

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ И УСТОЙЧИВОСТИ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПОМОЩИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ**Никитин К.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Сальникова Н.В., Гордина Н.Е.**

Никитин Кирилл Андреевич (ORCID 0000-0002-0969-7057), Афинеевский Андрей Владимирович (ORCID 0000-0001-6933-5130), Смирнов Дмитрий Владимирович (ORCID 0000-0002-5550-3866), Сальникова Наталья Владимировна (ORCID 0009-0007-4761-6952), Гордина Наталья Евгеньевна (ORCID 0000-0002-1067-4688)

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kirillnikitin09@gmail.com, afineevskii@mail.ru, morgandvs37@gmail.com, nata_salnikova@list.ru, gordinane@mail.ru

В работе исследованы активность и устойчивость никелевых катализаторов, синтезированных методом механоактивации (МА), в реакции жидкофазного гидрирования диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК). Показано, что нормированные начальные скорости реакции при степенях превращения <5 % являются надежным индикатором активности и позволяют корректно рассчитывать частоту оборота (TOF). Количество активных центров определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Устойчивость катализаторов оценивали по времени снижения активности в два раза с расчетом числа оборотов (TON). Установлено, что катализаторы, полученные методом МА, превосходят по активности и долговечности как промышленный скелетный никель, так и аналогичные Ni/SiO₂-катализаторы, синтезированные пропиточным методом. Наибольшую устойчивость продемонстрировал катализатор Ni (25 % масс.)/SiO₂ с модификатором NH₄NO₃ (TOF = 0,50 с⁻¹, TON = 12307), что связано с повышенной дисперсностью металла и усиленным взаимодействием металл–носитель. Показано, что увеличение содержания Ni, энергии механоактивации и использование NH₄NO₃ в качестве модификатора способствуют росту устойчивости. Метод МА позволяет целенаправленно регулировать структурно-текстурные характеристики катализатора, снижает ресурсозатраты и количество отходов, что делает его перспективным для промышленного применения в процессах гидрирования.

Ключевые слова: механоактивация, никелевые катализаторы, жидкофазное гидрирование, активность, устойчивость, TOF, TON

INVESTIGATION OF THE ACTIVITY AND STABILITY OF NICKEL HYDROGENATION CATALYSTS PREPARED VIA MECHANOCHEMICAL ACTIVATION**Nikitin K.A., Afineevsky A.V., Smirnov D.V., Salnikova N.V., Gordina N.E.**

Nikitin Kirill Andreevich (ORCID 0000-0002-0969-7057), Afineevsky Andrey Vladimirovich (ORCID 0000-0001-6933-5130), Nikitin Kirill Andreevich (ORCID 0000-0002-0969-7057), Smirnov Dmitry Vladimirovich (ORCID 0000-0002-5550-3866), Salnikova Natalia Vladimirovna (ORCID 0009-0007-4761-6952), Gordina Natalia Evgenievna (ORCID 0000-0002-1067-4688)

Ivanovo State University of Chemistry and Technology,

E-mail: kirillnikitin09@gmail.com, afineevskii@mail.ru, morgandvs37@gmail.com, nata_salnikova@list.ru, gordinane@mail.ru

This study investigates the activity and stability of nickel catalysts synthesized via mechanochemical activation (MA) in the liquid-phase hydrogenation of diethyl maleate (DEM). It is shown that normalized initial reaction rates at conversion levels below 5% serve as a reliable indicator of catalytic activity and allow for accurate calculation of the turnover frequency (TOF). The number of active sites was determined by X-ray photoelectron spectroscopy. Catalyst stability was evaluated based on the time required for the activity to decrease by half, with subsequent calculation of the turnover number (TON). The MA-prepared catalysts outperformed both commercial Raney nickel and analogous Ni/SiO₂ catalysts synthesized by the impregnation method in terms of activity and durabil-

ity. The highest stability was demonstrated by the Ni (25 wt.)/SiO₂ catalyst modified with NH₄NO₃ (TOF = 0.50 s⁻¹, TON = 12307), attributed to enhanced metal dispersion and stronger metal-support interaction. Increasing the nickel content, the energy input during MA, and the use of NH₄NO₃ as a modifier were all found to promote catalyst stability. The MA method enables precise control over the structural and textural properties of catalysts, reduces resource consumption and waste generation, and holds strong potential for industrial applications in hydrogenation processes.

Keywords: mechanochemical activation, nickel catalysts, liquid-phase hydrogenation, activity, stability, TOF, TON

ВВЕДЕНИЕ

Активность, будучи одной из базовых характеристик катализатора, с количественной точки зрения определяется как разность между скоростью протекания процесса в присутствии катализатора за вычетом скорости той же реакции без его участия. Методология оценки данного параметра варьируется в зависимости от конкретных условий проведения процесса. В случае жидкофазного гидрирования метрикой активности, как правило, служит скорость реакции, отнесенная к единице массы, объема или площади поверхности катализатора, что отражает его удельную активность. Для гомогенно-каталитических систем в целях сравнительного анализа широко применяется показатель скорости, нормированный на концентрацию каталитического центра. Принимая во внимание, что скорость реакции в отсутствие катализатора гидрирования в жидкой фазе ничтожно мала, ее вклад в большинстве случаев исключается из рассмотрения [1, 2]. Таким образом, математическое выражение для активности (A) может быть представлено в следующем виде [3]:

$$A = \frac{-dc}{d\tau} \frac{1}{m_{kt}} = \frac{c_0}{m_{kt}} \frac{d\alpha}{d\tau}, \quad (1)$$

где c_0 и c описывают концентрацию вещества в начальный момент и в момент времени τ , соответственно; α – степень превращения (см. уравнение 2 [3]; m_{kt} – масса катализатора (или объем, или площадь поверхности).

$$\alpha = \frac{(n_0 - n)}{n} = \frac{(c_0 - c)}{c} = \frac{V_\tau}{V_\infty}, \quad (2)$$

где n_0 и n – начальное число молей и число молей реагирующего вещества в момент времени τ , соответственно; V_τ – объем водорода, вступивший в реакцию к моменту τ ; V_∞ – общее количество прореагировавшего водорода.

Оценку активности нанесенного никелевого катализатора в настоящем исследовании проводили методом начальных скоростей, фиксируя этот параметр на стадии, когда степень конверсии субстрата не превышала 5%. Подобный подход предоставляет возможность корректного сопоставления различных катализаторов в идентичных исходных условиях.

Важно отметить, что на ранних стадиях процесса влияние продуктов реакции и промежуточных соединений на кинетику пренебрежимо мало. Это допущение позволяет считать парциальное давление водорода и его концентрацию в растворе постоянными величинами. Кроме того, установлено, что в используемой системе начальная скорость не лимитируется начальной концентрацией исходного реагента, которую, соответственно, поддерживали постоянной во всей серии экспериментов. Благодаря этому величина начальной скорости является прямой мерой, характеризующей реакционную способность активных центров катализатора, и на ее основе был проведен расчет численной плотности активных центров (TOF, оборотов на активный центр в единицу времени), как это будет показано далее.

Таким образом, в рамках данной работы начальные скорости гидрирования были использованы в качестве надежного и информативного критерия для сравнения активности исследуемых каталитических систем. В качестве дополнительной кинетической характеристики эффективности катализатора определяли наблюдаемую константу скорости реакции k_H (с⁻¹), расчет которой проводили в соответствии с уравнением [3]:

$$k_H = r_H \cdot \rho \cdot \alpha^{-1} \cdot P_{H_2}^{-1}, \quad (3)$$

где ρ – кажущаяся плотность катализатора [г/см³], r_H – наблюдаемая скорость реакции в [см³(H₂)·с⁻¹·г⁻¹(кат)], α – коэффициент Бунзена для водорода [см³(H₂)/см³(жидкой фазы)], P_{H_2} – парциальное давление H₂.

В катализе для оценки эффективности катализатора также часто используют такой параметр, как скорость оборота или частота оборота (TOF). Этот параметр представляет собой количество пробегов катализируемой реакции на одном моле активных центров за единицу времени. Или можно сказать, что он определяется как максимальное количество молекул ($N_{\text{мол}}$), прореагировавших на одном активном центре ($N_{\text{ак}}$) за единицу времени τ [4, 5]:

$$TOF = \frac{N_{\text{мол}}}{(N_{\text{ак}} \cdot \tau)} \quad (4)$$

Согласно [6] связь активности (уравнение 1) и числа оборотов (уравнение 4), с учётом уравнения 2, можно выразить следующим образом:

$$TOF = \frac{1}{m_{kt}} \frac{dV_{\tau}}{d\tau} \cdot \frac{N_A}{N_{ac}^{норм} V_m}, \quad (5)$$

где N_A – число Авогадро, $N_{ac}^{норм}$ – нормированное на массу (или площадь поверхности) количество активных центров катализатора, V_m – молярный объём газа.

Корректное сопоставление данных, полученных в различных исследовательских коллективах, невозможно без детализированного описания методологии количественного определения активных центров. Следует принимать во внимание фундаментальное различие между концентрацией активных центров, оцененной до начала процесса на единицу массы, поверхности или иного параметра носителя, и их реальным количеством, доступным в рабочих условиях протекающей реакции. Структурные особенности катализатора играют ключевую роль: для непористых материалов рабочая поверхность практически эквивалентна удельной поверхности, в то время как для пористых систем в реакции участвует лишь доступная часть поверхности. Однако и в этом случае точное число активных центров на данной поверхности, как правило, остается величиной неизвестной.

Альтернативой для оценки эффективности катализатора может служить пространственно-временной выход. Данный параметр выражает количество целевого продукта, произведенного в единицу времени в единице объема реактора.

Основным ограничением для сравнения каталитических активностей, даже в рамках одного процесса и одного катализатора, выступает использование различного реакторного оборудования в независимых исследованиях. Тем не менее, применение относительных величин позволяет проводить корректное сопоставление активностей или скоростей для ряда катализаторов.

С точки зрения практической реализации каталитического процесса, стабильность катализатора является столь же критичной характеристикой, как и его исходная активность. Для промышленных применений ключевое значение имеет продолжительный срок эксплуатации катализатора без необходимости его замены и при минимальных затратах на обслуживание.

Количественной мерой стабильности широко служит показатель TON (оборотное число), определяемый как полное число молей субстрата, превращенного одним молеми активных центров за весь период их функционирования [3]. Важно подчеркнуть принципиальное методологическое

различие: если для расчета TOF катализатор должен сохранять полную активность, то для определения TON требуется полная его деактивация с целью установления истинного времени жизни. Вследствие этого экспериментальное нахождение точного значения TON представляет собой сложную задачу. Теоретически это может быть достигнуто в условиях непрерывного поддержания постоянных концентраций реагентов и продуктов при контролируемой степени конверсии вплоть до полного прекращения реакции. Более практичным упрощенным подходом является оценка периода полудеактивации катализатора, основанная на теоретической предпосылке [3] о том, что процесс его дезактивации может быть аппроксимирован кинетикой первого порядка. Более подробно процесс расчёта TON показан далее

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализатора

Для синтеза катализаторов использовали мельницу «Активатор-2SL» (рис. 1). Скорости вращения для центральной оси ≤ 993 об/мин, а для барабанов ≤ 1490 об/мин. Радиусы вращения для планетарного вращения: 52,5 мм, для барабана относительно своего центра: 35 мм (соотношение: 1,5). Потребляемая мощность: 1,7 кВт, 380 В/3 фазы. Объём барабанов: 220 см³.

Мелющие тела:

малые мелющие тела – диаметр 5 мм,

большие мелющие тела – диаметр 8 мм,

Загрузка в каждом барабане мелющих тел и порошка:

малые мелющие тела – 90 шт.

большие мелющие тела – 90 шт.

порошок – 42,369 г.

Для регулировки мощности использовали инвертор TOSVERT VF-S11 фирмы Toshiba. Были использованы следующие регулировки мощности: 30Гц, 40Гц, 50Гц. Первый способ: В барабан механоактиватора загружали отмеренное количество носителя (силикагель) и шестиводного нитрата никеля ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (общая масса: 42,369 г, соотношение по массе носитель: $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – от 2,35:1 до 1:1,52). Далее проводили МА при расходуемой энергии 0,08-7,89 кДж/г смесь (режимы работы механоактиватора те же, что и выше).

Далее механоактивированную смесь кальцинировали следующим образом: 3 часа при 170°C, два часа (или до прекращения изменения массы) при 470 °C. После охлаждали до комнатной температуры и восстанавливали стандартным образом [8-11] непосредственно перед опытом (режим восстановления см. ниже).

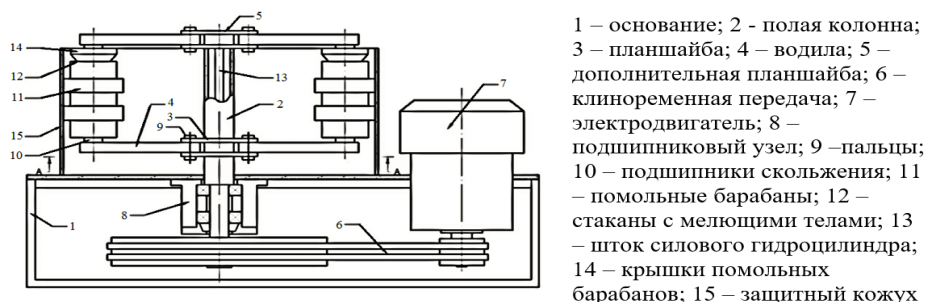


Рис. 1. Схема механоактиватора планетарного типа [7]

Fig. 1. Schematic diagram of a planetary type mechanical activator [7]

Первый способ: В барабан механоактиватора загружали отмеренное количество носителя (силикагель) и шестиводного нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) (общая масса: 42,369 г, соотношение по массе носитель: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ – от 2,35:1 до 1:1,52). Далее проводили МА при расходуемой энергии 0,08-7,89 кДж/гсмесь (режимы работы механоактиватора те же, что и выше). Далее механоактивированную смесь кальцинировали следующим образом: 3 часа при 170 °С, два часа (или до прекращения изменения массы) при 470 °С. После охлаждали до комнатной температуры и восстанавливали стандартным образом [8-11] непосредственно перед опытом (режим восстановления см. ниже). Второй способ [12] заключался в следующем. В барабан механоактиватора загружали отмеренное количество силикагеля (SiO_2), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ и NH_4NO_3 (общая масса: 41,369 г, соотношение по массе SiO_2 : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$: NH_4NO_3 – от 1:1,24:1,24 до 1:1,65:2,65). Нитрат аммония использовался как балластное вещество, которое увеличивало диспергирование металла по поверхности подложки, а также легко могло быть элиминировано из состава прекурсора. Далее проводили механоактивацию при расходуемой энергии 0,96-2,48 кДж/гсмесь, что соответствует следующим режимам работы механоактиватора: 40Гц на инверторе TOSVERT, время механоактивации: 60-120 с. Далее механоактивированную смесь кальцинировали следующим образом: 3 часа при 170 °С, два часа (или до прекращения изменения массы) при 470 °С. После охлаждали до комнатной температуры и восстанавливали стандартным образом [13-16] непосредственно перед опытом (режим восстановления см. ниже).

Описанные способы позволяют получать никелевые катализаторы на различных подложках с различным количеством нанесённого катализатора путём варьирования соотношения исходных компонентов.

Определение активности и стабильности

Оценка стабильности катализаторов проводилась в условиях циклического гидрирования последовательных порций диэтилметилкарбинола (ДЭМК) на одной и той же навеске катализатора без её замены. Объем каждой порции реактанта составлял 8,9 ммоль; данная величина была выбрана для минимизации погрешности измерений и обеспечения корректного определения каталитической активности [3, 17].

Процедура проведения испытания заключалась в следующем: после достижения 100% конверсии предыдущей порции ДЭМК и проведения операции дополнительного наводораживания катализатора, в реакционную систему вводили следующую порцию субстрата. Циклы, включающие гидрирование и последующее наводораживание, повторяли до момента снижения исходной активности катализатора в два раза.

В ходе каждого цикла проводили мониторинг кинетической кривой, регистрируя объем поглощенного водорода в функции от времени. Дополнительно фиксировали общую продолжительность каждого цикла для последующего расчета времени, затраченного на двукратную деактивацию катализатора. Обработка полученных данных позволила рассчитать значения активности катализатора для каждой введенной порции ДЭМК. В сравнительный анализ, помимо образцов, синтезированных механохимическим способом, были включены катализатор аналогичного состава (Ni/SiO_2), полученный методом пропитки [18], а также промышленный аналог на основе скелетного никеля [19-21]. Проведенный анализ выявил, что наихудшие каталитические характеристики продемонстрировал образец, синтезированный методом пропитки, для которого наблюдались низкая начальная активность и ее быстрое снижение в ходе процесса. Схожей величиной начальной активности обладал катализатор на осно-

ве скелетного никеля, однако, в отличие от нанесенного аналога, он сохранял ее в течение значительно более длительного времени. Для количественной оценки устойчивости катализаторов необходимо определить число каталитических циклов, выдерживаемое одним активным центром (см. уравнения 6, 7 [3]).

Ввиду исключительной трудоемкости и высокой погрешности прямого экспериментального определения величины TON, в настоящей работе был применен косвенный метод его расчета, основанный на времени снижения исходной активности катализатора в два раза (см. уравнение 8 [22, 23]).

$$TON = \frac{N_{\text{циклов}}^0}{N_{\text{ак}}^0} = \frac{(\text{степень превращения})(\text{количество субстрата})}{\text{количество активных центров}}, \quad (6)$$

$$TON = \int_0^{\infty} TOF(\tau) \cdot d\tau, \quad (7)$$

$$TON \approx \frac{TOF \cdot \tau_{1/2}^{\text{деак}}}{\ln 2}, \quad (8)$$

где $N_{\text{циклов}}^0$ – общее количество циклов превращения исходного вещества в продукт реакции до полной потери активности катализатора (до полной его дезактивации); $N_{\text{ак}}^0$ – количество активных центров; $\tau_{\text{деак}}$ – время, необходимое для полной потери активности; $\tau_{1/2}^{\text{деак}}$ – общее время всех опытов до снижения активности в два раза относительного начального значения. Таким образом, для последующего расчёта стабильности – оборотного числа (TON) – потребовалось определить два ключевых параметра: абсолютную активность (TOF) и время полудеактивации катализатора ($\tau_{1/2}^{\text{деак}}$). Методика нахождения времени $\tau_{1/2}^{\text{деак}}$ была описана ранее. Расчёт величины TOF проводили в соответствии с уравнением 5.

Количество активных центров, необходимое для вычисления TOF, оценивали на основе данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), полученных для восстановленных образцов катализаторов. За основу расчётов была принята поверхностная концентрация металлического никеля (Ni^0) и его ключевых оксидных форм, что позволило оценить долю поверхностно-доступных активных центров. Для катализатора на основе скелетного никеля использовали литературные данные о концентрации активных центров, приведенные в работе [24, 25].

Результаты исследования устойчивости работы катализатора сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Устойчивость работы катализаторов
Table 1. Stability of catalyst operation

¹ Катализатор	² A	TOF, с ⁻¹	³ $\Sigma \eta \times 10^2$, моль ДЭМК	$\tau_{1/2}^{\text{деак}}$, с	TON
$\text{Ni}_{7\% \text{ масс.}}/\text{SiO}_2^{\text{мех2}}$ режим МА: 60с/40Гц	680	0,18	5,1	6660	1700
$\text{Ni}_{7\% \text{ масс.}}/\text{SiO}_2^{\text{мех3}}$ режим МА: 60с/40Гц модификатор: ТЭА	740	0,19	6,1	3390	941
$\text{Ni}_{15\% \text{ масс.}}/\text{SiO}_2^{\text{мех3}}$ режим МА: 60с/40Гц модификатор: NH_4NO_3	708	0,29	4,2	4350	1850
$\text{Ni}_{25\% \text{ масс.}}/\text{SiO}_2^{\text{мех2}}$ режим МА: 30с/40Гц	431	0,40	3,7	4440	2565
$\text{Ni}_{25\% \text{ масс.}}/\text{SiO}_2^{\text{мех2}}$ режим МА: 60с/40Гц	526	0,49	9,4	4290	3025
$\text{Ni}_{25\% \text{ масс.}}/\text{SiO}_2^{\text{мех3}}$ режим МА: 60с/40Гц модификатор: NH_4NO_3	724	0,50	18,4	16980	12307
$\text{Ni}_{20,5\% \text{ масс.}}/\text{SiO}_2^{\text{пропитка}}$	151	0,17	3,2	3900	968
Скелетный никель [25]	135	0,047	12,6	6240	423

1 Сокращение «^{мех1}» использовано для катализаторов, полученных по первому способу, «^{мех2}» – для катализаторов, полученных по второму способу.

2 Активность катализатора, $\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$.

3 Общее количество прогидрированного диэтилового эфира maleиновой кислоты до падения активности в два раза.

Анализ устойчивости работы полученных катализаторов позволяет сделать следующие выводы. Катализаторы, синтезированные с помощью МА, более устойчивы, чем скелетный никель или катализатор, полученный пропиткой. Увеличение содержания никеля, увеличение подводимой энергии и использование нитрата аммония в качестве модификатора увеличивает устойчивость работы катализатора[26].

ВЫВОДЫ

Таким образом, синтез катализаторов с применением механоактивации представляет собой тонко настраиваемый метод, обладающий рядом существенных преимуществ. Получаемые данным способом каталитические системы демонстрируют значительно более высокие показатели активности и стабильности по сравнению с аналогами, синтезированными по традиционным методам. Важным преимуществом метода является возможность целенаправленной регуляции каталитических свойств путем оптимизации режимов механоактивации, что открывает перспективы для создания высокоселективных катализаторов заданного действия. Установлено, что использование нитрата аммония в качестве модификатора позволяет существенно повысить дисперсность металлической фазы на поверхности носителя и усилить металл-носительное взаимодействие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rautanen P.A., Lylykangas M.S., Aittamaa J.R., Krause A.O.I. Liquid-phase hydrogenation of naphthalene and tetralin on Ni/Al₂O₃: Kinetic modeling. *Industrial & engineering chemistry research*. 2002. N 41(24). P. 5966-5975.
2. Lylykangas M.S., Rautanen P.A., Krause A.O.I. Liquid-phase hydrogenation kinetics of multicomponent aromatic mixtures on Ni/Al₂O₃. *Industrial & engineering chemistry research*. 2002. N 41(23). P. 5632-5639.
3. Афиневский А.В., Проzorov Д.А., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Гидрирование на гетерогенных катализаторах. Казань. Общество с ограниченной ответственностью "Бук". 2020. 476 с. Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Rumyantsev R.N. Scientific Council of the Russian Academy of Sciences on Physical Chemistry, Ivanovo State University of Chemical Technology. 2020. 476 p.
4. Boudart M. Turnover rates in heterogeneous catalysis. *Chemical reviews*. 1995. N 3(95). P. 661-666.
5. Vannice M.A., Joyce W.H. Kinetics of catalytic reactions: monograph. New York: Springer, 2005. 257 p.
6. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Y., Gordina N.E. Effect of adsorption-catalytic deformation and partial deactivation on the determination of the absolute activity of a liquid phase hydrogenation catalyst. *Fine Chemical Technologies*. 2023. N 4(18). P. 341-354.
7. Даненова Г.Т., Ахметжанов Т.Б., Коккоз М.М., Тутанов С.К. Моделирование контактных напряжений конструкции планетарной мельницы. *Международный журнал экспериментального образования*. 2015. № 2-1. P. 27-31.

Показано, что при низких степенях нанесения данный подход оказывается менее эффективным вследствие уменьшения доли активного металла, однако в области высоких нагрузок приводит к многократному повышению эксплуатационной стабильности катализаторов. Кроме того, метод механоактивации позволяет значительно сократить ресурсозатраты и объем отходов при синтезе катализаторов, что определяет его перспективность для практического применения.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Работа согласована с координационным планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2025.

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

The work was carried out within the framework of the state assignment for the implementation of research (Topic No. FZZW-2024-0004). The work is consistent with the coordination plan of research of the Scientific Council of the Russian Academy of Sciences on Physical Chemistry for 2025.

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

REFERENCES

1. Rautanen P.A., Lylykangas M.S., Aittamaa J.R., Krause A.O.I. Liquid-phase hydrogenation of naphthalene and tetralin on Ni/Al₂O₃: Kinetic modeling. *Industrial & engineering chemistry research*. 2002., N 41(24). P. 5966-5975.
2. Lylykangas M.S., Rautanen P.A., Krause A.O.I. Liquid-phase hydrogenation kinetics of multicomponent aromatic mixtures on Ni/Al₂O₃. *Industrial & engineering chemistry research*. 2002. N 41(23). P. 5632-5639.
3. Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Rumyantsev R.N. Hydrogenation on heterogeneous catalysts. Kazan. Limited Liability Company "Buk". 2020. 476 p. Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Rumyantsev R.N. Scientific Council of the Russian Academy of Sciences on Physical Chemistry, Ivanovo State University of Chemical Technology. 2020. 476 p.
4. Boudart M. Turnover rates in heterogeneous catalysis. *Chemical reviews*. 1995. N 3(95). P. 661-666.
5. Vannice M.A., Joyce W.H. Kinetics of catalytic reactions: monograph. New York: Springer, 2005. 257 p.
6. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Y., Gordina N.E. Effect of adsorption-catalytic deformation and partial deactivation on the determination of the absolute activity of a liquid phase hydrogenation catalyst. *Fine Chemical Technologies*. 2023. N 4(18). P. 341-354.
7. Danenova G.T., Akhmetzhanov T.B., Kokkoz M.M., Tutanov S.K. Modeling of contact stresses of the planetary mill design. *International Journal of Experimental Education*. 2015. N 2-1. P. 27-31.

8. **Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Сухачев Я.П., Лукин М.В.** Каталитические свойства никеля в реакции жидкофазного гидрирования двойной связи «углерод-углерод». *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 6. С. 95-101.
9. **Никитин К.А.** Механоактивация как способ получения новых катализаторов жидкофазной гидрогенизации. Тез. Докл. Химия и химическая технология: достижения и перспективы: Сборник материалов V всероссийской конференции, Кемерово, 26–27 ноября 2020 года. Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева. 2020. С. 211-212.
10. **Никитин К.А.** Исследование морфологии механоактивированных прекурсоров катализаторов гидрирования на основе никеля. Тез. Докл. V Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», Иваново, 30 июня – 2 июля 2021 года. Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет. 2021. С. 385-386.
11. **Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В.** Закономерности дезактивации нанесенных никелевых катализаторов гидрирования сульфид-ионом. *Журнал Физической Химии*. 2019. № 11(93). С. 1681–1686
12. Патент № 2796743 C1 Российская Федерация, МПК B01J 37/04, B01J 23/755, B01J 37/08. Способ механохимического синтеза никелевого катализатора гидрирования: № 2021135159; заявл. 01.12.2021; опубл. 29.05.2023.
13. **Никитин К.А.** Влияние модифицирующих добавок на активность механохимически синтезированных никелевых катализаторов гидрирования. Тез. Докл. Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2-х томах, Томск, 16–19 мая 2022 года. Том 1. Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2022. С. 377-378.
14. **Никитин К.А.** Влияние модифицирующих добавок на удельную площадь поверхности механохимически синтезированных никелевых катализаторов. Тез. Докл. Химические технологии функциональных материалов: материалы IX Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции, Новосибирск, 25–27 мая 2023 года. Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2023. С. 101-102.
15. **Никитин К.А.** Влияние добавки нитрата аммония на удельную площадь поверхности механохимически синтезированных никелевых катализаторов. Сб. тр. Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. № 5(14). С. 56-59.
16. **Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Никитин К.А.** Адсорбционная деформация при жидкофазном гидрировании кратной углеродной связи на массивном и нанесенных никелевых катализаторах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. № 1(65). С. 66-75.
17. **Прозоров Д.А.** Адсорбционные и каталитические свойства никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации: специальность 02.00.04 "Физическая химия". диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Прозоров Дмитрий Алексеевич; Нижний Новгород, 2019. 335 с.
18. Патент № 2604093 C1 Российская Федерация, МПК B01J 37/02, B01J23/755. Способ получения катализатора реакций гидрогенизации / **Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю.**; заявитель и патентообладатель ИГХТУ. № 2015143251/04; заявл. 09.10.2015; опубл. 10.12.2016. Бюл. № 34.
8. **Afineevskiy A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Lukin M.V.** Catalytic properties of nickel in the liquid-phase hydrogenation reaction of the carbon-carbon double bond. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 6. P. 95-101.
9. **Nikitin K.A.** Mechanical activation as a method for obtaining new catalysts for liquid-phase hydrogenation. Abstract. Chemistry and chemical technology: achievements and prospects: collection of proceedings of the V all-Russian conference, Kemerovo, November 26-27, 2020. Kemerovo: Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev. 2020. P. 211-212.
10. **Nikitin K.A.** Morphology study of mechanically activated precursors of nickel-based hydrogenation catalysts. Thesis. Dokl. V All-Russian Scientific Conference (with international participation) "Actual problems of theory and practice of heterogeneous catalysts and adsorbents", Ivanovo, June 30 - July 2, 2021. Ivanovo: Ivanovo State University of Chemical Technology. 2021. P. 385-386.
11. **Prozorov D.A., Afineevsky A.V., Knyazev A.V.** Patterns of deactivation of deposited nickel catalysts of sulfide ion hydrogenation. *Journal Of Physical Chemistry*. 2019. N 11(93). P. 1681-1686.
12. Patent N 2796743 C1 Russian Federation, IPC B01J 37/04, B01J 23/755, B01J 37/08. Method of mechanochemical synthesis of a nickel hydrogenation catalyst: N 2021135159 application dated 12/01/2021; published 05/29/2023.
13. **Nikitin K.A.** Influence of modifying additives on the activity of mechanochemically synthesized nickel hydrogenation catalysts. Thesis. Dokl. Chemistry and Chemical Technology in the 21st century: Proceedings of the XXIII International Scientific and Practical Conference of Students and Young Scientists named after prominent Chemists L.P. Kulev and N.M. Kizhner. In 2 volumes, Tomsk, May 16-19, 2022. Volume 1. Tomsk: National Research Tomsk Polytechnic University, 2022. P. 377-378.
14. **Nikitin K.A.** Influence of modifying additives on the specific surface area of mechanochemically synthesized nickel catalysts. Thesis. Dokl. Chemical technologies of functional materials : proceedings of the IX International Russian-Kazakh Scientific and Practical Conference, Novosibirsk, May 25-27, 2023. Novosibirsk : Novosibirsk State Technical University, 2023. P. 101-102.
15. **Nikitin K.A.** The effect of ammonium nitrate additives on the specific surface area of mechanochemically synthesized nickel catalysts. Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Technical Sciences. 2023. N 5(14). P. 56-59.
16. **Prozorov D.A., Afineevsky A.V., Smirnov D.V., Nikitin K.A.** Adsorption deformation during liquid-phase hydrogenation of a multiple carbon bond on massive and deposited nickel catalysts. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. N 1(65). P. 66-75.
17. **Prozorov D.A.** Adsorption and catalytic properties of nickel in liquid-phase hydrogenation reactions: specialty 02.00.04 "Physical Chemistry": dissertation for the degree of Doctor of Chemical Sciences / Prozorov Dmitry Alekseevich; Nizhny Novgorod, 2019. 335 p. – EDN TAUNKY.
18. Patent N 2604093 C1 Russian Federation, IPC B01J 37/02, B01J23/755. Method of obtaining a catalyst for hydrogenation reactions / **Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu.**; applicant and patent holder of fsbei he ihtu. N 2015143251/04; application no. 09.10.2015; publication no. 10.12.2016. Bul. N 34.
19. **Afineevsky A.V., Knyazev A.V., Lukin M.V.** Catalytic properties and deactivation of skeletal nickel in liquid-phase hydrogenation reactions. Ivanovo State University of Chem-

19. **Афинеевский А.В., Князев А.В., Лукин М.В.** Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Ивановский государственный химико-технологический университет; Под редакцией А.В. Князева. Казань: Общество с ограниченной ответственностью "Бук", 2018. 316 с. ISBN 978-5-00118-185-9.
20. **Никитин К.А.** Устойчивость нанесенных никелевых катализаторов в реакции гидрирования. Тез. Докл. XXVII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием): Нижний Новгород, 16–18 апреля 2024 г. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2024. С. 552.
21. **Никитин К.А.** Механохимический синтез нанесенного никелевого катализатора: структура и фазовый состав. Сб. тр. Актуальные проблемы химической технологии: Сборник республиканской научно-практической конференции с международным участием посвященная 85-летию профессора Махсумова Абдухамида Гафуровича и 65-летию его трудовой и научной деятельности на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа», Ташкент, 10-11 марта 2021 года. Ташкент: Ташкентский химико-технологический институт, 2021. С. 474-475.
22. **Rogers T.A. Bommarium A.S.** Utilizing simple biochemical measurements to predict lifetime output of bioatalysts in ontinuous isothermal proesses. *Hemial engineering siene*. 2010. N 6(65). P. 2118-2124.
23. **Kozuh S.A.** Refinement of everyday thinking: the energeti span model for kineti assessment of atalyti yles. *Wiley Interdisiplinary Reviews: omutational Molecular Siene*. 2012. N 5(2).C. 795-815.
24. **Кунин А.В., Ильин А.А., Морозов Л.Н., Смирнов Н.Н., Никифорова Т.Е., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н., Афинеевский А.В., Борисова О.А., Гришин И.С., Верес К.А., Курникова А.А., Габрин В.А., Гордина Н.Е.** Катализаторы и адсорбенты для переработки природного газа, производства минеральных удобрений, очистки технологических жидкостей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 132-150. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.
25. **Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Гордина Н.Е.** Влияние адсорбционно-каталитической деформации и частичной дезактивации на определение абсолютной активности катализатора жидкофазного гидрирования. *Тонкие химические технологии*. 2023. № 4(18). С. 341-354.
26. **Никитин К.А., Смирнов Д.В., Прозоров Д.А.** Влияние способа синтеза NiO/-SiOH на текстурные свойства композитов. *Стекло и керамика*. 2022. № 10(1138). С. 40-47.
- ical Technology; Edited by A.V. Knyazev. Kazan: Buk Limited Liability Company, 2018. 316 p.
20. **Nikitin K.A.** Stability of deposited nickel catalysts in the hydrogenation reaction. Thesis. Dokl. XXVII All-Russian Conference of Young Chemical Scientists (with international participation): Nizhny Novgorod, April 16-18, 2024 Nizhny Novgorod: Publishing House of N.I. Lobachevsky National Research University. 2024. P. 552.
21. **Nikitin K.A.** Mechanochemical synthesis of a deposited nickel catalyst: structure and phase composition. Collection of tr. Actual problems of chemical technology: Collection of the republican scientific and practical conference with international participation dedicated to the 85th anniversary of Professor Abdukhamid Gafurovich Makhsumov and the 65th anniversary of his work and scientific activity at the Department of Chemical Technology of Oil refining and gas", Tashkent, March 10-11, 2021. Tashkent: Tashkent Institute of Chemical Technology, 2021. P. 474-475.
22. **Rogers T.A. Bommarium A.S.** Utilizing simple biochemical measurements to predict lifetime output of bioatalysts in ontinuous isothermal proesses. *Hemial engineering siene*. 2010. N 6(65). P. 2118-2124.
23. **Kozuh S.A.** Refinement of everyday thinking: the energeti span model for kineti assessment of atalyti yles. *Wiley Interdisiplinary Reviews: omutational Molecular Siene*. 2012. N 5(2). P. 795-815.
24. **Kunin A.V., Ilyin A.A., Morozov L.N., Smirnov N.N., Nikiforova T.E., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N., Afineevskiy A.V., Borisova O.A., Grishin I.S., Veres K.A., Kurnikova A.A., Gabrin V.A., Gordina N.E.** Catalysts and adsorbents for conversion of natural gas, fertilizers production, purification of technological liquids. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 132-150. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.
25. **Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Gordina N.E.** The effect of adsorption-catalytic deformation and partial deactivation on the determination of the absolute activity of a liquid-phase hydrogenation catalyst. *Fine chemical technologies*. 2023. N 4(18). P. 341-354.
26. **Nikitin K.A., Smirnov D.V., Prozorov D.A.** Influence of the NiO/-SiOH synthesis method on the textural properties of composites. *Glass and ceramics*. 2022. N 10(1138). P. 40-47.

Поступила в редакцию(Received) 05.06.2025
Принята к опубликованию (Accepted) 08.07.2025