибольшим процентом активного металла. Для скелетного никеля, в отличие от нанесенного, увеличение давления приводит к значительному росту скорости реакции (в 2-6 раза), что можно объяснить проявлением синергии: увеличения концентрации растворенного водорода, уменьшения размера частиц, увеличения активной поверхности вследствие выщелачивания при добавлении гидроксида натрия.

Таблица 2

Кинетические параметры активности нанесенного никелевого катализатора в реакции восстановления двойной связи углерод-углерод при степени конверсии до 0,1 в растворителях различной природы и состава при температуре 30 °С

Table 2. Kinetic parameters of the activity of a supported nickel catalyst in the reduction of a carbon-carbon double bond at a conversion degree up to 0.1 in solvents of various nature and composition at a temperature of 30 °C

a)	б)	$r_n$ ,*	$n$ ,**
11	0,1	278±7	0,9
	0,9	1099±7	0,42
9	0,1	171±7	0,8
	0,9	566±14	0,34
7	0,1	473±15	0,9
	0,9	1151±27	0,38
5	0,1	250±12	0,8
	0,9	921±25	0,35
4	0,1	835±20	0,7
	0,9	921±25	0,55

Примечания: а) Процентное содержание активного металла в катализаторе Ni<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>;

б) Давление, МПа;

\*  $\text{cm}^3(\text{H}_2) \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}(\text{Ni})$ ;

\*\* Порядок реакции гидрогенизированного соединения.

Notes: a) The percentage of active metal in the catalyst Ni<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>;

б) Pressure, MPa;

\*  $\text{cm}^3(\text{H}_2) \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}(\text{Ni})$ ;

\*\* Reaction order of hydrogenated compound.

Таблица 3

Кинетические параметры активности скелетного никелевого катализатора в реакции восстановления двойной связи «углерод-углерод» при степени конверсии до 0,1 в растворителях различной природы и состава при температуре 30 °С

Table 3. Kinetic parameters of the activity of a skeletal nickel catalyst in the reduction of the carbon-carbon double bond at a conversion rate up to 0.1 in solvents of various nature and composition at a temperature of 30 °C

a)	б)	$r_n$ ,*	$n$ ,**
0,01	0,1	220±7	0,55
	0,9	199±7	0,10
0,1	0,1	220±7	0,52
	0,9	444±14	0,14
1	0,1	189±7	0,40
	0,9	840±27	0,20
0 (H <sub>2</sub> O)	0,1	253±8	0,34
	0,9	405±15	0,70

Примечания: а) концентрация гидроксида натрия в воде, М

б) Давление, МПа;

\*  $\text{cm}^3(\text{H}_2) \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}(\text{Ni})$ ;

\*\* Порядок реакции гидрогенизированного соединения.

Notes: a) concentration of sodium hydroxide in water

б) Pressure, MPa;

\*  $\text{cm}^3(\text{H}_2) \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}(\text{Ni})$ ;

\*\* Reaction order of hydrogenated compound.

Данные, представленные в табл. 2, 3, позволяют утверждать, что порядки реакций по гидрируемому соединению, рассчитанные по методу Вант-Гоффа, для гидрирования при атмосферном давлении и при избыточном давлении имеют разнонаправленные тенденции. В случае использования скелетного никеля при атмосферном давлении с увеличением количества гидроксида натрия порядок реакции уменьшается с 0,55 для 0,01М до 0,40 для 1М, а для давления 0,9 МПа с увеличением щелочности порядок незначительно возрастает с 0,10 до 0,20, для воды и при использовании нанесенных катализаторов разница еще больше. При давлении 0,1 МПа - 0,34, а при давлении 0,9 МПа - 0,70. Этот факт может свидетельствовать об изменении механизма реакции на поверхности катализатора, подтверждая смещение адсорбционного равновесия форм водорода или изменение структуры поверхности.

Таблица 4

Влияние растворимости водорода и природы растворителя на наблюдаемые кинетические параметры реакции восстановления двойной связи «углерод-углерод»

Table 4. Influence of hydrogen solubility and the nature of the solvent on the observed kinetic parameters of the reduction reaction of the carbon-carbon double bond

NaOH <sup>а)</sup>	$\gamma$ <sup>б)</sup>	$D_{\text{H}_2}^* \cdot 10^5, \text{cm}^2/\text{с}$	$s$ <sup>в)</sup>	$k_H$ <sup>г)</sup>
Скелетный никель				
0,01	0,0171	0,87	17	1022
0,1	0,005	0,87	19	3496
1	0,003	0,87	21,4	5005
0 (H <sub>2</sub> O)	0,035	0,86	6,5	574
Нанесенный никель				
w(Ni),%				
11	0,035	0,86	6,5	84
9	0,035	0,86	6,5	53
7	0,035	0,86	6,5	153
5	0,035	0,86	6,5	84
4	0,035	0,86	6,5	299

Примечания: а) концентрация гидроксида натрия в водно-гидроксидных средах, М;

б) коэффициент Бунзена для водорода при 303 К,  $\text{cm}^3(\text{H}_2)/\text{cm}^3$  (жидкая фаза);

в) растворимость гидрированного соединения, г растворенного вещества на 100 мл раствора;

г) при 0,1 МПа К,  $\text{с}^{-1}$ ;

Notes: a) Concentration of sodium hydroxide in aqueous hydroxide media;

б) Bunsen coefficient for hydrogen at 303 K,  $\text{cm}^3(\text{H}_2)/\text{cm}^3$  (liquid phase);

в) Solubility of the hydrogenated compound, gram of solute per 100 ml of solution;

г) At 0.1 MPa K,  $\text{с}^{-1}$ .

С другой стороны, традиционно используемое объяснение изменения растворимости не всегда является решающим. В табл. 4 показаны наблюдаемые кинетические параметры реакции восстановления кратной углеродной связи при различных давлениях водорода и концентрации гидроксида натрия в растворителе.

Анализ данных табл. 4 показывает симбатный характер зависимости наблюдаемой константы реакции от кислотности среды. Чем выше значение рН, тем больше наблюдаемая константа. Так как при расчете наблюдаемой константы скорости учитывается растворимость водорода, то из анализа факторов, влияющих на константу, растворимость необходимо исключить. Также, согласно теории объемного заполнения микропор, увеличение растворимости гидрированного соединения снижает степень адсорбции и, следовательно, поверхностную концентрацию, то есть согласно кинетическому закону действующих поверхностей это означает снижение скорости реакции.

При увеличении растворимости малеата натрия с увеличением концентрации гидроксида натрия в растворе зависимость скорости реакции носит сложный характер (рис. 3-4), что можно объяснить только перераспределением адсорбированного водорода в сторону адсорбционных комплексов, которые максимально активны в этом процессе [24, 25].

#### ВЫВОДЫ

Показано изменение геометрических размеров частиц массивного никелевого катализатора при повышенном давлении в результате усиления эффекта Ребиндера, приводящего к увеличению адсорбционно-каталитической деформации.

Повышение давления приводит к снижению порядка реакции восстановления кратных углеродных связей для всех исследованных каталитических систем, что может быть объяснено сменной лимитирующей стадией процесса. Также повышение давления водорода в системе изменяет характер влияния растворителя на активность никелевого катализатора в исследуемых реакциях.

Установлено, что увеличение давления приводит к увеличению степени использования поверхности нанесенного никелевого катализатора, степень использования поверхности растет с увеличением активного металла в системе. При этом

для скелетного никеля наблюдается другой механизм влияния увеличения давления, проявляется эффект синергии: увеличение концентрации растворенного водорода, уменьшение размера частиц, увеличение активной поверхности вследствие выщелачивания при добавлении гидроксида натрия, что приводит к кратному росту активности.

Найдено, что эффект адсорбционно-каталитической деформации не наблюдается на нанесенных катализаторах, вне зависимости от процента нанесения активного металла и давления водорода в системе.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*Практическая часть работы по установлению теплот адсорбции водорода выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для молодых ученых - кандидатов наук (проект МК-771.2020.3).*

*Теоретическая часть работы выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИИР (Тема № FZZW-2020-0010).*

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

*План работ согласован с НИИР Научного совета РАН по физической химии на 2021 (№20-03-460-21).*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

*The practical part of the work on the determination of the heats of hydrogen adsorption was carried out with the financial support of the President's grant for young scientists - candidates of science (project МК-771.2020.3).*

*The theoretical part of the work was carried out within the framework of the state assignment for the implementation of research work (Topic No. FZZW-2020-0010).*

*The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant No. 075-15-2021-671).*

*The work plan is coordinated with the research work of the Scientific Council of the Russian Academy of Sciences on Physical Chemistry for 2021 (No. 20-03-460-21).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дворецкий Н.В., Анканова Л.Г., Малышева З.Г. Типы активных центров на поверхности промотированного железооксидного катализатора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 6. С. 61-68. DOI: 10.6060/tcct.20186106.5658.

#### REFERENCES

1. Dvoretzky N.V., Anikanova L.G., Malysheva Z.G. Types of active sites on the surface of a promoted iron oxide catalyst. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2018. V. 61. N 6. P. 61-68. DOI: 10.6060/tcct.20186106.5658.



2. Babichev I.V., Ilyin A.A., Rumiantsev R.N., Ilyin A.P., Dremín M.V. Effect of preparation conditions on the composition, structure, and properties of iron–molybdenum catalyst. *Rus. J. of Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 2. P. 227–232. DOI: 10.1134/S1070427216020105.
3. Afineevskii A.V., Osadchaya T.Yu., Prozorov D.A., Lukin M.V. Selective Blockage of the Catalyst Active Sites for the Hydrogenation of Various Functional Groups over Raney Nickel and Nickel Supported on Silica. *Trends in Green Chem.* 2016. V. 2. N 1:3. P. 1–6. DOI: 10.21767/2471-9889.100012.
4. Никольский В.М., Волчкова Е.С., Смирнова Т.И. Изучение физико-химических свойств экологически безопасных комплексов и их применение. *Эколог., промышл. и энергет. Безопас-ть-2018.* 2018. С. 899-903.
5. Feng Y. Selective hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride catalyzed by metallic nickel catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. V. 425. P. 205–212. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.03.023.
6. Атрошенко Ю.М., Любимова Т.Б., Хейфец В.И., Шахкельдян И.В., Шумилин А.С., Кобраков К.И. Каталитическая система для гидрирования малеинового ангидрида. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 5. С. 31-34.
7. Янтарная кислота в медицине, пищевой промышленности, сельском хозяйстве: сборник научных статей. Под ред. М.Н. Кондрашовой. Пушкино: Институт теор. и экпер. биофизики РАН. 1996. 300 с.
8. Gao C., Zhao Y., Liu D. Liquid phase hydrogenation of maleic anhydride over nickel catalyst supported on ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> composite aerogels. *Catal. Lett.* 2007. V. 118. N 1–2. P. 50–54. DOI: 10.1007/s10562-007-9135-4.
9. Alzaydien A.S. Kinetics of maleic acid hydrogenation over skeleton nickel in aqueous solutions. *J. Appl. Sci.* 2005. V. 5. N 1. P. 182–186. DOI: 10.3923/jas.2005.182.186.
10. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Никитин К.А., Князев А.В. Влияние процессов адсорбции на структурные и каталитические свойства никеля. *Физ.-хим. проц. на межфаз. границах.* 2021. Т. 57. № 2. С. 160-165. DOI: 10.1134/S2070205121020027.
11. Кедельбаев Б.Ш., Рысбаева Г.С., Нарымбаева З.К., Дауренбекова К.П., Ташкараев Р.А. Гидрирование бензола на промотированных никелевых катализаторах. *Совр. науч. исслед. и разработки.* 2018. № 8. С. 96-98.
12. Нгуен Тхи Тху Ха. Восстановление соединений, содержащих связь «азот-кислород», на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 59. Вып. 11. С. 33-39. DOI: 10.6060/tcct.20165911.5447.
13. Osadchaya T.Yu., Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Kochetkov S.P., Romyantsev R.N., Lukin M.V. Composition and structure of pyrophoric nickel catalysts according to x-ray diffraction data. *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. N 1. P. 34–39. DOI: 10.1134/S0036024417010204.
14. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Лукин М.В., Осадчая Т.Ю., Сухачев Я.П. Каталитические свойства никеля в реакции жидкофазного гидрирования двойной связи «углерод-углерод». *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 6. С. 95-101. DOI: 10.6060/tcct.2017606.5409.
15. Афинеевский А.В., Князев А.В., Лукин М.В., Осадчая Т.Ю., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н. Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Казань: Бук. 2018. 316 с.
2. Babichev I.V., Ilyin A.A., Rumiantsev R.N., Ilyin A.P., Dremín M.V. Effect of preparation conditions on the composition, structure, and properties of iron–molybdenum catalyst. *Rus. J. of Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 2. P. 227–232. DOI: 10.1134/S1070427216020105.
3. Afineevskii A.V., Osadchaya T.Yu., Prozorov D.A., Lukin M.V. Selective Blockage of the Catalyst Active Sites for the Hydrogenation of Various Functional Groups over Raney Nickel and Nickel Supported on Silica. *Trends in Green Chem.* 2016. V. 2. N 1:3. P. 1–6. DOI: 10.21767/2471-9889.100012.
4. Nikolsky V.M., Volkova E.S., Smirnova T.I. Study of the physical and chemical properties of environmentally safe complexes and their application. *Environmental, industrial and energy security-2018.* 2018. P. 899-903 (in Russian).
5. Feng Y. Selective hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride catalyzed by metallic nickel catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. V. 425. P. 205–212. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.03.023.
6. Atroschenko Y.M., Lyubimov T.B., Heifetz V.I., Shahkeldyan I.V., Shumilin A.S., Kobrakov K.I. The catalyst system for the hydrogenation of maleic anhydride. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2012. V. 55. N 5. P. 31–34 (in Russian).
7. Amber acid in medicine, food industry, agriculture: a collection of scientific articles. Ed. by M.N. Kondrashova. Pushchino: ITEB. 1996. 300 p. (in Russian).
8. Gao C., Zhao Y., Liu D. Liquid phase hydrogenation of maleic anhydride over nickel catalyst supported on ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> composite aerogels. *Catal. Lett.* 2007. V. 118. N 1–2. P. 50–54. DOI: 10.1007/s10562-007-9135-4.
9. Alzaydien A.S. Kinetics of maleic acid hydrogenation over skeleton nickel in aqueous solutions. *J. Appl. Sci.* 2005. V. 5. N 1. P. 182–186. DOI: 10.3923/jas.2005.182.186.
10. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Nikitin K.A., Knyazev A.V. Influence of adsorption processes on the structural and catalytic properties of nickel. *Fyzikokhim. Proc. Interfazn. Dranitsakh.* 2021. V. 57. N 2. P. 160-165 (in Russian). DOI: 10.1134/S2070205121020027.
11. Kedelbaev B.Sh., Rysbaeva G.S., Narymbaeva Z.K., Daurenbekova K.P., Tashkaraev R.A. Hydrogenation of benzene on promoted nickel catalysts. *Sovr. Nauch. Iss. Razrabot.* 2018. N 8. P. 96-98 (in Russian).
12. Nguyen Thi Thu Ha. A study on the reduction of compounds containing nitrogen-oxygen bond on skeletal nickel in aqueous solutions of 2-propanol. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2018. V. 59. N 11. P. 33-39.
13. Osadchaya T.Yu., Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Kochetkov S.P., Romyantsev R.N., Lukin M.V. Composition and structure of pyrophoric nickel catalysts according to x-ray diffraction data. *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. N 1. P. 34–39. DOI: 10.1134/S0036024417010204.
14. Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Lukin M.V., Osadchaya T.Yu., Sukhachev Ya.P. Catalytic properties of nickel in the reaction of liquid-phase hydrogenation of the carbon-carbon double bond. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2017. V. 60. N 6. P. 95-101. DOI: 10.6060/tcct.2017606.5409.
15. Afineevsky A.V., Knyazev A.V., Lukin M. V., Osadchaya T.Yu., Prozorov D. A., Romyantsev R.N. Catalytic properties and decontamination of skeletal nickel in liquid-phase hydrogenation reactions. Kазan: Buk. 2018. 316 p. (in Russian).

16. **Машковский И.С., Марков П.В., Брагина Г.О., Рассолов А.В., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю.** Интерметаллические наночастицы Pd1-Zn1 в жидкофазном селективном гидрировании замещенных алкинов. *Кинетика и катализ*. 2017. Т. 58. № 4. С. 508-520. DOI: 10.1134/S0023158417040139.
17. **Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н.** Гидрирование на гетерогенных катализаторах. Казань: Бук. 2020. 476 с.
18. **Бонд Д.К., Уэлс П.Б.** Механизм каталитической гидрогенизации непредельных углеводородов на переходных металлах. Сб.: Катализ. Физико-химия гетерогенного катализа. М.: Мир. 1987. С. 351-473. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60554-4.
19. **Климушин Д.М., Краснов А.И., Филлипов Д.В., Шаронов Н.Ю.** Влияние давления водорода, природы растворителя и катализатора на закономерности гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 30-35. DOI: 10.6060/ivkkt20186109-10.5758.
20. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. М.: Аз-book. 2009. 237 с.
21. **Боресков Г.К.** Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1986. С. 3-70.
22. **Романенко Ю.Е., Меркин А.А., Лефедова О.В.** Кинетика гидрирования ацетона и оценка вклада дегидрирования 2-пропанола на скелетном никеле в условиях гидрогенизации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 59. Вып. 1. С. 14-18. DOI: 10.6060/tcct.20165901.5205.
23. **Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Улитин М.В., Луккин М.В.** Влияние добавок метанола на термодимические характеристики процесса адсорбции водорода на частично дезактивированном скелетном никеле из раствора гидроксид натрия-вода. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 45-49.
24. **Немцева М.П., Шаронов Н.Ю.** Взаимосвязь скорости каталитического восстановления и растворимости изомеров нитробензойной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 53-59. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5878.
25. **Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Прибылов А.А., Гурьянов В.В., Школин А.В., Зайцев Д.С., Твардовский А.В.** Адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте с широким распределением пор по размерам. *Коллоид. Журн.* 2017. Т. 79. № 1. С. 96-103. DOI: 10.1134/S1061933X16060053.
16. **Mashkovsky I.S., Markov P.V., Bragina G.O., Rassolov A.V., Baeva G.N., Stakheev A.Yu.** Intermetallic Pd1-Zn1 nanoparticles in liquid-phase selective hydrogenation of substituted alkynes. *Kinet. Catal.* 2017. V. 58. N. 4. P. 508-520 (in Russian). DOI: 10.1134/S0023158417040139.
17. **Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Rumyantsev R.N.** Hydrogenation on heterogeneous catalysts. Kazan: Buk. 2020. 476 p. (in Russian).
18. **Bond G.C., Wells P.B.** The mechanism of the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons on transition metal catalysts. *Adv. in Catal.* 1965. V. 15. P. 91-226. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60554-4.
19. **Klimushin D.M., Krasnov A.I., Filipov D.V., Sharonov N.Yu.** Influence of hydrogen pressure, nature of solvent and catalyst on the regularities of hydrogenation of 2-chloro-4-nitroaniline. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 9-10. P. 30-35. DOI: 10.6060/ivkkt20186109-10.5758.
20. A short reference book of physical and chemical quantities. Ed. A.A. Ravdel and A.M. Ponomareva. M.: Az-book. 2009. 237 p. (in Russian).
21. **Boreskov G.K.** Heterogeneous catalysis. M.: Nauka. 1986. P. 3-70 (in Russian).
22. **Romanenko Yu.E., Merkin A.A., Lefedova O.V.** Kinetics of acetone hydrogenation and assessment of the contribution of 2-propanol dehydrogenation on skeletal nickel under hydrogenation conditions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 59. N 1. P. 14-18. DOI: 10.6060/tcct.20165901.5205.
23. **Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Lukin M.V., Ulitin M.V.** The effect of methanol additives on the thermochemical characteristics of the hydrogen adsorption process on partially deactivated skeletal nickel from a sodium hydroxide-water solution. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2013. V. 56. N 2. P. 45-49.
24. **Nemtseva M.P., Sharonov N.Yu.** Relationship between the rate of catalytic reduction and the solubility of nitrobenzoic acid isomers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 6. P. 53-59. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5878.
25. **Fomkin A.A., Menshchikov I.E., Pribylov A.A., Guryanov V.V., Shkolin A.V., Zaitsev D.S., Tvardovskiy A.V.** Adsorption of methane on a microporous carbon adsorbent with a wide pore size distribution. *Kolloid Zhurn.* 2017. V. 79. N. 1. P. 96-103 (in Russian). DOI: 10.1134/S1061933X16060053.

Поступила в редакцию 16.04.2021  
Принята к опубликованию 16.11.2021

Received 16.04.2021  
Accepted 16.11.2021