

КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДА: СИНТЕЗ, АКТИВНОСТЬ (ОБЗОР)

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

Смирнов Дмитрий Владимирович (ORCID 0000-0002-5550-3866), Прозоров Дмитрий Алексеевич (ORCID0000-0002-1749-2828), Афинеевский Андрей Владимирович (ORCID0000-0001-6933-5130), Никитин Кирилл Андреевич (ORCID 0000-0002-0969-7057)

Ивановский государственный химико-технологический университет,

г. Иваново, Россия. 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.

E-mail: morgandvs37@gmail.com, prozorovda@mail.ru, afineevskii@mail.ru, kirillnikitin09@gmail.com

В работе рассматриваются вопросы, связанные с катализаторами реакций с участием водорода. Приведены данные о различных способах синтеза нанесенных и массивных катализаторов схожего химического состава. Показаны некоторые физико-химические и эксплуатационные характеристики катализаторов, получаемых нанесением активного металла на различные подложки. Представлены данные об особенностях адсорбции водорода в различных состояниях на поверхности катализатора. Полученные данные были определены методами низкотемпературной адсорбции, инфракрасной спектроскопии и калориметрии. Разобраны особенности определения активности катализаторов в различных реакциях с участием водорода, таких как жидкофазная гидрогенизация, метанирование, синтез метанола и гидроочистка. Также приводятся данные о каталитических ядах и влиянии их на активность катализаторов. Данные, представленные в обзоре, позволяют понять коррелируют ли между собой активность катализаторов с методом их синтеза.

Ключевые слова: адсорбция, водород, катализатор, активность, синтез

CATALYSTS OF REACTIONS INVOLVING HYDROGEN: SYNTHESIS, FEATURES, ACTIVITY (REVIEW)

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

Smirnov Dmitry Vladimirovich (ORCID 0000-0002-5550-3866), Prozorov Dmitry Alekseevich (ORCID 0000-0002-1749-2828), Afineevsky Andrey Vladimirovich (ORCID 0000-0001-6933-5130), Nikitin Kirill Andreevich (ORCID 0000-0002-0969-7057)

Ivanovo State University of Chemistry and Technology,

Ivanovo, Russia. 153000, Ivanovo region, Ivanovo, Sheremetevsky Ave., 7.

E-mail: morgandvs37@gmail.com, prozorovda@mail.ru, afineevskii@mail.ru, kirillnikitin09@gmail.com

The paper discusses issues related to catalysts of reactions involving hydrogen. Data on various methods of synthesis of deposited and massive catalysts of similar chemical composition are presented. Some physico-chemical and operational characteristics of catalysts obtained by deposition of an active metal on various substrates are shown. Data on the features of hydrogen adsorption in various states on the catalyst surface are presented. The data obtained were determined by low-temperature adsorption, infrared spectrometry, and calorimetry. The features of determining the activity of catalysts in various reactions involving hydrogen, such as liquid-phase hydrogenation, methanation, methanol synthesis, and hydrotreating, are analyzed. Data on catalytic poisons and their effect on the activity of catalysts are also provided. The data presented in the review make it possible to understand whether the activity of the catalysts correlates with the method of their synthesis.

Keywords: adsorption, hydrogen, catalyst, activity, synthesis

ВВЕДЕНИЕ

Реакции с участием водорода составляют огромную долю всей отрасли переработки углеводородов. Протекание таких реакций происходит с

применением катализаторов различного типа и химического состава. Синтез каждого из катализаторов производится по своей методике и зачастую даже катализаторы схожего химического со-

става обладают различными физико-химическими свойствами. В обзоре будут рассмотрены: особенности синтеза катализаторов различных типов, их адсорбционные свойства по отношению к водороду и каталитическим ядам различного строения, кинетика реакций с участием водородсодержащих газов. Рассмотрение вышеперечисленных особенностей протекания каталитических реакций позволит понять фундаментальные основы подбора каталитических систем реакций с участием водородсодержащих газов (жидкофазная гидрогенизация, метанирование, синтез метанола, гидроочистка светлых нефтепродуктов, паровая конверсия природного газа).

Будут рассмотрены корреляции параметров дезактивации катализаторов соединениями, обладающими высоким адсорбционным потенциалом, со смещением поверхностных равновесий

реагирующих соединений, в первую очередь водорода. Основной целью данного обзора является поиск взаимосвязи параметров синтеза катализаторов с их активностью и селективностью.

Синтез нанесенных и массивных катализаторов реакций гидрогенизации

Наиболее распространенными в реакциях жидкофазной гидрогенизации являются катализаторы, содержащие в своем составе такие переходные металлы как: Ni, Co, Fe, Cu, Pt, Re, Pd, Ru, Rh, Ir, а также их соли и оксиды. Кроме того, существуют и достаточно широко используются катализаторы, нанесенные на подложку.

В качестве подложки применяют как природные (глины, пемза, диатомит, асбест и т.д.), так и синтетические материалы (активные угли, силикагель, алюмосиликаты, оксиды алюминия, магнезия, циркония и т.д.).

Таблица 1

**Гетерогенные катализаторы гидрирования на основе переходных металлов [1-11]
Table 1. Heterogeneous hydrogenation catalysts based on transition metals [1-11]**

Классы органических Соединений	Активный металл
Этиленовые связи	Нанесенные Ni, Pd, Pt, Co
Ацетиленовые связи	Нанесенные Pd, Ni, Co, Cu, Au
Карбонильная группа	Нанесенные Ni, Cu, Co, Cu, Au, Ag
Карбоксильная группа и ее производные	Биметаллические Cu-Cr, металлический Ni
Кратные связи между атомами углерода и азота	Ni-Nb, Ni, нанесенные Ni, Pd, Pt, Cu, биметаллические Ni-Cr
Нитрогруппа	Металлические Ni и Cu, Нанесенные Pd, Ni, Cu, Pt
Группа диазония	Нанесенные Fe, Ni
Сульфогруппа	Металлический Ni, Cu
Связи между атомами углерода и галогена	Металлический Ni, Cu, Нанесенные Pd, Ni, Cu
Ароматические соединения и гетероциклические соединения	Металлический Ni, Cu, Нанесенные Pd, Ni, Cu

Наибольшее распространение имеют катализаторы на основе никеля, кобальта, меди и благородных металлов. По отношению к прочим, катализаторы на основе никеля и меди находятся в более выгодном положении, поскольку они дешевле и проще в получении.

Синтез нанесенных катализаторов на основе переходных металлов традиционно включает в себя следующие стадии [1-11]:

1. Пропитка носителя раствором солей металлов;
2. Носитель отфильтровывают и прокаливают;
3. Стадия активации (восстановления);
4. Пассивация активной поверхности металла.

Наиболее часто используются в промышленности катализаторы, нанесенные на подложку. Методика синтеза подобных катализаторов зачастую

схожа, отличия могут заключаться в условиях проведения отдельных стадий. Так, например, в диссертации [12] синтез монометаллических нанесенных медных катализаторов осуществляли методом осаждения мочевиной. В качестве прекурсора меди использовали $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (водный раствор). В качестве носителя был выбран силикагель марки MS с удельной поверхностью ($S_{\text{уд.}} = 108 \text{ м}^2/\text{г}$). Методика синтеза представляла собой смешение раствора нитрата меди с носителем. Далее полученный раствор фильтровался и промывался. Затем осадок подвергался сушке и прокаливанию. В итоге получили катализатор содержащий 3 масс. % меди. Известна также методика нанесения кобальта и магнезия на подложку из оксида алюминия различных кристаллических

структур. Катализаторы Co-Mg/ γ -Al₂O₃, Co-Mg/ θ -Al₂O₃, Co-Mg/ α -Al₂O₃ могут быть синтезированы методом пропитки по влагоемкости. Для этого используется пропиточный раствор Co(NO₃)₂ с добавлением Mg(NO₃)₂. Соотношение Co:MgO в готовом катализаторе 100:5. Расчетная массовая доля кобальта составляла 15%. После пропитки

образцы подвергали термической обработке, вначале - сушка при температуре 100 °С в сушильном шкафу в течение одного часа, затем - прокаливание в течение 1 часа при 200 °С и 3 часа при 350 °С. Исходя из данной методики, получаются катализаторы с физико-химическими параметрами, указанными в таблице 2 [13].

Таблица 2

Физико-химические показатели Co-Mg катализаторов
Table 2. Physicochemical properties of Co-Mg catalysts

Катализатор	Содержание Co % масс.	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер пор, нм	Объём пор, см ³ /г
Co-Mg/ γ -Al ₂ O ₃	16.65	242.1	7.62	0.46
Co-Mg/ θ -Al ₂ O ₃	17.09	76.2	10.85	0.21
Co-Mg/ α -Al ₂ O ₃	14.99	11.7	6.98	0.02

В статье [14] рассмотрено влияние ряда параметров приготовления катализаторов, предназначенных для синтеза Фишера-Тропша в неподвижном слое на основе интерметаллидов ZrFe и ZrFe₂ в металлокерамической матрице Al₂O₃/Al, на текстурные, структурно-механические и каталитические свойства композитных систем. Обнаружен немонотонный характер зависимости активности катализаторов от дисперсности частиц интерметаллида, а также селективности, активности и механической прочности от температуры прокаливания композита и порядка гидрирования.

Также известен катализатор синтеза синтетических углеводородов, нанесенный на силикагель [15]. Он представляет собой смесь оксидов кобальта и алюминия нанесенные на подложку. Оксиды металлов получали из нитратов. Синтез производили методом пропитки с дальнейшей сушкой и прокаливанием. В результате получали катализатор, содержащий 20 масс. % кобальта и 1% алюминия. Нанесенные никелевые катализаторы также могут быть приготовлены различными методиками. Так в работе [16] катализаторы готовили методом глубокой пропитки носителя (МГП), а также капиллярной пропитки носителя по влагоемкости (МКП) растворами азотнокислых солей металлов переменной валентности. Суть способа капиллярной пропитки носителя (γ -Al₂O₃) по влагоемкости водным раствором азотнокислых солей заключается в том, что носитель пропитывается по его влагоемкости растворами солей металлов, и активная фаза концентрируется на поверхности в виде «корочки».

Наряду с нанесенными катализаторами в промышленной и лабораторной практике используются и массивные. Методики синтеза массивных катализаторов, также, как и в случае с нанесенными, отличаются друг от друга, зачастую

имея при этом схожие стадии. В патентах [17-19] описаны процессы гидрообработки углеводородных потоков с использованием массивных катализаторов, содержащих три компонента (Ni, Mo и W), и особенности синтеза таких систем, обладающих высокой активностью и селективностью в рассматриваемых гидропроцессах. Авторы связывают высокую активность массивных Ni-Mo-W сульфидных катализаторов со строением их предшественников.

Одной из распространенных методик синтеза скелетных катализаторов является выщелачивание из сплава. В работе [20] показано, что скелетный никель, полученный методом выщелачивания, проявляет высокую активность в реакции гидрирования.

В работе [21] говорится о том, что представляется перспективным использование для синтеза массивных высокодисперсных катализаторов метода механохимической активации (МА), который служит основой безотходных технологий производства катализаторов. Показана возможность [22] синтеза массивных катализаторов с использованием метода механохимической активации (МА). Методом МА синтезированы предшественники Ni-Mo катализаторов гидрогенизационных процессов. В работе были изучены различные физико-химические показатели механоактивированных композитов с атомным соотношением Ni:Mo = 1.0 и 1.4. Установлено, что в процессе совместной МА Ni- и Mo-содержащих солей протекают твердофазные реакции с образованием сложных рентгеноаморфных соединений, которые после прокаливания при 520 °С образуют молибдаты никеля, практически полностью состоящие из высокоактивной модификации β -NiMoO₄, сульфидирование которой вызывает образование фаз MoS₂, Ni₃S₂.

По составу продуктов превращения 1-метилнафталина и дибензотиофена на промышленном и массивном катализаторах сделан вывод о более высокой гидрирующей активности массивного катализатора.

Таким образом, синтез катализаторов достаточно широкая отрасль науки и достаточно разнообразная. Можно обоснованно говорить о прямых корреляциях условий синтеза с физико-химическими и эксплуатационными свойствами при однотипном химическом составе. Однако кроме текстурных и физико-химических характеристик на активность и селективность катализаторов оказывает влияние их адсорбционная способность и сродство по отношению к водороду.

Особенности адсорбции водорода на переходных металлах и катализаторах на их основе

Все катализаторы обладают развитой поверхностью, на которой протекают стадии адсорбции/десорбции водорода и органического субстрата. В различных источниках [23-25] различают от 3 до 10 адсорбционных форм водорода на поверхности переходных металлов, отличающихся между собой по типу и энергии связи.

Чаще всего упоминается 4 адсорбционных формы водорода: две молекулярных и две атомарных (ионизированная и неионизированная) [26], схематично адсорбция водорода в различных формах и теплоты их адсорбции представлены на рис. 1.



Рис. 1. Схема образования адсорбированного водорода на поверхности металла, по данным [26-28], где $\uparrow\delta$ частичный перенос заряда

Fig. 1. Scheme of formation of adsorbed hydrogen on the metal surface, according to data [26-28], where $\uparrow\delta$ is the partial charge transfer

Индивидуальная адсорбционная форма водорода представляет собой поверхностный комплекс с определенной структурой и энергетическими характеристиками [29]. В его состав входят как активные центры, так и атомы или молекулы водорода. Все индивидуальные формы адсорбированного водорода обладают энергией связи, лежащей в пределах от 30 до 150 кДж/моль. Молекулярная слабосвязанная форма водорода адсорбируется на поверхности металла обратимо и обладает температурой десорбции $-80 \div 30$ °C. Водород данной формы лабилен, однороден и адсорбируется в большей степени на микродефектах поверхности. Наибольшее количество водорода, адсорбированного из растворов, относится к молекулярному.

Второй формой водорода, описанной в литературе [29-31], является молекулярная мостиковая. Она отличается от молекулярной тем, что атомы водорода одновременно контактируют ме-

жду собой и каждый из них также контактирует с поверхностью металла. Данная форма обладает температурой десорбции $20 \div 220$ °C. Наибольшая величина адсорбции молекулярной мостиковой формы водорода наблюдается на поверхности никеля. Атомарная неионизированная форма водорода образуется благодаря разрыву мостиковой структуры и диссоциации молекулярного водорода [32]. Данная диссоциативная реакция протекает по уравнению:



Атомарная ионизированная форма адсорбированного водорода является прочно связанной с поверхностью, и чаще всего образуется на переходных металлах [33]. Данная форма водорода существует между поверхностными и объемными атомами кристаллической решетки металлов.

Все формы водорода по-разному взаимодействуют с поверхностью катализаторов, что оказывает влияние на активность катализаторов

реакций с участием водорода. Каждую из реакций протекающую на катализаторе и с участием водорода в качестве одного из реагентов определяет свой набор форм водорода. В статье [34] рассматриваются адсорбционные характеристики водорода на поверхности палладиевого катализатора с применением подложки из активированного угля, обладающего удельной поверхностью 600-800 м²/г. Авторами было выявлено увеличение величин адсорбции водорода с 1.3 до 5.0 см³/г. при увеличении процентного содержания палладия на поверхности активированного угля, рассмотрена термодинамика адсорбции водорода по данным адсорбционной калориметрии.

Согласно наиболее распространенной точке зрения, адсорбированный водород присутствует на поверхности скелетного никеля, по крайней мере, в виде одной молекулярной и двух атомарных, в той или иной мере ионизированных, форм [35]. В данной работе описывается использование метода рК-спектрометрии (рис. 2) для установления количества адсорбированного водорода на поверхности скелетного никеля (см³/г).

После обработки полученных гистограмм получается зависимость адсорбции водорода на скелетном никеле от $-\lg P_{H_2}$ (рис. 3) [35].

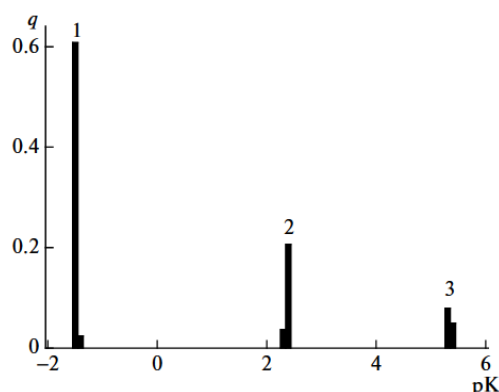
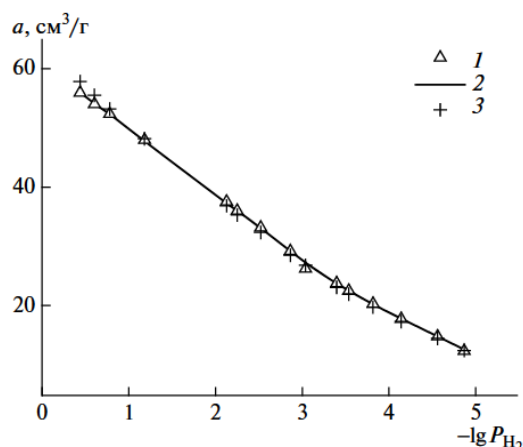


Рис. 2. рК- спектр адсорбированного водорода на поверхности скелетного никеля
Fig. 2. рК spectrum of adsorbed hydrogen on the surface of skeletal nickel



1 – экспериментальные значения, 2 – расчет из рК-спектра, 3 – расчет по уравнению
Рис. 3. Зависимость адсорбции водорода на скелетном никеле от $-\lg P_{H_2}$ [35]
1 – experimental values, 2 – calculation from the рК spectrum, 3 – calculation using the equation
Fig. 3. Dependence of hydrogen adsorption on skeletal nickel on $-\lg P_{H_2}$ [35]

С помощью предложенного Рязановым М.А. экспериментального метода могут быть получены данные по количеству адсорбированных на поверхности катализатора индивидуальных форм водорода. Количество адсорбированных форм водорода также может быть определено и с

помощью метода химического обезводороживания. В таблице 3 представлены теплоты сорбции водорода на нанесенных палладиевых катализаторах. Распределение теплот по степени заполнения подтверждает наличие на поверхности катализаторов от 2 до 4 форм сорбированного водорода.

Теплоты сорбции водорода на нанесенных палладиевых катализаторах [36]
Table 3. Heats of hydrogen sorption on supported palladium catalysts [36]

θ_{H_2}	$-\Delta_{\text{сор}}H(H_2),$ кДж/моль	θ_{H_2}	$-\Delta_{\text{сор}}H(H_2),$ кДж/моль	θ_{H_2}	$-\Delta_{\text{сор}}H(H_2),$ кДж/моль
0.5	151.2±1.5	0.3	137.6±1.4	0	158±1.5
1	29.6±0.3	0.65	68.8±0.7	0.57	46.0±0.5
		1	7.0±0.7	0.77	16.9±0.2
				1	3.6±0.3

В работе [37] обсуждены результаты экспериментального исследования кинетики поглощения водорода образцами пористого никелевого катализатора в водном растворе гидроксида натрия. В работах [38-41] приводятся сведения о различных частотах колебаний адсорбированного водорода. Наиболее часто встречаются частоты, лежащие в интервале от 700 до 1100 см^{-1} и от 1700 до 2100 см^{-1} . Данные литературы позволяют сделать вывод, что подобные пики показывают наличие водорода в различных формах (адсорбированный, растворенный и окклюдируемый).

Водород обладает таким свойством как лабильность. Это позволяет ему образовывать достаточно сильные связи с растворителем [42]. Например, в работе [43] сказано, что при повышении температуры возрастает лабильность водородных связей, вследствие чего существует возможность миграции необходимых веществ. Анализ работы [44] показал возможность применения лабильности водородных связей для изменения текучести нефти.

Каталитические яды, активность катализатора на основе переходных металлов в условиях дезактивации

Под активностью катализаторов зачастую понимают скорость реакции, когда степень превращения меньше 0.1. С течением времени активность катализаторов снижается и требуется их замена или регенерация.

Причины снижения активности катализатора могут быть различного происхождения. Снижение активности может возникнуть вследствие протекания реакций, приводящих к окислению катализатора. Также причинами падения активности может являться «закупоривание» пор катализатора и контакт с каталитическими ядами.

Многие катализаторы снижают свою активность при введении в реакционную систему дезактивирующих соединений вначале резко, а затем при достижении определенной концентрации яда активность остается стационарной. Селективность образования целевого продукта при

этом может увеличиваться, уменьшаться или оставаться неизменной [30, 45-47]. Например, в работе [48] в качестве катализатора исследовалась железная стружка (сталь 20), являющаяся отходом металлообрабатывающего производства [49].

Снижение каталитической активности железной стружки, как сказано в данной работе происходит из-за блокировки активных центров катализатора сернистыми соединениями, а также его отравления органическими примесями [50].

Еще одним примером дезактивации служит процесс углекислотной конверсии метана, который сопровождается спеканием частиц активного компонента, что быстро дезактивирует традиционные катализаторы риформинга в реакционном потоке [51, 52].

Сульфид натрия согласно источникам литературы [53-56] наиболее сильно дезактивирует активные центры катализаторов жидкофазной гидрогенизации. Введение отравляющего агента проводилось в различных пропорциях, возможность дезактивации катализаторов серой и кислотом подтверждается также различными источниками [57-59].

Вследствие адсорбции яда часть активной поверхности катализатора выводится из зоны реакции. Каталитические яды могут быть подразделены на несколько классов [46, 47, 53, 60-63]:

- молекулы, в состав которых входят элементы второй подгруппы V и VI групп периодической системы за исключением азота. Однако наличие или отсутствие токсичных свойств зависит от электронной конфигурации отравляющего элемента в молекуле;

- соединения, в состав которых входят следующие металлы: Hg, Bi, Sn. В источниках [46, 64] сказано, что наличие токсичных свойств определяется структурой d-слоя адсорбированного металла. Этот тип яда обычно не допускает детоксикации;

- молекулы, соединения которых содержат кратные связи, например, CN, NO, а также соединения с высоким адсорбционным потенциалом.

Одними из самых распространенных отравляющих веществ катализаторов реакций гидрогенизации являются S, O₂, H₂S, P, As, Sb, Hg и др. В источниках [55, 56, 65] показано, что каталитические яды, содержащие серу, мышьяк, сурьму, обладают способностью накапливаться вследствие их необратимой адсорбции.

В работах [55, 66] в результате эксперимента установили, что травление никеля H₂S равномерно заполняет поверхность катализатора и ионы CO, S²⁻ адсорбируются там же где и водород. Ионы CO, S²⁻ способны десорбировать с поверхности различные формы адсорбированного водорода, включая прочносвязанные, что объясняется их высоким адсорбционным потенциалом.

Таким образом введение в каталитическую систему ядов может позволить сместить адсорбционное равновесие и тем самым повысить активность и селективность катализатора. Такое явление объясняется тем, что из зоны реакции выводятся активные центры поверхности, которые адсорбируют водород в тех формах, которые не принимают участие в реакции.

Активность катализаторов на основе переходных металлов в реакциях с участием водородсодержащих газов

Активность катализаторов может быть определена как максимальное количество молекул (N_{мол}), прореагировавших на одном активном центре (N_{ак}) за единицу времени τ [29]:

$$a = \frac{N_{\text{мол}}}{N_{\text{ак}} \cdot \tau}$$

Статья [67] рассматривает атомарный водород как продукт, выделяющийся при образовании гомологов метана. Данная форма водорода позволяет гидрировать связь – С – С –. Кроме того, в работе [68] проведено исследование показывающее, что на атомах металлической платины молекулярный водород адсорбируется с образованием активного атомарного водорода, способного к лабильности по поверхности носителя и гидрирующего продукты уплотнения, тем самым предотвращает реакции поликонденсации, приводящие к отравлению кислотных центров и к потере активности катализатора.

Таблица 4

Результаты исследования катализаторов реакций с участием водорода
Table 4. Results of the study of catalysts for reactions involving hydrogen

	Конверсия природного газа	Метанирование	Синтез метанола	Гидроочистка светлых нефтепродуктов	Гидрогенизация		Показатель
					<300 а.е.м	>300 а.е.м	
	16	28	44	173	150-300	300-1000	Молекулярная масса восстанавливаемых соединений
	Увеличение молекулярной массы восстанавливаемых соединений на выбранном катализаторе						
	15.5	30	76	100	100-150	>200	S _{уд} , м ² /г
	<10	10÷20	5÷10	20÷30	30÷50	>50	D, нм
	2.08	3.35	2.31	2.63	2.09÷2.45	2.03	d, Å
	46.2	33.3	14.3	10.5	14÷45	14.2	ОКР, нм
	Me-H ₂	Me-H ^{δ+} Me-H ₂	Me-H ^{δ-} Me-H ₂	Me-H ^{δ-}	Me-H ^{δ-} Me-H ^{δ+} Me-H ₂	Me-H ^{δ-} Me-H ^{δ+} Me-H ₂	Связанный водород
	0.268	0	0	0.0026	0.635	6.83	Активность, * см ³ ·г ⁻¹ ·мин ⁻¹
max min	850 800	<80	385 30	300 25	250 25	650 20	T(десорбции водорода), °C
	>1073	673÷873	250÷300	240÷360	>400	>400	T(активации), °C
Формы адсорбированного водорода							
Me-H ^{δ-} атомарный ионизированный							
Me-H ^{δ+} атомарный неионизированный							
Me-H ₂ молекулярный водород							

Ранее этими же авторами было показано, что заряженные атомы платины адсорбируют водород, причем в различных адсорбционных формах в зависимости от заряда металла [69, 70].

Двойная связь $C=C$ может быть прогидрирована с применением различных катализаторов. Так авторы [71] показали способность разрушения такой связи с помощью нанесенного палладиевого катализатора. Приготовленные по методике, описанной в статье, катализаторы проявили достаточно высокую активность в реакциях гидрирования линейных и циклических олефинов.

Ранее с помощью метода инфракрасной спектроскопии были получены сведения, подтверждающие адсорбцию водорода на поверхности переходных металлов в различных формах [72]. Кроме того, была проведена комплексная работа по изучению физико-химических параметров катализаторов различных реакций с участием водорода. Исследование проводили с применением современных методов анализа. Полученные данные сведены в таблицу 4. Активность всех представленных катализаторов была исследована на примере реакции жидкофазного гидрирования двойной связи. Модельным соединением был диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК). Таким образом выявлено, что для протекания реакции гидрирования ДЭМК необходимо наличие водорода в системе в трех формах, что также подтверждено литературными данными [73]. Отсутствие какой-либо из форм приводит к снижению активности катализатора либо полному ее отсутствию. Все представленные в таблице 4 данные получены экспериментальным путем, а в литературе данные позволяющие точно дать прогноз об активности катализатора по его химическому составу и физико-химическим свойствам отсутствуют. Проведенный анализ литературных данных по методикам синтеза каталитических систем на основе переходных металлов для проведения реакций жидкофазной гидрогенизации, метанирования, синтеза метанола, гидроочистки светлых нефтепродуктов, особенностей адсорбции водорода и каталитических ядов на активных центрах поверхности, активности каталитических систем в перечисленных реакциях с участием водородсодержащих газов, позволяет сделать следующие выводы и обобщения:

1. Подходы к синтезу катализаторов на основе переходных металлов для реакций с участием водорода, хоть и предусматривают несколько

различающиеся последовательности операций, но достаточно близки, и чаще всего, отличаются лишь условиями синтеза (концентрации растворов, исходные соли и/или оксиды, температура, время выдержки, наличие механоактивации компонентов и некоторые другие) и переводом в восстановленную форму активного металла. Можно предположить, что практически однотипные по химическому составу катализаторы, используемые в таких реакциях как гидрирование, синтез метанола, метанирование, гидроочистка, паровая и паровоздушная конверсия природного газа, гидроочистка нефтепродуктов должны значительно отличаться по своим адсорбционным способностям по отношению к водороду;

2. Водород (адсорбционные индивидуальные формы, окклюдированный (структурный), растворенный) связанный катализатором на основе переходных металлов можно разделить на реакционноспособный и не активный в реакциях восстановления соединений различных классов. Состояние водорода определяет активность и селективность всей каталитической системы;

3. Между различными формами водорода (адсорбционные индивидуальные формы, окклюдированный (структурный), растворенный) в каталитической системе существует равновесие. Водород лабилен. Сместить равновесие в сторону какой-либо отдельной формы связанного водорода возможно условиями проведения реакции восстановления, вводя в систему вещества с сильным адсорбционным потенциалом – каталитические яды. Подбор методов синтеза в меньшей степени влияет на состояния водорода, связанного массивным или нанесенным катализатором на основе отдельных переходных металлов;

4. В литературе отсутствует единый параметр, характеризующий активность катализатора реакций с участием водородсодержащих газов.

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

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

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.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Смирнов Д.В., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю. Исследование адсорбции водорода на нанесённых катализаторах реакций с участием водород содержащих газов. *Вестник технологического университета*. 2021. Т. 24. № 6. С. 49-54.
2. Афинеевский А.В., Князев А.В., Лукин М.В., Осадчая Т.Ю., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н. Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Казань: Бук, 2018. 316 с.: ил. – ISBN 978-5-00118-185-9. – Текст : непосредственный.
3. Navalikhina M., Krylov O. Heterogeneous hydrogenation catalysts. *Russian chemical reviews*. 1998. V. 67. № 7. P. 587–616.
4. Кипнис М.А., Газимзянов Н.Р., Алешин А.И., Агоров В.С. Пат. 2102145 Российская Федерация, МПК B01J37/04 B01J23/755. Способ получения никелевого катализатора гидрирования; заявитель и патентообладатель ЗАО НПФ «Химтэк». № 96117610/04; заявл. 05.09.1996; опубл. 20.01.1998.
5. Попов Ю.В., Мохов В.М., Щербакова К.В. Синтез симметричных и несимметричных диалкиламинов при гидрировании карбонитрилов при катализе коллоидным. *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2015. № 4. С. 38–44.
6. Батрин Ю.Д., Збарский В.Л., Козлов А.И., Лукин Е.С., Любаков П.Н., Старовойтов М.К., Тарасов В.А., Тищенко С.В. Пат. 2226187 Российская Федерация, МПК C07C205/06 B01J21/04 Способ каталитического жидкофазного нитрования ароматических соединений; заявитель и патентообладатель Козлов Александр Иванович. № 2002131309/04; заявл. 22.11.2002; опубл. 27.03.2004.
7. Долуда В.Ю., Демиденко Г.Н., Сульман М.Г. Исследование процесса каталитического гидрирования нитробензола на палладийсодержащих катализаторах в среде сверхкритического диоксида углерода. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2013. Т. 56. № 6. С. 62–65.
8. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. Москва: Мир, 1978. 485 с.
9. Вдовина Т.Н., Белый А.С., Смоликов М.Д., Дуплякин В.К. Распределение активного компонента по порам разного размера в структуре оксидных носителей. V. Распределение сульфида молибдена в пористой структуре γ -Al₂O₃. *Кинетика и катализ*. 1990. Т. 31. № 4. С. 945–949.
10. Дуплякин В.К., Белый А.С., Островский Н.М. Новые данные о состоянии и каталитических свойствах платины в катализаторах риформинга. *Докл. АН СССР*. 1989. Т. 305. № 3. С. 648–652.
11. Вдовина Т.Н., Шкуропат С.А. Влияние условий нанесения активного компонента на его распределение по зерну и порам носителя в алюмомолибденовых катализаторах гидроочистки. Материалы в сб. Региональной школы-семинара молодых ученых «Катализ в нефтепереработке и нефтехимии». Омск: Межвузовская типография ОмПИ. 1990. С. 62–63.
12. Шестеркина А.А. Синтез и исследование железосодержащих катализаторов для селективного гидрирования тройных связей и нитро – групп: дис. канд. хим. наук: 02.00.15 / Шестеркина Анастасия Алексеевна; науч. рук. Л. М. Кустов; Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук. Москва, 2018. 140 с.
1. Smirnov D.V., Prozorov D.A., Afineevsky A.V., Osadchaya T.Y. Investigation of hydrogen adsorption on deposited catalysts of reactions involving hydrogen-containing gases. *Bulletin of the Technological University*. 2021. V. 24. N 6. P. 49–54. (in Russian).
2. Afineevsky A.V., Knyazev A.V., Lukin M.V., Osadchaya T.Yu., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N. Catalytic properties and deactivation of skeletal nickel in liquid-phase hydrogenation reactions. Kazan: Buk, 2018. 316 p.: ill. – ISBN 978-5-00118-185-9. – Text :direct.
3. Navalikhina M., Krylov O. Heterogeneous hydrogenation catalysts. *Russian chemical reviews*. 1998. V. 67. N 7. P. 587–616.
4. Kipnis M.A., Gazimzyanov N.R., Aleshin A.I., Agorov V.S. Pat. 2102145 Russian Federation, IPC B01J37/04 B01J23/755. Method of obtaining a nickel hydrogenation catalyst; applicant and patent holder of JSC NPF Khimtek. N 96117610/04; application no. 05.09.1996; published on 20.01.1998. (in Russian).
5. Popov Yu.V., Mokhov V.M., Shcherbakova K.V. Synthesis of symmetric and asymmetric dialkylamines during carbonitrile hydrogenation by colloidal catalysis. *Proceedings of the Volgograd State Technical University*. 2015. N 4. P. 38–44.
6. Batrin Yu.D., Zbarsky V.L., Kozlov A.I., Lukin E.S., Lyubakov P.N., Starovoitov M.K., Tarasov V.A., Tishchenko S.V. Patent 2226187 Russian Federation, IPC C07C205/06 B01J21/04 Method of catalytic liquid-phase nitration of aromatic compounds; applicant and patent holder Kozlov Alexander Ivanovich. N 2002131309/04; application dated 22.11.2002; published on 27.03.2004. (in Russian).
7. Doluda V.Yu., Demidenko G.N., Sulman M.G. Investigation of the catalytic hydrogenation of nitrobenzene on palladium-containing catalysts in a supercritical carbon dioxide environment. *ChemChemTech [Izv. Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 6. P. 62–65.
8. Anderson J. The structure of metal catalysts. Moscow: Mir Publ., 1978. 485 p. (in Russian).
9. Vdovina T.N., Bely A.S., Smolikov M.D., Duplyakin V.K. Distribution of the active component over pores of different sizes in the structure of oxide carriers. V. Distribution of molybdenum sulfide in the porous structure of γ -Al₂O₃. *Kinetics and catalysis*. 1990. Vol. 31. N 4. P. 945–949.
10. Duplyakin V.K., Bely A.S., Ostrovsky N.M. New data on the state and catalytic properties of platinum in reforming catalysts. *Dokl. USSR Academy OF Sciences*. 1989. V. 305. N 3. P. 648–652. (in Russian).
11. Vdovina T.N., Shkuropat S.A. The effect of the conditions of application of the active component on its distribution over the grain and carrier pores in aluminum-molybdenum hydrotreating catalysts. Materials in the collection of the Regional school-seminar of young scientists "Catalysis in oil refining and petrochemistry". Omsk: Interuniversity printing house of OmPI. 1990. P. 62–63. (in Russian).
12. Shesterkina A.A. Synthesis and investigation of iron-containing catalysts for selective hydrogenation of triple bonds and nitro groups: dis. Candidate of Chemical Sciences: 02.00.15 / Anastasia Alekseevna Shesterkina; scientific director L. M. Kustov; N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences. Moscow, 2018. 140 p.
13. Alekseenko K.N., Vasilenko A.A., Ivanenko S.S., Karabanov A.V., Kutovoy A.A., Shmanovskaya A.L., Yagmurov V.Yu., Sulima S.I. Cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts deposited on Al₂O₃ of various polymorphic modifications. *Engineering Bulletin of the Don*. 2018. N 4.

13. Алексеенко К.Н., Василенко А.А., Иваненко С.С., Карабанов А.В., Кутовой А.А., Шмановская А.Л., Ягмуров В.Ю., Сулима С.И. Кобальтовые катализаторы синтеза Фишера-Тропша, нанесенные на Al_2O_3 различных полиморфных модификаций. *Инженерный вестник Дона*. 2018. № 4.
14. Кузьмин А.Е., Дятлова Ю.Н., Тихов С.Ф., Куркин В.И., Садыков В.А., Сливинский Е.В., Боголепова Е.И., Цыбуля С.В., Фенелонов В.Б., Мордовин В.П., Литвак Г.С., Саланов А.Н. Катализаторы синтеза Фишера-Тропша на основе интерметаллидов Zr-Fe, капсулированных в матрице Al_2O_3/Al . *Кинетика и катализ*. 2005. Т. 46. № 5. С. 787-794.
15. Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Бакун В.Г. Опыт реализации технологии кобальтового катализатора синтеза углеводородов из CO и H_2 . *Катализ в промышленности*. 2016. № 1. С. 37-42.
16. Евгразиева Г.Е., Тургумбаева Р.Х., Тельбаева М.М., Розиев А.А., Сахиева К.М., Досумов К. Однокомпонентные катализаторы синтеза смеси H_2 и CO из природного газа. *Горение и Плазмохимия*. 2020. Т. 18. № 2. С. 81-86.
17. Hou Z., Bearden R.J., Ferrughelli T.D., Sabato M., Gorbaty M.L., Soled S.L. Pat U.S. 6620313, ICI C10G45/60 Slurry hydroprocessing using bulk multimetallic catalysts; assignee ExxonMobil Research and Engineering Company. № 09/869,983; filled 14.01.2000, applied 30.03.2004.
18. Demmin R.A., Riley K.L., Soled S.L., Sabato M. Pat Europe 1171547B1, ICI C10C1/18 C10G65/02 Hydro-conversion process using bulk group VIII/Group VIB catalysts; assignee ExxonMobil Research and Engineering Company. № 09/869,983; filled 14.01.2000, applied 30.03.2004.
19. Riley K.L., Klein D.P., Hou Z., Soled S.L., Kerby M.C., McVicker G.B., Ellis E.S., Touvelle M.S., Sabato M. Pat U.S. 6783663, ICI C10G 45/04 Hydrotreating using bulk multimetallic catalysts; assignee ExxonMobil Research and Engineering Company. № 09/869,988; filled 14.01.2000, applied 31.08.2004.
20. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Н.Н., Сухачев Я.П., Челышева М.Д. Изучение адсорбционных свойств скелетного никеля по отношению к реакционно-способному водороду с помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии. *Российский химический журнал*. 2017. Т. 61. № 2. С. 39-45.
21. Князева О.А., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Булчевский Е.А., Дроздов В.А., Тренихин М.В., Леонтьева Н.Н., Василевич А.В., Лихолобов В.А. Механохимический синтез нанокристаллических никельмолибденовых соединений, их морфологические особенности и применение в катализе. III. Каталитические свойства массивных сульфидных Ni-Mo катализаторов, синтезированных методом механохимической активации. *Кинетика и катализ*. 2014. Т. 55. № 1. С. 135-143.
22. Князева О.А., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Булчевский Е.А., Гуляева Т.И., Леонтьева Н.Н., Дроздов В.А., Лихолобов В.А., Василевич А.В. Механохимический синтез β -NiMoO₄ как предшественника массивного высокодисперсного катализатора гидрогенизационных процессов переработки нефтяных фракций. *Катализ в промышленности*. 2012. № 3. С. 30-37.
23. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. *Алма-Ата: Наука*, 1979. 280 с.
24. Лукин М.В., Афинеевский А.В. Влияние концентрации адсорбционных нанок комплексов на каталитическую активность скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации малеата натрия в водно-органических средах. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49. С. 429.
14. Kuzmin A.E., Dyatlova Yu.N., Tikhov S.F., Kurkin V.I., Sadykov V.A., Slivinsky E.V., Bogolepova E.I., Tsybulya S.V., Fenelonov V.B., Mordovin V.P., Litvak G.S., Salanov A.N. Fischer-Tropsch synthesis catalysts based on Zr-Fe intermetallides, encapsulated in an Al_2O_3/Al matrix. *Kinetics and catalysis*. 2005. Vol. 46. N 5. P. 787-794.
15. Narochny G.B., Yakovenko R.E., Savostyanov A.P., Bakun V.G. Experience in implementing the technology of a cobalt catalyst for the synthesis of hydrocarbons from CO and H_2 . *Catalysis in industry*. 2016. N 1. P. 37-42.
16. Evgrazieva G.E., Turgumbayeva R.H., Telbaeva M.M., Rosiev A.A., Sakhieva K.M., Dosumov K. Single-component catalysts for the synthesis of a mixture of H_2 and CO from natural gas. *Gorenje and Plasmochimistry*. 2020. V. 18. N 2. P. 81-86. (in Russian).
17. Hou Z., Bearden R.J., Ferrughelli T.D., Sabato M., Gorbaty M.L., Soled S.L. Pat U.S. 6620313, ICI C10 G45/60 Slurry hydroprocessing using bulk multimetallic catalysts; assignee ExxonMobil Research and Engineering Company. - N 09/869,983; filled 14.01.2000, applied 30.03.2004.
18. Demmin R.A., Riley K.L., Soled S.L., Sabato M. Pat Europe 1171547B1, ICI C10C1/18 C10G65/02 Hydroconversion process using bulk group VIII/Group VIB catalysts; assignee ExxonMobil Research and Engineering Company. N PCT/US2000/001009; filled 14.01.2000, applied 30.03.2004.
19. Riley K.L., Klein D.P., Hou Z., Soled S.L., Kerby M.C., McVicker G.B., Ellis E.S., Touvelle M.S., Sabato M. Pat U.S. 6783663, ICI C10G 45/04 Hydrotreating using bulk multimetallic catalysts; assignee ExxonMobil Research and Engineering Company. N 09/869,988; filled 14.01.2000, applied 31.08.2004.
20. Prozorov D.A., Afineevsky A.V., Smirnov N.N., Sukhachev Ya.P., Chelysheva M.D. Studying the adsorption properties of skeletal nickel in relation to reactive hydrogen using a complex of synchronous thermal analysis and mass spectrometry. *Russian Chemical Journal*. 2017. V. 61. N 2. P. 39-45. (in Russian).
21. Knyazheva O.A., Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Buluchevsky E.A., Drozdov V.A., Trenikhin M.V., Leontieva N.N., Vasilevich A.V., Likholobov V.A. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline nickel-molybdenum compounds, their morphological features and application in catalysis. III. Catalytic properties of massive Ni-Mo sulfide catalysts synthesized by mechanochemical activation. *Kinetics and catalysis*. 2014. Vol. 55. N 1. P. 135-143.
22. Knyazheva O.A., Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Buluchevsky E.A., Gulyaeva T.I., Leontieva N.N., Drozdov V.A., Likholobov V.A., Vasilevich A.V. Mechanochemical synthesis of β -NiMoO₄ as a precursor of a massive highly dispersed catalyst for hydrogenation processes of oil fractions processing. *Catalysis in industry*. 2012. N 3. P. 30-37.
23. Popova N.M., Babenkova L.V., Savelyeva G.A. Adsorption and interaction of the simplest gases with metals of group VIII. *Alma Ata: Nauka Publ.*, 1979. 280 p.
24. Lukin M.V., Afineevsky A.V. Influence of the concentration of adsorption nanocomplexes on the catalytic activity of skeletal nickel in the reactions of liquid-phase hydrogenation of sodium maleate in aqueous organic media. *Physicochemistry of the surface and protection of materials*. 2013. V. 49. P. 429.
25. Schoedel A., Li M., Li D., O'Keeffe M., Yaghi O. M. Structures of metal-organic frameworks with rod secondary building units. *Chemical Reviews*. V. 116. N 19. P. 12466-12535.

25. Schoedel A., Li M., Li D., O'Keeffe M., Yaghi O. M. Structures of metal-organic frameworks with rod secondary building units. *Chemical Reviews*. V. 116. N 19. P. 12466–12535.
26. Barbov A., Shepelev M., Filippov D., Ulitin M. Effects of the nature and composition of the solvent on the thermodynamic characteristics of the individual forms of hydrogen adsorbed on the surface of porous nickel. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2010. V. 84. N 9. P. 1605–1610.
27. Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В. Основы физики поверхности твердого тела. Москва: Изд-во Московского университета. Физический факультет МГУ, 1999. 284 с.
28. Tungler A. Thermal methods in the investigation of nickel catalysts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005. V. 79. P. 521–524.
29. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Гидрирование на гетерогенных катализаторах. Казань: Бук, 2020. 476 с.
30. Барбов А.В., Гостикин В.П., Коифман О.И., Комаров А.А., Лефедова О.В., Меркин А.А., Немцева М.П., Романенко Ю.Е., Улитин М.В., Шаронов Н.Ю. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных. Москва: Красанд, 2016. 528 с.
31. Савицкий А., Желудкевич М., Зайцев А. Взаимодействие атомарных потоков водорода с поверхностью твердых тел. Энергетика будущего. Saarbrücken: Lap Lambert, 2017. P. 46–160.
32. Темкин О.Н. Химия молекулярного водорода. *Соровский образовательный журнал*. 2000. Т. 6. № 10. С. 31–36.
33. Старцев А.Н. Сероводород как источник получения водорода. *Изв. АН, Сер. хим.* 2017. № 8. С. 1378–1397.
34. Прозоров Д.А., Барбов А.В., Филиппов Д.В., Меркин А.А. Физическая химия поверхностных явлений закономерности адсорбции водорода на палладиевых катализаторах. *Журнал физической химии*. 2014. Т. 88. № 6. С. 1026–1031.
35. Рязанов М.А. Состояния водорода, адсорбированного на поверхности скелетного никеля. *Журнал физической химии*. 2012. Т. 86. № 4. С. 748–748.
36. Барбов А.В., Прозоров Д.А., Меркин А.А., Улитин М.В. Теплоты сорбции водорода на нанесенных палладиевых катализаторах. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2013. Т. 56. № 2. С. 49–53.
37. Улитин М.В., Романенко М.В., Лефедова О.В. Кинетика поглощения водорода поверхностью пористого никеля в водном растворе гидроксида натрия. *Журнал физической химии*. 2012. Т. 86. № 6. С. 1060–1065.
38. Смирнов Д.В., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В. Исследование возможности предсказания каталитической активности с помощью ик-спектроскопии. Материали XXIV міжнар.наук.-техн. конф. «Технологія-2021», Севе́родо́нець. 2021. С. 72.
39. Старцев А.Н., Захаров И.И. Сульфидные катализаторы гидрообессеривания: структура активного компонента и механизм каталитического. *Успехи химии*. 2003. Т. 72. № 6. С. 579–601.
40. Смирнов Д.В., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Мелдин А.Ю. Идентификация индивидуальных форм адсорбированного водорода на поверхности катализаторов с помощью метода ИК-спектроскопии. Ташкент. 2021. С. 470–471.
41. Смирнов Д.В., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В. Экспресс-метод определения индивидуальных форм адсорбированного водорода на переходных металлах и катализаторах на их основе. Международный форум «Нефть и газ 2021». Москва. 2020. С. 336–337.
42. Barbov A., Shepelev M., Filippov D., Ulitin M. Effects of the nature and composition of the solvent on the thermodynamic characteristics of the individual forms of hydrogen adsorbed on the surface of porous nickel. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2010. V. 84. N 9. P. 1605–1610.
43. Kiselev V.F., Kozlov S.N., Zoteev A.V. Fundamentals of solid state surface physics. Moscow: Publishing House of Moscow University. Faculty of Physics, Moscow State University, 1999. 284 p. (in Russian).
44. Tungler A. Thermal methods in the investigation of nickel catalysts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005. V. 79. P. 521–524.
45. Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Rumyantsev R.N. Hydrogenation on heterogeneous catalysts. Kazan: Buk Publ., 2020. 476 p. (in Russian).
46. Barbov A.V., Gostikin V.P., Koifman O.I., Komarov A.A., Lefedova O.V., Merkin A.A., Nemtseva M.P., Romanenko Yu.E., Ulitin M.V., Sharonov N.Yu. Theory and practice of liquid-phase hydrogenation of substituted compounds. Moscow: Krasand, 2016. 528 p. (in Russian).
47. Savitsky A., Zheludkevich M., Zaitsev A. Interaction of atomic hydrogen fluxes with the surface of solids. *Energy of the future*. Saarbrücken: Lap Lambert, 2017. P. 46–160.
48. Temkin O.N. Chemistry of Molecular Hydrogen. *Sov. Educational Journal*. 2000. V. 6. N 10. P. 31–36. (in Russian).
49. Startsev A.N. Hydrogen Sulfide as a Source of Hydrogen Production. *Izvestiya of the Academy of Sciences, Chemical Series*. 2017. N 8. P. 1378–1397. (in Russian).
50. Prozorov D.A., Barbov A.V., Filippov D.V., Merkin A.A. Physical Chemistry of Surface Phenomena: Hydrogen Adsorption on Palladium Catalysts. *Journal of Physical Chemistry*. 2014. V. 88. N 6. P. 1026–1031. (in Russian).
51. Ryazanov M.A. States of hydrogen adsorbed on the surface of skeletal nickel. *Journal of Physical Chemistry*. 2012. V. 86. N 4. P. 748–748. (in Russian).
52. Barbov A.V., Prozorov D.A., Merkin A.A., Ulitin M.V. Heat of Hydrogen Sorption on Potted Palladium Catalysts. *ChemChemTech [Izv. Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 2. P. 49–53. (in Russian).
53. Ulitin M.V., Romanenko M.V., Lefedova O.V. Kinetics of Hydrogen Absorption by the Surface of Porous Nickel in an Aqueous Solution of Sodium Hydroxide. *Journal of Physical Chemistry*. 2012. V. 86. N 6. P. 1060–1065.
54. Smirnov D.V., Prozorov D.A., Afineevsky A.V. Investigation of the possibility of predicting catalytic activity using IR spectrometry. Material xiv mizhnar.nauk.-tech. Conference "Technology-2021", Severodonetsk, 2021. P. 72.
55. Startsev A.N., Zakharov I.I. Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts: Structure of the Active Component and Catalytic Mechanism. *Advances in Chemistry*. 2003. V. 72. N 6. P. 579–601.
56. Smirnov D.V., Prozorov D.A., Afineevsky A.V., Meldin A.Yu. Identification of Individual Forms of Adsorbed Hydrogen on the Surface of Catalysts Using the IR Spectroscopy Method. Tashkent. 2021. P. 470–471. (in Russian).
57. Smirnov D.V., Prozorov D.A., Afineevsky A.V. Express method for determining individual forms of adsorbed hydrogen on transition metals and their-based catalysts. International Forum "Oil and Gas 2021". Moscow. 2020. P. 336–337.
58. Rodnikova M.N. Spatial grid of hydrogen bonds in liquids and solutions. Proceedings of the IV International Congress "Weak and ultra-weak fields and radiation in biology and medicine". St. Petersburg. 2006. P. 100–108. (in Russian).
59. Mukhtdinov E.A., Mukhtdinov A.A., Dyakonov G.S. Influence of low- and high-frequency shifts on the reactivity of inhibitor molecules. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2006. N 1. P. 14–18. (in Russian)

42. **Родникова М.Н.** Пространственная сетка водородных связей в жидкостях и растворах. Труды IV Международного конгресса «Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине». Санкт-Петербург. 2006. С. 100-108.
43. **Мухутдинов Э.А., Мухутдинов А.А., Дьяконов Г.С.** Влияние низко- и высокочастотных сдвигов на реакционную способность молекул ингибиторов. *Вестник Казанского технологического университета*. 2006. № 1. С. 14-18.
44. **Несын Г.В., Шибяев В.П., Сунагатуллин Р.З., Малкин А.Я.** Снижение гидродинамического сопротивления углеводородных жидкостей: теоретические и практические аспекты. *Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов*. 2018. Т. 8. № 3. С. 309-325.
45. **Машковский И.С., Ткаченко О.П., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю.** Новые высокоселективные катализаторы гидрирования на основе биметаллических ацетатных комплексов. *Кинетика и катализ*. 2009. Т. 50. № 5. С. 798-805.
46. **Крылов О.В.** Гетерогенный катализ. Москва: ИКЦ «Академ-книга», 2004. 679 с.
47. **Сокольский Д.В.** Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, 1979. 436 с.
48. **Савельев С.Н., Савельева А.В., Фридланд С.В.** Исследование процесса окисления углеводородов кислородом воздуха с использованием гетерогенного катализатора и технологическое решение его регенерации. *Вестник Казанского технологического университета*. 2016. Т. 19. № 18. С. 182-185.
49. **Лазарев М. Ю.** Очистка отходящих газов от диоксида серы на основе катализатора из отходов производств автореф. дисс. канд. техн. наук: 03.02.08 Лазарев Михаил Юрьевич Казань, КНИТУ. Казань, 2012. 20 с.
50. **Лазарев М.Ю., Шарафисламов Ф.Ш., Махоткин И.А.** Исследование кинетики реакции каталитического окисления SO_2 в SO_3 на новом и регенерированном катализаторе СВД. *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т. 15. № 5. С. 32-35.
51. **Pakhare D., Spivey J.** A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 7813-7837.
52. **Mortensen P., Dybkjaer I.** Industrial scale experience on steam reforming of CO_2 -rich gas. *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 495. P. 141-151.
53. **Хьюз Р.** Дезактивация катализаторов. Москва: Химия, 1989. 280 с.
54. **Заворин В.А., Фасман А.Б., Мухамедов Р.Х.** Кинетика термодинамической десорбции водорода из никелевых катализаторов реней. *Кинетика и катализ*. 1977. Т. 18. № 4. С. 988-993.
55. **Клячко А.Л.** Теплота адсорбции на поверхности с дискретной неоднородностью. *Кинетика и катализ*. 1978. Т. 19. № 5. С. 1218-1223.
56. **Островский Н.М.** Кинетика дезактивации катализаторов: математические модели и их применение. Москва: Наука, 2001. 335 с.
57. **Coca J., Rosal R., Diez F., Sastre H.** Decoloration of indene-coumarone resins by catalytic hydrogenation. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1992. V. 53. P. 365-371.
58. **Юркина О.В., Де Векки А.В., Краев Ю.Л.** Механизм дезактивации палладийсодержащих катализаторов гидрирования в присутствии серосодержащих веществ. *Нефтехимия*. 2004. Т. 44. № 3. С. 185-188.
59. **Ильин С.О., Петрухина Н.Н., Костюк А.В., Джабаров Э.Г., Филатова М.П., Антонов С.В., Максимов А.Л.** Гидрирование инден-кумароновой смолы на пал-
44. **Nesyn G.V., Shibaev V.P., Sunagatullin R.Z., Malkin A.Ya.** Reducing the Hydrodynamic Resistance of Hydrocarbon Liquids: Theoretical and Practical Aspects. *Science and Technologies of Pipeline Transport of Oil and Petroleum Products*. 2018. V. 8. N 3. P. 309-325. (in Russian).
45. **Mashkovsky I.S., Tkachenko O.P., Baeva G.N., Stakheev A.Yu.** New Highly Selective Hydrogenation Catalysts Based on Bimetallic Acetate Complexes. *Kinetics and Catalysis*. 2009. V. 50. N 5. P. 798-805. (in Russian).
46. **Krylov O.V.** Heterogeneous Catalysis. Moscow: Akademkniga, 2004. 679 p. (in Russian).
47. **Sokolsky D.V.** Hydrogenation in Solutions. Alma-Ata: Nauka, 1979. 436 p. (in Russian).
48. **Savelyev S.N., Savelyeva A.V., Fridland S.V.** Research of the process of oxidation of hydrocarbons by air oxygen using a heterogeneous catalyst and technological solution of its regeneration. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2016. V. 19. N 18. P. 182-185. (in Russian).
49. **Lazarev M.Yu.** Purification of exhaust gases from sulfur dioxide based on a catalyst from industrial waste // Abstract. Diss. Cand. Tech. Sci.: 03.02.08 Lazarev Mikhail Yurievich. Kazan, KNRTU. Kazan, 2012. 20 p.
50. **Lazarev M.Yu., Sharafislamov F.Sh., Makhotkin I.A.** Study of the Kinetics of the Catalytic Oxidation of SO_2 to SO_3 on a New and Regenerated SVD Catalyst. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2012. Vol. 15. N 5. P. 32-35.
51. **Pakhare D., Spivey J.** A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 7813-7837.
52. **Mortensen P., Dybkjaer I.** Industrial scale experience on steam reforming of CO_2 -rich gas. *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 495. P. 141-151.
53. **Hughes R.** Deactivation of Catalysts. Moscow: Khimiya, 1989. 280 p. (in Russian).
54. **Zavorin V.A., Fasman A.B., Mukhamedov R.Kh.** Kinetics of thermodynamic desorption of hydrogen from nickel René catalysts. *Kinetics and Catalysis*. 1977. V. 18. N 4. P. 988-993. (in Russian).
55. **Klyachko A.L.** Heat of Adsorption on a Surface with Discrete Heterogeneity. *Kinetics and Catalysis*. 1978. V. 19. N 5. P. 1218-1223. (in Russian).
56. **Ostrovsky N.M.** Kinetics of Catalyst Deactivation: Mathematical Models and Their Application. Moscow: Nauka, 2001. 335 p. (in Russian).
57. **Coca J., Rosal R., Diez F., Sastre H.** Decoloration of indene-coumarone resins by catalytic hydrogenation. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1992. V. 53. P. 365-371.
58. **Yurkina O.V., De Vecchi A.V., Kraev Yu.L.** Mechanism of deactivation of palladium-containing hydrogenation catalysts in the presence of sulfur-containing substances. *Petrochemical Engineering*. 2004. V. 44. N 3. P. 185-188.
59. **Ilyin S.O., Petrukhina N.N., Kostyuk A.V., Dzhabarov E.G., Filatova M.P., Antonov S.V., Maksimov A.L.** Hydrogenation of Indene-Coumarone Resin on Palladium Catalysts for Use in Polymer Adhesives. *Journal of Applied Chemistry*. 2019. V. 92. N 8. P. 1051-1060. (in Russian).
60. **Yablonsky G.S., Bykov V.I., Gorban A.N.** Kinetic Models of Catalytic Reactions. Novosibirsk: Nauka, 1983. 254 p.
61. **Kiperman S.L.** Fundamentals of Chemical Kinetics in Heterogeneous Catalysis. Moscow: Khimiya, 1979. 350 p.
62. **Panchenkov G.M., Lebedev V.P.** Chemical kinetics and catalysis. Moscow: Chemistry, 1985. 552 p.
63. **Dunleavy J.** Sulfur as a catalyst poison. *Platinum Metals Review*. 2006. V. 50. N 2. P. 11.

- ладиевых катализаторах для использования в полимерных адгезивах. *Журнал прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 8. С. 1051-1060.
60. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 254 с.
 61. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. Москва: Химия, 1979. 350 с.
 62. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. Москва: Химия, 1985. 552 с.
 63. Dunleavy J. Sulfur as a catalyst poison. *Platinum Metals Review*. 2006. V. 50. N 2. P. 11
 64. Баландин А.А. Катализ. Вопросы теории и методы исследования. Москва: Иностранная литература, 1955. 572 с.
 65. Kirichenko O.G. Effect of ferroalloy gas purification rate on kinetics of red mud carbonization. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2013. V. 2. N 8. P. 37-41.
 66. Yasumura J., Nakabayashi I. Study of Reney nickel catalysts by electron microprobe X-ray analyzer. *Chem. Letters*. 1972. V. 1. N 7. P. 511-514.
 67. Нестеров И.И. Александров В.М. Пономарев А.А. Заватский М.Д. Лободенко Е.И. Кобылинский Д.А. Кадыров М.А. Экспериментальные исследования радикальных реакций преобразования углеводородного сырья. *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ*. 2019. № 4. С. 57-69.
 68. Смоликов М.Д., Шкуренок В.А., Яблокова С.С., Кирьянов Д.И., Белый А.С. Закономерности формирования активной поверхности вольфраматсодержащего диоксида циркония, как катализатора изомеризации C7-алканов. *Российский химический журнал*. 2018. Т. 62. № 1-2. С. 73-88.
 69. Смоликов М.Д., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Кирьянов, Паукштис Е.А., Белый А.С. Исследование изомеризации н-гексана на катализаторах Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃: влияние состояния платины на каталитические и адсорбционные свойства. *Кинетика и катализ*. 2010. Т. 51. № 4. С. 608-618.
 70. Смоликов М.Д., Гончаров В.Б., Садовская Е.М., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Паукштис Е.А., Балжинимаев Б.С., Белый А.С. Изучение роли состояния платины в катализаторах Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ для изомеризации н-гексана. *Катализ в промышленности*. 2013. № 6. С. 51-60.
 71. Акчурин Т.И., Байбулатова Н.З., Грабовский С.А., Талипова Р.Р., Галкин Е.Г., Докичев В.А. Гидрирование алкенов в присутствии палладия, нанесенного на углерод-кремнеземный носитель. *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. № 5. С. 592-597.
 72. Смирнов Е.П., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Филатова Н.В. Адсорбция водорода как критерий подбора подложек катализаторов реакций жидкофазной гидрогенизации. *Успехи в химии и химической технологии*. 2024. Т. 38. С. 76-78.
 73. 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.
 64. Balandin A.A. Catalysis. Theory and Research Methods. Moscow: Foreign Literature, 1955. 572 p. (in Russian).
 65. Kirichenko O.G. Effect of ferroalloy gas purification rate on kinetics of red mud carbonization. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2013. V. 2. N 8. P. 37-41.
 66. Yasumura J., Nakabayashi I. Study of Reney nickel catalysts by electron microprobe X-ray analyzer. *Chem. Letters*. 1972. V. 1. N 7. P. 511-514.
 67. Nesterov I.I. Alexandrov V.M. Ponomarev A.A. Zavatsky M.D. Lobodenko E.I. Kobylinsky D.A. Kadyrov M.A. Experimental studies of radical reactions of hydrocarbon raw materials conversion. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft i gaz*. 2019. N 4. P. 57-69.
 68. Smolikov M.D., Shkurenok V.A., Yablokova S.S., Kiryanov D.I., Bely A.S. Patterns of Formation of the Active Surface of Tungstate-Containing Zirconium Dioxide as a Catalyst for the Isomerization of C7-Alkanes. *Ros. Khim. Zh*. 2018. V. 62. N 1-2. P. 73-88. (in Russian).
 69. Smolikov M.D., Kazantsev K.V., Zatolokina E.V., Kiryanov, Paukshtis E.A., Bely A.S. Study of n-Hexane Isomerization on Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts: Influence of the Platinum State on Catalytic and Adsorption Properties. *Kinetics and Catalysis*. 2010. Vol. 51. N 4. P. 608-618.
 70. Smolikov M.D., Goncharov V.B., Sadovskaya E.M., Kazantsev K.V., Zatolokina E.V., Kiryanov D.I., Paukshtis E.A., Balzhinimaev B.S., Bely A.S. Study of the Role of the Platinum State in Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts for the Isomerization of n-Hexane. *Catalysis in Industry*. 2013. N 6. P. 51-60. (in Russian).
 71. Akchurin T.I., Baybulatova N.Z., Grabovsky S.A., Talipova R.R., Galkin E.G., Dokichev V.A. Hydrogenation of Alkenes in the Presence of Palladium Deposited on a Carbon-Silica Support. *Kinetics and Catalysis*. 2016. V. 57. N 5. P. 592-597.
 72. Smirnov E.P., Prozorov D.A., Afineevsky A.V., Smirnov D.V., Filatova N.V. Hydrogen Adsorption as a Criterion for Selecting Substrates for Liquid-Phase Hydrogenation Catalysts. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2024. V. 38. P. 76-78.
 73. 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.

Поступила в редакцию(Received) 05.06.2025
Принята к опубликованию (Accepted) 12.07.2025