

На правах рукописи



ПРОЗОРОВ ДМИТРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

**АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЯ В
РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Нижний Новгород – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Князев Александр Владимирович
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты: **Кустов Леонид Модестович**
 доктор химических наук, профессор
 ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук», лаборатория разработки и исследования полифункциональных катализаторов, заведующий лабораторией
Михаленко Ирина Ивановна
 доктор химических наук, профессор
 ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», кафедра физической и коллоидной химии, профессор
Малышев Владимир Михайлович
 доктор химических наук, профессор
 ФГАОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», кафедра нанотехнологии и биотехнологии, профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет", Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Защита состоится «14» ноября 2019 г. в 10-00 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.166.08, созданном при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/942> и в Фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Автореферат разослан « » 2019 г.

Ученый секретарь
 диссертационного совета, к.х.н.

Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Создание научно-обоснованных подходов к синтезу катализаторов на основе переходных металлов является основной задачей большинства исследований, посвященных изучению реакций гидрогенизации, протекающих в жидких и газовых фазах, и имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Известно, что активность и селективность металлических катализаторов определяется фазовым составом и структурно-механическими свойствами поверхности, которые в свою очередь определяют адсорбционные свойства катализатора. Одним из приоритетных направлений развития науки о катализе является использование достижений теории адсорбции в раскрытии механизмов и предвидении каталитического действия. Расширение областей применения теории адсорбции в исследованиях кинетики и механизмов гетерогенно-каталитических процессов, формулировка принципов создания катализаторов с заданными составом, структурой и свойствами активной поверхности считаются приоритетными направлениями развития теории катализа, сформулированными Европейской федерацией каталитических обществ EFCATS.

Экспериментально доказано, что на поверхности металлов и катализаторов на их основе реагирующие вещества адсорбируются в различных состояниях, различающихся по типу и энергии связи с поверхностью катализатора. Согласно известным теоретическим представлениям адсорбционные состояния водорода непосредственно связаны с энергией промежуточных взаимодействий. Таким образом, энергетический профиль поверхности определяет природу и энергетические характеристики адсорбированного водорода, который в свою очередь определяет скорость и селективность реакций гидрогенизации.

Идеи о различной реакционной способности индивидуальных адсорбционных форм водорода и его акцепторов достаточно часто используются для объяснений кинетических закономерностей реакций гидрогенизации различных классов соединений. Однако данные о реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода и органических соединений, связанных поверхностью катализаторов реакций гидрогенизации, в литературе крайне ограничены. Полностью отсутствуют в литературе и экспериментальные методы определения реакционной способности адсорбционных состояний реагирующих веществ. Следует отметить, что ограниченность результатов подобных исследований обусловлена невозможностью использования классических экспериментальных методов в решении такого рода задач: адсорбция реакционноспособных газов и органических соединений всегда сопровождается параллельным протеканием, как химических реакций, так и побочных процессов, связанных с химическими реакциями в адсорбционном

объеме катализатора, а также с условиями и режимами работы всей каталитической системы.

В связи с вышеизложенным, работы, посвященные разработке методов определения констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации, выявлению взаимосвязи активности катализаторов и состояния адсорбированного водорода, поиску корреляций «структурно-механические – адсорбционные–каталитические» свойств катализаторов на основе переходных металлов, представляются актуальными и имеют как теоретическое, так и прикладное значение – формирование научных основ синтеза гетерогенных каталитических систем с заданными свойствами.

Цель настоящей работы заключалась в создании научно-обоснованных подходов к синтезу каталитических систем реакций жидкофазной гидрогенизации на основе переходных металлов, с заданными параметрами активности и селективности при восстановлении различных классов органических соединений, работа выполнена на примере никелевых катализаторов.

Задачи, решаемые в работе

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие взаимосвязанные задачи:

- рассмотреть особенности формирования структуры и состава поверхности катализатора в зависимости от основных условий синтеза (обобщение экспериментальных и литературных данных);
- поиск корреляций основных каталитических и адсорбционных свойств от состава и структуры поверхности активного металла катализаторов жидкофазной гидрогенизации на основе никеля;
- прямым экспериментальным методом доказать наличие индивидуальных форм адсорбированного водорода;
- разработать экспериментальный метод определения параметров реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода;
- установить влияние свойств растворителей и частичной дезактивации активных центров поверхности никелевых катализаторов на термодинамические характеристики индивидуальных форм адсорбированного водорода;
- провести исследование влияния на адсорбционные и каталитические свойства никеля, по отношению к водороду, частичной контролируемой дезактивации с помощью каталитических ядов;
- исследовать влияние условий эксплуатации катализатора на его структурно-механические, каталитические и адсорбционные свойства;
- предложить способы целенаправленного контроля активности и селективности катализаторов реакций гидрогенизации на основе никеля;
- экспериментально доказать возможность создания никелевых катализаторов с прогнозируемыми каталитическими свойствами в реакциях

гидрогенизации отдельных классов органических соединений путем смещения адсорбционных равновесий реагирующих веществ.

Научная новизна, практическая и теоретическая ценность работы

Проведено систематическое обобщение экспериментальных и литературных данных по влиянию условий синтеза никелевых катализаторов гидрогенизации на структурно-механические свойства поверхности, выявлены уточненные корреляции «условие синтеза – состав и структура поверхности – каталитические свойства» массивных и нанесенных никелевых катализаторов.

Впервые проведено систематическое исследование по определению активности никелевых катализаторов в реакциях гидрогенизации различных классов органических соединений, а также термохимических характеристик процесса адсорбции водорода в условиях целенаправленной частичной дезактивации катализатора в растворителях различной природы и состава.

Разработан принцип определения констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Рассчитаны константы реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода, связанные поверхностью катализатора из различных растворителей.

Показана возможность измерения прямым экспериментальным методом величин адсорбции реакционно-способного водорода с помощью методов адсорбционной калориметрии, комплекса термического анализа и масс-спектрометрии.

Установлено, что константы реакционной способности и энергетические характеристики индивидуальных форм адсорбированного водорода в первую очередь определяются структурой и составом поверхности катализатора, а также природой растворителя. Показано, что целенаправленная частичная дезактивация никелевого катализатора каталитическими ядами не приводит к существенному изменению характера зависимости теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности, теплот реакций гидрогенизации газообразным водородом и констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в исследуемых реакциях, а лишь изменяет их поверхностные концентрации.

Выявлены основные причины влияния природы и состава растворителя на адсорбционные и каталитические свойства поверхности.

Предложенные в работе подходы к исследованию реакционной способности адсорбированного на поверхности катализатора водорода, выявление причин действия растворителя на кинетические закономерности реакций жидкофазной гидрогенизации позволили сформулировать научные основы предвидения активности и селективности никеля в реакциях восстановления различных классов органических соединений.

Положения, выносимые на защиту

- Формирование структурно-механических свойств и активных центров поверхности при синтезе и использовании катализаторов на основе никеля;
- Экспериментальное доказательство основных причин влияния природы и состава растворителя на адсорбционные и каталитические свойства никеля в реакциях восстановления различных функциональных групп;
- Экспериментальное подтверждение возможности применения контролируемой дезактивации поверхности переходных металлов для регулирования их адсорбционных, и как следствии каталитических свойств (на примере никеля);
- Величины содержания индивидуальных адсорбционных форм водорода при различной степени дезактивации активных центров поверхности никелевых катализаторов в растворителях различной природы и состава, основанные на данных адсорбционной калориметрии, а также комплекса термического анализа и масс-спектрометрии;
- Принцип определения параметров реакционной способности индивидуальных форм водорода, адсорбированного на поверхности металлов и катализаторов на их основе;
- Сформулированы основные научно-обоснованные подходы к синтезу катализаторов гидрогенизации на основе никеля с заданными параметрами селективности в реакциях восстановления отдельных классов органических соединений.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на более чем 35 всероссийских и международных конференциях и симпозиумах, в том числе: Всероссийская конференция по физической химии и нанотехнологиям "НИФХИ-90" (Москва 2008); V Российская конференция «Проблемы дезактивации катализаторов» с участием стран СНГ" (Новосибирск 2008); Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теорий адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва 2009, 2018); IV Международная конференция «Современные проблемы физической химии» (Донецк 2009); XII, XIII Всероссийский семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции» (Плес 2008, 2009); IV Научная конференция «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции» (Иваново 2010, 2013); IV Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2009); XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Самара 2011); II, IV, Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск 2012, 2016); I, II, III Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (г. Плес, 2016, 2017, 2018); III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (г. Нижний Новгород, 2017); Всероссийский симпозиум с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции в нанопористых материалах» (г. Москва, 2018).

Вклад автора

Вклад автора в работы состоит в формировании цели работы, общей постановке задач, подборе и анализе литературных данных, планировании систематических наблюдений и экспериментов, активном участии во всех этапах исследования, включая выполнение измерений, интерпретацию, обсуждение и обобщение результатов исследований и оформление полученных результатов.

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 65 печатных работах, в том числе в 25 статьях в рецензируемых зарубежных и российских журналах списка ВАК, 4 патентах РФ, 1 монографии, 35 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (Глава I), и 6 глав с результатами исследований и их обсуждением, выводов, списка цитируемой литературы из 342 наименований. Работа изложена на 335 страницах текста, содержит 51 таблицу, 123 рисунка, а также 2 приложения.

Основное содержание работы

Во введении показана актуальность исследования закономерностей адсорбции реагирующих веществ, главным образом водорода, на поверхности переходных металлов и катализаторов реакций гидрогенизации на их основе, поиск корреляций термодинамических характеристик адсорбции с кинетическими закономерностями процесса восстановления соединений с заданными функциональными группами. Подобные экспериментальные данные могут составить основу для формулировки научно-обоснованных подходов к синтезу катализаторов гидрогенизации. Сформулированы цели и задачи исследований.

В главе I проведен обзор и критический анализ данных научной литературы. Рассмотрены современные теоретические представления о структуре поверхности катализаторов гидрогенизации на основе никеля, процессе адсорбции водорода на активной поверхности катализаторов гидрогенизации, экспериментальные методики измерения величин адсорбции водорода, термодинамические характеристики процесса адсорбции водорода из газовой и жидких фаз, кинетические закономерности восстановления различных классов органических соединений, влияние каталитических ядов на закономерности адсорбции водорода и кинетические закономерности реакций восстановления различных классов органических соединений.

В главе II представлены объекты и методы исследования, использованные в диссертации.

При выполнении экспериментальной части работы были использованы стандартные методы физико-химических исследований: лазерный анализатор дисперсности частиц Analysette 22 Compact, ИК-спектроскопия выполнена на приборе Avatar 360 FT-IR ESP в области $350\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (использован как экспресс анализ пробы гидрогенизата), атомно-абсорбционные методы

определения концентраций, рентгенофазовый (РФА) анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ –излучения ($\lambda = 0,15406$ нм, напряжение 40 кВ, 20 мА, углы снятия $2\Theta=10^\circ\div 90^\circ$, скорость сканирования $4^\circ/\text{мин}$, дискретность – $0,01^\circ$. Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовались база данных PDF-4 и кристаллографическая база данных МИНКРИСТ), метод низкотемпературной адсорбции азота, потенциометрическое определение ионов в пробах гидрогенизата. Микрофотографии получены с помощью растрового электронного микроскопа VEGA 3 TESCAN. Измерение величин адсорбции индивидуальных форм водорода и их термохимических характеристик проводили с помощью адсорбционной калориметрии, а также комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии, который включает в себя: прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH и масс-спектрометр QMS 403 C Aëolos®, системы дозирования реакционных газов PulseTA®, системы вакуумирования, а также высокотемпературную печь и сенсор для STA 449 F3 Jupiter®. Приведены характеристики использованных веществ, методики синтеза массивных и нанесенных никелевых катализаторов, описаны конструкции установок для исследования кинетических закономерностей реакций гидрогенизации и адсорбционного калориметра, изложены основные методики эксперимента и обработки результатов, а также приведены основные экспериментальные данные, полученные при выполнении работы.

В работе исследованы два вида катализаторов на основе никеля:

1. Скелетные никелевые катализаторы. В работе использовали скелетный никелевый катализатор. Катализаторы, полученные по методикам, использованным в работе, имеют удельную поверхность 170 ± 5 м²/г, пористость $0,45\pm 0,50$ с максимумом распределения объема пор по радиусу при размере пор 2 нм, и обладают высокой каталитической активностью в реакциях жидкофазной гидрогенизации.

Для проведения эксперимента использовали Ni-Al сплав, разной степени обработки 8 М раствором NaOH и H₂O₂. Условия приготовления скелетных никелевых катализаторов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Способы приготовления образцы никелевых катализаторов,
исследуемых в работе¹

№	Тривиальное название	Время обработки 8 М NaOH при 0°C, мин	Время обработки 8 N NaOH при 100°C, мин	Обработка H ₂ O ₂	Проведение гидрогенизации ДЭМК/малеата натрия	Время хранения при доступе O ₂ воздуха, мин
#1	Ni-Al сплав	0	0	нет	нет	-
#2	-	2	0	нет	нет	<20
#3	-	60	0	нет	нет	<20
#4	Скел. никель	60	240	нет	нет	<20
#5	-	60	240	нет	нет	4320±20
#6	-	60	240	нет	нет	10080±20
#7	Пор. никель	60	240	есть	нет	<20
#8	-	60	240	нет	есть	<20

2. Нанесенные никелевые катализаторы. Предложен метод получения нанесенных никелевых катализаторов на подложках различной природы с контролируемым количеством активного металла (пат. РФ №2604093). Нанесённые никелевые катализаторы готовили путём насыщения подложки нитратом никеля с последующим его разложением, стадией газофазного восстановления и пассивацией. Полученные по указанному выше способу нанесенные никелевые катализаторы на силикагеле обладают активностью, отнесённой к массе активного металла, превышающей в 5-6 раз скелетные металлические катализаторы на основе переходных металлов и в 2-3 раза нанесённые палладиевые катализаторы, используемые в промышленности. На рис.1 представлены зависимости концентраций количества нанесённого и активного металла, образовавшегося при восстановлении катализатора в выбранном режиме.

Нанесенные никелевые катализаторы получены на различных подложках, однако данные РФА позволяют утверждать, что структура нанесенного оксида и активного металла практически полностью совпадают и не зависят от природы подложек, поэтому в настоящей работе в качестве нанесенного катализатора рассматривается никель на силикагеле.

¹ Д.А. Прозоров, В.В. Кузнецов, Т.Ю. Осадчая, А.В. Аффинеевский, М.В. Лукин // Российский химический журнал. 2018. Т. LXII - №3 - С.29-38.

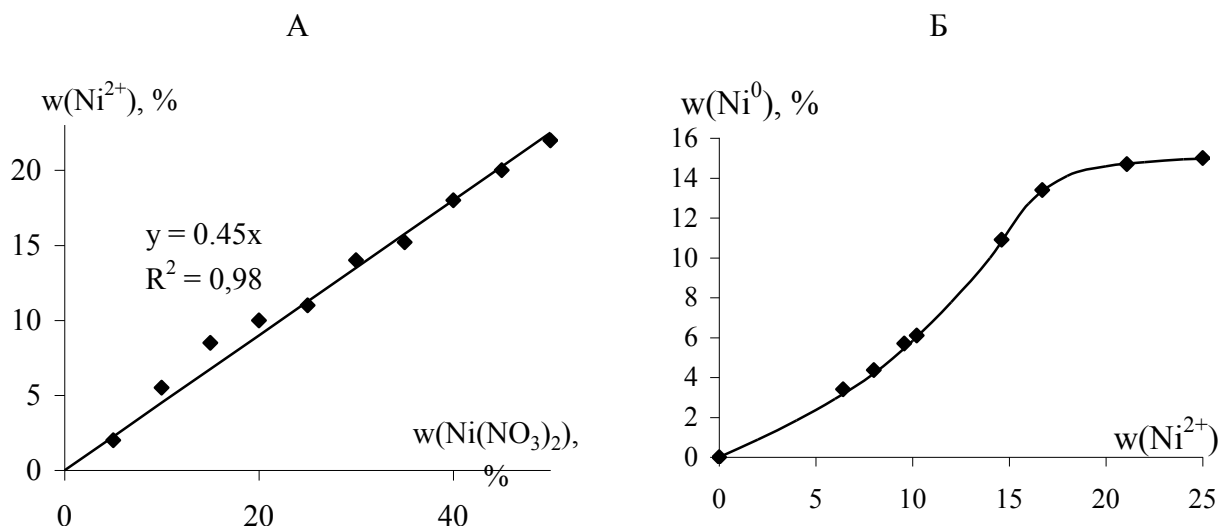


Рис.1. Зависимость концентрации нанесённого оксида никеля от концентрации раствора нитрата никеля (а); зависимость концентрации активного никеля от общего количества нанесённого оксида на силикагеле при восстановлении катализатора в токе водорода (б). Условия восстановления: $298 \div 723\text{K}$, скорость подъёма температуры 4 K/мин .

Глава III посвящена теоретическому описанию предложенного метода определения параметров реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации различных классов соединений.

Геометрическая и энергетическая неоднородности активного катализатора приводят к существованию на его поверхности нескольких типов комплексов «металл-водород», традиционно отождествляемых с адсорбционными формами водорода. Эти комплексы, чаще всего формируются при синтезе катализатора и отличаются по типу и энергии связи водорода с поверхностными атомами металла. По данным литературы, на никеле должны быть адсорбированы минимум три формы водорода. Это обусловлено взаимодействиями в приповерхностном пространстве, в результате чего в адсорбционном слое образуются графитоподобные кольцевые структуры водорода; на гранях $\text{Ni}(100)$, (110) , (111) возможно существование до семи форм адсорбированного водорода.

На основании анализа данных литературы можно утверждать, что для никеля при температурах $273\text{--}373\text{ K}$ и атмосферном давлении наиболее вероятно существование на поверхности трёх основных индивидуальных форм водорода: молекулярной – H_2 ($\text{H}_2^{\delta+}$) и двух атомарных – H ($\text{H}^{\delta+}$) или $\text{H}^{\delta-}$, а некоторое несогласование результатов исследований различных авторов связаны, по-видимому, с методиками предобработки катализаторов, а также с различными свойствами каталитической системы в целом.

Наличие ограниченного числа подобных адсорбционных комплексов, каждый из которых характеризует определённое значение энергии связи водорода с активными центрами, определяет дискретный характер

неоднородности поверхности металлов по отношению к водороду. Данное положение лежит в основе математического описания процессов адсорбции водорода и интерпретации результатов кинетических измерений большинства математических моделей реакций жидко- и газофазного гидрирования. Можно предполагать, что индивидуальные формы водорода обладают различной реакционной способностью в реакциях жидкофазной гидрогенизации, и изменение величин их адсорбции под влиянием внешних условий при отсутствии стадий гомогенной перегруппировки является основной причиной разной активности катализаторов по отношению к различным типам органических соединений.

Для описания элементарного химического акта на равнодоступной поверхности катализатора в большинстве моделей гетерогенно-каталитических процессов используются два известных кинетических механизма: механизмы адсорбционный и ударный. В работе рассмотрены стехиометрический механизм и кинетика химического акта реакции гидрогенизации, протекающей по данным механизмам.

Анализ механизмов протекания жидкофазных гетерогенно-каталитических реакций гидрогенизации показал, что скорость и селективность определяются адсорбционными состояниями реагирующих веществ, для реакций гидрогенизации в первую очередь водорода. На основании метода региональных скоростей предложен ряд кинетических уравнений для расчета констант скорости реакции гидрогенизации, учитывающих вклад каждой индивидуальной формы адсорбированного водорода в общую скорость реакции гидрогенизации. Например, уравнение (1) описывает кинетику элементарного химического акта в случае, когда взаимодействие лимитирует образование полугидрированной формы гидрируемого соединения при реализации адсорбционного механизма.

$$r = \sum r_i = \sum k_i a_{H_i} a_R = k_\alpha a_{H_2} a_R + 2k_\gamma a_{Hi}^2 a_R + 2k_\beta a_{Hi}^2 a_R \quad (1)$$

Согласно теории кинетики химических реакций, в качестве основной характеристики реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода удобно использовать константы скорости реакций, так как они не зависят от текущей поверхностной концентрации адсорбированного водорода. Поэтому константы скорости уравнений (2-5) могут служить характеристиками реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в данных реакциях.

- Для адсорбционного механизма:

$$r = k_\alpha a_{H_2} a_R + 2k_\gamma a_{Hi} a_R + 2k_\beta a_{Hi} a_R \quad (2)$$

$$r = k_\alpha a_{H_2} a_R + 2k_\gamma a_{Hi}^2 a_R + 2k_\beta a_{Hi}^2 a_R \quad (3)$$

- Для ударного механизма:

$$r = k_\alpha a_{H_2} C_R + 2k_\gamma a_{Hi} C_R + 2k_\beta a_{Hi} C_R \quad (4)$$

$$r = k_\alpha a_{H_2} C_R + 2k_\gamma a_{Hi}^2 C_R + 2k_\beta a_{Hi}^2 C_R \quad (5)$$

где: k_α - константа скорости реакции гидрогенизации молекулярной слабосвязанной формой адсорбированного водорода, k_γ - константа скорости реакции гидрогенизации атомной неионизированной формой водорода с энергией связи меньше чем у β -формы, k_β - константа скорости реакции гидрогенизации атомной ионизированной прочносвязанной формой адсорбированного водорода.

Таким образом, экспериментальная задача для достижения поставленных в работе целей сводится к определению констант скорости реакций гидрогенизации с участием различных форм адсорбированного водорода. Имея значения поверхностных концентраций индивидуальных форм адсорбированного водорода и изменяя их в результате внешнего воздействия можно получить зависимость скорости реакции с участием i -ой формы адсорбированного водорода от поверхностной концентрации конкретной формы водорода и определить константы ее реакционной способности. Предлагаемый метод определения реакционной способности адсорбированного водорода основан на сочетании кинетического и адсорбционно-калориметрического эксперимента, определении основных кинетических характеристик активности частично дезактивированного катализатора, а также количественных и термохимических характеристик индивидуальных форм адсорбированного водорода.

Одновременно с этим, многочисленными исследованиями доказано существование равновесия между адсорбционными состояниями водорода, а также принципиальная возможность тонкой регулировки концентрации подобных индивидуальных форм изменением состава растворителя. Очевидно, что наиболее ярко такие эффекты будут проявляться при наличии в жидкой фазе веществ с высоким адсорбционным потенциалом – каталитическими ядами. Подобное использование каталитических ядов требует соблюдение следующих условий:

- Дезактивирующий агент, применяемый для решения поставленной задачи, должен необратимо взаимодействовать с активными центрами, чтобы давать возможность однозначно характеризовать поверхностные концентрации индивидуальных форм адсорбированного водорода;
- Дезактивирующий агент не должен существенно менять химический состав катализатора, меняя только число и концентрации активных центров на его поверхности;
- Дезактивирующий агент должен сохранять действие растворителя на кинетические параметры гидрогенизационного процесса.

В качестве дезактивирующего агента был выбран сульфид натрия. Согласно данным литературы, сера и ее соединения могут избирательно блокировать активные центры поверхности катализаторов с определенной энергией и выводить их, таким образом, из зоны реакции.

Частичную дезактивацию никелевых катализаторов проводили добавлением в объемную фазу каталитической системы строго определенных количеств раствора сульфида натрия, рН которого соответствовал

водородному показателю реакционной среды. Отравление катализатора проводили в режиме титрования в атмосфере водорода, при интенсивном перемешивании жидкой фазы, содержащей катализатор. Определение остаточной концентрацией сульфида натрия в растворе, после процесса дезактивации, проводили с помощью ионоселективного электрода. Такая методика дезактивации позволяет регулировать каталитическую активность никеля в широких пределах. Для доказательства необратимости взаимодействия сульфид-ионов с поверхностными атомами никеля было проведено определение концентрации сульфид-ионов в растворе непосредственно после процесса дезактивации. В табл. 1 приведены начальные и остаточные концентрации сульфид-ионов в растворе после проведения отдельных циклов процесса дезактивации.

Таблица 2

Концентрация сульфида натрия в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации в начале и конце процесса дезактивации скелетного никелевого катализатора

Конц. NaOH, моль/л	Концентрация Na ₂ S моль/л							
	Начальная, введенного в систему							
	1,25×10 ⁻⁴	2,5×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴	7,5×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³	1,25×10 ⁻³	1,5×10 ⁻³	1,75×10 ⁻³
	Остаточная, после дезактивации							
0	<1×10 ⁻⁷	<1×10 ⁻⁷	<1×10 ⁻⁷	<1×10 ⁻⁷	<1×10 ⁻⁷	<1×10 ⁻⁷	<1×10 ⁻⁷	<1×10 ⁻⁷
0.01	<1×10 ⁻⁷	<1×10 ⁻⁷	<1×10 ⁻⁷	<1×10 ⁻⁷	1,1×10 ⁻⁶	1,4×10 ⁻⁶	2,4×10 ⁻⁶	3,7×10 ⁻⁶
0.10	<1×10 ⁻⁷	<1×10 ⁻⁷	<1×10 ⁻⁷	<1×10 ⁻⁷	<1,4×10 ⁻⁶	1,3×10 ⁻⁶	2,4×10 ⁻⁶	9,1×10 ⁻⁵
1.00	<1×10 ⁻⁷	<1×10 ⁻⁷	<1×10 ⁻⁷	<1×10 ⁻⁷	1,8×10 ⁻⁶	2,9×10 ⁻⁶	2,3×10 ⁻⁶	8,8×10 ⁻⁵

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что при низких концентрациях сульфид-ионы необратимо взаимодействуют с активными центрами поверхности и остаточные количества ионов серы не могут быть определены аналитически. Дальнейшее увеличение концентрации сульфид-ионов приводило к заметному росту концентрации последних в жидкой фазе после проведения процесса дезактивации, однако оставалась значительно меньше введенного в систему, что также указывает на необратимый характер взаимодействия ионов серы с активной поверхностью катализатора.

В связи с тем, что количество введенного сульфида натрия, приходящиеся на единицу массы катализатора во всех сериях опытов сохранялось одинаковым, а наблюдаемая скорость и константы скорости сложным образом зависели от природы растворителя и концентрации дезактивирующего агента было предложено измерять степень дезактивации катализатора долей свободной от сульфид-ионов активной поверхности катализатора.

В главе IV приведены литературные и экспериментальные данные по структуре активной поверхности никелевых катализаторов, ее влияние на адсорбционные и каталитические свойства никеля.

Скелетные никелевые катализаторы

В табл. 3-4 приведены структурные свойства скелетного никеля и его активность в реакции жидкофазного восстановления кратной связи «углерод-углерод».

Таблица 3

Состав/размер/активность различных образцов катализатора²

№ _a	Содержание Al в объёме фазы ^b , %	Содержание Al на поверхности ^c , %	Средний радиус, мкм	Радиус на максимуме распределения, мкм	Активность катализатора, см ³ (H ₂)/с*гNi
#1	49.9±0.1 (Ni _{50.1} Al _{49.9})	49±1	11,3	12,4	0
#2	14.1±0.1 (Ni _{85.9} Al _{14.1})	8±1	12,5	11,8	144,9
#3	14.0±0.1 (Ni ₈₆ Al ₁₄)	4±1	10,2	10,5	208,6
#4	11.7±0.1 (Ni _{88.3} Al _{11.7})	2±1	7,2	6,1	236±10
#5	11.7±0.1 (Ni _{88.3} Al _{11.7})	<1	11,3	10,8	0
#6	11.7±0.1 (Ni _{88.3} Al _{11.7})	<1	11,5	11,2	0
#7	1.8±0.1 (Ni _{98.2} Al _{1.8})	<1	6,3	4,9	323
#8	11.7±0.1 (Ni _{88.3} Al _{11.7})	4±1	6,3	3,9	250±10

^a номера образцов соответствуют номерам в табл. 1.

^b в том числе окисленный Al, по данным МГА-915МД.

^c без учёта окисленного Al, по данным среднеуглового РФА с использованием Cu_{Kα}, через I/I_c

Таблица 4

Структурные свойства катализатора²

№	Размер ОКР, нм	
	2Θ = 7.3°	2Θ = 20.4°
#1(Ni _{50.1} Al _{49.9})	1,9	1,1
#2(Ni _{85.9} Al _{14.1})	2,5	0,7
#3(Ni ₈₆ Al ₁₄)	2,4	1,4
#4(Ni _{88.3} Al _{11.7})	2,4	0,8
#5(Ni _{88.3} Al _{11.7}) _{ox}	-	-
#6(Ni _{88.3} Al _{11.7}) _{ox}	-	-
#7(Ni _{98.2} Al _{1.8})	2,4	0,8

² Д.А. Прозоров, В.В. Кузнецов, Т.Ю. Осадчая, А.В. Аффинеевский, М.В. Лукин // Российский химический журнал. 2018. Т. LXII - №3 - С.29-38.

На рис. 2 представлены изображения поверхности скелетного никелевого катализатора: а) свежеприготовленного, б) после процесса обработки поверхности сульфид-ионом и в) после проведения реакции восстановления нитрогруппы. Можно обоснованно утверждать, что все перечисленные процессы приводят к уменьшению размера частиц катализатора и увеличению шероховатости поверхности катализатора.

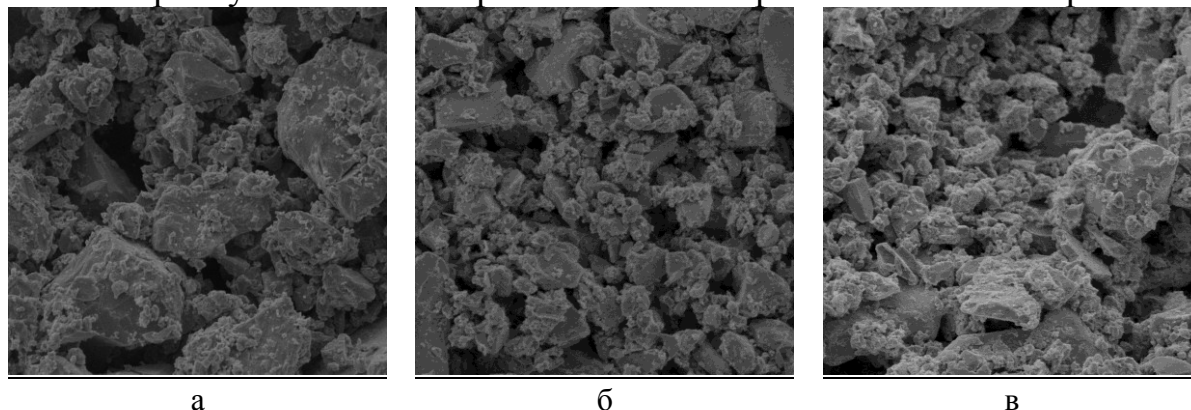


Рис.2 СЭМ изображения скелетного никелевого катализатора: а. свежеприготовленного; б. после восстановления 4-нитротолуола; в. после обработки поверхности сульфид-ионом. Режим съемки: 5,0 кВ, разряжение в рабочей камере 10^{-4} Па, ширина (высота) видимой области 31,3 мкм.

Нанесенные никелевые катализаторы

В работе исследованы структурно-механические свойства полученных образцов катализатора в зависимости от количества нанесённого никеля, пример рентгенограмм полупродуктов и катализаторов представлены на рис.3.

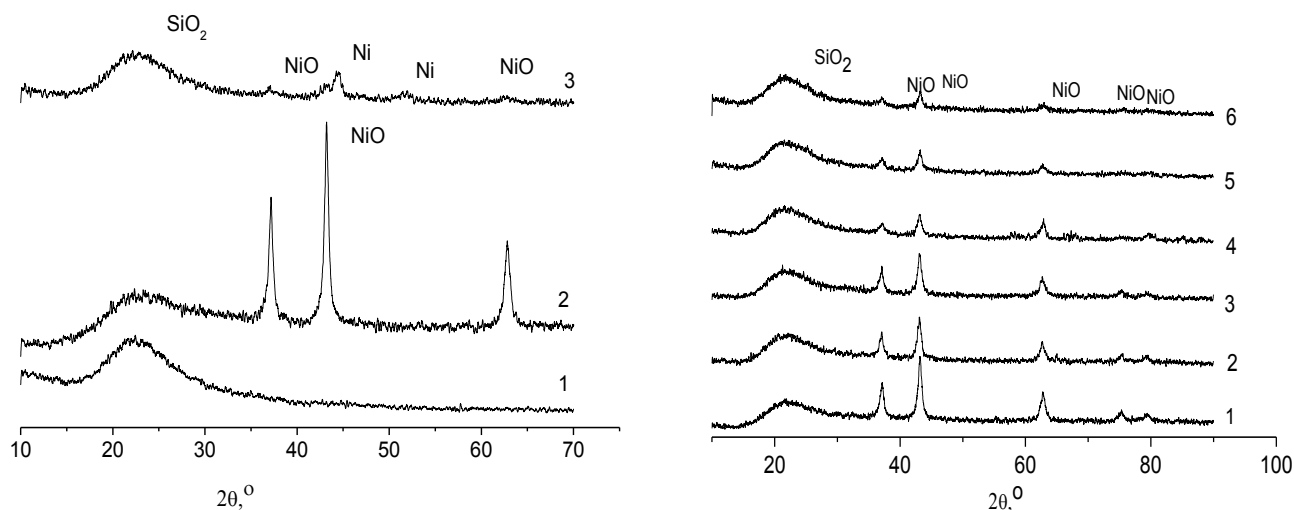


Рис.3. Рентгенограммы нанесённого на силикагель оксида никеля: а) 1 – чистый силикагель; 2 – 23.2 мас.% нанесённого никеля (в форме оксида); 3 – восстановленный катализатор, 11 мас.% нанесённого металлического никеля. б) нанесенный оксид никеля на силикагель, с концентрацией мас.%,: 1-11; 2-10; 3-9; 4-5; 5-4; 6-0,6.

Анализ данных рентгеновской дифракции показывает, что с ростом концентрации нанесённого оксида никеля от 4,7 до 23,2 мас.% размер областей когерентного рассеяния (ОКР) увеличивается с 90 до 180 Å, также растёт степень кристалличности нанесённого оксида. Необходимо учитывать, что обычно размер ОКР меньше размера кристаллита, так как он не включает в себя внешние аморфизированные слои кристаллита. После восстановления катализатора водородом в выбранных условиях характеристические пики, отвечающие за оксид никеля становятся незначительными, проявляются рефлексы, отвечающие за металлический никель.

В работе экспериментально доказано, что активность никелевого катализатора определяется структурой поверхности, на которой присутствуют кристаллиты с межплоскостным расстоянием: 5,6 Å, для скелетного никеля подобным кристаллитам соответствуют пики $2\Theta=54^\circ$ и 43° , размер кристаллитов в данном случае составляет 2,4 нм. При восстановлении исследованных в работе образцов NiO/SiO₂, согласно результатам обработки рентгенограмм (рис.2а), 45% нанесенного оксида переходит в металлический никель с характерными для активной поверхности структурными свойствами. Элементный состав и основные структурно-механические свойства исследованных образцов нанесенного катализатора и условия их синтеза приведены в табл. 5-6.

Таблица 5

Условия синтеза и структурно-механические свойства катализаторов

№, п/п	Масса Ni(NO ₃) ₂ на 1г. SiO ₂ в растворе	Количество нанесенного NiO, мас. %	S _{уд} , м ² /г	Количество активного металла, %	Радиус частиц, мкм	Межплоскостные расстояния, нм	Размер кристаллитов, нм
#1-1	6,7	23,2	264±0,7	11	5	0,297	17,7
#2-2	5,3	16,4	296,3±0,9	9	5	0,287	15,5
#3-3	4,2	15,8	317,6±0,5	7	5	0,293	10,0
#4-4	5,5	8	338,4±0,5	5	5	0,288	9,8
#5-5	1,8	6,9	362±0,9	4	5	0,275	9,5
#6-6	1,0	4,7	364±0,8	0,6	5	0,255	9,1

Таблица 6

Элементный состав образцов нанесенного оксида никеля на силикагеле согласно данным энергодисперсионной спектроскопии

№, п/п	Ni	Si	O
#1-1	23,21±0,28	22,88±0,19	53,91±0,30
#2-2	16,36±0,21	27,58±0,17	56,06±0,24
#3-3	15,80±0,21	29,99±0,18	54,21±0,24
#4-4	8,04±0,18	33,18±0,19	58,78±0,23
#5-5	6,94±0,17	31,56±0,19	61,50±0,23
#6-6	4,66±0,14	33,14±0,18	62,20±0,21

Согласно анализу экспериментальных и литературных данных, каталитическая активность нанесенных никелевых катализаторов в несколько раз превышает активность скелетного никелевого катализатора типа Ренея, так в реакции жидкофазной гидрогенизации диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК) в аналогичных условиях на нанесенном никеле с концентрацией активного металла 10% активность более чем в 5 раз превышала активность скелетного никеля. Кинетические кривые нанесенного никеля в реакции восстановления ДЭМК от количества активного металла представлена на рис.4, количество гидрируемого соединения соответствовала 200 см³ поглощенного водорода, что согласно методике измерения активности каталитических систем, достаточно для того, чтобы судить о величинах активности катализатора.

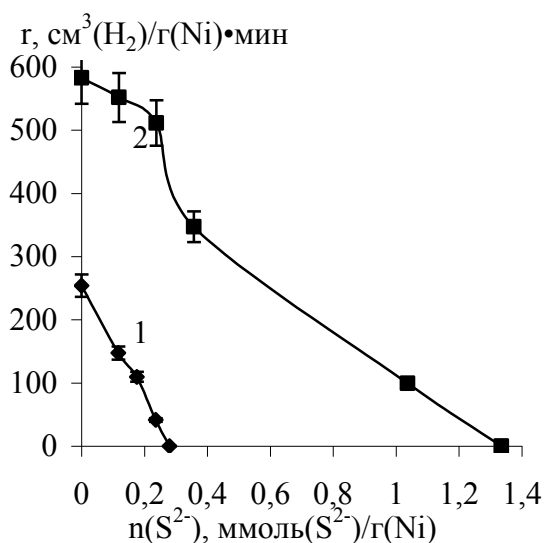


Рис. 4. Активности катализатора в реакции гидрогенизации малеата натрия на 1) скелетном никелевом катализаторе и 2) никеле, нанесённом на силикагель, от количества введенного сульфида натрия на грамм активного металла. Условия проведения реакции: $T=303\text{K}$; $P=0.1$ МПа; среда: дистиллированная вода.

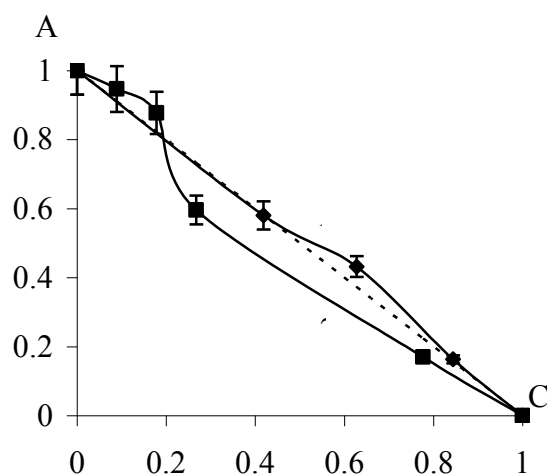


Рис. 5. Нормированные активности катализатора в реакции гидрогенизации малеата натрия на 1) скелетном никелевом катализаторе и 2) никеле, нанесённом на силикагель от нормированного количества введенного сульфида натрия на грамм никеля. Условия проведения реакции: $T=303\text{K}$; $P=0.1$ МПа; среда: дистиллированная вода.

На рис. 4 представлены зависимости активности катализатора в реакции гидрогенизации малеата натрия от количества введенного дезактивирующего агента (сульфида натрия). При этом на рис. 4 приведены зависимости в абсолютных значениях для оценки устойчивости работы катализатора к его отравлению сульфидом, а на рис. 5 в относительных единицах, что позволяет судить о характере этой дезактивации по методу Бартоломью, т.е. о селективности блокирования активных центров катализатора.

Данные, приведённые на рис. 4, свидетельствуют о том, что нанесённый никелевый катализатор является более устойчивым к процессам

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

Кроме того, согласно рис. 5 скелетный никель в условиях эксперимента имеет неселективный характер травления, а нанесённый катализатор имеет смешанный характер дезактивации. В то же время комбинированная поверхность (поверхность никелевых структур, структур SiO_2 и их соединений) даёт более сложную картину отравления Ni/SiO_2 , чем Ni_{skel} . Поэтому, использованием кислотных или основных носителей можно даже в нейтральной среде изменять селективность дезактивации никеля, что подводит к возможности создания высокоселективных каталитических систем.

В работе изучалось влияние протекания реакций гидрогенизации в выбранных условиях и процесса дезактивации на размер частиц и морфологию поверхности катализатора. На рис.6 представлены SE изображения поверхности нанесенного никеля на силикагеле до и после процесса дезактивации, хорошо виден результат обработки поверхности катализатора серой (рис.6в). Основная часть исследуемых катализаторов – частицы диаметром 5 мкм с практически гладкой поверхностью, форма частиц – неправильные многогранники.

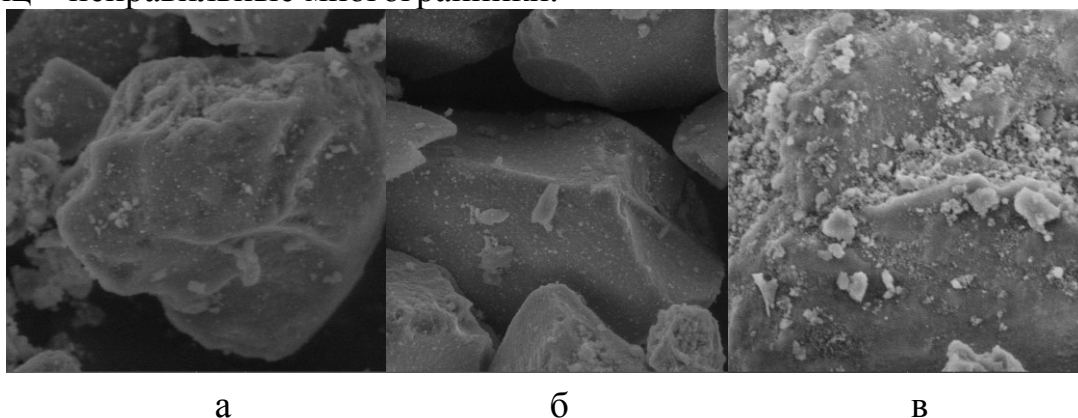


Рис.6. СЭМ изображения: а - NiO/SiO_2 ; б - $\text{Ni}_{\text{акт}} 11\%/\text{SiO}_2$; в - $\text{Ni}_{\text{акт}} 11\%/\text{SiO}_2$ при введении 0,63 ммоль (S^{2-})/г.Ni. Режим съемки: 5,0 кВ, разряжение в рабочей камере 10^{-4} Па, ширина (высота) видимой области 44,1 мкм.

Полученные в работе данные позволяют утверждать, что в ходе процесса синтеза, предварительного насыщения катализатора водородом в реакторе, протекании реакции восстановления модельных соединений, процесса дезактивации сульфид-ионом, поверхность катализатора претерпевает определенные изменения – увеличивается шероховатость поверхности, уменьшается размер агломератов и кристаллитов. Однако, в отличие от массивных никелевых катализаторов функции распределения

частиц которых заметно изменяются, максимум распределения смещается к частицам с меньшим радиусом, функция распределения частиц по радиусу у исследуемых образцов нанесенного катализатора практически не изменялась на каждом этапе синтеза катализатора и в процессе гидрогенизации, средний размер частиц катализатора оставался равным 5 мкм. Полученные данные объясняются эффектом адсорбционных деформаций массивных металлических катализаторов и практически полной инертностью частиц носителя к процессам протекающих при синтезе и в ходе проведения реакции гидрогенизации. Эффект изменения структуры поверхности катализатора под влиянием различного гидродинамического режима, повышенного давления, природы растворителя, адсорбции реагирующих веществ, протекания реакций гидрогенизации, процесса дезактивации можно назвать каталитически-адсорбционной деформацией. На практике такой эффект изменения каталитически-адсорбционной деформации поверхности переходных металлов под действием условий проведения процесса хорошо объясняет многие кинетические закономерности жидкофазных реакций гидрогенизации, а корреляции численных значений наблюдаемых изменений структурно-механических свойств поверхности с условиями протекания реакций дает возможность прогнозировать скорость реакции и характер кинетических кривых.

В главе V приведены результаты экспериментального определения максимальных величин и термодинамические характеристики адсорбции водорода на поверхности исследуемых в работе катализаторов из растворителей различной природы и состава, величин адсорбции индивидуальных форм водорода, а также количества адсорбированного реакционно-способного водорода в реакциях гидрогенизации кратных связей «углерод-углерод».

Анализ данных литературы позволяет утверждать, что прямое экспериментальное определение количеств различных поверхностных комплексов «металл-водород» в жидких средах сопровождается рядом сложностей. Совокупностью различных физико-химических методов исследований (термо- и флеш-десорбция, вторичная ионная десорбция, дифракция медленных электронов, масс-спектроскопия, потенциометрия, спектроскопия, адсорбционная калориметрия, кинетические исследования) получены максимальные величины адсорбции водорода металлическими катализаторами преимущественно из газовых сред. Существенный вклад в развитие представлений о формах адсорбированного водорода и их равновесии в растворах внесли исследования скелетных никелевых и нанесённых палладиевых катализаторов адсорбционно-калориметрическим и потенциометрическим методом. Однако, для разделения адсорбированного металлами водорода из растворов по отдельным формам используют различные математические модели. Прямые экспериментальные методы, описанные в литературе, не позволяют классифицировать сорбированный из жидкой фазы реакционноспособный водород по отдельным адсорбционным формам. Кроме того, в литературе отсутствуют экспериментальные данные,

позволяющие разделить общее количество сорбированного водорода и реакционноспособного.

Для измерения величин максимального количества всего водорода, содержащегося на поверхности и в объёме фазы катализатора, и максимальных величин адсорбции реакционноспособного водорода был использован комплекс синхронного термического анализа и масс-спектрометрии. В табл. 7 приведены условия проведения термогравиметрического и масс-спектрометрического анализа.

Таблица 7

Условия проведения синхронного термического анализа и масс-спектрометрического анализа

Температура изотермии, °C	Максимальная температура, °C	Скорость нагрева, °C/мин	Ток ионизации, В	Дискретность измерений, шт/с
30	950	5	70	5
Данные по молекулярным массам осколков и вероятности их возникновения взяты по международной базе NIST (https://webbook.nist.gov/chemistry/)				

Используемая в работе методика проведения эксперимента аналогична приему химического обезводораживания. Для достижения поставленных в работе задач были исследованы следующие каталитические системы (см. табл. 8) в воде.

Таблица 8

Основные параметры каталитических систем, исследуемых в работе

№, п/п	Катализатор	Растворитель	Температура насыщения системы водородом, °C	Обезводораживающий агент	Количество обезводораживающего агента, моль/г (Ni)
1	Скелетный никель	H ₂ O	30	нет	-
2	Скелетный никель	H ₂ O	30	малеат натрия	0,00089÷0,0027

Данные комплексного синхронного термического анализа и масс-спектро스코пии каталитических систем представлены в табл. 9, 10. Материальный баланс каталитических систем рассчитан с учётом вероятности возникновения осколков по данным международной базы NIST, а также примесей в инертном газе, определённых хроматографическим методом. Данные материального баланса каталитических систем позволяют утверждать, что основное количество водорода, связанного скелетным никелем десорбируется при температуре 30 °C, оставшиеся 15% водорода полностью уходят с поверхности и объема катализатора в интервалах температур от 100 до 450 °C. Величины общего содержания водорода в скелетном никелевом катализаторе, полученные на основании термического анализа и масс-спектрометрии представляют собой совокупность величин адсорбированного и растворённого водорода скелетным никелем, а также растворённого в воде.

Таблица 9

Материальный баланс каталитической системы №1

Молекулярные массы компонентов каталитической системы, а.е.м.	Температура, °С	
	30	30-950
	Количество компонента каталитической системы, мг	
1	$7,77 \cdot 10^{-7}$	$1,42 \cdot 10^{-7}$
2	$1,31 \cdot 10^{-5}$	$9,43 \cdot 10^{-7}$
8	0,0001	
16	0,0370	
17	5,8460	
18	25,390	
19	0,0250	
20	0,0760	
32	0,7920	
33	0,0010	
34	0,0030	
скелетный никель	20,742	
Итого	52,878	

Таблица 10

Материальный баланс каталитической системы №2

Молекулярные массы компонентов каталитической системы, а.е.м.	Температура, °С	
	30	30-950
	Количество компонента каталитической системы, мг	
1	$4,61 \cdot 10^{-7}$	$0,50 \cdot 10^{-7}$
2	$2,63 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-7}$
8	0,0001	
16	0,1866	
17	3,8010	
18	16,511	
19	0,0170	
20	0,0500	
32	0,4070	
33	0,0004	
34	0,0020	
скелетный никель	7,7630	
Итого	28,738	

Полученные величины содержания молекулярного водорода не совпадают с данными адсорбционно-калориметрического и потенциометрического метода исследований. Определение количества адсорбированного водорода адсорбционно-калориметрическим методом, согласно самой методике, обладает погрешностью измерений, равной величине адсорбции на поверхности катализатора титранта вводимого для

снятия водорода с поверхности катализатора, в свою очередь эндотермический эффект от адсорбции титранта на обезводороженную поверхность катализатора не позволяет чётко фиксировать окончание адсорбционно-калориметрического опыта. Кроме того, определение величин адсорбции водорода в воде методом химического обезводороживания сопряжено с трудностями подбора титранта и контролем водородного показателя среды, от которого в значительной степени зависит адсорбционная емкость катализатора. Таким образом, общее количество водорода в каталитической системе, измеренное с помощью метода термического анализа и масс-спектрометрии, значительно отличается от данных литературы.

Подобные отличия в величинах «общего содержания водорода» объясняются следующим. Данные адсорбционно-калориметрического и потенциометрического метода эксперимента позволяют измерить лишь количества реакционноспособного водорода, без учёта «структурного», и, кроме того, не учитывают вклад конкурентной адсорбции обезводороживающего агента и продуктов его восстановления. Также необходимо учитывать, что для расчёта распределения водорода по адсорбционным формам использовалась модель поверхности с дискретной неоднородностью и ряд допущений.

Результаты измерения количеств сорбированного водорода методом химического обезводороживания приведены в табл.11.

Таблица 11

Величины адсорбции водорода на скелетном никелевом катализаторе в воде с учетом адсорбции малеата натрия

Количество введённого малеата натрия, $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{г.}(\text{Ni})$	27,9 $\pm$ 0,1	33,1 $\pm$ 0,1	35,5 $\pm$ 0,1	38,1 $\pm$ 0,1
Величина максимальной адсорбции водорода без учёта адсорбции малеата натрия, $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{г.}(\text{Ni})$	18,7 $\pm$ 1,0	21,5 $\pm$ 1,0	22,86 $\pm$ 1,0	24,0 $\pm$ 1,0
Величина максимальной адсорбции водорода с учётом адсорбции малеата натрия, $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{г.}(\text{Ni})$	8,4 $\pm$ 0,2			

Согласно данным, приведённым в табл.11, можно обоснованно утверждать, что для корректного определения максимального содержания реакционноспособного водорода на металлических катализаторах методом химического обезводороживания необходимо проводить ряд процессов обратного титрования и построение зависимости $a_m=f(n_R)$. Т.е. подтверждается вышесказанное о том, что истинная a_m отличается от измеренной методом химического обезводороживания на величину адсорбции выбранного агента. В табл.12 приведён сравнительный анализ данных определения максимальных величин сорбции величины реакционноспособного водорода скелетным никелем в воде.

Таблица 12

Величины адсорбции реакционноспособного в реакции восстановления двойных связей водорода на скелетном никелевом катализаторе из воды

Методы измерений	Максимальная адсорбция водорода, $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{г.}(\text{Ni})$
Комплекс синхронного термического анализа и масс-спектропии, системы:	
№1	9,584±0,200
№2	5,689±0,200
Реакционноспособный водород	3,895±0,200
Метод химического обезводораживания, с учётом адсорбции малеата натрия	8,4±0,2
Адсорбционно-калориметрический метод	19,04±0,400

Таким образом, впервые экспериментально определено общее содержание и величины сорбции реакционноспособного в реакции восстановления двойной связи водорода, связанного скелетным и нанесенным никелевым катализатором. Разработана методика изучения адсорбционных свойств металлов, и катализаторов на их основе, в жидких средах по отношению к веществам участникам реакций гидрогенизации, основанная на комплексе синхронного термического анализа и масс-спектропии. Показана принципиальная возможность изучения свойств поверхности катализатора и термодинамики адсорбции реакционноспособных газов с помощью синхронного термического анализа и масс-спектрометрии.

Для измерения величин и термохимических характеристик процесса адсорбции водорода на никелевом катализаторе также использован адсорбционно-калориметрический метод. Исследования проводили в калориметре с изотермической оболочкой, предназначенном для измерения тепловых эффектов жидкофазных гетерогенно-каталитических процессов. Все опыты проводили при атмосферном давлении водорода и температуре 303 К. Результаты измерений теплот растворения хлорида калия в воде при 298 К показали, что калориметр данной конструкции позволяет измерять тепловые эффекты физико-химических процессов, в том числе реакций жидкофазной гидрогенизации, с погрешностью не выше 0.1% от измеряемых величин.

В работе экспериментально измерены теплоты гидрогенизации малеата натрия водородом, адсорбированным на поверхности скелетного никелевого катализатора $\Delta_{\text{ha}}\text{H}(\text{R})$ и водородом из газовой фазы $\Delta_{\text{h}}\text{H}(\text{R})$, в водных растворах гидроксида натрия при различной степени дезактивации катализатора, а также определены величины «общего содержания» водорода на поверхности катализатора. Характер зависимостей теплот адсорбции водорода $\Delta_{\text{a}}\text{H}(\text{H}_2)$ от количества адсорбированного водорода определяется концентрацией гидроксида натрия в растворе и количеством каталитического яда, введенного в систему. Полученные данные позволили рассчитать

поверхностные концентрации и термохимические характеристики индивидуальных форм адсорбированного водорода на поверхности скелетного никелевого катализатора. Согласно результатам эксперимента, величины $\Delta_{\text{H}}\text{H}(\text{R})$ во всех исследованных системах изменяются в пределах от $-(139 \div 143)$ кДж/моль. Результаты адсорбционно-калориметрического эксперимента представлены в таб.13 и на рис.6.

Таблица 13

Количество водорода, адсорбированного на частично дезактивированном скелетном никелевом катализаторе в водных растворах гидроксида натрия (по данным химического обезводораживания)

q_{Na2S} ммоль/г.кат.	$a_{\text{H}_2}^{\text{m}}, \text{см}^3/\text{г.кат.}$			
	Вода	0,01 NaOH моль/л	0,1 NaOH моль/л	1 NaOH моль/л
0	$8,4 \pm 0,3$	$17,2 \pm 0,3$	$16,5 \pm 0,3$	$15,2 \pm 0,3$
0,025	$7,1 \pm 0,3$	$17,0 \pm 0,3$	$15,1 \pm 0,3$	$14,5 \pm 0,3$
0,050	$5,5 \pm 0,3$	$15,0 \pm 0,3$	$13,2 \pm 0,2$	$10,6 \pm 0,2$
0,100	$3,5 \pm 0,3$	$13,5 \pm 0,3$	$9,0 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,2$
0,150	$1,2 \pm 0,3$	$9,0 \pm 0,2$	$6 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$

Из данных приведенных в табл. 13 следует, что величины предельной адсорбции водорода на скелетном никелевом катализаторе в зависимости от концентрации водных растворов гидроксида натрия и количества введенного дезактивирующего агента изменяются в пределах от 17 до 4 см^3 на грамм катализатора. Наиболее высокие величины адсорбции водорода наблюдаются в 0,01 М водных растворах гидроксида натрия в отсутствие дезактивирующего агента. Количество адсорбированного водорода значительно падает при увеличении концентрации растворов и степени дезактивации катализатора.

Зависимости, представленные на рис. 7, свидетельствуют о том, что при начальных степенях заполнения поверхности ($\theta_{\text{H}_2} \rightarrow 0$), теплоты адсорбции водорода лежат в пределах 130-140 кДж/моль, а при высоких заполнениях поверхности водородом ($\theta_{\text{H}_2} \rightarrow 1$), составляют от 10 до 80 кДж/моль. Интервал изменения теплот адсорбции при определенной степени заполнения поверхности сложным образом зависит как от концентрации растворов гидроксида натрия, так и от количества сульфида натрия введенного в систему.

Из представленных зависимостей следует, что в водных растворах гидроксида натрия теплоты адсорбции водорода от степени заполнения поверхности, слабо зависят от концентрации дезактивирующего агента. Максимальное влияние степени дезактивации катализатора наблюдалось при первоначальном введении сульфида натрия в систему, дальнейшее увеличение степени дезактивации поверхности катализатора не приводило к значительному изменению характера зависимости.

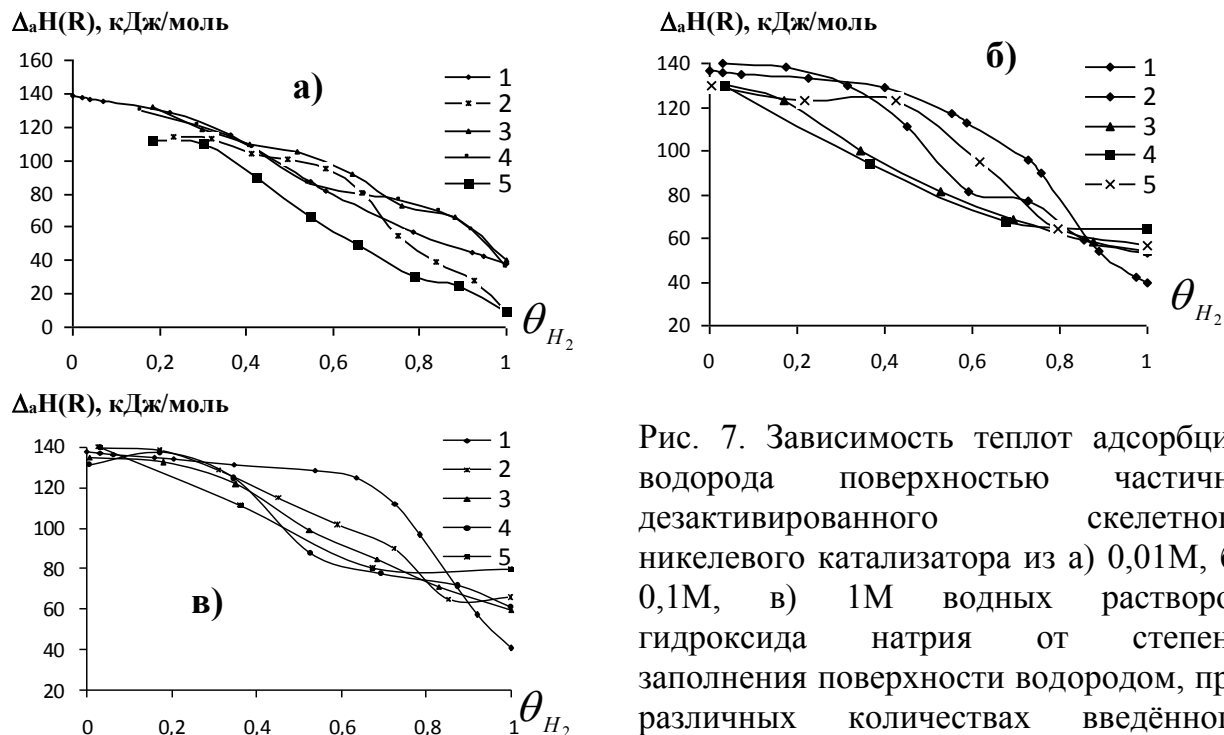


Рис. 7. Зависимость теплот адсорбции водорода поверхностью частично дезактивированного скелетного никелевого катализатора из а) 0,01М, б) 0,1М, в) 1М водных растворов гидроксида натрия от степени заполнения поверхности водородом, при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г кт: 1-0, 2-0,025, 3-0,050, 4-0,100, 5-0,150.

На основании полученных зависимостей были рассчитаны адсорбционные равновесия индивидуальных форм водорода на поверхности катализатора в исследованных системах. Для расчета была использована термодинамическая модель поверхности с дискретной неоднородностью, учитывающая возможность образования в поверхностном слое ограниченного числа индивидуальных форм адсорбирующихся веществ.

На основе данной модели с использованием известных подходов, был разработан комплекс методик, позволяющий на основании экспериментальных зависимостей теплот адсорбции водорода от величины адсорбции, а также величины адсорбции от давления адсорбата, рассчитывать термодинамические характеристики процесса адсорбции индивидуальных форм водорода $a_{m,i,j}$, $b_{i,j}$, $\Delta_a H_{i,j}^0(\text{H}_2)$. Для решения данной задачи были использованы различные методы многомерной оптимизации, в том числе усовершенствованный метод Ньютона, основанный на решении систем трансцендентных уравнений [Койфмана О.И., Улитина М.В. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2009. 256 с.].

На начальном этапе расчетов проводилась оценка воспроизводимости результатов адсорбционно-калориметрических опытов с использованием критерия Фишера, формировался массив данных по изотермам адсорбции и зависимостям теплот адсорбции от степени заполнения поверхности катализатора и фиксировалось общее число форм адсорбированного водорода, а также число диссоциативных форм. В отдельных случаях задавались значения теплот адсорбции. Критерием надежности определения термодинамических характеристик индивидуальных форм водорода являлось

отклонение расчетных и экспериментально определенных величин адсорбции и теплот адсорбции водорода, которое не выходило за пределы коридора погрешностей эксперимента.

Полученные данные по распределению форм адсорбированного водорода наглядно показали, что уменьшение общего содержания адсорбированного водорода при дезактивации катализатора не приводит к значительному долевого перераспределению водорода по индивидуальным адсорбционным формам. Таким образом, можно утверждать, что увеличение степени дезактивации не приводит к существенной модификации поверхности катализатора по отношению к водороду, а сульфид-ионы лишь физически блокируют часть поверхности, вытесняя реакционно-способный водород. В этом случае термодинамические характеристики индивидуальных форм адсорбированного водорода на частично дезактивированном катализаторе составляют теоретическую основу для расчета констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в различных гидрогенизационных процессах.

В главе VI представлены кинетические закономерности реакций жидкофазной гидрогенизации модельных соединений, содержащих кратные связи "углерод-углерод" и нитрогруппу. Кинетические исследования реакции жидкофазной гидрогенизации проводили статическим методом в нестационарных условиях в герметичном жидкостном реакторе, обеспечивающим интенсивное перемешивание реакционной массы, что позволило исключить влияние внешнего массопереноса на результаты эксперимента. Конструкция реактора позволяла измерять объем поглощенного в ходе реакции водорода волюмометрическим методом.

С помощью описанных в работе методик были получены кинетические кривые гидрогенизации малеата натрия, 4-нитрофенолята натрия, 4-нитротолуола и ряда других соединений, на скелетном никелевом катализаторе, в том числе, обработанном различными количествами дезактивирующего агента в различных растворителях, примеры кинетических зависимостей приведены на рис. 8. Влияние избыточного давления водорода на характер кинетических закономерностей восстановления кратных связей «углерод-углерод» и нитрогруппы показаны на рис. 9. Основным кинетическим параметром активности скелетного никелевого катализатора были выбраны скорости реакций гидрогенизации при степени завершенности процесса 0,05. Обработку кинетических данных проводили сглаживающей сплайн-функцией в коридоре погрешностей эксперимента с доверительным интервалом 0,95. Затем проводили сплайн-интерполяцию сглаженных зависимостей в узких интервалах времени. Такая обработка экспериментальных данных позволяла снизить погрешность расчета, таким образом, погрешность вычислений кинетических характеристик не превышала 3-8 %.

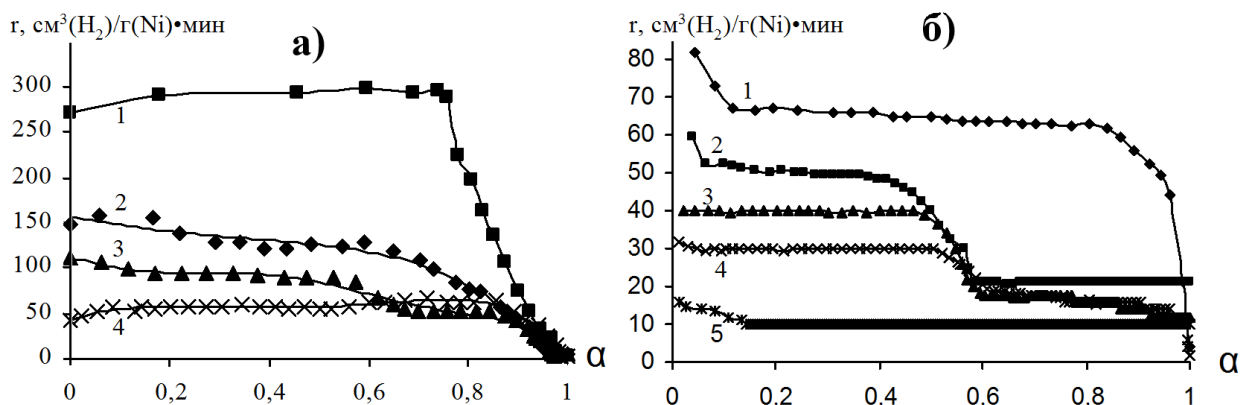


Рис. 8. Зависимости скорости реакции жидкофазной гидрогенизации на скелетном никелевом катализаторе а) малеата натрия в воде, б) 4-нитрофенолята натрия в 0,01 М растворе гидроксида натрия от степени превращения, при атмосферном давлении, с концентрациями вводимого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г кт: а) 1-0; 2-0.12; 3-0.18; 4-0.24; б) 1-0; 2-0,025; 3-0,050; 4-0,100; 5-0,150;

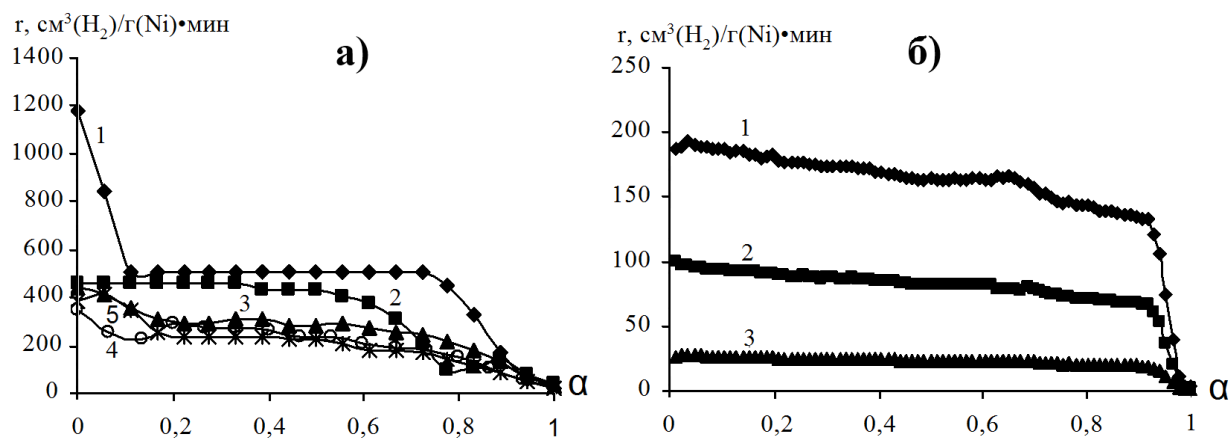


Рис. 9. Зависимости скорости реакции жидкофазной гидрогенизации на скелетном никелевом катализаторе а) малеата натрия, б) 4-нитротолуола, в воде от степени превращения при избыточном давлении водорода 0,8МПа, с концентрациями вводимого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г кт: а) 1-0; 2-0.025; 3-0.075; 4-0.25; 5-45; б) 1-0; 2-0,025; 3-0,050.

Анализ кинетических данных для каталитических систем с различными количествами активного металла не имеют строгой симбатной зависимости наблюдаемых параметров активности от количества введенного дезактивирующего агента на 1 г. никеля. Кроме того, согласно экспериментальным данным, при дезактивации серой активность скелетного никелевого катализатора полностью исчезает при введении 1 атома серы на 8 поверхностных атомов никеля, в случае исследованных образцов для дезактивации нанесенных катализаторов требовалось увеличить соотношения $\text{Ni}:\text{S}$ на поверхности катализатора в 3-5 раза, при этом в обоих случаях адсорбция серы носила необратимый характер. Данный факт может отчасти быть объяснен адсорбцией серы на свободной от никеля поверхности силикагеля, что подтверждается отдельными экспериментами

Параметры, характеризующие каталитическую активность скелетного никелевого катализатора по отношению к исследуемым реакциям в условиях

контролируемой частичной дезактивации, приведены в табл. 14-15. Из представленных данных следует, что увеличение степени дезактивации поверхности катализатора резко понижает скорость и константы скорости реакций гидрогенизации исследуемых соединений на поверхности катализатора не зависимо от концентрации растворов гидроксида натрия. Однако концентрация гидроксида натрия и степень дезактивации сложным образом влияли на кинетические параметры реакции гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия.

Таблица 14

Параметры каталитической активности скелетного никелевого катализатора в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации, в реакциях гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия

Количество введенного Na_2S , ммоль/г кат.	Гидрируемое соединение			
	Малеат натрия		4-нитрофенолят натрия	
	r_s , $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин} \cdot \text{г.кат}$	k_s , с^{-1}	r_s , $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин} \cdot \text{г.кат}$	k_s , с^{-1}
0,01 моль/л NaOH				
0	673±67	2970±297	108±11	479±48
0,025	422±42	1864±186	74±7	329±33
0,050	215±21	952±95	56±6	249±25
0,100	100±10	445±44	39±4	174±17
0,150	77±8	341±34	11±1	50±5
0,200	1±5	5±5	1±2	1±5
0,10 моль/л NaOH				
0	661±66	3286±329	92±9	458±46
0,025	569±57	2829±283	68±7	338±34
0,050	457±46	2272±227	47±5	234±23
0,100	252±25	1254±125	17±2	89±9
0,150	122±12	606±60	1±2	1±5
0,200	1±5	5±5	0	0
1,0 моль/л NaOH				
0	446±45	2635±263	89±9	363±36
0,025	375±37	2217±222	0	0
0,050	206±21	1218±122	0	0
0,100	177±18	1049±105	0	0
0,150	86±9	510±51	0	0
0,200	1±5	5±5	0	0

Таблица 15

Кинетические параметры активности скелетного никелевого катализатора в реакции восстановления двойной связи «углерод-углерод» при степенях превращения 0,2 до 0,5 в растворителях различной природы и состава при температуре 30 °С и избыточном давлении водорода 0,8 МПа

Гидрируемое соединение	Кол-во модифицирующего агента ммоль(Na_2S)/г. кат.	r_n , $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин} \cdot \text{г}(\text{Ni})$	k_n	Порядок реакции по гидрируемому соединению
Вода				
Малеат натрия	0	400±20	383,08±5,27	0,65
	0,025	281±10	260,37±4,63	0,51
	0,075	305±15	318,78±3,33	0,66
	0,25	146±5	164,32±5,87	0,38
	0,45	147±5	171,00±9,85	0,29
0,01М водный раствор гидроксида натрия				
Малеат натрия	0	504±25	504,66±5,23	0
	0,025	455±20	474,24±7,45	0,16
	0,075	290±15	308,21±11,3	0,12
	0,15	285±15	322,55±12,8	0,25
	0,45	255±15	255,15±13,5	0,22
0,1М водный раствор гидроксида натрия				
Малеат натрия	0	355±15	345,1±3,15	0,01
	0,025	330±15	340±2,89	0,07
	0,075	230±10	270±1,45	0,15
	0,15	200±10	215±2,01	0,17
	0,45	190±8	185±0,99	0,2
1М водный раствор гидроксида натрия				
Малеат натрия	0	256±15	245,92±2,03	0,01
	0,025	255±15	216,42±1,98	0,13
	0,075	195±10	256,15±1,99	0,14
	0,15	200±10	207,68±3,21	0,13
	0,45	217±10	236,86±5,01	0,08

Поверхностные концентрации индивидуальных форм адсорбированного водорода и кинетические данные о скорости гидрирования в начальный момент времени позволяют рассчитать константы реакционной способности отдельных форм водорода в реакции гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия решением систем уравнений, предложенных в Главе III. Для решения систем линейных уравнений использовали приближенный метод простой итераций. Константы скорости реакций гидрогенизации с участием отдельных индивидуальных форм адсорбированного водорода приведены в табл. 16.

Таблица 16

Константы скорости реакции с участием индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях гидрогенизации кратных углеродных связей и нитрогруппы в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации

0,01 моль/л NaOH			0,1 моль/л NaOH			1 моль/л NaOH		
k_α	k_γ	k_β	k_α	k_γ	k_β	k_α	k_γ	k_β
Кратные углеродные связи								
4,8±0,7	1,5±0,2	3±0,4	49±7	3±0,4	2,4±0,3	30±4	3±0,4	1,14±0,15
Нитрогруппа								
0,99±0,15	0,22±0,03	0,49±0,07	0,59±0,09	0,46±0,06	0,37±0,06	-	-	-

Реакции с участием индивидуальных форм адсорбированного водорода имеют различные порядки, что не дает возможности проводить сравнительный анализ полученных констант. Поэтому в качестве параметров реакционной способности предложено принимать парциальные скорости реакций. Значения скоростей реакции гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия отдельными формами адсорбированного водорода представлены в табл. 17-19.

Таблица 17

Скорости реакций гидрогенизации малеата натрия в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации при участии различных индивидуальных форм адсорбированного водорода

Количество введенного Na ₂ S, ммоль/г. кат	$\Gamma_{\text{экспер}}$ см ³ (H ₂)/мин г.кат	$\Gamma_{\text{расчет}}$ см ³ (H ₂)/мин г.кат	Γ_α см ³ (H ₂)/мин г.кат	Γ_γ см ³ (H ₂)/мин г.кат	Γ_β см ³ (H ₂)/мин г.кат
0,01 моль/л NaOH					
0,000	673±34	674±67	7,7±0,7	106±11	560±56
0,025	422±21	411±41	24±2	89±9	297±30
0,050	215±10	202±20	24±2	26±3	152±15
0,100	100±5	138±14	14±1	26±3	97±10
0,150	77±4	71±7	4,8±0,5	11±1	54±5
0,1 моль/л NaOH					
0,000	661±33	644±64	73±7	281±28	289±29
0,025	569±28	536±54	119±12	119±11	296±30
0,050	457±22	419±42	124±12	178±17	115±11
0,100	252±13	244±24	147±15	72±7	24±2
0,150	122±6	132±13	87±9	11±1	33±3
1 моль/л NaOH					
0,000	446±22	417±42	59±6	189±19	167±17
0,025	375±19	365±37	66±7	71±7	226±23
0,050	206±10	216±22	83±8	95±9	38±4
0,100	177±9	167±17	99±10	55±5	12±1
0,150	86±4	55±5	39±5	4,4±0,4	11±1

Таблица 18

Скорости реакций гидрогенизации 4-нитрофенолята натрия в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации при участии различных индивидуальных форм адсорбированного водорода

Количество введенного Na_2S , ммоль/г. кат	$\Gamma_{\text{экспер}}$ $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин}$ г.кат	$\Gamma_{\text{расчет}}$ $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин}$ г.кат	Γ_{α} $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин}$ г.кат	Γ_{γ} $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин}$ г.кат	Γ_{β} $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин}$ г.кат
0,01 моль/л NaOH					
0,000	108±5	107±10	1,6±0,2	16±2	89±9
0,025	74±4	66±7	5±0,5	13±1	47±5
0,050	56±3	33±3	5±0,5	4±0,4	24±2
0,100	39±2	22±2	3±0,3	4±0,4	15±1,5
0,150	11±0,6	11±1	1±0,1	1,7±0,2	8,7±0,8
0,1 моль/л NaOH					
0,000	92±5	91±9	0,95±0,1	43±4	46±5
0,025	68±3	68±7	1,5±0,2	18±2	48±5
0,050	47±2	48±5	1,6±0,2	27±3	18±2
0,100	17±1	17±2	1,9±0,2	11±1	3,9±0,4

Таблица 19

Скорости реакций гидрогенизации малеата натрия и ДЭМК в воде при участии различных индивидуальных форм адсорбированного водорода на нанесенных никелевых катализаторе (#1-1)

Количество введенного Na_2S , ммоль/г. кат	$\Gamma_{\text{экспер}}$ $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин}$ г.кат	$\Gamma_{\text{расчет}}$ $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин}$ г.кат	Γ_{α} $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин}$ г.кат	Γ_{γ} $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин}$ г.кат	Γ_{β} $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин}$ г.кат
Малеат натрия					
0	294,2±10	267,9±9	35,3±0,2	150±7	82,5±2
0,12	155,4±8	141,5±7	18,6±0,2	79,2±3	43,5±1,5
0,18	93,8±2	85,4±2	11,2±0,2	47,8±2	26,3±0,5
0,24	56,4±1	51,3±1	6,7±0,1	28,7±1	15,8±0,2
ДЭМК					
0	330±12	300±11	39,6±0,3	168,3±5,0	92,5±2
0,025	210±10	191±10	25,2±0,2	107,1±3	58,9±1
0,075	180±8	163±7	21,6±0,2	91,8±2	50,5±1
0,15	95±3	86±2	11,4±0,1	48,4±1	26,6±0,5
0,45	95±3	300±10	39,6±0,3	168,3±7	92,5±3

Считается, что в реакции гидрогенизации двойной связи в молекуле малеата натрия наибольшую активность должны проявлять слабосвязанные

формы водорода. Как следует из данных табл.16, в 0,1 М и 1,0 М растворах гидроксида натрия максимальные константы скорости действительно наблюдаются для α -формы водорода, которая обладает минимальной энергией связи с поверхностью. Однако, константы скорости для атомарных форм водорода находились примерно в одном диапазоне значений по сравнению с аналогичными константами для всех концентраций исследованных растворов. Такое явление может быть объяснено особым строением и кислотно-основными свойствами молекулы малеиновой кислоты в водных растворах гидроксида натрия.

Совокупность данных, приведенных в табл. 17-19, позволяет оценить, как реакционную способность каждой формы при гидрировании исследуемых соединений, так и вклад в общую скорость процессов протекающих с участием конкретных форм адсорбированного водорода.

Следует отметить, что описание гидрогенизационных процессов с участием адсорбированного водорода в 0,01 М водном растворе гидроксида натрия не всегда укладывается в рамки традиционных подходов. Однако, при условии выполнения выявленных эффектов такие экспериментальные закономерности становятся физически обоснованными.

Концентрация растворов гидроксида натрия также оказывала влияние не только на константы реакционной способности, но и на количественное распределение адсорбированного водорода. В случае гидрогенизации двойной связи, согласно данным табл. 17-19, в растворах гидроксида натрия константы реакционной способности атомарных форм адсорбированного водорода близки, поэтому определяющим фактором, влияющим на скорость гидрогенизационных процессов, становится относительное количество индивидуальной формы адсорбированного водорода на поверхности катализатора.

Данные табл. 16-19 свидетельствуют о том, что константы реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода при гидрировании нитрогруппы имеют один порядок и не имеют четкой зависимости от концентрации гидроксида натрия в растворе, что хорошо согласуется с теоретическими представлениями об участии в реакции гидрирования нитрогруппы всех форм адсорбированного водорода. Однако, скорости гидрирования с участием прочно- и среднесвязанного водорода заметно падают при введении в систему даже минимальных количеств дезактивирующего агента. Данное явление однозначно объясняется уменьшением относительного содержания водорода с высокими и средними энергиями связи с поверхностью катализатора.

Исходя из проведенных исследований, можно обосновано утверждать, что общая скорость любого гидрогенизационного процесса будет обусловлена не только константой реакционной способности определенной формы адсорбированного водорода к данному соединению, но и количественным распределением индивидуальных форм водорода на поверхности. В этом случае для научно-обоснованного подбора каталитических систем требуется совместный анализ кинетических данных

по активности катализаторов в реакциях определенного типа и термодинамических характеристик адсорбированных веществ.

Таким образом, предложен метод расчета констант скорости реакции гидрогенизации с участием индивидуальных форм адсорбированного водорода, основанный на сочетании комплекса кинетических и адсорбционно-калориметрических исследований реакций жидкофазной гидрогенизации, показана возможность путем целенаправленного изменения адсорбционных свойств поверхности создавать оптимальные каталитические системы с заданными параметрами активности и селективности.

В главе VII рассмотрены экспериментальные данные по подбору оптимальных каталитических систем с контролируемыми адсорбционными свойствами по отношению к водороду, в процессах гидрогенизации смеси соединений содержащих различные функциональные группы, а также показана возможность создания систем для восстановления жирных карбоновых кислот с пониженным образованием транс-изомеров.

В работе был изучен процесс восстановления смеси ДЭМК и 4-нитротолуола на скелетном никелевом катализаторе, в том числе, обработанном различными количествами растворов сульфида натрия. Хроматографический анализ продуктов реакции восстановления 4-нитротолуола показал, что селективность процесса по 4-аминотолуолу в выбранных условиях превышает 95% (0,1-0,9 МПа и 303К), а нитрозосоединения не обнаруживаются. Процесс гидрогенизации 4-нитротолуола, имеет порядок по нитросоединению близкий к нулевому, на протяжении всего времени реакции. Данный факт свидетельствует о постоянстве концентрации водорода в зоне реакции и постоянстве свободной для поглощения водорода поверхности катализатора. Восстановление ДЭМК идет без образования побочных продуктов. Параметры каталитической активности массивного никелевого катализатора в реакциях восстановления данных соединений представлен в табл. 20.

Гидрогенизацию смеси 4-нитротолуола и ДЭМК проводили в следующих условиях: $T=303\text{K}$, $P_{\text{H}_2}=0.1\text{ МПа}$; $m_{\text{кат}} = 0.50 \pm 0.01\text{ г}$, $V_{\text{ж.ф.}} = 102\text{ см}^3$. Подбор концентраций гидрируемых соединений в смеси производился из расчёта поглощения 160 см^3 водорода за один опыт, где каждый из компонентов смеси должен поглощать одинаковое количество водорода. Для определения параметров селективности каталитической системы были проведены анализы гидрируемых смесей. По этим данным рассчитаны интегральные селективности по продуктам реакции гидрогенизации смеси 4-нитротолуола и ДЭМК в растворителе 2-пропанол-вода помощью жидкостной хроматографии, при степени превращения $\alpha \approx 0,5$, приведенные в табл. 21. Анализ всех данных полученных в работе при гидрировании смеси соединений показал, что взаимодействия ДЭМК и 4-нитротолуола с водородом идет параллельно. Сначала происходит преимущественная гидрогенизация 4-нитротолуола и селективность по 4-аминотолуолу редко опускается ниже 50%. В то же время наиболее перспективной по селективности ДЭМК выглядит система с концентрацией 2-пропанола 0,073

м.д. спирта и количеством введенного сульфида 0,6 ммоль/г Ni: $S_{4-AT}=70\%$ и $S_{ДЭЯК}=30\%$.

Таблица 20

Параметры каталитической активности модифицированного скелетного никелевого катализатора в модельных реакциях гидрогенизации 4-нитротолуола и ДЭМК в водном растворе 2-пропанола, $x_2=0.073$
 $T=303K$, $n_{4-нт}=4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/г(Ni), $n_{ДЭМК}=13,9 \cdot 10^{-3}$ моль/г(Ni) $m_{кат}=0,50 \pm 0,01$ г:

$n_{Na2S} \cdot 10^5$, моль/ г(Ni)	r_n° $\cdot 10^2$	k_n° , c^{-1}	r_s° $\cdot 10^2$	k_s° , c^{-1}	r_n° $\cdot 10^2$	k_n° , c^{-1}	r_s° $\cdot 10^2$	k_s° , c^{-1}
	4-нитротолуол				ДЭМК			
0	3,8±0,2	400±16	13±0,2	674±15	13,6±0,2	815±19	36,0±0,2	1941±18
2,5	4,5±0,2	467±12	16±0,2	851±16	12,9±0,2	777±18	31,0±0,2	1632±18
5	5,2±0,2	541±13	20±0,2	1068±17	10,6±0,2	626±16	39,0±0,2	2079±19
60	3,4±0,2	381±11	11,7±0,2	628±14	9,9±0,2	585±13	7,5±0,2	401±12
100	2,5±0,2	149±10	3,4±0,2	182±9	3,6±0,2	217±11	5,2±0,2	280±11

* моль(H₂)·с⁻¹· кг⁻¹ (Ni)

Таблица 21

Интегральные селективности по продуктам реакции гидрогенизации смеси 4-нитротолуола и ДЭМК в растворителе 2-пропанол-вода с $x_2 = 0,073$:
 $n_{4-нт}=4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/г Ni, $n_{ДЭМК}=13,9 \cdot 10^{-3}$ моль/г Ni, $T=303 K$, $\alpha \approx 0,5$.

$n(S^{2-})$, ммоль/г(Ni)	S_{4-AT} , %	$S_{ДЭЯК}$, %
0	40	60
0,025	54	46
0,05	66	34
0,6	70	30

Проблема интенсификации и стереоселективности процесса жидкофазной гидрогенизации жиров для получения пищевых саломас и синтетических смазок является одной из актуальнейших задач промышленности. На существующих катализаторах при используемых в промышленности гидродинамических режимах работы реакторов протекания данной реакции можно ускорить лишь до определенных пределов. Согласно существующим теоретическим представлениям: от скорости целевой реакции восстановления кратных углеродных связей зависит скорость образования транс-изомеров исходных соединений, данный процесс также происходит на активных центрах поверхности с определенной энергией. Таким образом, можно ожидать, что физическая блокировка активных центров поверхности, на которых протекает образование транс-изомеров, с помощью каталитических ядов способна существенно снизить скорости образования стереоизомеров жирных карбоновых кислот.

С целью экспериментального подтверждения данного предположения, в работе была проведена серия опытов жидкофазного восстановления олеиновой кислоты. В качестве растворителя был выбран ацетон, он обладает

хорошей растворяющей способностью, легко регенерируется. Реакцию проводили при атмосферном давлении водорода и температуре 323К. При этом скорости реакции и устойчивость работы катализаторов была практически одинакова для скелетного никеля (образец #1) и нанесенного никелевого катализатора (образец #1-1) и составляла $30 \pm 5 \text{ см}^3(\text{H}_2)/\text{г}(\text{Ni}) \cdot \text{мин}$ при степени превращения равной 0,1. Степень превращения в конце опытов составляла 0,6-0,8. Аналитический контроль образования элаидиновой кислоты и транс-изомера олеиновой кислоты осуществлялся с помощью метода ЯМР. На рис. 10 представлены результаты анализа полученной саломасы с помощью ЯМР, на немодифицированном и модифицированном скелетном никеле при разном времени восстановления.

No.	(ppm)	(Hz)	H*
1	5.31	2657.0	0.0120
2	5.32	2662.7	0.0186
3	5.33	2668.0	0.0568
4	5.34	2671.6	0.0989
5	5.35	2673.7	0.1276
6	5.35	2675.1	0.1290
7	5.35	2677.1	0.0937
8	5.36	2680.8	0.0594
9	5.37	2686.1	0.0200
10	5.38	2688.8	0.0251
11	5.38	2691.8	0.0355

*Высота

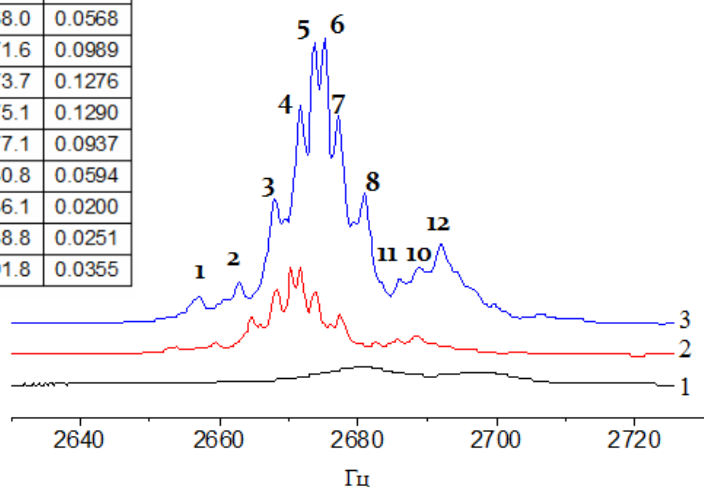


Рис. 10. ЯМР-спектр продукта восстановления олеиновой кислоты на скелетном никелевом катализаторе (образец #1): 1 - время проведения реакции более 1 часа, степень превращения 0,85; 2 - время проведения реакции 6 минут, степень превращения кратных связей 0,68; 3 - модифицированный

катализатор ($0,025 \text{ ммоль}(\text{S}^{2-})/\text{г}(\text{Ni})$) время проведения реакции 6 мин, степень превращения кратных связей 0,72. Условия проведения реакции: $T=323\text{K}$; $P=0.1 \text{ МПа}$.

В результате проведенных исследований можно утверждать, что степень дезактивации массивных и нанесенных никелевых катализаторов практически симбатно уменьшает выход транс-изомеров олеиновой кислоты, при этом не снижая, а в определенных случаях увеличивая скорость основной реакции восстановления углеродной связи.

Таким образом, можно обоснованно утверждать, что предвидение каталитического действия катализаторов реакций жидкофазной гидрогенизации должно основываться на экспериментальном определении констант реакционной способности индивидуальных форм водорода и акцептора водорода. Знание закономерностей адсорбции и констант скоростей реакций с участием определенных адсорбционных форм реагирующих веществ составляет основу научно-обоснованного подхода к синтезу каталитических систем на основе переходных металлов с заданными значениями активности и селективности.

Основные результаты и выводы

1. Экспериментальными методами доказано существование ограниченного числа реакционноспособных индивидуальных форм адсорбированного водорода на поверхности никелевых катализаторов реакций гидрогенизации. С помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии, а также методом адсорбционной калориметрии получены термохимические характеристики адсорбированного на поверхности катализатора водорода.
2. Предложен принцип определения констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода, на металлических катализаторах реакций гидрогенизации ненасыщенных органических соединений различных классов, основанный на анализе данных кинетического и адсорбционного эксперимента. С использованием предложенного в работе метода рассчитаны константы, характеризующие реакционную способность индивидуальных форм адсорбированного водорода, связанного поверхностью никелевых катализаторов, в жидкофазных реакциях восстановления соединений, содержащих углеродную связь и нитрогруппу.
3. Адсорбционно-калориметрическим методом изучены процессы адсорбции водорода на скелетном, пористом и нанесенном никелевом катализаторе, при их контролируемой дезактивации добавками сульфид-иона в различных растворителях. Получены величины максимальной адсорбции водорода и зависимости теплот адсорбции водорода в широком интервале степеней заполнения поверхности, для частично дезактивированного массивного никелевого катализатора. Измерены тепловые эффекты адсорбции и величины адсорбции отдельных поверхностных форм водорода на нанесенных никелевых катализаторах с помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии.
4. Доказана принципиальная возможность изменения селективности дезактивации скелетного и нанесенного никелевых катализаторов сульфидом натрия путем варьирования состава растворителя: проведено экспериментальное исследование кинетики реакций гидрогенизации малеата натрия, диэтилового эфира малеиновой кислоты, аллилового спирта, изомеров нитротолуола, 4-нитрофенолята натрия, олеиновой кислоты на массивном и нанесенных никелевых катализаторах, с различной степенью дезактивации добавками сульфида натрия. Получены значения скоростей и констант скоростей реакций при различных степенях дезактивации поверхности катализатора и при различных условиях проведения процесса.
5. Контролируемая дезактивация поверхности никелевого катализатора с помощью сульфид-иона протекает необратимо, выводя из зоны реакции центры с определенной энергией. Анализ структуры поверхности модифицированного скелетного никеля, показал, что обработка скелетного никеля сульфидом натрия уменьшает как размер частиц катализатора, так и количество фазы кристаллического никеля на поверхности катализатора.

6. На основании кинетических закономерностей жидкофазного восстановления ряда модельных соединений на никелевых катализаторах с контролируемой степенью дезактивации, дана оценка селективности процесса дезактивации активных центров поверхности по отношению к индивидуальным формам адсорбированного водорода.
7. Установлены причины влияния природы и состава растворителя на активность никелевых катализаторов реакций жидкофазной гидрогенизации. Определенно влияние каталитической и адсорбционной деформации поверхности массивного и нанесенного никелевого катализатора, а также влияние на них процессов адсорбции и протекания реакции гидрогенизации кратных углеродных связей и нитрогруппы на структурно-механические свойства поверхности.
8. Совместный анализ кинетических и термохимических экспериментальных данных позволяет сделать вывод об участии различных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Рассчитаны парциальные скорости реакции восстановления малеата натрия, ДЭМК, нитротолуола и 4-нитрофенолята натрия в водных средах с участием отдельных форм адсорбированного водорода.
9. Модификация скелетного и нанесенного никелевого катализатора с помощью каталитических ядов может приводить к изменению селективности реакции в сторону одного из реагентов. Предложены оптимальные условия каталитического гидрирования смеси соединений, содержащих двойные углеродные связи и нитрогруппу, обеспечивающие максимально возможный выход заданного соединения, а также подобраны системы для восстановления олеиновой кислоты с повышенным выходом заданных стереоизомеров.

Публикации по теме диссертации

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и иностранных изданиях:

1. **Прозоров, Д.А.** Теплоты адсорбции водорода на дезактивированном пористом никеле из водного раствора гидроксида натрия/ **Д.А. Прозоров, А.В. Афинеевский, М.В. Улитин, М.В. Лукин**// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. №.9. С.18-21.
2. **Прозоров, Д.А.** Влияние частичной дезактивации на каталитическую активность скелетного никеля/ **Д.А. Прозоров, М.В. Улитин, М.В. Лукин**// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. №.2. С.125-128.
3. **Прозоров, Д.А.** Метод региональных скоростей в кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации / **Д.А. Прозоров, М.В. Лукин**// Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. 2013. №.15. С.168-174.
4. **Прозоров, Д.А.** Контролируемая дезактивация скелетного никелевого катализатора в реакциях жидкофазной гидрогенизации с помощью сульфида

натрия / **Д.А. Прозоров**, М.В. Улитин, Ю.А. Вдовин, М.В. Лукин// Кинетика и катализ. 2013. Т.54. №4. С.434.

5. **Прозоров, Д.А.** Зависимость термодинамических характеристик форм водорода, адсорбированных на поверхности пористого никеля от степени дезактивации / **Д.А. Прозоров**, М.В. Улитин, М.В. Шепелев, М.В. Лукин// Журнал физической химии. 2013. Т.87. №7. С 1113.

6. **Прозоров, Д.А.** Влияние контролируемой дезактивации на термодинамические характеристики процессов адсорбции водорода на скелетном никеле из растворов гидроксид натрия – вода / **Д.А. Прозоров**, М.В. Улитин, М.В. Лукин// Журнал физической химии. 2013. Т.87. №4. С 595.

7. **Прозоров, Д.А.** Теплоты сорбции водорода на нанесенных палладиевых катализаторах / **Д.А. Прозоров**, М.В. Улитин, А.В. Барбов, А.А. Меркин// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. №.2. С.49-53.

8. **Прозоров, Д.А.** Влияние добавок метанола на термодинамические характеристики процесса адсорбции водорода на частично дезактивированном скелетном никеле из раствора гидроксид натрия – вода / **Д.А. Прозоров**, А.В. Афинеевский, М.В. Улитин, М.В. Лукин// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. №.2. С.45-49.

9. **Прозоров, Д.А.** Закономерности адсорбции водорода на палладиевых катализаторах/ **Д.А. Прозоров**, А.В. Барбов, Д.В. Филиппов, А.А. Меркин// Журнал физической химии. 2014. Т.88. №6. С 1026.

10. **Прозоров, Д.А.** Особенности кинетики реакций гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле в нестационарных условиях / **Д.А. Прозоров**, Осадчая Т.Ю., А.А. Федорова, О.В. Лефедова// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. №.6. С.64-68.

11. **Прозоров, Д.А.** Термодинамические характеристики водорода, адсорбированного частично дезактивированным скелетным никелевым катализатором в водных растворах гидроксида натрия / **Д.А. Прозоров**, М.В. Лукин, М.В. Шепелев// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т.51. №3. С.269.

12. **Прозоров, Д.А.** Величины сорбции водорода скелетным никелевым катализатором в воде / **Д.А. Прозоров**, Н.Н. Смирнов, А.В. Афинеевский// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. №.2. С.83-84.

13. **Прозоров, Д.А.** Кинетика гидрогенизации малеата натрия на никелевых катализаторах в водной среде / **Д.А. Прозоров**, А.В. Афинеевский, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. №.11. С.40-44.

14. **Прозоров, Д.А.** О возможности применения рентгенофазового анализа для исследования пирофорных систем, на примере скелетного никеля / **Д.А. Прозоров**, А.В. Афинеевский, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин, А.А. Ильин, Р.Н. Румянцев// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. №.2. С.82-83.

15. **Prozorov, D.A.** Selective Blockage of the Catalyst Active Sites for the Hydrogenation of Various Functional Groups over Raney Nickel and Nickel

- Supported on Silica / A.V. Afineevskii, **D.A. Prozorov**, T.Yu. Osadchaia, M.V. Lukin // Trends in Green Chemistry 2016. 2:1. DOI: 10.21767/2471-9889
16. **Прозоров, Д.А.** Влияние состава среды на селективность дезактивации скелетного никелевого катализатора / **Д.А. Про́зоров**, А.В. Афинеевский, М.В. Лукин // Российский химический журнал 2016. Т. LX. №2, С. 33-38.
 17. **Прозоров, Д.А.** Каталитические свойства никеля в реакции жидкофазного гидрирования двойной связи «углерод-углерод» / **Д.А. Про́зоров**, А.В. Афинеевский, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин, Я.П. Сухачев // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. №.6. С.17-22.
 18. **Прозоров, Д.А.** Состав и структура пиррофорных никелевых катализаторов по данным рентгеновской спектроскопии / Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., **Прозоров Д.А.**, Кочетков С.П., Румянцев Р.Н., Лукин М.В. // Журнал физической химии. 2017. Т.91. № 1. С. 34–39.
 19. **Прозоров, Д.А.** Каталитические свойства модифицированного скелетного никеля в реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола / А.В. Афинеевский, **Д.А. Про́зоров**, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2015 Т. 58. №. 3. С. 26–31.
 20. **Prozorov, D.A.** Heterogenized Platinum Group Metal Porphyrinates: Catalytic Activity in Liquid-Phase Hydrogenation Reactions / **D.A. Prozorov**, A.V. Afineevskiy, S.V. Zaitseva, S.A. Zdanovich, O.I. Koifman // Macroheterocycles. 2015. Т. 8. №. 2. С. 162-167.
 21. **Прозоров, Д.А.** Изучение адсорбционных свойств скелетного никеля по отношению к реакционноспособному водороду с помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии / **Д.А. Про́зоров**, А.В. Афинеевский, Н.Н. Смирнов, Я.П. Сухачев, М.Д. Челышева // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2017, т.LXI, №2, с.39-45.
 22. **Prozorov, D.A.** Liquid Phase Hydrogenation of Maleic Acid Diethyl Ester and Its Mixture with 4-Nitrotoluene over Modified Skeletal Nickel. / A.V. Afineevskii, T.Yu. Osadchaia, **D.A. Prozorov**, M.V. Lukin, Ya.P. Suhachev, M.D. Chelysheva, V.O. Gundorov // Petroleum Science and Engineering. – 2017 – Т. 2, №. 3. – С.74-78.
 23. **Прозоров, Д.А.** Величины адсорбции водорода из воды на нанесённых на силикагель никелевых катализаторах / **Д.А. Про́зоров**, Я.П. Сухачев, А.В. Афинеевский, М.Д. Челышева, К.А. Никитин, М.А. Жилин // Вестник Тверского Государственного Университета. Серия: Химия. 2018 № 3. С. 89-102
 24. **Prozorov, D.A.** Effect of medium composition to the deactivation selectivity of the skeletal nickel catalyst / **D.A. Prozorov**, A.V. Afineevskii, M.V. Lukin // Russian Journal of General Chemistry 2018, vol. 88, no. 9. p. 12
 25. **Прозоров, Д.А.** Структура и энергетический профиль поверхности скелетного никеля по данным малоуглового рентгеноструктурного анализа и адсорбционно-калориметрического исследования / **Д.А. Про́зоров**, В.В. Кузнецов, Т.Ю. Осадчая, А.В. Афинеевский, М.В. Лукин // Российский химический журнал. 2018. Т. LXII - №3 - С.29-38.

Монография

1. **Прозоров Д.А.**, Афинеевский А.В., Князев А.В., Лукин М.В., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации / Ивановский гос. хим.-технолог. ун-т.; под ред. Князева А.В., Казань:Бук. 2018. 316 с. ISBN 978-5-00118-185-9

Патенты на изобретения РФ:

1. **Прозоров Д.А.**, Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю. Способ получения катализатора реакций гидрогенизации Пат. РФ 2604093. заявл. 09.10.2015; опубл. 14.10.2016. Бюл. №34. 9с.
2. **Прозоров Д.А.**, Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю., Лукин М.В. Способ удаления остаточного алюминия из скелетного никелевого катализатора Пат. РФ 2650896. опубл. 18.04.2018. Бюл. №11
3. **Прозоров Д.А.**, Афинеевский А.В., Никитин К.А., Сухачев Я.П., Челышева М.Д. Способ получения скелетного никелевого катализатора для гидрирования непредельных органических соединений Пат. РФ 2669201, опубл. 09.10.2018. Бюл. №28
4. **Прозоров Д.А.**, Афинеевский А.В., Никитин К.А., Сухачев Я.П., Челышева М.Д., Осадчая Т.Ю., Лукин М.В. Способ механохимического получения катализатора реакций гидрогенизации на основе никеля Пат. РФ 2677654, опубл. 18.01.19 Бюл. №2

Материалы международных и всероссийских конференций:

1. **Прозоров, Д.А.** Влияние процесса дезактивации скелетного никеля на скорость жидкофазной гидрогенизации малеата натрия / **Д.А. Прозоров**, М.В. Лукин, М.В. Улитин// V Российская конференция "Проблемы дезактивации катализаторов" с участием стран СНГ". Новосибирск, Туапсе. 2008. С.199.
2. **Прозоров, Д.А.** Исследование жидкофазной гидрогенизации малеата натрия на частично дезактивированном скелетном никеле / **Д.А. Прозоров**, М.В. Лукин, М.В. Улитин// Всероссийская конференция по физической химии и нанотехнологиям "НИФХИ-90". Москва, 2008. С.126.
3. **Прозоров, Д.А.** Влияние частичной дезактивации скелетного никеля на термохимические параметры жидкофазной гидрогенизации малеата натрия / **Д.А. Прозоров**, А.В. Афинеевский, М.В. Лукин, М.В. Улитин// XII Всероссийский семинар "Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции". Иваново, Плес. 2008. С.79-80.
4. **Прозоров, Д.А.** Влияние частичной дезактивации скелетного никеля на кинетические параметры жидкофазной гидрогенизации малеата натрия / **Д.А. Прозоров**, Л.С. Сазанова, М.В. Лукин, М.В. Улитин// XII Всероссийский

семинар "Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции". Иваново, Плес. 2008. С.77-79.

5. **Прозоров, Д.А.** Кинетические параметры жидкофазной гидрогенизации малеата натрия на частично дезактивированном скелетном никеле / **Д.А. Прозоров**, Л.С. Сазанова, М.В. Лукин, М.В. Улитин// IV Международная конференция "Современные проблемы физической химии", Донецк, Украина. 2009. С. 62.

6. **Прозоров, Д.А.** Теплоты адсорбции водорода на поверхности скелетного никеля, дезактивированного добавками сульфида натрия, в водных растворах / **Д.А. Прозоров**, М.В. Лукин, М.В. Улитин// Abstracts of XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Казань-2009. V.2. P.343.

7. **Прозоров, Д.А.** Влияние растворителя на кинетические параметры реакций жидкофазной гидрогенизации на частично дезактивированном скелетном никеле / **Д.А. Прозоров**, М.В. Лукин, М.В. Улитин// IV Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». 2009. С. 43-44.

8. **Прозоров, Д.А.** Влияние частичной дезактивации скелетного никеля на состояния адсорбированного водорода / **Д.А. Прозоров**, А.В. Афинеевский, М.В. Лукин, М.В. Улитин// XIII Всероссийский семинар "Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции". Иваново, Плес. 2009. С.89-91.

9. **Прозоров, Д.А.** Влияние частичной дезактивации скелетного никеля на теплоты адсорбции водорода / **Д.А. Прозоров**, А.В. Афинеевский, М.В. Лукин, М.В. Улитин// XIII Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, поверхности и адсорбционной селективности» Москва. 2009. С. 91.

10. **Прозоров, Д.А.** Влияние контролируемой дезактивации скелетного никеля на кинетические закономерности реакций жидкофазной гидрогенизации / **Д.А. Прозоров**, Ю.А. Вдовин, М.В. Лукин, М.В. Улитин// I Научная конференция «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции», Иваново, Плес. 2010. С. 68-70.

11. **Прозоров, Д.А.** Влияние контролируемой дезактивации пористого никеля на равновесия индивидуальных форм адсорбированного водорода / **Д.А. Прозоров**, М.В. Шепелев, М.В. Лукин, М.В. Улитин// I Научная конференция «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции», Иваново, Плес. 2010. С. 71-73.

12. **Прозоров, Д.А.** Кинетика гидрогенизации смеси 4-нитротолуола и диэтилового эфира малеиновой кислоты на модифицированном скелетном никеле / **Д.А. Прозоров**, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин, А.В. Афинеевский// V Международная конференция "Химическая термодинамика и кинетика" Великий Новгород, 25-29 мая 2015 г. С. 158.

13. **Prozorov, D.A.** Modification of skeletal nickel surfaces on effects of hydrogenation for adsorption behavior of *p*-nitrotoluene/ A.V. Afineevskii, T.Yu. Osadchaia, **D.A. Prozorov**, M.V. Lukin //12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII. Казань. 30 августа-4 сентября. 2015 г., С.52.

14. **Прозоров, Д.А.** Подходы к управлению селективностью никель-скелетного катализатора в реакции гидрогенизации смеси органических соединений, содержащих двойную связь углерод-углерод и нитрогруппу/ **Д.А. Прозоров, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин, А.В. Афинеевский**// Всероссийская конференция с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» Москва-Клязьма, 13-17 апреля 2015 г. С. 152.
15. **Прозоров, Д.А.** Калориметрическое исследование адсорбции водорода на палладиевых катализаторах / **Д.А. Прозоров, А.В. Барбов, А.А. Меркин**// Всероссийская научная конференция по фундаментальным вопросам адсорбции с участием иностранных ученых. Тверь. 2013. С.252-253.
16. **Прозоров, Д.А.** Thermodynamic characteristics of hydrogen adsorbed on the liquid phase hydrogenation catalysts based on palladium / **Д.А. Прозоров, А.В. Барбов, А.А. Меркин, М.В. Шепелев**// XIX Международная конференция по термодинамике в России «RCST-2013» Москва. 2013. С. 361.
17. **Прозоров, Д.А.** The effect of concentration of catalytic poison on the thermodynamic characteristics of the hydrogenation process of sodium maleate with adsorbed hydrogen / **Д.А. Прозоров, М.В. Лукин**// XIX Международная конференция по термодинамике в России «RCST-2013» Москва. 2013. С. 424.
18. **Прозоров, Д.А.** Влияние природы растворителя на теплоты адсорбции водорода связанного палладиевым катализатором с углеродной подложкой/ **Д.А. Прозоров, А.В. Барбов, А.А. Меркин**// IX Международная научно-практическая конференции «Современные научные достижения» Прага. 2013. Publishing House «Education and Science» С.38-40.
19. **Прозоров, Д.А.** Величины сорбции водорода нанесенными палладиевыми катализаторами / **Д.А. Прозоров, А.В. Барбов, А.А. Меркин**// III Научная конференция «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции» Иваново. 2012. С. 21-23.
20. **Прозоров, Д.А.** Адсорбционные состояния водорода связанного поверхностью частично дезактивированного скелетного никеля / **Д.А. Прозоров, М.В. Лукин, Ю.А. Вдовин, М.В. Улитин**// Конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). Иваново. 2012. С. 131.
21. **Прозоров, Д.А.** Адсорбция сульфид иона на скелетном катализаторе / **Д.А. Прозоров, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин, А.В. Афинеевский**// III Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные проблемы адсорбции» Москва. 2016. С. 255-256.
22. **Прозоров, Д.А.** Контроль адсорбционных и каталитических свойств катализаторов гидрогенизации на основе никеля/ **Д.А. Прозоров, Т.Ю. Осадчая, А.В. Афинеевский**// I Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». Иваново. 2016. С. 370-371.
23. **Прозоров, Д.А.** Изучение влияния окисления на структуру приповерхностных слоев пирофорных скелетных катализаторов малоугловым рентгеноструктурным анализом / **Д.А. Прозоров, Т.Ю. Осадчая,**

- А.В. Афинеевский, В.В. Кузнецов// I Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». Иваново. 2016. С. 373-374.
24. **Прозоров, Д.А.** Изучение структуры приповерхностных слоев пирофорных скелетных катализаторов малоугловым рентгеноструктурным анализом/ **Д.А. Прозоров**, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин, А.В. Афинеевский, В.В. Кузнецов// I Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». Иваново. 2016. С. 375.
25. **Прозоров, Д.А.** Исследования влияния носителя на восприимчивость никелевого катализатора гидрирования к каталитическому яду / **Д.А. Прозоров**, Т.Ю. Осадчая, А.В. Афинеевский, Я.П. Сухачев// I Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». Иваново. 2016. С. 377.
26. **Прозоров, Д.А.** Study of contribution on X-ray diffraction analysis of a pyrophoric $\text{Ni}_{98.2}\text{Al}_{1.8}$ and $\text{Ni}_{88.3}\text{Al}_{11.7}$ / **Д.А. Прозоров**, Р.Н. Румянцев, А.А. Ильин, Т.Ю. Осадчая, А.В. Афинеевский, М.В. Лукин//4th Nano Today Conference Dubai, 6-10 декабря 2015 г., С. 87.
27. **Прозоров, Д.А.** Thesis title Formation of nickel catalysts surface for hydrogenation reactions with desired adsorption properties / **Д.А. Прозоров**, Т.Ю. Осадчая, А.В. Афинеевский// IV International scientific school-conference for young scientists in memory of Professor L.N. Kurina "Catalysis: from science to industry" Томск. 2016. С. 105.
28. **Прозоров, Д.А.** Влияние pH водных растворов на теплоты и величины адсорбции водорода на палладиевых катализаторах / **Д.А. Прозоров**, А.В. Барбов, А.А. Меркин// VI Научная конференция «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции» Иваново. 2013. С. 48-49.
29. **Прозоров, Д.А.** Thermodynamic characteristics of adsorbed hydrogen on skeletal nickel catalyst surface / **Д.А. Прозоров**, М.В. Лукин, М.В. Улитин// XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Самара. 2011. С. 70.
30. **Прозоров, Д.А.** Активность катализатора в реакциях гидрогенизации и величины адсорбции водорода на скелетном никеле / **Д.А. Прозоров**, М.В. Лукин, Ю.А. Вдовин, М.В. Улитин// II Всероссийская научная школа конференция молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» Томск. 2012. С. 113-114.
31. **Прозоров, Д.А.** Гидрогенизация замещенного нитробензола на частично дезактивированном скелетном никеле / **Д.А. Прозоров**, Т.Ю. Осадчая, А.В. Афинеевский, А.А. Федорова, М.П. Немцева// VI Научная конференция «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции» Иваново. 2013. С. 38-40.
32. **Прозоров, Д.А.** Влияние сольватации 4-нитротолуола на кинетику реакций гидрогенизации на скелетном никеле / **Д.А. Прозоров**, Т.Ю. Осадчая, А.А. Федорова, О.В. Лефедова// VI Научная конференция «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции» Иваново. 2013. С. 40-42.
33. **Прозоров, Д.А.** Контроль адсорбционных свойств переходных металлов, как научно-обоснованный подход к синтезу катализаторов гидрогенизации /

Д.А. Прозоров, А.В. Афинеевский, В.О. Гундоров // III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». 2017. С.198-199.

34. **Прозоров, Д.А.** Модификация поверхности как способ регулирования активности и селективности каталитических систем на основе скелетного никеля / **Д.А. Прозоров**, М.В. Лукин, А.В. Афинеевский, Т.Ю. Осадчая // III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». 2017. С.438-439.

35. **Прозоров, Д.А.** Влияние величин адсорбции отдельных форм водорода на кинетические закономерности реакций восстановления ненасыщенных углеродных связей / **Д.А. Прозоров**, М.Д. Челышева, А.В. Афинеевский, Я.П. Сухачев, К.А. Никитин // III Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов»; 26-30 июня 2018 г.; д. Кузьминка. С. 299-300.