

УДК 544.332-971.2 543.427

## СТРУКТУРА И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ПРОФИЛЬ ПОВЕРХНОСТИ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И АДСОРБЦИОННО- КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

**В. В. Кузнецов, Т. Ю. Осадчая, А. В. Афинеевский, Д. А. Прозоров,  
М. В. Лукин, Д. Н. Смирнова**

*ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ КУЗНЕЦОВ – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии, НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов (ФГБОУ ВО «ИГХТУ»).*  
E-mail: kuznetsov610@gmail.com

*ТАТЬЯНА ЮРЬЕВНА ОСАДЧАЯ – аспирант кафедры физической и коллоидной химии, НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов (ФГБОУ ВО «ИГХТУ»).* E-mail: tanyushka11189@mail.ru

*АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ АФИНЕЕВСКИЙ – кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры физической и коллоидной химии, НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов (ФГБОУ ВО «ИГХТУ»).* E-mail: afineevskiy@mail.ru

*МИХАИЛ ВИКТОРОВИЧ ЛУКИН – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов (ФГБОУ ВО «ИГХТУ»).* E-mail: lukmv@mail.ru

*ДМИТРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ ПРОЗОРОВ – кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры физической и коллоидной химии, НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов (ФГБОУ ВО «ИГХТУ»).* E-mail: prozorovda@mail.ru

*СМИРНОВА ДАРЬЯ НИКОЛАЕВНА – магистр, инженер-химик, испытательный центр – лаборатория моторных масел и присадок, ОАО «Ивхимпром».* E-mail: nnsmi@mail.ru

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7 ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

153021, г. Иваново, ул. Кузнецова, 116, ОАО «Ивхимпром».

*Впервые проведено систематическое исследование поверхности пирофорных никелевых катализаторов на основе скелетного никеля с помощью малоуглового рентгеноструктурного анализа. Определены параметры кристаллитов, составляющих активную поверхность катализатора. Показана связь структуры поверхности и активности скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Выявлено и обосновано влияние обработки Ni-Al сплава гидроксидом натрия и пероксидом водорода на размеры частиц катализатора и протекание реакции гидрогенизации. Проведено сопоставление данных РСА по структуре поверхности катализатора, и данных, адсорбционно-калориметрического метода исследования с параметрами активности скелетного никеля.*

**Ключевые слова:** жидкофазная гидрогенизация, никелевый катализатор, активность катализатора, малоугловой рентгеноструктурный анализ, размеры частиц катализатора.

# THE STRUCTURE AND THE ENERGY PROFILE OF SKELETAL NICKEL SURFACE ACCORDING TO THE DATA OF THE SMALL-ANGLE X-RAY DIFFRACTION AND ADSORPTION CALORIMETRY STUDIES

V. V. Kuznetsov, T. Yu. Osadchaia, A. V. Afineevskii, D. A. Prozorov, M. V. Lukin, D. N. Smirnova

*For the first time systematic investigation of the surface of pyrophoric catalysts based on nickel Raney nickel was carried out by small-angle X-ray diffraction analysis. The parameters of the crystallites, which composes the active catalyst surface was determined. The correlation between the surface structure and the activity of skeletal nickel for the liquid phase hydrogenation reactions was demonstrated. It was revealed and justified the effect of treatment Ni-Al alloy with sodium hydroxide and hydrogen peroxide to the catalyst particle size and course of the hydrogenation reaction. It was compared of X-ray diffraction structure data of the catalyst surface and data of the adsorption-calorimetric method to the parameters of the skeletal nickel activity.*

**Keywords:** liquid-phase hydrogenation, nickel catalyst, the catalyst activity a small-angle X-ray diffraction analysis, particle size catalyst.

## 1. Введение

### 1.1. Скелетный никелевый катализатор

Согласно современным представлениям свойства любых катализаторов определяются физико-химическими свойствами всей каталитической системы в целом. В частности, очевидно, что активность, селективность и устойчивость работы зависят не только от химической природы катализатора, но и от механизма ускоряемой реакции [1]. При этом основные физические характеристики гетерогенных катализаторов: удельная поверхность, химический состав и пористость – носят определяющий характер [2]. Поэтому большинство исследований металлических и металлооксидных катализаторов направлено, в первую очередь, на изучение физических характеристик поверхности металла и разработку способов увеличения количества активных центров поверхности, определяющихся величиной удельной поверхности [2-4]. Одним из таких путей увеличения активной поверхности катализатора стала разработка скелетных или пористых металлических катализаторов. Такие катализаторы традиционно готовят пирометаллургическим или механохимическим сплавлением инертной составляющей с каталитически активным металлом. После удаления в контролируемых условиях инертной составляющей, можно получать системы с заданными адсорбционными свойствами. Меняя условия предварительной механохимической обработки исходного сплава, можно варьировать каталитическую активность готового катали-

затора [3, 5, 6]. Наиболее используемым в XX веке скелетным катализатором остаётся скелетный никель или никель Ренея [7], хотя в некоторых случаях используют скелетный кобальт и медь [8]. Для таких систем исходный сплав чаще всего содержит 40-60 масс. % [2, 4, 9] химически активного металла, а оптимальный состав определяется природой как каталитически активного металла, так и ускоряемой реакции [3, 4]. Для получения активного катализатора исходный сплав чаще всего подвергают действию щелочных растворов для удаления алюминия, хотя возможны и другие способы удаления инертного компонента. Известно, что сплав никеля и алюминия содержит несколько химических соединений и растворов переменного состава [3, 4, 10], которые будут иметь различную сопротивляемость к выщелачиванию. Кроме того, согласно [3, 4, 11] никель Ренея имеет размер кристаллитов в диапазоне от 1 до 20 нм, уменьшающийся с понижением температуры обработки сплава щелочами или кислотами [12]. Количество оставшегося после обработки алюминия может достигать 20 масс. %, и влияет на размер никелевых кристаллитов [4].

Основной технической проблемой при этом остаётся лёгкая окисляемость катализатора кислородом воздуха, [4, 13, 14], что в значительной степени затрудняет применение скелетных никелевых катализаторов. Тем не менее, для исследования поверхности и объёмной структуры гетерогенных катализаторов используют целый набор методов, включающий в себя электронную микроскопию [3, 4, 13, 14], рентгеновскую дифракцию [15, 16], электронную дифракцию [14], оже-спектро-

скопию [17, 18] и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS) [14, 17]. Согласно проведённым исследованиям [19] поверхность скелетного никеля представляет собой оксид и/или гидроксид никеля, получающиеся в результате окисления никеля водой и растворённым кислородом в выщелачивающем растворе [20], а активность скелетного никеля в реакции жидкофазной гидрогенизации будет определяться количеством адсорбированного водорода и энергией связи адсорбционных наноккомплексов водород-металл.

### 1.2. Формы адсорбированного на катализаторе водорода

Геометрическая и энергетическая неоднородности активного катализатора приводят к существованию на его поверхности нескольких типов наноккомплексов [21, 22], традиционно отождествляемых с адсорбционными формами водорода [23]. Эти наноккомплексы, чаще всего формируются при выщелачивании катализатора путём выщелачивания и отличаются по типу и энергии связи водорода с поверхностными атомами металла [24]. По данным [2-4, 25], на никеле должны быть адсорбированы минимум две формы водорода. Это обусловлено взаимодействиями в приповерхностном пространстве, в результате чего в адсорбционном слое образуются графитоподобные кольцевые структуры водорода. Согласно [25], на гранях Ni(100), (110), (111) возможно существование более двух форм адсорбированного водорода. Четыре формы адсорбированного водорода были предложены Кристманном [26].

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

Наличие ограниченного числа подобных адсорбционных наноккомплексов, каждый из которых характеризует определённое значение энергии связи водорода с активными центрами, определяет дискретный характер неоднородности поверхности металлов по отношению к водороду. Данное положение лежит в основе математического описания процессов адсорбции водорода и интерпретации результатов кинетических измерений. Можно утверждать, что индивидуаль-

ные формы водорода обладают различной реакционной способностью в реакциях жидкофазной гидрогенизации [27], и изменение величин их адсорбции под влиянием внешних условий и отсутствии стадий гомогенной перегруппировки является основной причиной разной активности катализаторов по отношению к различным типам органических соединений.

Цель настоящей работы – поиск корреляций параметров структуры поверхности с активностью скелетного никелевого катализатора в реакции гидрогенизации двойной связи углерод-углерод, на примере гидрогенизации модельных соединений: малеата натрия и диэтилового эфира малеиновой кислоты.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Приготовление катализатора

Для проведения эксперимента использовали Ni-Al сплав, разной степени обработки 8 N раствором NaOH,  $H_2O_2$  и  $O_2$  воздуха.

Суть методики приготовления никелевого катализатора заключалась в следующем. Катализатор готовили из никель-алюминиевого сплава состава Ni:Al=49,5:50,5 масс.%. Для получения катализатора сплав измельчали на мельнице «Активатор-2SL». Исследуемые образцы катализаторов были проанализированы с помощью лазерного гранулометра Analysette 22 Compact фирмы Fritsch. Итоговый скелетный никель получали обработкой никель-алюминиевого сплава 8M водным раствором гидроксида натрия в течение часа на ледяной бане при температуре 0–5 °C и четырёх часов на кипящей водяной бане. Каждые два часа производили замену выщелачивающего раствора на свежий. По окончании всех видов обработки катализатор отмывали от примесей гидроксида и алюминатов дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину и хранили под слоем воды не более двух суток.

Для анализа влияния режимов обработки исходного сплава раствором гидроксида натрия, были отобраны пробы до начала приготовления катализатора #1, через две минуты после начала приготовления #2, через час #3 и после приготовления скелетного никелевого катализатора #4. Дополнительно были приготовлены образцы #5 и #6. Для их приготовления готовый скелетный никелевый катализатор под тонким слоем воды при непосредственном доступе воздуха выдерживали 4320±20 минут и 10080±20 минут соответственно. Кроме того, был отобран образец итогового катализатора #4 после проведения на нём

Способы приготовления образцы никелевых катализаторов, исследуемых в работе

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

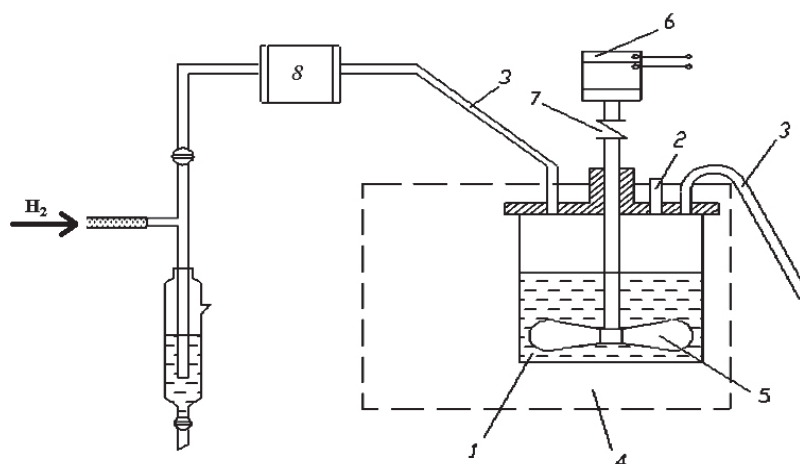
реакции гидрогенизации (образец #8). В табл. 1 сведены условия приготовления каждого образца. Удельная поверхность и пористость скелетного никеля #4, определённая из изотерм низкотемпературной адсорбции азота, составляла  $90 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Ni})$  и  $0,45 \div 0,5 \text{ см}^3/\text{см}^3$  соответственно [27].

Кроме того, для удаления остаточного алюминия, обладающего высокой реакционной способностью, обуславливающей возможность растворения или окисления в ходе кинетических и калориметрических экспериментов [28] и существенным влиянием этих процессов на результаты эксперимента при проведении физико-химических исследований скелетных никелевых катализаторов, использовали метод циклической обработки актив-

ного скелетного никеля пероксидом водорода в 8 М водном растворе гидроксида натрия [28]. Полученный в результате подобной обработки образец #7 получил условное название «пористый никелевый катализатор» или «пористый никель» и по своим свойствам являлся лабораторным аналогом скелетного никеля [19].

## 2.2. Измерение активности катализатора

Кинетические исследования реакции жидкофазной гидрогенизации проводили статическим методом в нестационарных условиях в герметичном жидкостном реакторе, обеспечивающим интенсивное перемешивание реакционной массы,



**Рис. 1.** Установка для исследования кинетических закономерностей реакций жидкофазной гидрогенизации  
 1 – реактор гидрогенизации; 2 – штуцер ввода гидрируемого соединения; 3 – штуцера для ввода и вывода водорода; 4 – жидкостной термостат; 5 – лопастная мешалка; 6 – асинхронный двигатель;  
 7 – соединительная муфта; 8 – компенсатор давления и измеритель поглощённого газа

при атмосферном давлении водорода [29]. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

Активность катализатора оценивалась по скоростям гидрирования модельных соединений при степенях превращения менее 0,05 [30]: диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК) и малеата натрия. Гидрирование ДЭМК и малеата натрия осуществлялось в дистиллированной воде.

### 2.3. Химический анализ состава объёма фазы катализатора

Содержание остаточного алюминия в объёме образцов катализатора определялось путём растворения образцов катализатора в водном растворе соляной кислоты (30 %) при кипячении. Конечное соотношение никеля и алюминия определялось по данным атомно-адсорбционной спектроскопии (МГА-915МД).

### 2.4. Исследование поверхности катализатора

Определение структуры поверхности катализатора проводили рентгеноструктурным методом. Для рентгеноструктурного анализа образцов скелетного никелевого катализатора использовали рентгеновский дифрактометр Bruker Advanced X-гау, модернизированный для съёмки образцов по схеме Дебая-Шеррера «на просвет». Использовалось  $MoK_{\alpha}$ -излучение (длина волны  $\lambda=0,071$  нм). Оптическая схема гониометра позволяла проводить съёмку образцов с  $1^{\circ}$  ( $2\Theta$ ). Образец помещался в контейнер с плоско-параллельными окнами, изготовленными из химически стойкой полиимидной плёнки, вклад от которой учитывался при обработке. Такой контейнер позволял обеспечить герметичность и не допустить контакт катализатора с кислородом воздуха, что с учётом пиррофорности исследуемых образцов имеет критическое значение.

### 2.5. Исследование энергетических свойств поверхности катализатора

Теплоты адсорбции водорода определяли адсорбционно-калориметрическим методом, основанном на экспериментальном определении теплот гидрогенизации органических реагентов водородом из газовой фазы или водородом, адсорбированным на поверхности катализатора в режиме калориметрического титрования [31].

Энергетические свойства поверхности катализатора определялись по данным адсорбционной калориметрии. Абсолютные значения поверхностных концентраций индивидуальных форм во-

дороды, связанных поверхностью пористого никеля, также были получены из результатов адсорбционно-калориметрического эксперимента с использованием модели поверхности с дискретной неоднородностью [32], согласно которой, на поверхности катализатора существует ограниченное число активных центров, доступных для водорода. Постулировалось, что адсорбция водорода происходит одновременно на всех типах активных центрах поверхности и при заданном давлении водорода в объёмной фазе в системе устанавливаются адсорбционные равновесия.

Авторы работы [28] предложили уравнения, связывающие величины адсорбции и значения дифференциальных теплот адсорбции  $\Delta_a H(H_2)$  с термодинамическими характеристиками форм адсорбированного водорода:

$$a(P) = \sum_{i=1}^m \frac{a_{m_i} b_i P}{1 + b_i P} + \sum_{j=n-m}^n \frac{a_{m_j} \sqrt{b_j P}}{1 + \sqrt{b_j P}} \quad (1)$$

$$\Delta_a H(H_2) = \frac{\sum_{i=1}^m \frac{a_{m_i} b_i}{(1 + b_i P)^2} \Delta_a H_i(H_2)}{\sum_{i=1}^m \frac{a_{m_i} b_i}{(1 + b_i P)^2} + \sum_{j=n-m}^n \frac{1}{2\sqrt{b_j P}} \cdot \frac{a_{m_j} b_j}{(1 + \sqrt{b_j P})^2}} + \frac{\sum_{j=n-m}^n \frac{1}{2\sqrt{b_j P}} \cdot \frac{a_{m_j} b_j}{(1 + \sqrt{b_j P})^2} \Delta_a H_j(H_2)}{\sum_{i=1}^m \frac{a_{m_i} b_i}{(1 + b_i P)^2} + \sum_{j=n-m}^n \frac{1}{2\sqrt{b_j P}} \cdot \frac{a_{m_j} b_j}{(1 + \sqrt{b_j P})^2}} \quad (2)$$

где:  $i, j$  – соответствуют молекулярным и атомарным формам адсорбата соответственно,  $b_{i,j}$  – адсорбционные коэффициенты индивидуальных форм адсорбированного водорода,  $n$  и  $m$  – число индивидуальных форм.

Критерием надёжности определения термодинамических характеристик индивидуальных форм водорода являлось отклонение расчётных и экспериментально определённых величин адсорбции и теплот адсорбции водорода, которое не выходило за пределы коридора погрешностей эксперимента.

Анализ данных литературы [24] и ранее проведённые расчёты [28] показали, что наиболее оптимальные термодинамические характеристики процессов адсорбции форм водорода в рамках модели поверхности с дискретной неоднородностью, действительно могут быть получены в предположении существования именно трёх форм адсорбированного на поверхности пористых никелевых катализаторов водорода – одной молекулярной

$\alpha$ -формы  $H_2^{\delta+}$  и двух атомарных  $\gamma$ - и  $\beta_2$ -форм  $H^{\delta+}$  и  $H^{\delta-}$ , что наиболее физически обосновано.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1 Размер/активность/состав катализатора

Полученные в работе данные позволяют обсуждать влияние структуры поверхности, свойств связанного с ней адсорбированного водорода и параметров активности скелетного никелевого катализатора в реакции гидрогенизации двойной связи, на примере молекул малеата натрия и диэтилового эфира малеиновой кислоты.

В табл. 2 представлен состав, радиус частиц и активность катализатора на различных этапах обработки сплава растворами гидроксида натрия. «Классический» скелетный никель имел средний радиус частиц  $7,2 \pm 1$  мкм, при этом максимум распределения приходится на  $6,1 \pm 1$  мкм.

Из данных табл. 2 следует, что по мере обработки гидроксидом натрия средний радиус частиц уменьшается с 11,3 до 7,2, т.е. в 1,6 раза, что приводит к уменьшению среднего объема частиц в 4,1 раза. Такое изменение размера частиц катализатора в процессе подготовки и протекания реакци-

ей традиционно объясняют удалением алюминия и механическим истиранием. Однако подобное воздействие согласно проведенным расчётам должны уменьшать размер частиц не более чем на 15 %. Поэтому основной причиной подобного явления следует признать адсорбционную деформацию катализатора [33], т.е. искажение геометрических размеров исследуемого объекта в результате протекания процесса адсорбции. Такое сильное изменение геометрических размеров, обусловленное высокими энергиями связи водорода с поверхностью никеля, может быть косвенно подтверждено данными [34], где было показано, что даже при физической адсорбции инертных газов на угле подобная деформация может достигать 20 %. Учитывая, что теплоты адсорбции некоторых форм водорода достигают  $120 \div 140$  кДж/моль [28, 32], возникающая адсорбционная деформация должна приводить к таким искажениям геометрии, что в случае жёсткой структуры никеля приведёт к разрушению межатомных связей и фактическому разрыву крупных частиц катализатора на более мелкие частицы. С другой стороны, окисление катализатора кислородом воздуха возвращает размеры частиц к первоначальным, что скорее всего свидетельствует об агломерации частиц, приводя-

Таблица 2

Состав/размер/активность различных образцов катализатора<sup>a</sup>

№	Содержание Al в объёме фазы <sup>b</sup> , %	Содержание Al на поверхности <sup>c</sup> , %	Средний радиус, мкм	Радиус на максимуме распределения, мкм	Активность катализатора, $cm^3(H_2)/c \cdot r \cdot Ni$
#1	$49,9 \pm 0,1$ (Ni <sub>50,1</sub> Al <sub>49,9</sub> )	$49 \pm 1$	11,3	12,4	0
#2	$14,1 \pm 0,1$ (Ni <sub>85,9</sub> Al <sub>14,1</sub> )	$8 \pm 1$	12,5	11,8	144,9
#3	$14,0 \pm 0,1$ (Ni <sub>86</sub> Al <sub>14</sub> )	$4 \pm 1$	10,2	10,5	208,6
#4	$11,7 \pm 0,1$ (Ni <sub>88,3</sub> Al <sub>11,7</sub> )	$2 \pm 1$	7,2	6,1	$236 \pm 10$
#5	$11,7 \pm 0,1$ (Ni <sub>88,3</sub> Al <sub>11,7</sub> )	<1	11,3	10,8	0
#6	$11,7 \pm 0,1$ (Ni <sub>88,3</sub> Al <sub>11,7</sub> )	<1	11,5	11,2	0
#7	$1,8 \pm 0,1$ (Ni <sub>98,2</sub> Al <sub>1,8</sub> )	<1	6,3	4,9	323
#8	$11,7 \pm 0,1$ (Ni <sub>88,3</sub> Al <sub>11,7</sub> )	$4 \pm 1$	6,3	3,9	$250 \pm 10$

<sup>a</sup> номера образцов соответствуют номерам в табл. 1.

<sup>b</sup> в том числе окисленный Al, по данным МГА-915МД, см. п.2.3.

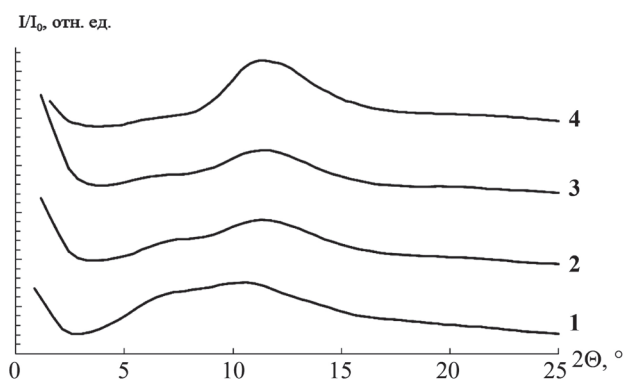
<sup>c</sup> без учёта окисленного Al, по данным среднеуглового РФА с использованием  $Su_{K\alpha}$ , через  $I/I_c$

щей к потере активности. Подтверждением тезиса об уменьшении размера частиц вследствие их адсорбционной деформации могут служить средние радиусы образцов #7 и #8 у которых из-за протекающих на них химических процессов продолжается падение среднего радиуса. Одновременно с этим стоит подчеркнуть, что средний радиус не является единственным критерием активности катализатора в выбранных реакциях, т.к. образцы #7 и #8, имеющие одинаковый радиус обладают различной каталитической активностью, что и потребовало дальнейших исследований структуры катализатора.

### 3.2 РСА катализатора

Рентгеноструктурному анализу никелевых катализаторов посвящено достаточно большое количество работ [3, 4, 14, 35, 36]. Однако в большинстве этих работ анализ проводили при средних и больших углах дифракции в газовых средах. В данной работе получены рентгено-дифракционные данные в области малых углов рассеивания ( $2^\circ < 2\theta < 30^\circ$ ), что представляет ряд преимуществ:

- возможность регистрации вкладов от частиц больших размеров, сопоставимых с размерами наноструктур (1-20 нм);
- оценка влияния процессов, происходящих в результате химических реакций (например, реакция гидрогенизации), на структуру поверхности катализатора и размер кристаллитов;
- получение рентгенограмм катализатора в условиях близких к условиям проведения реакции гидрогенизации.



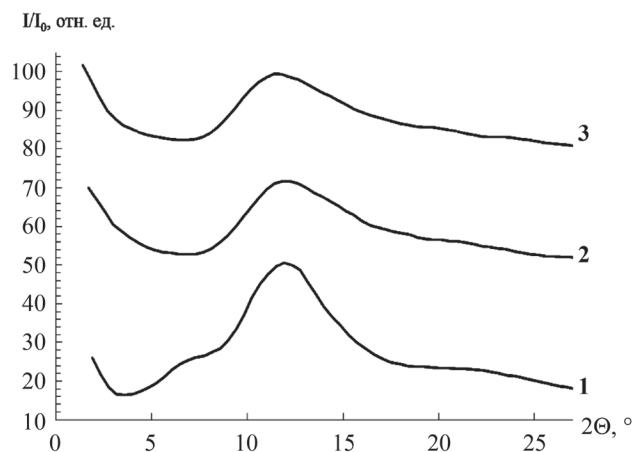
**Рис. 2.** Рентгенограмма приготовления скелетного никелевого катализатора

- 1 – исходный сплав (образец #1); 2 – обработка 8M NaOH 2 минуты при 273 K (образец #2);  
3 – обработка 8M NaOH 60 минут при 273 K (образец #3); 4 – обработка 8M NaOH 60 минут при 273 K и 240 минут при 373K (с обновлением NaOH) (образец #4)

На рис. 2 и на рис. 3 представлены данные РСА для исследуемого никелевого катализатора, номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1. На рис. 2 представлена рентгенограмма для катализатора #1-4, а на рис. 3 – для катализатора #4-6. Полученные РСА для катализатора #4, дополнительно насыщенного водородом, и для катализатора #7, показали, что рентгенограммы полностью совпадают в пределах погрешности метода с рентгенограммой образца #4.

Дифракционные кривые рис.3 содержат ряд максимумов, определяющих структурные свойства индивидуальных образцов. Анализ дифракционных данных показал существенное отличие образца #4 от окисленных #5 и #6 – отсутствует максимум в районе  $7,3^\circ$  и  $20,1^\circ$ . Данный факт соответствует структурным изменениям поверхности скелетного никелевого катализатора, и объясняется окислением поверхности катализатора с течением времени. Очевидно, что в этом случае происходит дезактивация основных активных центров поверхности и, как следствие потеря его каталитической активности.

Именно окисление кристаллитов, отвечающих за активные центры поверхности и ведущее к потере ими кристаллической структуры, подтверждает выдвинутое предположение об агрегации частиц катализатора в результате окисления поверхности, увеличения размеров частиц с 7,2 до 11,5 и потери им каталитической активности.



**Рис. 3.** Рентгенограмма окисления скелетного никелевого катализатора

- 1 – обработка 8M NaOH 60 минут при 273 K и 240 минут при 373K (с обновлением NaOH) (образец #4); 2 – скелетный никелевый катализатор, окисленный в течение  $4320 \pm 20$  (образец #5); 3 – скелетный никелевый катализатор, окисленный в течение  $10080 \pm 20$  (образец #6)

Таблица 3

## Структурные свойства катализатора

№	Размер кристаллитов, нм	
	$2\Theta=7,3^\circ$	$2\Theta=20,4^\circ$
#1( $\text{Ni}_{50,1}\text{Al}_{49,9}$ )	1,9	1,1
#2( $\text{Ni}_{85,9}\text{Al}_{14,1}$ )	2,5	0,7
#3( $\text{Ni}_{86}\text{Al}_{14}$ )	2,4	1,4
#4( $\text{Ni}_{88,3}\text{Al}_{11,7}$ )	2,4	0,8
#5( $\text{Ni}_{88,3}\text{Al}_{11,7}$ ) <sub>ox</sub>	–	–
#6( $\text{Ni}_{88,3}\text{Al}_{11,7}$ ) <sub>ox</sub>	–	–
#7( $\text{Ni}_{98,2}\text{Al}_{1,8}$ )	2,4	0,8

Кинетическая проверка данного факта показала, что для образца #4 кинетическая активность составляет  $235 \pm 10 \text{ см}^3/\text{г}(\text{Ni})$ , в то время как для образцов #5, #6 она полностью отсутствовала. Таким образом, можно обоснованно утверждать, что пик с  $2\Theta=7,3^\circ$  представляет наибольший интерес и отвечает за наличие активных центров поверхности никелевого катализатора.

Полученные рентгенограммы послужили основой определения размеров кристаллитов по методу Дебая-Шеррера и межплоскостного расстояния – через условие Вульфа-Брэгга. Результаты данных

РСА представлены в табл. 3, с погрешностью определения размера кристаллитов не более 10 %.

Согласно проведенным расчетам пик с  $2\Theta=11,4^\circ$  соответствует размеру кристаллита в 1,3–1,6 нм, что характерно для кристаллов чистого никеля. Поэтому основным пиком, отвечающим за каталитическую активность становится пик с  $2\Theta=7,3^\circ$ , размер кристаллитов для которого колеблется около 2,4 нм, а исчезновение его для образцов #5 и #6 соответствует потере этими образцами каталитической активности. Данное предположение подтверждается тем, что для необработанного гидроксидом натрия сплава #1, согласно данным табл. 2, каталитическая активность полностью отсутствует, а на рентгенограмме присутствует единственное гало (рис. 2, табл. 2). Совокупность данных фактов позволяет однозначно утверждать, что активность катализатора определяется такой структурой поверхности, в которой присутствуют кристаллиты с межплоскостным расстоянием: 5,6 Å. Данный факт указывает на необходимость дальнего порядка, что свидетельствует в пользу именно адсорбционного механизма исследуемых реакций.

На рис. 2 наблюдается ещё слабый пик, отвечающий расстоянию в 2,03 Å, что соответствует максимальному пику для рентгенограммы чистого кристалла Ni. Исчезновение этого пика для #5, #6, по всей видимости, означает окисление данных кристаллитов и переходом кристаллической решётки никеля в аморфное состояние NiO.

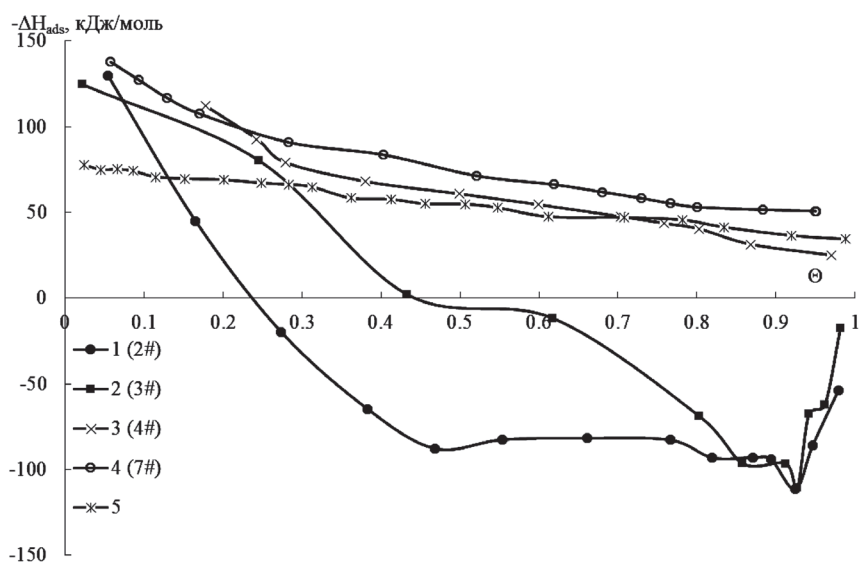


Рис. 4. Теплоты адсорбции водорода на катализаторе от степени заполнения поверхности катализатора адсорбированным водородом

- 1) на катализаторе #2 в жидкой фазе ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 2) на катализаторе #3 в жидкой фазе ( $\text{H}_2\text{O}$ );
- 3) на скелетном никеле #4 в жидкой фазе ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 4) на пористом никеле #7 в жидкой фазе ( $\text{H}_2\text{O}$ );
- 5) на пористом никеле в газовой фазе [28]



## 3.3. Теплоты адсорбции водорода

На рис. 4 приведены зависимости теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности пористого никелевого катализатора (образец #7) адсорбированным водородом, полученные с помощью адсорбционно-калориметрического метода [28] рис. 4.

Анализ данных рис.4, свидетельствует, что кривые 1 (#2) и 2 (#3) являются формальными и не имеют физического смысла. Очевидно, что истинная теплота адсорбции не может быть положительной и иметь локальные экстремумы. В этом случае, можно утверждать, что имеют место побочные процессы, приводящие к значительным ошибкам в расчётах теплот адсорбции (кривые 1 (#2) и 2 (#3)). Кроме того, в ходе проведения калориметрических опытов с образцами #2, #3, #4 установлено, что “гидрировалось” количество малеата натрия большее, чем эквивалентное ему “содержание” водорода на катализаторе [27, 28]. Например, для образца #2 на 1 грамме катализатора содержалось 0,625 ммоль  $H_2$ , а прогидрировано было 3,795 ммоль малеата натрия.

Подобные расхождения в материальном балансе системы дополнительно иллюстрируют факты протекания побочных процессов: окисление остаточного алюминия, адсорбцию органического реагента-титранта на поверхности катализатора и другие возможные процессы, которые необходимо учитывать при описании таких сложных химических реакций, как процессы гидрогенизации.

Кроме того, растворитель, вносящий столь значительные погрешности в интерпретацию полученных результатов может непосредственно влиять на адсорбционные равновесия между поверхностными наноконкомплексам. В [37] для образца #4 согласно уравнениям 1 и 2 были проведены расчёты величин предельных адсорбций индивидуальных форм адсорбированного водорода  $a_{mi}$ , а также адсорбционных коэффициентов форм  $b_i$ , которые показали что, доля слабосвязанной  $\alpha$ -формы водорода с введением растворителя значительно понижается с 42 % для газовой фазы до 13 % в жидкой воде, что ожидаемо приводит к падению каталитической активности скелетного никеля в выбранном процессе, т.к. согласно [23, 38] именно молекулярный слабосвязанный водород является наиболее активным в реакции гидрогенизации двойной связи углерод-углерод. Именно поэтому, предобработка катализатора является основным, но не единственным способом управления каталитической активностью скелетного никеля, т.к. присутствие различных частиц растворителя способно значительно изменять распределение адсорбированного водорода.

## Выводы

Данные, полученные в работе, позволяют утверждать, что наибольшее влияние на структуру поверхности катализатора, и как следствие на его адсорбционные свойства по отношению к реакционноспособным газам, оказывает методика приготовления катализатора. Показано, что увеличение времени обработки исходного никель-алюминиевого сплава ведёт к уменьшению среднего радиуса частицы катализатора, что результируется в росте удельной поверхности и симбатной ей каталитической активности. Данные по рентгеноструктурному анализу показали, что решающий вклад в каталитическую активность готового скелетного никеля отвечают кристаллиты с межплоскостным расстоянием в 5,6 Å, пропадание которых приводит к полной потере каталитической активности. Установлено, что окисление катализатора не только приводит к увеличению размеров частиц катализатора из-за агломерации, но и аморфизует поверхность, что и выражается в исчезновении кристаллитов с межплоскостным расстоянием в 5,6 Å. Кроме того введение в каталитическую систему растворителя не только инициирует протекание побочных процессов, но и меняет распределение адсорбированных наноконкомплекс на поверхности катализатора, изменяя тем самым каталитическую активность скелетного никеля.

Таким образом, варьируя условия приготовления катализатора и вводя в состав растворителя специальные добавки, блокирующие активные центры поверхности с определённой энергией, появляется возможность целенаправленно влиять на активность и селективность катализатора.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) №3.1371.2017/4.6; НИР Научного совета РАН по физической химии на 2018 (№18-03-460-07).*

## Литература

1. *Lukin M.V.* Russian Journal of Physical Chemistry A. 2015. v. 89. №7. p. 1173–1177.
2. *Smith A. J.* Annu. Rev. Mater. Res. 2005. v. 35. p. 127–142.
3. *Hu H.* Journal of Catalysis. 2006. v. 237. №1. p. 143–151.
4. *Hu H.* Journal of Catalysis. 2004. v. 221. №2. p. 612–618.
5. *Bao C. M.* Journal of Alloys and Compounds. 2009. v. 481. №1. p. 199–206.
6. *Rumyantsev R. N.* Theoretical and Experimental Chemistry. 2011. v. 47. №1. p. 41–44.

7. *Kustov L.M.* Mendeleev Communications. 2014. v. 24. №1. p. 1–8.
8. *Korolev Y. A.* Catalysis in Industry. 2010. v. 2. №3. p. 287–289.
9. *Bakker M. L.* Journal of materials science. 1988. v. 23. №11. p. 3921–3926.
10. *Rzyman K., Moser Z.* Progress in materials science. 2004. v. 49. №3. p. 581–606.
11. *Zhu L. J.* Green Chemistry. 2008. v. 10. №12. p. 1323–1330.
12. *Кефели Л.М.* Структура скелетных катализаторов / Л.М. Кефели, С.Л. Лельчук // Доклады академии наук СССР. 1952. т. 84. с. 285–288.
13. *Dahlborg U.* Journal of materials science. 2009. v. 44. №17. p. 4653–4660.
14. *Dulle J.* Advanced Functional Materials. 2012. v. 22. №15. p. 3128–3135.
15. *Devred F.* Applied Catalysis A: General. 2009. v. 356. №2. p. 154–161.
16. *Осадчая Т.Ю.* Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2015. т. 58. №2. с. 82–83.
17. *Klein J. C., Hercules D. M.* Analytical Chemistry. 1981. v. 53. №6. p. 754–758.
18. *Lloyd L.* Industrial Catalysts. Handbook of Industrial Catalysts. Springer US. 2011. p. 1–22.
19. *Улитин М.В.* Журн. прикл. химии. 1993. т. 66. №3. с. 497–505.
20. *Ермолаев В. Н.* Кинетика и катализ. 1988. т. 29. №2.
21. *Barbov A.V.* Russian Journal of Physical Chemistry A. 2010. v. 84. №9. p. 1605–1610.
22. *Lukin M.V.* Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2013. v. 49. №4. p. 451–454.
23. *Сокольский Д.В.* Гидрирование в растворах – Алма-Ата: Наука. 1979. 436 с.
24. *Ryazanov M.A.* Russian Journal of Physical Chemistry A. 2012. v. 86. №4. p. 664–666.
25. *Ceyer S. T.* Accounts of chemical research. 2001. v. 34. №9. p. 737–744.
26. *Christmann K.R.* Solid state Communs. 1984. v. 51. №7. p. 487–490.
27. *Прозоров Д.А., Лукин М.В.* Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2013. №15. с. 168–174.
28. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции /Под ред. О.И. Койфмана, М.В. Улитина; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2009. 256 с.
29. *Lukin M.V.* Russian Journal of Physical Chemistry A. 2015. v. 89. №7. p. 1173–1177.
30. *М.В. Лукин, Д.А. Прозоров, М.В. Улитин* Кинетика и катализ. 2013. т. 54. №. 4. с. 434.
31. *Улитин М.В., Гостикин В.П.* В Сб.: Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1983. с. 78–83.
32. *А.Л. Клячко.* Кинетика и катализ. 1978. т. 19. №5. с. 1218–1223.
33. *Набиулин В.В., Фомкин А.А., Твардовский А.В.* Журнал физической химии. 2011. т. 85. №11. с. 2100–2104.
34. *Потанов С.В.* Коллоидный журнал. 2014. т. 76. №3. с. 382.
35. *Rodella C. B.* Industrial & Engineering Chemistry Research. 2008. v. 47. №22. p. 8612–8618.
36. *Zhu L. J.* Green Chemistry. 2008. v. 10. №12. p. 1323–1330.
37. *Барбов А. В.* Известия ВУЗов. Хим. и хим. технология. 2007. т. 50. №8. с. 25–29.
38. *Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Улитин М.В., Лукин М.В.* Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2013. т. 56. №2. с. 45–49.