

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-341-354>

УДК 544.476.2:544.723.2



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Влияние адсорбционно-каталитической деформации
и частичной дезактивации на определение абсолютной
активности катализатора жидкофазного гидрирования**

А.В. Афинеевский[✉], Д.А. Прозоров, Т.Ю. Осадчая, Н.Е. Гордина

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000
Россия*

[✉] Автор для переписки, e-mail: afineevskiy@mail.ru

Аннотация

Цели. Учесть изменение количества активных центров при адсорбционно-каталитической деформации и дезактивации поверхности каталитическим ядом при расчете величин абсолютных активностей (turnover frequency, TOF) катализатора гидрирования.

Методы. Определение активности проводили статическим методом, использовали титановый реактор объемом 400 мл, заданную температуру опыта контролировали с помощью жидкостного термостата с точностью до 0.5 К, скорость вращения лопастной мешалки составляла 3600 об/мин, давление водорода в системе равно атмосферному. Расход водорода на восстановление модельного соединения учитывался волюмометрическим методом. Теплоты адсорбции водорода определяли с помощью реакционного калориметра, режим работы которого был близок к режиму работы химического реактора. Удельная площадь поверхности измерялась с помощью низкотемпературной адсорбции азота, результаты обрабатывали, используя приближения теории Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Дезактивация проводилась введением в систему дозированных количеств каталитического яда в режиме титрования.

Результаты. Получены результаты кинетического эксперимента восстановления кратной углеродной связи в молекуле малеата натрия в растворителях различной природы и состава в условиях частичной дезактивации катализатора. В качестве растворителей использовали водные растворы гидроксида натрия с добавками одноатомных алифатических спиртов. Приведены значения теплот адсорбции водорода

на скелетном никеле, полученные в ходе адсорбционно-калориметрического эксперимента. Показан подход, позволяющий учесть изменение количества активных центров поверхности в процессе протекания каталитической реакции и при введении дезактивирующего агента, при расчете значений TOF. Предложено уточненное уравнение для корректного расчета TOF, а также представлено математическое его обоснование. Показаны результаты расчета TOF при различных допущениях для ряда каталитических систем.

Выводы. Продемонстрировано, что учет изменения количества активных центров при расчете величин абсолютной активности оказывает значительное влияние на полученные значения. Показан физический смысл ряда констант в предложенном уравнении, связывающем активность катализатора и распределение на его поверхности водорода по теплотам адсорбции.

Ключевые слова: жидкофазное гидрирование, активные центры, дезактивация катализатора, никелевый катализатор, массивные катализаторы, адсорбционно-каталитическая деформация, TOF

Для цитирования: Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Гордина Н.Е. Влияние адсорбционно-каталитической деформации и частичной дезактивации на определение абсолютной активности катализатора жидкофазного гидрирования. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(4):341–354. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-341-351>

RESEARCH ARTICLE

Effect of adsorption-catalytic deformation and partial deactivation on the determination of the absolute activity of a liquid phase hydrogenation catalyst

Andrei V. Afineevskii[✉], Dmitriy A. Prozorov, Tatiana Yu. Osadchaya, Natalia E. Gordina

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia

[✉]Corresponding author, e-mail: afineevskiy@mail.ru

Abstract

Objectives. To take into account the change in the number of active sites during the adsorption-catalytic deformation and deactivation of a catalyst surface by means of a catalytic poison when calculating the turnover frequency (TOF) of a hydrogenation catalyst.

Methods. The activity was determined by a static method, using a titanium reactor having a volume of 400 mL, an experimental temperature controlled using a liquid thermostat with an accuracy of 0.5 K, with a paddle stirrer rotation speed of 3600 rpm and system hydrogen pressure equal to atmospheric. The consumption of hydrogen used to reduce the model compound was taken into account via the volumetric method. The heats of hydrogen adsorption were determined using a reaction calorimeter with an operating mode close to that of a chemical reactor. After measuring the specific surface area using low temperature nitrogen adsorption, the results were processed using Brunauer–Emmett–Teller theory approximations. Deactivation was carried out by introducing dosed amounts of catalytic poison into the system in titration mode.

Results. A kinetic experiment for the reduction of a multiple carbon bond in a sodium maleate molecule using aqueous solutions of sodium hydroxide with additions of monohydric aliphatic alcohols as solvents under conditions of partial deactivation of the catalyst was carried out. The obtained values of heats of hydrogen adsorption on skeletal nickel in the course of the experiment are given. The described approach is used to calculate TOF values taking into account changes in the number of active surface sites during the course of a catalytic reaction and upon the introduction of a deactivating agent. A refined equation for the correct calculation of TOF is proposed along with its mathematical justification. The results of TOF calculations under various assumptions for a number of catalytic systems are shown.

Conclusions. When calculating absolute activity values, a change in the number of active sites has a significant effect on the obtained values. The physical meaning of a number of constants in the proposed equation relates the activity of the catalyst to the distribution of hydrogen on its surface in terms of heats of adsorption.

Keywords: liquid-phase hydrogenation, active sites, catalyst deactivation, nickel catalyst, bulk catalysts, adsorption-catalytic deformation, TOF

For citation: Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Gordina N.E. Effect of adsorption-catalytic deformation and partial deactivation on the determination of the absolute activity of a liquid phase hydrogenation catalyst. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(4):341–354 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-341-354>

ВВЕДЕНИЕ

Впервые гипотеза о циклических активированных комплексах с чередующимися рвущимися и образующимися связями применительно к частным случаям отдельных реакций была обобщена на примере очень широкого круга химических процессов в работах Я.К. Сыркина [1–4]. В ходе гетерогенного катализа адсорбция, поверхностная диффузия, химическая перегруппировка, реакция и десорбция продукта должны происходить таким образом, чтобы поверхность катализатора могла пополняться новыми молекулами субстрата. Чем быстрее осуществляется такой цикл, тем быстрее протекает процесс. Таким образом, одной из лучших мер каталитической активности следует считать скорость оборота или частоту оборота, поскольку она нормируется на число активных центров и представляет собой скорость, с которой каталитический цикл совершает один пробег (turnover frequency, TOF) [5–8]. Эту величину также

называют абсолютной активностью [9]. Ее определяют (1), как максимальное количество молекул ($N_{\text{мол}}$), прореагировавших на одном активном центре ($N_{\text{ак}}$) за единицу времени τ [9]:

$$\text{TOF} = \frac{N_{\text{мол}}}{N_{\text{ак}} \cdot \tau} = [\text{с}^{-1}]. \quad (1)$$

Для сравнения показателей, сообщаемых различными исследовательскими группами, необходимо тщательно описать методологию определения количества активных центров. До сих пор важнейшая нерешенная проблема заключается в том, что плотности активных центров, измеренные до каталитической реакции, не обязательно идентичны тем, которые доступны в условиях реакции. При этом следует учитывать, что в случае непористых катализаторов величины работающей и общей поверхности практически равны,

в случае же пористых катализаторов работает только доступная для реагентов поверхность. Но число активных (в выбранной конкретной реакции) центров даже на доступной поверхности чаще всего неизвестно.

Поэтому также часто применяют другой подход. Согласно [9], активность (A) катализатора определяется как разность скоростей реакции в присутствии катализатора (r_{cat}), отнесенная к единице количества катализатора (g): массе (m_{cat}), объему, молям или площади поверхности), и в отсутствии катализатора (r_{-cat}), т.е.: $A = r_{cat}/g - r_{-cat}$. Однако, так как обычно $r_{cat} \gg r_{-cat}$, то последним членом в этом уравнении пренебрегают. Таким образом, каталитическую активность для жидкофазных процессов выражают через скорость реакции, которую Я.К. Сыркин и сотрудники предложили нормировать к количеству катализатора (g) [10]. Так, в случае жидкофазного гидрирования активность часто определяют следующим образом (2)–(4) [11]:

$$r = \frac{1}{m_{cat}} \frac{dV(H_2)}{d\tau} = \left[\frac{cm^3}{c \cdot \Gamma} \right], \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{(v_0 - v)}{v_0} = \frac{(c_0 - c)}{c_0} = \frac{V_0(H_2)}{V_\infty(H_2)}, \quad (3)$$

$$A = r_{\alpha=0+0.05} = \left[\frac{cm^3}{c \cdot \Gamma} \right], \quad (4)$$

где α – степень превращения (конверсии); c – концентрация субстрата к текущему моменту времени (τ), c_0 – начальная концентрация ($\alpha = 0$); r – скорость конверсии субстрата, v – число молей субстрата к текущему моменту (τ), v_0 – начальное число молей ($\alpha = 0$); $V_0(H_2)$ – начальный объем водорода ($\alpha = 0$), $V(H_2)$ – поглощенный к текущему моменту объем водорода, $V_\infty(H_2)$ – полный объем водорода, пошедшего на реакцию, при ее полном завершении ($\alpha = 1$).

Применение уравнения (4) обосновывается тем, что начальные скорости реакции гидрирования могут считаться объективными параметрами активности катализаторов [12, 13]. При степенях превращения менее 0.05 скорость гидрирования напрямую связана с реакционной способностью каталитически активного центра, а протекание побочных процессов еще не успевает оказать значимого влияния. Однако при таком подходе необходимо четко задавать начальные условия (температуру, давление водорода, концентрации реагентов и т.д.), чтобы они были каждый раз идентичными.

Ранее [12–20] было установлено, что в ряде случаев в ходе реакции может возникать адсорбционно-каталитическая деформация, при которой меняется количество активных центров катализатора. Таким образом, необходимо найти подход, который бы позволял учитывать такое изменение. Кроме того, известно, что действие каталитического яда основано на том, что он каким-либо способом (блокирование, разрушение и т.д.) выводит активный центр из зоны реакции. То есть количество активных центров в ходе адсорбционно-каталитической деформации должно возрасти, а при блокировании – понижаться. Исходя из этого, цель данного исследования – найти способ учета изменения активных центров поверхности в ходе протекания реакции при расчете величины TOF.

Одним из способов учета количества выведенных из зоны реакции активных центров может быть анализ уравнения, связывающего распределение адсорбированного водорода по энергиям связи с активными центрами катализатора (5)–(7) [21]:

$$A_{calc} = K_{H \rightarrow A} \cdot \Delta_\alpha H_{meas}^{peak}(H_2) - K_{pois} \cdot n(CDA) + A_{max}, \quad (5)$$

$$\Delta_\alpha H_{calc}^{peak}(H_2) = K_{H \rightarrow A}^{-1} \cdot A_{meas} + K_{pois} \cdot K_{H \rightarrow A}^{-1} \cdot n(CDA) + \Delta_\alpha H_{max}^{peak}(H_2), \quad (6)$$

$$\Delta_\alpha H_{max}^{peak}(H_2) = -A_{max} \cdot K_{H \rightarrow A}^{-1}, \quad (7)$$

где A_{meas} , A_{calc} – активность катализатора, измеренная в кинетическом опыте (см. уравнение (4)) и рассчитанная по термодинамическим данным соответственно, [$cm^3 \cdot c^{-1} \cdot \Gamma^{-1}$]; $\Delta_\alpha H_{calc}^{peak}(H_2)$ – рассчитанное из кинетических данных положение пика, [$kJ \cdot mol^{-1}$]; $\Delta_\alpha H_{meas}^{peak}(H_2)$ – положение пика по данным функций распределения (определяется в термодинамическом эксперименте по калориметрическим данным), [$kJ \cdot mol^{-1}$]; CDA (cross dehydrogenative arylation) – каталитический яд (дезактивирующий агент для катализатора); $n(CDA)$ – количество каталитического яда, введенного в систему на один грамм катализатора, [$mol \cdot \Gamma^{-1}$]; A_{max} – рассчитанная максимальная активность для восстановления выбранного соединения на заданном катализаторе, [$cm^3 \cdot c^{-1} \cdot \Gamma^{-1}$]; $\Delta_\alpha H_{max}^{peak}(H_2)$ – предельная теплота адсорбции водорода (слабосвязанный водород способен участвовать в гидрировании, сильносвязанный – нет); K_{pois} , $K_{H \rightarrow A}^{-1}$, $K_{H \rightarrow A}$ – константы, физический смысл которых необходимо установить.

Таким образом, используя вышеуказанные уравнения, при раскрытии физического смысла ряда констант, вероятно, можно получить возможность определить количество выводимых каталитическим ядом активных центров из зоны реакции. Совместный учет изменения площади поверхности при адсорбционной деформации, а также учет выводимых из зоны реакции активных центров позволит точно определить количество активных центров, участвующих в реакции, что в свою очередь должно позволить точно рассчитать абсолютную активность катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве акцептора водорода был выбран малеат натрия с чистотой >98% (*Merck*, Германия). Механизм и кинетика его восстановления водородом в присутствии катализатора хорошо известна, зафиксировано образование минимального количества промежуточных и побочных продуктов, таким образом его достаточно часто используют в качестве модельного соединения [12, 13, 22, 23].

В качестве катализатора был использован скелетный никель, полученный путем выщелачивания сплава Ренея (*Merck*, Германия) по методике [12, 13]. Ранее было показано, что дезактивация скелетного никеля дозированным введением сульфид-иона в каталитическую систему, в зависимости от природы растворителя, способна селективно блокировать активные центры поверхности с заданной энергией связи «металл–водород» [12].

Гидрирование проводили статическим методом в закрытой системе при интенсивном перемешивании жидкой фазы, что исключает влияние внешнего массообмена на результаты эксперимента [12, 13]. Реактор был сконструирован таким образом, чтобы можно было измерять скорость реакции гидрирования по объему водорода, поглощенного в ходе реакции в единицу времени. Получаемые значения приводились к стандартной температуре и давлению (273.15 К, 1 бар). В условиях эксперимента скорость перемешивания составляла 3600 об мин⁻¹, давление водорода атмосферное, температура жидкой фазы 303 К, масса катализатора $m_{\text{cat}} = 0.5 \pm 0.01$ г, объем жидкой фазы 100 см³, объем реактора 400 см³. Более подробно методика проведения эксперимента и схема реактора представлены в [12, 13]. Скорость поглощения водорода, степень превращения и каталитическую активность рассчитывали по уравнениям (2)–(4) соответственно.

Анализ гидрогенизата проводился на газовом хроматографе Кристаллюкс-4000М (*МЕТА-ХРОМ*, Россия) с пламенно-ионизационным детектором.

Для разделения экстрагента использовались капиллярная колонка TRB-PETROL 100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм (*Teknokroma Analytica S.A.*, Испания). Параметры программы анализа: время анализа 60 мин; начальная температура колонок 35 °С, программируемый нагрев до 150 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин, далее нагрев до 250 °С в течение оставшегося времени анализа; температура детектора 270 °С, температура испарителя 270 °С; объем пробы, отобранной на анализ, 0.4 мкл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения набора данных по активности катализатора в работе были рассмотрены девять растворителей, в состав которых входили вода, гидроксид натрия, алифатический одноатомный спирт. Влияние растворителя на наблюдаемые кинетические закономерности хорошо представлено в литературе по органическому синтезу [24]. Подобные эффекты также были описаны в литературе по гетерогенному катализу; однако химическая основа наблюдаемых эффектов не ясна. Эффекты растворителя в гетерогенном катализе были рационализированы путем сопоставления скоростей реакции и распределения продуктов с полярностью растворителя или диэлектрической проницаемостью [25–28]. Хотя нет никаких сомнений в том, что такие свойства растворителя могут влиять на кинетику реакции, по данному направлению необходимо провести дополнительные исследования, чтобы лучше понять и количественно охарактеризовать эти эффекты, которые становятся еще сложнее при переходе к металлическим катализаторам на носителе из-за возможных взаимодействий между растворителем и носителем [29, 30]. Авторы связывают эффекты растворителя с константой адсорбционного равновесия и объемной концентрацией H₂ [31].

Пример первичных данных представлен на рис. 1а. Эти данные были проинтегрированы, а затем нормированы на 1 г катализатора, согласно уравнениям (2) и (3) (см. пример на рис. 1б).

Активность катализатора рассчитана по уравнениям (2) и (4) и сведена в табл. 1.

Для расчета TOF можно использовать уравнение (8), полученное из уравнений (1) и (2):

$$\text{TOF} = \frac{1}{m_{\text{cat}}} \cdot \frac{dV(\text{H}_2)}{dt} \cdot \frac{N_A}{N_{\text{act}}^{\text{норм}} \cdot 1000 \cdot V_m} = \left[\frac{1}{c} \right], \quad (8)$$

где N_A – число Авогадро ($6.02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), $N_{\text{act}}^{\text{норм}}$ – нормированное на один грамм катализатора количество активных центров (г⁻¹), V_m – молярный объем газа (для водорода $V_m = 22.43$ дм³/моль [32]).

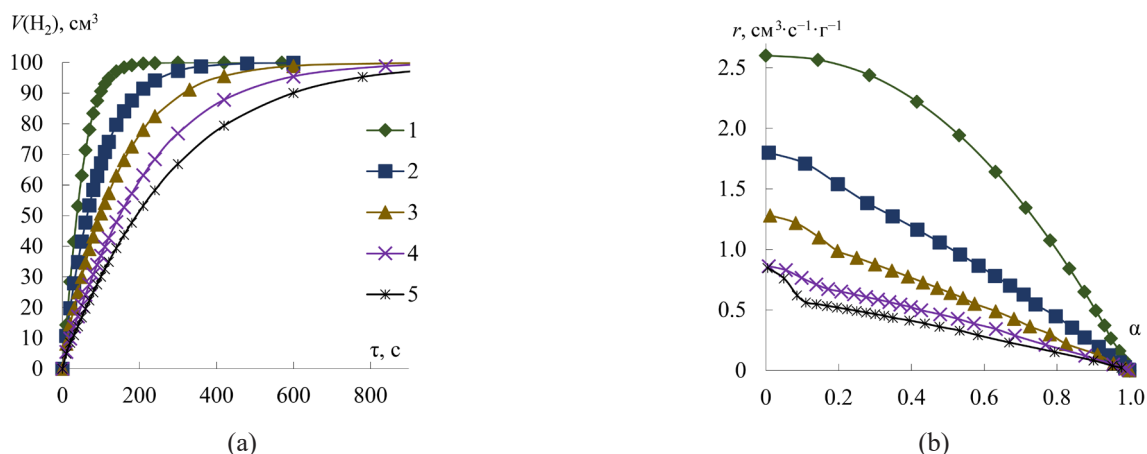


Рис. 1. Первичные данные по поглощению водорода при гидрировании малеата натрия в растворе вода – 0.01 М NaOH – этанол 0.11 м.д. при различных количествах введенного сульфида натрия, ммоль (Na₂S)/г (Ni): 1(♦) 0; 2(■) 0.025; 3(▲) 0.075; 4(×) 0.125; 5(*) 0.175; (а) объем поглощенного водорода, (б) скорость поглощения водорода.

Fig. 1. Primary data on the absorption of hydrogen during the hydrogenation of sodium maleate in a solution of water–0.01 M NaOH–ethanol 0.11 mole fraction at different amounts of introduced sodium sulfide, mmol (Na₂S)/g (Ni): 1(♦) 0; 2(■) 0.025; 3(▲) 0.075; 4(×) 0.125; 5(*) 0.175; (a) absorbed hydrogen volume, (b) hydrogen absorption rate.

Таблица 1. Активность (A) пористого никелевого катализатора в водных растворах с добавками гидроксида натрия, алифатического спирта, каталитического яда, [см³(H₂)/(с·г(Ni))]

Table 1. Activity (A) of a porous nickel catalyst in aqueous solutions with additions of sodium hydroxide, aliphatic alcohol, and catalyst poison, [cm³(H₂)/(s·g(Ni))]

Добавки к воде Additives to water	n(Na ₂ S), [ммоль (Na ₂ S) · г ⁻¹ (Ni)] n(Na ₂ S), [mmol (Na ₂ S) · g ⁻¹ (Ni)]				
	–	0.025	0.075	0.125	0.175
0.01 M NaOH	2.97 ± 0.45	2.23 ± 0.33	1.78 ± 0.27	1.18 ± 0.18	0.90 ± 0.13
0.1 M NaOH	2.82 ± 0.42	2.60 ± 0.38	2.20 ± 0.33	1.48 ± 0.22	1.03 ± 0.15
1 M NaOH	2.32 ± 0.35	2.08 ± 0.32	1.63 ± 0.25	1.18 ± 0.18	0.75 ± 0.12
0.01 M NaOH–MeOH	2.43 ± 0.37	1.68 ± 0.25	1.32 ± 0.20	0.93 ± 0.13	0.38 ± 0.05
0.1 M NaOH–MeOH	2.73 ± 0.42	2.40 ± 0.37	2.22 ± 0.33	1.77 ± 0.27	0.92 ± 0.13
1 M NaOH–MeOH	2.05 ± 0.30	1.73 ± 0.27	1.53 ± 0.23	1.45 ± 0.22	1.15 ± 0.17
0.01 M NaOH–EtOH	2.62 ± 0.38	1.80 ± 0.27	1.28 ± 0.20	0.87 ± 0.13	0.85 ± 0.13
0.1 M NaOH–EtOH	2.88 ± 0.43	3.13 ± 0.47	2.48 ± 0.37	1.77 ± 0.27	1.43 ± 0.22
1 M NaOH–EtOH	1.63 ± 0.25	1.83 ± 0.28	1.57 ± 0.23	1.50 ± 0.23	1.28 ± 0.20

Примечание: MeOH – метанол; EtOH – этанол.
Note: MeOH is methanol; EtOH is ethanol.

TOF, согласно определению, данному в [6–8], это максимальное количество молекул, прореагировавших на одном активном центре за единицу времени. Следовательно, эта величина определяется в тот момент, когда каталитическая реакция достигает максимальной скорости. При проведении реакции в реакторе периодического

действия, в большинстве случаев максимальная скорость реакции наблюдается в начале реакции. В данной работе во всех случаях (пример см. на рис. 1b) максимальная скорость была в начале процесса. Таким образом, TOF будет определяться в тот же момент времени, что и активность катализатора. Поэтому с некоторыми допущениями

для реакций гидрирования рассмотренных модельных соединений абсолютная активность может быть выражена уравнением (9):

$$\text{TOF} \approx \frac{A \cdot N_A}{N_{\text{ак}}^{\text{норм}} \cdot 60 \cdot 1000 \cdot V_m} = \left[\frac{1}{\text{с}} \right]. \quad (9)$$

Г.Д. Закумбаева с коллегами [33] установила, что на 1 м² поверхности скелетного никеля находится 1.5 · 10¹⁹ атомов никеля, то есть $N_{\text{ак}}^{1\text{м}^2} = 1.5 \cdot 10^{19}$. Следовательно, нормированное на один грамм катализатора количество активных центров может быть выражено уравнением (10):

$$N_{\text{ак}}^{\text{норм}} = S_{\text{уд}} \cdot N_{\text{ак}}^{1\text{м}^2}, \quad (10)$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная площадь поверхности катализатора.

Объединение уравнения (9) и (10) дает уравнение (11):

$$\begin{aligned} \text{TOF} &\approx A \cdot \frac{N_A}{S_{\text{уд}} \cdot N_{\text{ак}}^{1\text{м}^2} \cdot 1000 \cdot V_m} = \\ &= \frac{A \cdot \psi}{S_{\text{уд}} \cdot 1000} = \left[\frac{1}{\text{с}} \right], \end{aligned} \quad (11)$$

где для скелетного никеля $\psi = 1789$.

С помощью уравнения (11) были рассчитаны абсолютные активности (TOF), которые были сведены в табл. 2.

При анализе данных, представленных в табл. 2, видно, что значения TOF монотонно убывают. Тем не менее, такого быть не должно. Логично предположить, что изменения должны быть при начальном введении каталитического яда, так как меняется энергетический профиль поверхности и начинают расти энергии связи водорода

Таблица 2. Абсолютная активность (TOF) пористого никелевого катализатора в водных растворах с различными добавками гидроксида натрия, алифатического спирта, каталитического яда, без учета адсорбционной деформации и блокирования активных центров каталитическим ядом, 100/с

Table 2. Absolute activity (TOF) of a porous nickel catalyst in aqueous solutions with various additives of sodium hydroxide, aliphatic alcohol, and catalytic poison, without taking into account adsorption deformation or blocking of active sites by catalytic poison, 100/s

Добавки к воде Additives to water	$n(\text{Na}_2\text{S}), [\text{ммоль}(\text{Na}_2\text{S}) \cdot \text{г}^{-1}(\text{Ni})]$ $n(\text{Na}_2\text{S}), [\text{mmol}(\text{Na}_2\text{S}) \cdot \text{g}^{-1}(\text{Ni})]$				
	–	0.025	0.075	0.125	0.175
0.01 M NaOH*	5.90	4.44	3.55	2.35	1.79
0.1 M NaOH*	5.60	5.17	4.37	2.95	2.05
1 M NaOH*	4.61	4.14	3.25	2.35	1.49
0.01 M NaOH–MeOH**	7.14	4.94	3.86	2.74	1.12
0.1 M NaOH–MeOH**	8.02	7.04	6.50	5.18	2.69
1 M NaOH–MeOH**	6.01	5.08	4.50	4.25	3.37
0.01 M NaOH–EtOH**	7.67	5.28	3.76	2.54	2.49
0.1 M NaOH–EtOH**	8.46	9.19	7.28	5.18	4.20
1 M NaOH–EtOH**	4.79	5.38	4.60	4.40	3.76

* Удельная площадь поверхности катализатора ($S_{\text{уд}}$) = 90 м²/г / Specific surface area of the catalyst (S_{sp}) = 90 м²/г;

** Удельная площадь поверхности катализатора ($S_{\text{уд}}$) = 61 м²/г / Specific surface area of the catalyst (S_{sp}) = 61 м²/г.

с поверхностью [12]. Однако далее значения должны меняться незначительно, так как дальнейшее введение каталитического яда должно лишь изменять число активных центров доступных для реагентов, но не менять их природу.

При расчете TOF по приведенному выше уравнению (11) $S_{уд}$ рассматривали, как константу. Однако, как упоминалось выше, вследствие возникающей при отравлении катализатора адсорбционной деформации удельная площадь поверхности будет меняться. Поэтому было решено измерить удельную площадь поверхности (низкотемпературная адсорбция азота по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ)), с целью учета ее изменения для более корректного расчета TOF.

Приведенные на рис. 2 данные хорошо согласуются с данными, опубликованными в [20]. Здесь также наблюдается первоначальный рост удельной площади поверхности с последующим ее уменьшением при увеличении степени отравления. В [20] такое изменение удельной площади поверхности объяснено первоначальной адсорбционной деформацией, при которой частицы катализатора разваливаются на более маленькие, что приводит к росту удельной площади поверхности. Это также отражается на росте активности катализатора, несмотря на отравление его каталитическим ядом в ряде растворителей. С учетом полученных данных был произведен новый расчет TOF, где $S_{уд}$ уже не константа, а измерена для всех случаев. Данные представлены в табл. 3.

В табл. 3 значения TOF для отравленных катализаторов не так сильно зависят от растворителя и близки между собой, тогда как без учета адсорбционной деформации практически не наблюдается какой-либо корреляции аналогичных величин. Таким образом, для расчета TOF целесообразно использовать предложенное приближение. Тем не менее, это приближение не учитывает уменьшение числа активных центров вследствие блокирования каталитическим ядом. Поэтому при таком подходе к расчету TOF полученное значение также падает с увеличением степени отравления. Однако в некоторых случаях (растворы $H_2O-EtOH-0.1 M NaOH$ и $H_2O-EtOH-1 M NaOH$) наблюдался промотирующий эффект: чтобы правильно рассчитать TOF, необходимо каким-то образом учитывать изменения в количестве активных центров в процессе частичного отравления. Это требует дополнительных исследований.

Для учета количества выведенных из зоны реакции активных центров необходимо раскрыть физический смысл K_{pois} в уравнении (5). Согласно [21] для скелетного никеля $A_{max} = 196 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, $\Delta_\alpha H_{max}^{peak}(H_2) = -247.76 \cdot 10^3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $K_{pois} = 509887 \text{ с}^{-1}$, а уравнения (5) и (6) принимают вид (12) и (13) соответственно:

$$A_{calc} = 8.11 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta_\alpha H_{meas}^{peak}(H_2) - 5.09887 \cdot 10^5 \cdot n(Na_2S) + 196 \quad (12)$$

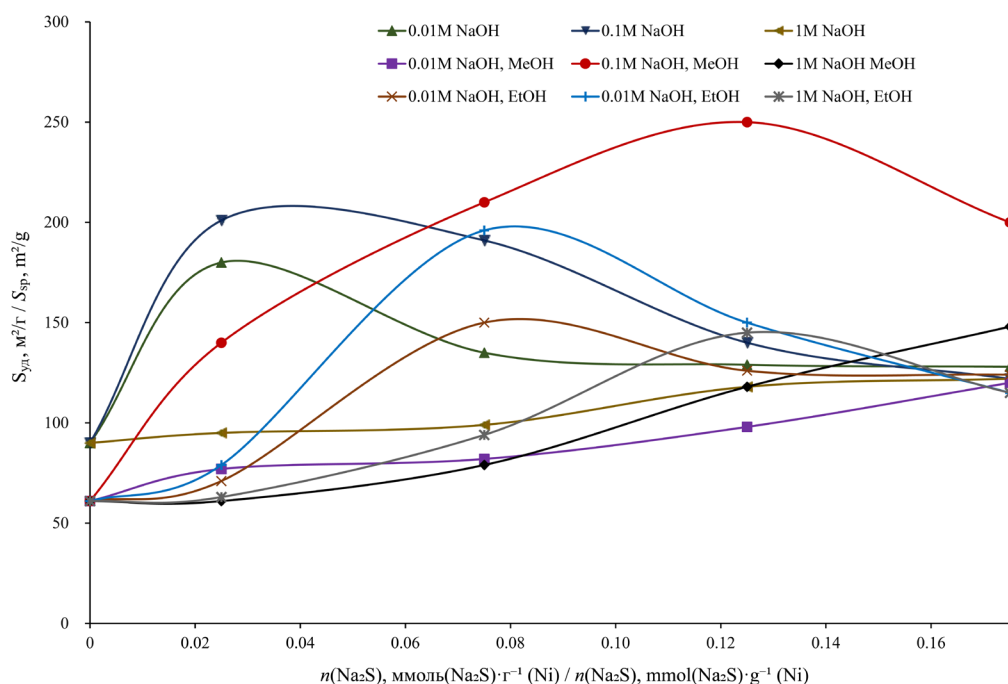


Рис. 2. Влияние количества введенного каталитического яда на удельную площадь поверхности катализатора.
 Fig. 2. Influence of the amount of introduced catalytic poison on the specific surface area of the catalyst.

Таблица 3. Абсолютная активность (TOF) пористого никелевого катализатора в водных растворах с различными добавками гидроксида натрия, алифатического спирта, каталитического яда, с учетом адсорбционной деформации, но без учета блокирования активных центров каталитическим ядом, 100/с

Table 3. Absolute activity (TOF) of a porous nickel catalyst in aqueous solutions with various additions of sodium hydroxide, aliphatic alcohol, and catalytic poison, taking into account adsorption deformation, but without blocking of active sites by catalytic poison, 100/s

Добавки к воде Additives to water	n(Na ₂ S), [ммоль (Na ₂ S) · г ⁻¹ (Ni)] n(Na ₂ S), [mmol (Na ₂ S) · g ⁻¹ (Ni)]				
	–	0.025	0.075	0.125	0.175
0.01 M NaOH	5.90	2.22	2.36	1.64	1.26
0.1 M NaOH	5.60	2.31	2.06	1.90	1.52
1 M NaOH	4.61	3.92	2.95	1.79	1.10
0.01 M NaOH–MeOH	7.14	4.24	1.57	1.33	0.55
0.1 M NaOH–MeOH	8.02	5.44	2.02	2.11	1.43
1 M NaOH–MeOH	6.01	4.92	2.92	1.79	1.79
0.01 M NaOH–EtOH	7.67	4.18	2.80	1.58	1.27
0.1 M NaOH–EtOH	8.46	4.00	2.12	1.26	1.28
1 M NaOH–EtOH	4.79	5.38	3.55	2.27	1.55

$$\Delta_{\alpha} H_{\text{calc}}^{\text{peak}}(\text{H}_2) = 1.2335 \cdot 10^3 \cdot A_{\text{meas}} + 6.2894 \cdot 10^8 \cdot n(\text{Na}_2\text{S}) - 241.76 \cdot 10^3. \quad (13)$$

Если выразить $K_{H \rightarrow A}$ из уравнения (7) и подставить в уравнение (5), то получим следующее уравнение (14):

$$A_{\text{calc}} = \frac{-A_{\text{max}}}{\Delta_{\alpha} H_{\text{max}}^{\text{peak}}(\text{H}_2)} \cdot \Delta_{\alpha} H_{\text{meas}}^{\text{peak}}(\text{H}_2) - K_{\text{pois}} \cdot n(\text{Na}_2\text{S}) + A_{\text{max}}. \quad (14)$$

Теперь попробуем сгруппировать это уравнение в иную форму (15):

$$A_{\text{calc}} = A_{\text{max}} \left(1 - \frac{\Delta_{\alpha} H_{\text{meas}}^{\text{peak}}(\text{H}_2)}{\Delta_{\alpha} H_{\text{max}}^{\text{peak}}(\text{H}_2)} - \frac{K_{\text{pois}}}{A_{\text{max}}} \cdot n(\text{Na}_2\text{S}) \right). \quad (15)$$

Исходя из уравнения (15) и того, что размерность $K_{\text{pois}} = [\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}(\text{S}^{2-})]$, было предположено уравнение (16):

$$K_{\text{pois}} = \frac{A_{\text{max}} \cdot N_A \cdot K_{\text{S-Ni}}}{N_{\text{ац}}^{\text{норм}}}. \quad (16)$$

Подставляя в это уравнение цифры, полученные для скелетного никеля, получаем $K_{\text{S-Ni}} = 8$. Таким образом, можно предположить, что $K_{\text{S-Ni}}$ – координационное число для сульфида по отношению к никелю, что хорошо согласуется с ранее полученными данными [12, 13]. Тогда, в итоге, формула (15) может быть представлена в конечно общем виде (17):

$$A_{\text{calc}} = A_{\text{max}} \left(1 - \frac{\Delta_{\alpha} H_{\text{meas}}^{\text{peak}}(\text{H}_2)}{\Delta_{\alpha} H_{\text{max}}^{\text{peak}}(\text{H}_2)} - \frac{N_A \cdot K_{\text{S-Ni}}}{N_{\text{ац}}^{\text{норм}}} \cdot n(\text{Na}_2\text{S}) \right). \quad (17)$$

Отсюда ясно, что один атом серы блокирует восемь атомов никеля. Таким образом, можно установить предел, при котором все атомы никеля окажутся заблокированы, а также учесть количество незаблокированных атомов $N_{\text{ац}}^{\text{норм}}$ (18):

$$N_{\text{ац}}^{\text{норм}} = N_{\text{ац}}^{\text{норм}} - N_A \cdot K_{\text{S-Ni}} \cdot n(\text{Na}_2\text{S}). \quad (18)$$

Исходя из уравнений, приведенных выше, становится понятно, что K_{pois} представляет из себя степень блокирования активных центров, умноженную на максимально возможную активность для выбранного катализатора. Основываясь на этом, было получено следующее уравнение (19) для расчета TOF:

$$\begin{aligned} \text{TOF} &\approx A \cdot \frac{N_A}{(S_{\text{уд}} \cdot N_{\text{ац}}^{\text{норм}} - N_A \cdot K_{\text{S-Ni}} \cdot n(\text{Na}_2\text{S})) \cdot 1000 \cdot V_m} = \\ &= A \cdot \left(\frac{N_A}{S_{\text{уд}} \cdot N_{\text{ац}}^{\text{норм}} \cdot 1000 \cdot V_m} - \frac{1}{K_{\text{S-Ni}} \cdot n(\text{Na}_2\text{S}) \cdot 1000 \cdot V_m} \right) = \\ &= A \cdot \left(\frac{\psi}{S_{\text{уд}} \cdot 1000} - \frac{1}{K_{\text{S-Ni}} \cdot n(\text{Na}_2\text{S}) \cdot 1000 \cdot V_m} \right). \quad (19) \end{aligned}$$

Результаты расчета абсолютной погрешности с учетом адсорбционной деформации и дезактивации катализатора приведены в табл. 4.

Приведенные в табл. 4 данные показывают близкие значения абсолютной активности во всех рассматриваемых системах, при уже введенном каталитическом яде. Таким образом, при учете адсорбционной деформации и физической блокировки активных центров каталитическим ядом значения TOF начинают меньше зависеть от количества каталитического яда, а зависят в первую очередь от факта его введения. Таким образом, за исключением ряда случаев, связанных с сильным селективным отравлением (например, раствором MeOH–0.01 M NaOH) [12,13], дальнейшее снижение TOF после блокирования 16% активных атомов уже незначительно, что и ожидалось, так как TOF показывает активность одного активного центра. Полученные отклонения можно объяснить увеличением теплот адсорбции при увеличении количества введенного каталитического яда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования, позволяют учесть количество атомов доступных в данный момент для реакции (уравнение (18)).

Таблица 4. Абсолютная активность (TOF) пористого никелевого катализатора в водных растворах с различными добавками гидроксида натрия, алифатического спирта, каталитического яда, с учетом адсорбционной деформации и блокирования активных центров каталитическим ядом, 100/c

Table 4. Absolute activity (TOF) of a porous nickel catalyst in aqueous solutions with various additives of sodium hydroxide, aliphatic alcohol, and catalytic poison, taking into account adsorption deformation and blocking of active sites by catalytic poison, 100/s

Добавки к воде Additives to water	Степень блокирования атомов никеля Degree of blocking nickel atoms				
	0%	11%	16%	32%	45%
0.01 M NaOH	5.9	2.3	2.9	2.4	2.2
0.1 M NaOH	5.6	2.4	2.4	2.7	2.8
1 M NaOH	4.6	4.3	3.9	2.7	2.0
0.01 M NaOH–MeOH	7.1	4.8	1.9	1.9	1.0
0.1 M NaOH–MeOH	8.0	6.1	2.3	2.9	2.8
1 M NaOH–MeOH	6.0	5.6	3.9	2.5	3.5
0.01 M NaOH–EtOH	7.7	4.7	4.0	2.7	2.4
0.1 M NaOH–EtOH	8.5	4.2	2.4	1.5	1.8
1 M NaOH–EtOH	4.8	6.2	5.1	3.4	2.5

Установлен физический смысл K_{pois} – это произведение максимально возможной активности для выбранного катализатора на степень блокирования активных центров (уравнение (16)). Показано, что отсутствие учета адсорбционно-каталитической деформации и блокирования активных центров приводит к неверному расчету ТОФ. При таком расчете абсолютная активность падает равномерно. А при учете этих двух процессов видно, что абсолютная активность первоначально резко падает при начальном введении каталитического яда, так как меняется энергетический профиль поверхности и начинают расти энергии связи водорода с поверхностью. Однако при увеличении каталитического яда в системе значения меняются незначительно, так как дальнейшее отравление катализатора лишь изменяет число активных центров, доступных для реагентов, но не меняет их природу.

Найдено уравнение (19), позволяющее рассчитывать абсолютную активность катализатора жидкофазной гидрогенизации с учетом адсорбционно-каталитической деформации.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Теоретический анализ выполнен в рамках Гранта Президента (МК-4147.2022.1.3). План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2023 год. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием Ивановского государственного химико-технологического университета (при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыркин Я.К. К вопросу о скорости химических реакций. *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. Ч. хим.* 1926;58(8):1101–1128.
2. Сыркин Я.К. Типы активных комплексов и их роль в гомогенном катализе. В кн.: *Проблемы кинетики и катализа*. М.: Изд. Акад. наук СССР; 1960. С. 225–239.
3. Сыркин Я.К. Катализ. *Журн. хим. промышленности.* 1926;3(13):1034–1039.
4. Селиванова А.С., Сыркин Я.К. О влиянии растворителя на кинетику. *Доклады АН СССР.* 1939;23(1):49–53.
5. Старцев А.Н. Сульфидированные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Новосибирск: Гео; 2007. 206 с.

Acknowledgments

The work was conducted within the framework of the state task for the implementation of research (No. FZZW-2020-0010). The theoretical analysis was carried out under a Presidential Grant (MK-4147.2022.1.3). The work plan has been agreed with the Research Council of the Russian Academy of Sciences on Physical Chemistry for 2023. The study was conducted using the resources of the Center for Collective Use of Scientific Equipment at the Ivanovo State University of Chemistry and Technology with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Agreement No. 075-15-2021-671.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Syrkin Ya.K. On the question of the rate of chemical reactions. *Zhurnal Russkogo fiziko-khimicheskogo obshchestva. Chast' khimicheskaya = J. Rus. Phys.-Chem. Society. Part Chem.* 1926;58(8):1101–1128 (in Russ.).
2. Syrkin Ya.K. Types of active complexes and their role in homogeneous catalysis. In: *Problemy kinetiki i kataliza (Problems of Kinetics and Catalysis)*. Institute of Physical Chemistry. Moscow: USSR Academy of Sciences Publishing House; 1960. P. 225–239 (in Russ.).
3. Syrkin Ya.K. Catalysis. *Zhurnal khimicheskoi promyshlennosti = Chem. Ind. J.* 1926;39(13):1034–1039 (in Russ.).
4. Selivanova A.S., Syrkin Ya.K. On the influence of the solvent on the kinetics. *Doklady Akademii nauk SSSR = Reports of the Academy of Sciences of the USSR.* 1939;23(1):49–53 (in Russ.).

6. Коробов М.В. *Программа курса лекций по «Физической Химии»*. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова. Москва; 2016. URL: <https://korobov.chem.msu.ru/uploads/TOF.pdf>
7. Harris T.K., Keshwani M.M. Measurement of enzyme activity. *Methods Enzymol.* 2009;463:57–71. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(09\)63007-X](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(09)63007-X)
8. Kozuch S., Martin J.M.L. “Turning over” definitions in catalytic cycles. *ACS Catal.* 2012;2(12):2787–2794. <https://doi.org/10.1021/cs3005264>
9. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. *Каталитическая химия. Часть I. Основы катализа*. МГУ имени М.В. Ломоносова. Москва; 2014. 112 с. URL: <https://www.chem.msu.ru/teaching/oil-kadry/kulakova-lisichkin-catalysis-p1-2014.pdf>
10. Сыркин Я. К., Васильев В. Г. Скорость реакции и количество катализатора. *Доклады АН СССР*. 1935;1(7–8):513–517.
11. Hagen J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2015. 522 p. <http://doi.org/10.1002/9783527684625>
12. 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*; под ред. А.В. Князева. Ивановский государственный химико-технологический университет. Казань: Бук; 2018. 316 с. ISBN 978-5-00118-185-9
13. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. *Гидрирование на гетерогенных катализаторах*. Науч. совет Рос. акад. наук по физ. химии, Ивановский гос. хим.-технолог. ун-т. Казань: Бук; 2020. 475 с. ISBN 978-5-00118-597-0
14. Lee M.B., Yang Q.Y., Tang S.L., Ceyer S.T. Activated dissociative chemisorption of CH₄ on Ni (111): Observation of a methyl radical and implication for the pressure gap in catalysis. *J. Chem. Phys.* 1986;85(3):1693–1694. <https://doi.org/10.1063/1.451211>
15. Coudert F.X., Boutin A., Fuchs A.H., Neimark A.V. Adsorption deformation and structural transitions in metal-organic frameworks: from the unit cell to the crystal. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013;4(19):3198–3205. <https://doi.org/10.1021/jz4013849>
16. Kubota J., Zaera F. Adsorption geometry of modifiers as key in imparting chirality to platinum catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2001;123(44):11115–11116. <https://doi.org/10.1021/ja016722n>
17. Ma X., Liu Y., Li X., Xu J., Gu G., Xia C. Water: the most effective solvent for liquid-phase hydrodechlorination of chlorophenols over Raney Ni catalyst. *Appl. Catal. B: Environmental.* 2015;165:351–359. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.035>
18. Sanyal U., Song Y., Singh N., Fulton J.L., Herranz J., Jentys A., Lercher J.A. Structure sensitivity in hydrogenation reactions on Pt/C in aqueous-phase. *ChemCatChem.* 2019;11(1):575–582. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801344>
19. 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;65(1):66–75. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226501.6426>
20. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Никитин К.А., Князев А.В. Влияние процессов адсорбции на структурные и каталитические свойства никеля. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021;57(2):160–165. <https://doi.org/10.31857/S0044185621020029>
5. Startsev A.N. *Sulfidirovannye katalizatory gidroochistki: sintez, struktura, svoistva (Sulfated Hydrotreating Catalysts: Synthesis, Structure, Properties)*. Boreskov Institute of Catalysis SB RAS. Novosibirsk: Geo; 2007. 206 p. (in Russ.)
6. Korobov M.V. *Programma kursa lektzii po «Fizicheskoi Khimii» (The program of the course of lectures on Physical Chemistry)*. Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. Moscow; 2016 (in Russ.). <https://korobov.chem.msu.ru/uploads/TOF.pdf>
7. Harris T.K., Keshwani M.M. Measurement of enzyme activity. *Methods Enzymol.* 2009;463:57–71. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(09\)63007-X](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(09)63007-X)
8. Kozuch S., Martin J.M.L. “Turning over” definitions in catalytic cycles. *ACS Catal.* 2012;2(12):2787–2794. <https://doi.org/10.1021/cs3005264>
9. Kulakova I.I., Lisichkin G.V. *Kataliticheskaya khimiya. Chast' I. Osnovy kataliza (Catalytic Chemistry. Part I. Fundamentals of Catalysis)*. Lomonosov Moscow State University. Moscow; 2014. 112 p. URL: <https://www.chem.msu.ru/teaching/oil-kadry/kulakova-lisichkin-catalysis-p1-2014.pdf>
10. Syrkin Ya. K., Vasiliev V.G. Reaction rate and amount of catalyst. *Doklady Akademii nauk SSSR = Reports of the Academy of Sciences of the USSR*. 1935;1(7–8):513–517.
11. Hagen J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2015. 522 p. <http://doi.org/10.1002/9783527684625>
12. Afineevskii A.V., Knyazev A.V., Lukin M.V., Osadchaya T.Yu., Prozorov D.A., Rummyantsev R.N. *Kataliticheskie svoistva i dezaktivatsiya skeletnogo nikelya v reaktsiyah zhidkofaznoy gidrogenizatsii (Catalytic properties and deactivation of skeletal nickel in liquid-phase hydrogenation reactions)*. Knyazev A.V. (Ed.). Ivanovo State University of Chemistry and Technology. Kazan: BUK; 2018. 316 p. (in Russ.). ISBN 978-5-00118-185-9.
13. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Rummyantsev R.N. *Gidrirovaniye na geterogennykh katalizatorakh (Hydrogenation on heterogeneous catalysts)*. Kazan: BUK; 2018. 316 p. (in Russ.). ISBN 978-5-00118-597-0
14. Lee M.B., Yang Q.Y., Tang S.L., Ceyer S.T. Activated dissociative chemisorption of CH₄ on Ni (111): Observation of a methyl radical and implication for the pressure gap in catalysis. *J. Chem. Phys.* 1986;85(3):1693–1694. <https://doi.org/10.1063/1.451211>
15. Coudert F.X., Boutin A., Fuchs A.H., Neimark A.V. Adsorption deformation and structural transitions in metal-organic frameworks: from the unit cell to the crystal. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013;4(19):3198–3205. <https://doi.org/10.1021/jz4013849>
16. Kubota J., Zaera F. Adsorption geometry of modifiers as key in imparting chirality to platinum catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2001;123(44):11115–11116. <https://doi.org/10.1021/ja016722n>
17. Ma X., Liu Y., Li X., Xu J., Gu G., Xia C. Water: the most effective solvent for liquid-phase hydrodechlorination of chlorophenols over Raney Ni catalyst. *Appl. Catal. B: Environmental.* 2015;165:351–359. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.035>
18. Sanyal U., Song Y., Singh N., Fulton J.L., Herranz J., Jentys A., Lercher J.A. Structure sensitivity in hydrogenation reactions on Pt/C in aqueous-phase. *ChemCatChem.* 2019;11(1):575–582. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801344>
19. Prozorov D.A., Afineevskii A.V., Smirnov D.V., Nikitin K.A. Adsorption deformation during liquid-phase hydro-generation of unsaturated carbon bonds over bulk and supported nickel catalysts. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. = ChemChemTech.* 2022;65(1):66–75 (in Russ.). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226501.6426>

21. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Knyazev A.V., Osadchaya T.Y. Correlation of Distribution Functions of Hydrogen Adsorption and Disodium Maleate Hydrogenation Activity for the Nickel Catalyst in Aqueous Solution. *Chemistry Select.* 2020;5(3):1007–1012. <https://doi.org/10.1002/slct.201903608>
22. Li J., Qian L. P., Hu L.Y., Yue B. Low-temperature hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride and γ -butyrolactone over pseudo-boehmite derived alumina supported metal (metal = Cu, Co and Ni) catalysts. *Chin. Chem. Lett.* 2016;27(7):1004–1008. <http://doi.org/10.1016/j.cclct.2016.03.021>
23. Feng Y., Yin H., Wang A., Xie T., Jiang T. Selective hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride catalyzed by metallic nickel catalysts. *Appl. Catal. A: General.* 2012;425–426:205–212. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.023>
24. Milone C., Crisafulli C., Ingoglia R., Schipilliti L., Galvagno S. A comparative study on the selective hydrogenation of α,β unsaturated aldehyde and ketone to unsaturated alcohols on Au supported catalysts. *Catal. Today.* 2007;122(3–4):341–351. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.011>
25. Klabunovskii E. I., Godunova L.F., Maslova L.K. The catalytic hydrogenation of (+)-carvone on palladium and platinum catalysts. *Russ. Chem. Bull.* 1972;21(5):1020–1024. <https://doi.org/10.1007/BF00853760>
[Translated from: *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya.* 1972;(5):1063–1068 (in Russ.).]
26. Mélendrez R., Del Angel G., Bertin V., Valenzuela M.A., Barbier J. Selective hydrogenation of carvone and *o*-xylene on Pd–Cu catalysts prepared by surface redox reaction. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2000;157(1):143–149. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00426-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00426-4)
27. Gomez R., Arredondo J., Rosas N., Del Angel G. Selective Carvone Hydrogenation on Rh Supported Catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1991;59:185–191. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61120-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61120-9)
28. Bertero N.M., Trasarti A.F., Apesteguía C.R., Marchi A. Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO₂: A comprehensive study of the phenomenon. *J. Appl. Catal. A: General.* 2011;394(1):228–238. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.003>
29. Carey F.A., Sundberg R.J. Electrophilic Additions to Carbon-Carbon Multiple Bonds. In: *Advanced Organic Chemistry: Part B: Reactions and Synthesis.* Boston, MA: Springer; 1990. P. 167–218. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9797-7_4
30. Gilbert L., Mercier C. Solvent effects in Heterogeneous Catalysis: Application to the synthesis of Fine Chemicals. *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1993;78:51–66. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63303-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63303-0)
31. Ishmuratov G.Y., Yakovleva M.P., Valeeva E.F., Vydrina V.A., Tolstikov G.A. Monoterpene ketones in the synthesis of optically active insect pheromones. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2012;38(7):667–688. <https://doi.org/10.1134/S1068162012070084>
32. Battino R. The Ostwald coefficient of gas solubility. *Fluid Phase Equilibria.* 1984;15(3):231–240. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(84\)87009-0](https://doi.org/10.1016/0378-3812(84)87009-0)
33. Закумбаева Г.Д. *Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы.* Алма-Ата: Наука; 1978. С. 6–229.
20. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Y., Nikitin K.A., Knyazev A.V. The Influence of Adsorption Processes on Structural and Catalytic Properties of Nickel. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2021;57:277–282. <https://doi.org/10.1134/S2070205121020027>
[Original Russian Text: Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Y., Nikitin K.A., Knyazev A.V. The Influence of Adsorption Processes on Structural and Catalytic Properties of Nickel. *Fizikokhimiya Poverkhnosti i Zashchita Materialov.* 2021;57(2):160–165 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044185621020029>]
21. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Knyazev A.V., Osadchaya T.Y. Correlation of Distribution Functions of Hydrogen Adsorption and Disodium Maleate Hydrogenation Activity for the Nickel Catalyst in Aqueous Solution. *Chemistry Select.* 2020;5(3):1007–1012. <https://doi.org/10.1002/slct.201903608>
22. Li J., Qian L. P., Hu L.Y., Yue B. Low-temperature hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride and γ -butyrolactone over pseudo-boehmite derived alumina supported metal (metal = Cu, Co and Ni) catalysts. *Chin. Chem. Lett.* 2016;27(7):1004–1008. <http://doi.org/10.1016/j.cclct.2016.03.021>
23. Feng Y., Yin H., Wang A., Xie T., Jiang T. Selective hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride catalyzed by metallic nickel catalysts. *Appl. Catal. A: General.* 2012;425–426:205–212. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.023>
24. Milone C., Crisafulli C., Ingoglia R., Schipilliti L., Galvagno S. A comparative study on the selective hydrogenation of α,β unsaturated aldehyde and ketone to unsaturated alcohols on Au supported catalysts. *Catal. Today.* 2007;122(3–4):341–351. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.011>
25. Klabunovskii E. I., Godunova L.F., Maslova L.K. The catalytic hydrogenation of (+)-carvone on palladium and platinum catalysts. *Russ. Chem. Bull.* 1972;21(5):1020–1024. <https://doi.org/10.1007/BF00853760>
[Translated from: *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya.* 1972;(5):1063–1068 (in Russ.).]
26. Mélendrez R., Del Angel G., Bertin V., Valenzuela M.A., Barbier J. Selective hydrogenation of carvone and *o*-xylene on Pd–Cu catalysts prepared by surface redox reaction. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2000;157(1):143–149. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00426-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00426-4)
27. Gomez R., Arredondo J., Rosas N., Del Angel G. Selective Carvone Hydrogenation on Rh Supported Catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1991;59:185–191. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61120-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61120-9)
28. Bertero N.M., Trasarti A.F., Apesteguía C.R., Marchi A. Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO₂: A comprehensive study of the phenomenon. *J. Appl. Catal. A: General.* 2011;394(1):228–238. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.003>
29. Carey F.A., Sundberg R.J. Electrophilic Additions to Carbon-Carbon Multiple Bonds. In: *Advanced Organic Chemistry: Part B: Reactions and Synthesis.* Boston, MA: Springer; 1990. P. 167–218. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9797-7_4
30. Gilbert L., Mercier C. Solvent effects in Heterogeneous Catalysis: Application to the synthesis of Fine Chemicals. *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1993;78:51–66. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63303-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63303-0)
31. Ishmuratov G.Y., Yakovleva M.P., Valeeva E.F., Vydrina V.A., Tolstikov G.A. Monoterpene ketones in the synthesis of optically active insect pheromones. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2012;38(7):667–688. <https://doi.org/10.1134/S1068162012070084>

32. Battino R. The Ostwald coefficient of gas solubility. *Fluid Phase Equilibria*. 1984;15(3):231–240. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(84\)87009-0](https://doi.org/10.1016/0378-3812(84)87009-0)

33. Zakumbaeva G.D. *Vzaimodeistvie organicheskikh soedinenii s poverhnost'yu metallov VIII gruppy (Interaction of Organic Compounds with the Surface of Group VIII Metals)*. Alma-Ata: Nauka; 1978. P. 6–229 (in Russ.).

Об авторах:

Афинеевский Андрей Владимирович, к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, ФГБОУ ВО «Ивановский Государственный химико-технологический университет» (153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д. 7). E-mail: afineevskiy@mail.ru. Scopus Author ID 55798461600, ResearcherID E-6432-2017, SPIN-код РИНЦ 5815-6489, <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>

Прозоров Дмитрий Алексеевич, д.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, ФГБОУ ВО «Ивановский Государственный химико-технологический университет» (153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д. 7). E-mail: prozorovda@mail.ru. Scopus Author ID 55770115900, ResearcherID U-3788-2019, SPIN-код РИНЦ 1500-1202, <http://orcid.org/0000-0002-1749-2828>

Осадчая Татьяна Юрьевна, к.х.н., научный сотрудник, лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, ФГБОУ ВО «Ивановский Государственный химико-технологический университет» (153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д. 7). E-mail: osadchayaty@gmail.com. Scopus Author ID 56587842300, ResearcherID AAB-1677-2020, SPIN-код РИНЦ 4802-2816, <http://orcid.org/0000-0003-0280-0960>

Гордина Наталья Евгеньевна, д.т.н., ректор, ФГБОУ ВО «Ивановский Государственный химико-технологический университет» (153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д. 7). E-mail: gordinane@mail.ru. Scopus Author ID 6506079434, ResearcherID S-8639-2017, SPIN-код РИНЦ 6821-0739, <http://orcid.org/0000-0002-1067-4688>

About the authors:

Andrey V. Afineevskii, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Research Laboratory for Synthesis, Research and Testing of Catalytic and Adsorption Systems for Hydrocarbon Processing, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, pr. Sheremetevskii, Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: afineevskiy@mail.ru. Scopus Author ID 55798461600, ResearcherID E-6432-2017, RSCI SPIN-code 5815-6489, <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>

Dmitry A. Prozorov, Dr. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Research Laboratory for Synthesis, Research and Testing of Catalytic and Adsorption Systems for Hydrocarbon Processing, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, pr. Sheremetevskii, Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: prozorovda@mail.ru. Scopus Author ID 55770115900, ResearcherID U-3788-2019, RSCI SPIN-code 1500-1202, <http://orcid.org/0000-0002-1749-2828>

Tatyana Yu. Osadchaya, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Research Laboratory for Synthesis, Research and Testing of Catalytic and Adsorption Systems for Hydrocarbon Processing, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, pr. Sheremetevskii, Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: osadchayaty@gmail.com. Scopus Author ID 56587842300, ResearcherID AAB-1677-2020, RSCI SPIN-code 4802-2816, <http://orcid.org/0000-0003-0280-0960>

Natalya E. Gordina, Rector, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, pr. Sheremetevskii, Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: gordinane@mail.ru. Scopus Author ID 6506079434, ResearcherID S-8639-2017, RSCI SPIN-code 6821-0739, <http://orcid.org/0000-0002-1067-4688>

Поступила: 22.03.2023; получена после доработки: 27.04.2023; принята к опубликованию: 04.08.2023.
The article was submitted: March 22, 2023; approved after reviewing: April 27, 2023; accepted for publication: August 11, 2023.