

ДЕЗАКТИВАЦИЯ МАССИВНЫХ И НАНЕСЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Д.А. Прозоров, Д.В. Смирнов, А.В. Афинеевский, Е.П. Смирнов, Н.В. Сальникова

Научно-исследовательская лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: prozorovda@mail.ru, morgandvs37@gmail.com, afineevskii@yandex.ru, smirnov12egor@mail.ru, nata_salnikova@list.ru

В работе проведено сравнительное исследование процессов контролируемой дезактивации массивных и нанесенных никелевых катализаторов в реакциях жидкофазного гидрирования соединений с кратными углеродными связями на примере модельных соединений. В качестве объектов изучения использованы скелетный никель и катализаторы $Ni/\gamma-Al_2O_3$ с различным содержанием активного металла. Целью исследования являлось установление закономерностей дезактивации никелевых каталитических систем под действием анионных и катионных каталитических ядов.

Методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции инертных газов охарактеризованы текстурные и морфологические свойства катализаторов. Кинетические закономерности восстановления кратной углеродной связи изучены на примере гидрирования малеата натрия в водных и водно-щелочных средах. Частичная дезактивация осуществлялась дозированным введением ионов S^{2-} , Hg^{2+} и Pb^{2+} .

Показаны различия в характере дезактивации массивного и нанесенного никеля. В частности, установлено, что для скелетного никеля в процессе дезактивации наблюдается изменение размеров частиц. Это на начальном этапе (при малом количестве введенного каталитического яда) сопровождается промотированием. Таким образом, обнаружен и экспериментально подтвержден промотирующий эффект малых добавок Hg^{2+} в 0,01 М растворе NaOH, проявляющийся в увеличении скорости гидрирования. При этом нанесенные системы проявляют более высокую структурную стабильность, что приводит к отсутствию промотирующего эффекта. Подтверждено, что степень дезактивации существенно зависит от природы каталитического яда и состава растворителя.

Рассчитаны соотношения поверхностных атомов никеля, яда и адсорбированного водорода при различных степенях отравления.

Полученные результаты демонстрируют возможность использования дозированного введения каталитических ядов как инструмента направленного регулирования состояния активных центров никелевых катализаторов и открывают перспективы управления их активностью и селективностью в процессах жидкофазного гидрирования.

Ключевые слова: скелетный никель, нанесенный никель, каталитический яд, кинетика гидрогенизации, жидкофазная гидрогенизация

DEACTIVATION OF BULK AND SUPPORTED NICKEL CATALYSTS FOR LIQUID-PHASE HYDROGENATION REACTIONS

D.A. Prozorov, D.V. Smirnov, A.V. Afineevskii, E.P. Smirnov, N.V. Sal'nikova

Research Laboratory for Synthesis, Research, and Testing of Catalytic and Adsorption Systems for Hydrocarbon Processing, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russian Federation,
E-mail: prozorovda@mail.ru, morgandvs37@gmail.com, afineevskii@yandex.ru, smirnov12egor@mail.ru, nata_salnikova@list.ru

This paper presents a comparative study of the controlled deactivation of bulk and supported nickel catalysts in liquid-phase hydrogenation reactions of compounds with multiple carbon bonds using model compounds as examples. Skeletal nickel and Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts with varying active metal contents were used as test subjects. The aim of the study was to establish the patterns of deactivation of nickel catalytic systems under the influence of anionic and cationic catalyst poisons.

The textural and morphological properties of the catalysts were characterized using X-ray diffraction analysis, electron microscopy, and low-temperature inert gas adsorption. The kinetics of multiple carbon bond reduction were studied using sodium maleate hydrogenation in aqueous and aqueous-alkaline media. Partial deactivation was achieved by the measured introduction of S²⁻, Hg²⁺, and Pb²⁺ ions.

Differences in the deactivation patterns of bulk and supported nickel are demonstrated. In particular, it was established that, for skeletal nickel, a change in particle size is observed during deactivation. This change is initially observed (at low levels of added catalyst poison), accompanied by promotion. Thus, the promoting effect of small amounts of Hg²⁺ added to a 0.01 M NaOH solution, manifested in an increase in the hydrogenation rate, was discovered and experimentally confirmed. Moreover, the supported systems exhibit greater structural stability, resulting in the absence of a promoting effect. It was confirmed that the degree of deactivation depends significantly on the nature of the catalyst poison and the solvent composition.

The ratios of surface nickel atoms, the poison, and adsorbed hydrogen were calculated for various degrees of poisoning.

The obtained results demonstrate the feasibility of using the dosed introduction of catalyst poisons as a tool for targeted regulation of the state of the active sites of nickel catalysts and open up prospects for controlling their activity and selectivity in liquid-phase hydrogenation processes.

Keywords: skeletal nickel, supported nickel, catalytic poison, kinetics of hydrogenation, liquid phase hydrogenation

Для цитирования:

Прозоров Д.А., Смирнов Д.В., Афинеевский А.В., Смирнов Е.П., Сальникова Н.В. Дезактивация массивных и нанесенных никелевых катализаторов реакций жидкофазного гидрирования. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2026. Т. LXX. № 2. С. 46–56. DOI: 10.6060/rcj.2026702.6.

For citation:

Prozorov D.A., Smirnov D.V., Afineevskii A.V., Smirnov E.P., Sal'nikova N.V. Deactivation of bulk and supported nickel catalysts for liquid-phase hydrogenation reactions. *Ros. Khim. Zh.* 2026. V. 70. N 2. P. 46–56. DOI: 10.6060/rcj.2026702.6.

ВВЕДЕНИЕ

Время функционирования катализатора лежит в пределах от долей с до нескольких лет. Скорость и характер дезактивации катализатора на основе металлов и их оксидов, не считая природы самой химической реакции, определяет выбор параметров проведения процесса и типа химического реактора [1]. На протекание химического процесса значительное воздействие оказывают процессы массо- и теплопереноса, а также наличие побочных реакций. Кроме того, в работах [2–4], показано влияние адсорбционной и каталитической деформации на структуру и механические свойства различных адсорбентов и катализаторов. Потеря каталитической активности может происходить из-за изменения структуры поверхности и объема гранулы катализатора, а также при блокировании активных центров поверхности, в том числе и каталитическими ядами.

Большинство работ, посвященных изучению дезактивации катализаторов реакций с участием водорода и водородсодержащих газов, ставят своей целью поиск способа противостоять снижению активности катализатора [5, 6], при этом механизм процесса дезактивации, изменение природы адсорбционных и каталитических центров поверхности, влияние дезактивации на механизм протекающей реакции в большинстве работ не затрагивается.

В работах [2, 7] показаны подходы к использованию каталитических ядов для определения реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода на катализаторах жидкофазного гидрирования. Экспериментально установлена возможность смещать адсорбционное равновесие адсорбированного водорода в сторону наиболее активных комплексов «металл-водород», актив-

ных при восстановлении выбранных функциональных групп в органических соединениях, что должно позволять создавать каталитические системы на основе переходных металлов, в частности никеля, с заданными параметрами селективности.

Цель данной работы состояла в установлении влияния структуры носителя на характер дезактивации никелевых катализаторов реакций жидкофазного гидрирования соединений, содержащих кратные углеродные связи, с помощью анионных и катионных ядов, а также в оценке величины деформаций частиц катализатора при протекании химической реакции и процесса дезактивации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез каталитических систем на основе никеля

Массивный никелевый катализатор

В работе был использован скелетный никелевый катализатор, полученный аналогично с работой [8], свойства которого по адсорбционным и каталитическим свойствам соответствовали «классическому» скелетному никелю [2]. Катализатор готовили из никель-алюминиевого сплава состава Ni:Al = 49,5:50,5 мас.%. Для получения катализатора сплав подвергали механоактивации на мельнице «Активатор-2SL»: скорость вращения центральной оси – 828 об/мин; скорость вращения барабанов – 1242 об/мин; соотношение радиусов (центрального и барабанов) – 1,5; радиус планетарного вращения – 52,5 мм; внутренний радиус барабанов – 35 мм; подводимая энергия 3,94 кДж/г_{кат}; объем барабанов – 220 см³; потребляемая мощность – 1,7 кВт, 380 В/3 фазы. Мелющие тела: малые мелющие тела – диаметр 5 мм, масса 0,499 г, большие мелющие тела – диаметр 8 мм, масса 2,713 г. Загрузка в каждом барабане мелющих тел: малые мелющие тела – 90 шт., большие мелющие тела – 90 шт. Для регулировки мощности использовали инвертор TOSVERT VF-S11 фирмы Toshiba.

Никелевый катализатор, полученный по данной методике, имел удельную площадь поверхности, определенную по низкотемпературной адсорбции аргона, 170±2 м²/г, пористость 0,50±0,05 см³/см³ катализатора, максимум функции распределения пор по радиусам, отвечающий среднему радиусу пор 2 нм, проявлял высокую каталитическую активность в реакциях восстановления органических соединений [2, 9].

Синтез нанесенного никелевого катализатора

Катализатор состава Ni/Al₂O₃ получали следующим образом. Готовили водный раствор

Ni(NO₃)₂ с требуемой концентрацией. Отмеряли 15 мл раствора на 1 г Al₂O₃ (Алюминий оксид ТУ 6-09-3428-73). Далее проводили насыщение катализатора. Насыщение шло путем выдерживания носителя в растворе соли в течение 4 часов, при температуре 30 °С и перемешивании с частотой 1 Гц.

Отделяли пропитанный нитратом никеля носитель от раствора следующим образом. Использовали фильтр Шотта с величиной пор менее чем средний размер частиц носителя. Так же возможно отстаивание с последующей декантацией. Далее проводили сушку. Носитель с нанесенным на него Ni(NO₃)₂ сушили при t = 80 °С до получения нанесенных кристаллогидратов. Затем осуществляли температурное разложение кристаллогидратов, т.е. прокаливание, которое производили следующим способом. Полупродукт, помещали в печь и выдерживали при t = 350 °С до прекращения выделения NO₂ (2 ч). Для активации (восстановления) катализатора помещали в трубчатую печь носитель, содержащий определенные количества оксида никеля и восстанавливали в токе водорода при t = 350 °С до прекращения выделения H₂O (1 ч). На этой стадии полученный катализатор Ni/Al₂O₃ уже обладал значительной активностью, однако для долговременного хранения использовали его пассивацию. Активированный катализатор вносили в атмосферу водорода в жирные одноатомные спирты C₁₆₋₁₈ при температуре 80 °С, в соотношении спирт:катализатор – 3:1 по массе. Полученную массу размешивали и затем охлаждали до комнатной температуры. Для достижения более высокой концентрации никеля на подложке использовали многократное пропитывание [10].

Физико-химические методы анализа структуры и состава катализаторов

В ходе выполнения экспериментальной части работы были использованы следующие физико-химические методы анализа.

Лазерный анализ распределения частиц по размерам проводился на приборе Analysette 22 Compact, который является универсальным инструментом для экспериментального построения функций распределения твердых частиц по радиусу в жидкостях, эмульсиях и газах.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием CuKα – излучения (λ = 0,15406 нм, напряжение 40 кВ, 20 мА, углы снятия 2θ = 20°-70°, скорость сканирования 4°/мин, дискретность – 0,01°). Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовались кристаллографическая база данных МИНКРИСТ.

Площадь удельной поверхности определялась с помощью аппаратного комплекса «Sorbi MS», с помощью низкотемпературной адсорбции азота или аргона, пористость была рассчитана по методу БЭТ.

Определение концентрации отдельных ионов в пробах гидрогенизата осуществлялось потенциометрическим методом.

Микрофотографии получены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) VEGA 3 TESCAN. По микрофотографиям с помощью режима SE определена морфология частиц катализатора, с помощью режима BSE – дисперсия агломератов никеля по размеру. Для определения среднего размера агломерата никеля делалось 200 замеров диаметра частицы;

Определение элементного состава катализаторов осуществляли с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии OXFORD AZtec.

Методика частичной контролируемой дезактивации катализатора

Активность катализаторов реакций жидкофазного гидрирования определяется присутствием на их поверхности адсорбированного водорода [2, 11]. Вместе с тем различные исследования показали возможность регулирования величин адсорбированного водорода изменением природы и состава растворителя [11, 12]. Очевидно, что наиболее явным образом такие эффекты будут проявляться при наличии в жидкой фазе каталитических ядов.

В качестве дезактивирующих агентов были выбраны сульфид натрия, нитрат ртути (II) и нитрат свинца (II). Сульфид-ион, ртуть и свинец являются самыми распространенными каталитическими ядами, в высокой степени снижающими активность катализаторов реакций гидрирования [2, 5, 6]. Кроме того, согласно данным литературы [13], атомы серы, блокирующие активные центры поверхности катализатора, могут служить инструментом смещения адсорбционного равновесия между индивидуальными формами адсорбированного водорода на поверхности катализатора.

Частичную дезактивацию проводили добавлением в реакционную массу дозированных количеств водных растворов сульфида натрия, нитратов ртути (II) или свинца (II). Вследствие возможности полной дезактивации катализатора при одновременном введении больших количеств яда, дезактивацию катализатора проводили в режиме титрования в атмосфере водорода при интенсивном перемешивании жидкой фазы. Процесс продолжали 15 мин, после чего отбирали аликвоту и

фиксируемали остаточную концентрацию сульфид-иона и нитрата ртути (II) в растворе с помощью ионоселективных электродов прямым потенциометрическим методом, а остаточные концентрации нитрата свинца (II) определяли комплексонометрическим титрованием трилоном Б по стандартной методике [14].

Методика кинетического эксперимента

Основным кинетическим параметром активности выбранных катализаторов была выбрана скорость реакции гидрирования при степени завершенности процесса 0,05. Скорости таких реакций при низких степенях превращения непосредственно связаны с реакционной способностью каталитически активных центров, побочные продукты еще не оказывают своего влияния на общую скорость процесса, зависящую только от начальной концентрации гидрируемого соединения, которая всегда задавалась одинаковая [15]. Активность катализатора в реакциях характеризовали наблюдаемой константой скорости реакции k_n (с^{-1}) нулевого порядка по гидрируемому соединению и первого – по водороду, а также скоростью реакции на поверхности катализатора r_s ($\text{см}^3/\text{мин} \cdot \text{г}_{\text{кат}}$) и константой скорости на поверхности катализатора k_s (с^{-1}), которые рассчитывались по методике [7].

Исследование активности катализатора в реакции жидкофазного гидрирования проводили статическим методом, в закрытой системе при интенсивном перемешивании жидкой фазы, исключая влияние внешнего массопереноса на результаты эксперимента. Конструкция жидкостного реактора позволяла измерять скорость реакции по объему водорода, поглощенному в выбранном процессе. Параметры проведения гидрирования в данной работе: объем реактора – 300 см^3 ; масса одной порции катализатора – 1,25 г; растворитель – вода и водные растворы гидроксида натрия с концентрациями 0,01, 0,1, и 1,0 М, объем растворителя – 100 мл; температура проведения экспериментов – 303 К; частота вращения лопастной мешалки – 3000 об/мин. Методика проведения кинетического эксперимента подробно описана в [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгенограммы исследованных катализаторов.

Химический состав и основные текстурные свойства исследованных образцов катализаторов на основе никеля приведены в табл. 1.

Морфология поверхности оксида никеля на подложке и скелетного никеля, а также катализаторов после процессов восстановления и протекания реакции приведены на рис. 2.

Можно утверждать, что морфология поверхности, а также размеры гранул нанесенных никелевых катализаторов не изменяются при восстановлении и протекании реакции, массивные же катализаторы претерпевают значительные изменения структуры поверхности. Полученные данные совпадают с данными литературы [18].

На основании данных рентгенофазового, энергодисперсионного анализа синхронного с РЭМ установлено, что активный металл равномерно распределен по поверхности носителя (см. рис. 2а), при этом размер областей когерентного рассеяния составил от 12,2 до 43,8 нм в зависимости от количества нанесенного активного металла и степени его восстановления.

В серии предварительных опытов было установлено, что добавки нитрат-иона не оказывали влияния на каталитическую активность скелетного никеля, а дезактивация катализатора растворами нитратов ртути и свинца носила необратимый характер. Сравнение полученных данных по процессам контролируемой дезактивации скелетного никеля

показало, что остаточные концентрации таких катионных ядов как Hg^{2+} и Pb^{2+} в растворе исчезающе малы даже при значительно больших количествах введенных дезактивирующих растворов, чем при использовании сульфид-ионов.

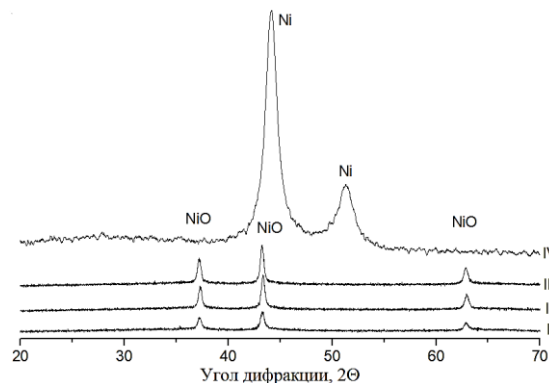


Рис. 1. Рентгенограммы катализаторов, где I – NiO(35 мас.%) / γ - Al_2O_3 ; II – NiO(45 мас.%) / γ - Al_2O_3 ; III – NiO(47 мас.%) / γ - Al_2O_3 ; IV – Скелетный никель
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of catalysts, where I – NiO(35 wt.%) / γ - Al_2O_3 ; II – NiO(45 wt.%) / γ - Al_2O_3 ; III – NiO(47 wt.%) / γ - Al_2O_3 ; IV – Skeletal nickel

Таблица 1

Текстульные свойства катализаторов
Table 1. Textural properties of catalysts

№, п/п	Подложка/активный металл	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$\omega(\text{Ni}^\circ)^*$, %	Радиус частиц, мкм	Размер ОКР**, нм
1	Никель скелетный	170	-	$4,8 \pm 0,2$	12,2
2	Ni(35 мас.%) / γ - Al_2O_3	$149,5 \pm 5,8$	17,8	$1,5 \pm 0,1$	38,0
3	Ni(45 мас.%) / γ - Al_2O_3	$85,2 \pm 3,0$	12,1	$1,6 \pm 0,1$	43,8
4	Ni(47 мас.%) / γ - Al_2O_3	$77,5 \pm 1,9$	7,2	$1,7 \pm 0,1$	32,9

*Количество активного металла. Определено волюмометрическим методом, по количеству водорода, выделяющегося при растворении восстановленного катализатора в соляной кислоте [16].

**Область когерентного рассеяния, рассчитано по [17].

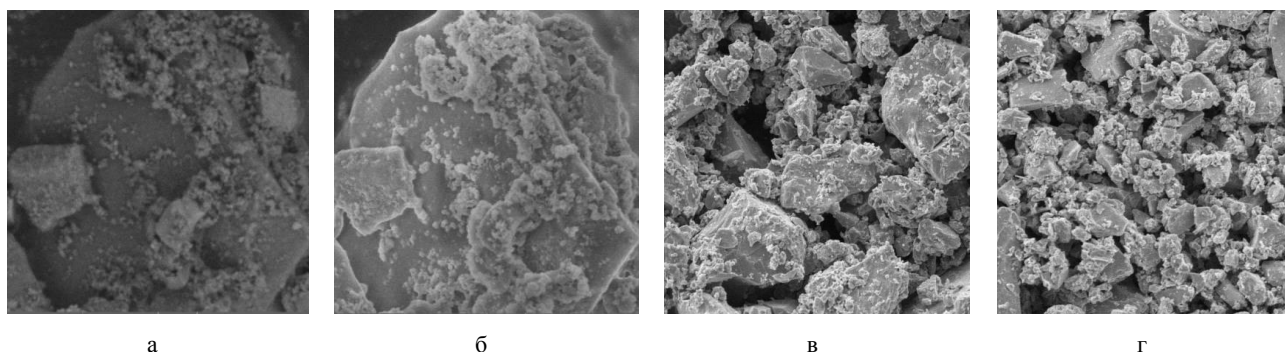


Рис. 2. Микрофотографии катализаторов: а – Ni(35 мас.%) / γ - Al_2O_3 после введения 0,15 ммоль (Na_2S) / г(Ni), фазовый контраст; б – Ni(35 мас.%) / γ - Al_2O_3 после введения 0,15 ммоль (Na_2S) / г(Ni), контраст по топографии; в – скелетный никель исходный, контраст по топографии; г – скелетный никель после введения 0,15 ммоль (Na_2S) / г(Ni), контраст по топографии
Fig. 2. Micrographs of catalysts: а – Ni(35 wt.%) / γ - Al_2O_3 after the introduction of 0.15 mmol (Na_2S) / g(Ni), phase contrast; б – Ni(35 wt.%) / γ - Al_2O_3 after the introduction of 0.15 mmol (Na_2S) / g(Ni), topography contrast; в – initial skeletal nickel, topography contrast; г – skeletal nickel after the introduction of 0.15 mmol (Na_2S) / g(Ni), topography contrast

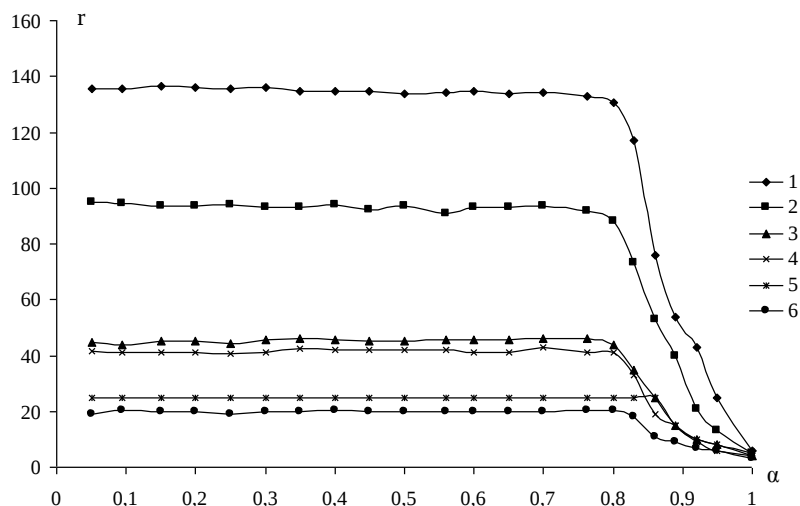


Рис. 3. Скорость поглощения водорода в ходе реакции жидкофазного гидрирования малеата натрия в растворе гидроксида натрия 0,1 М, с концентрациями вводимого нитрата ртути, ммоль($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$)/г(Ni): 1-0; 2-0,025; 3-0,050; 4-0,100; 5-0,150; 6-0,2.

Наблюдаемая скорость реакции $r[\text{cm}^3/\text{min g}(\text{Ni})^{-1}]$, степень превращения α

Fig. 3. The rate of hydrogen absorption during the liquid-phase hydrogenation reaction of sodium maleate in a 0.1 M sodium hydroxide solution, with the concentrations of introduced mercury nitrate, mmol($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$)/g(Ni): 1-0; 2-0.025; 3-0.050; 4-0.100; 5-0.150; 6-0.2.

The observed reaction rate $r[\text{cm}^3/\text{min g}(\text{Ni})^{-1}]$, the degree of conversion α

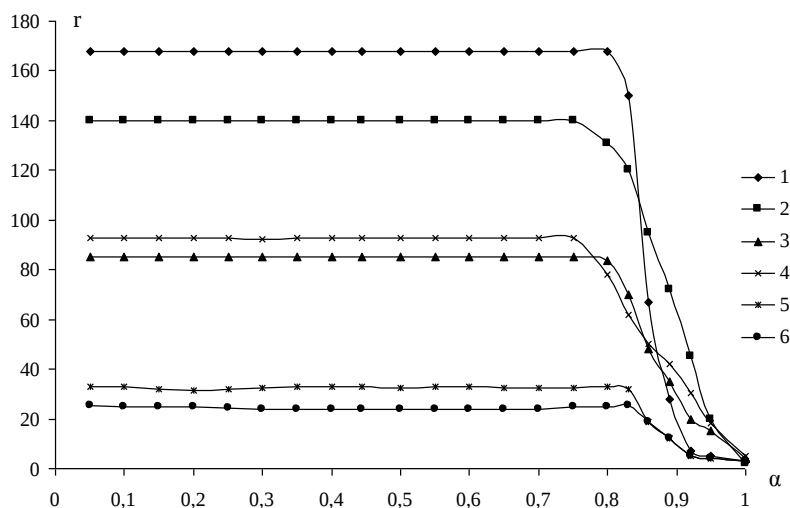


Рис. 4. Скорость поглощения водорода в ходе реакции жидкофазного гидрирования малеата натрия в растворе гидроксида натрия 0,1 М, с концентрациями вводимого нитрата свинца, ммоль($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)/г(Ni): 1-0; 2-0,025; 3-0,05; 4-0,100; 5-0,150; 6-0,2.

Наблюдаемая скорость реакции $r[\text{cm}^3/\text{min g}(\text{Ni})^{-1}]$, степень превращения α

Fig. 4. The rate of hydrogen absorption during the liquid-phase hydrogenation reaction of sodium maleate in a 0.1 M sodium hydroxide solution, with the concentrations of introduced lead nitrate, mmol ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)/g(Ni): 1-0; 2-0.025; 3-0.05; 4-0.100; 5-0.150; 6-0.2. The

observed reaction rate $r[\text{cm}^3/\text{min g}(\text{Ni})^{-1}]$, the degree of conversion α

В работе получен комплекс данных по кинетике восстановления кратных углеродных связей в воде и водных растворах гидроксида натрия. В качестве модельных соединений использовали малеат натрия и диэтиловый эфир малеиновой кислоты, поскольку закономерности их восстановления на никеле хорошо известны [2, 4, 7, 9]. На рис. 3-5 приведены примеры кинетических зависимостей восста-

новления модельных соединений на массивном никелевом катализаторе с различной степенью дезактивации анионными и катионными ядами.

Во всех исследуемых каталитических системах характер кинетических зависимостей остается постоянным не зависимо от природы и количества введенного дезактивирующего агента, снижается лишь скорость процесса восстановления крат-

ной углеродной связи. В общем случае степень дезактивации катализатора сложным образом зависит от природы каталитического яда, и ожидать явных корреляций степени дезактивации с величинами адсорбции реакционноспособного водорода на катализаторе не стоит.

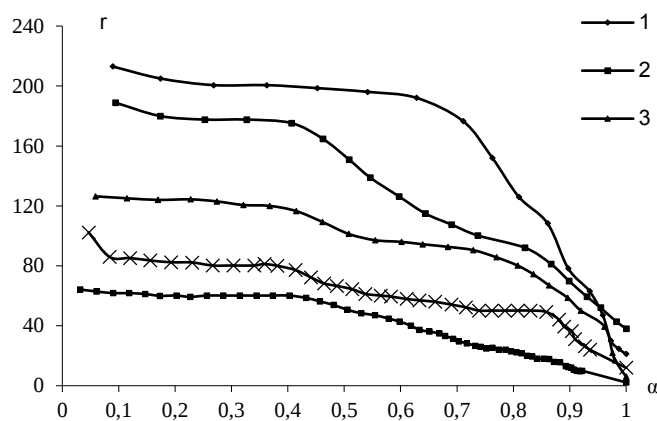


Рис. 5. Скорость поглощения водорода в реакции жидкофазного гидрирования малеата натрия в растворе гидроксида натрия 0,01 М, с концентрациями вводимого сульфида натрия, ммоль (Na_2S)/г(Ni): 1-0; 2-0,025; 3-0,050; 4-0,100; 5-0,150. Наблюдаемая скорость реакции r [$\text{cm}^3/\text{min} \cdot \text{g}(\text{Ni})^{-1}$], степень превращения α

Fig. 5. The rate of hydrogen absorption in the liquid-phase hydrogenation reaction of sodium maleate in a 0.01 M sodium hydroxide solution, with the concentrations of introduced sodium sulfide, mmol (Na_2S)/g(Ni): 1-0; 2-0.025; 3-0.050; 4-0.100; 5-0.150. The observed reaction rate r [$\text{cm}^3/\text{min} \cdot \text{g}(\text{Ni})^{-1}$], the degree of conversion α

В табл. 2 приведены скорости и константы скоростей жидкофазного гидрирования малеата натрия на равнодоступной поверхности, рассчитанные по методике [7], в водно-щелочных растворах на массивном никелевом катализаторе, обработанном различными количествами нитрата ртути и нитрата свинца.

Анализ полученных данных показал, что при средних погрешностях в величинах k_n равных 5% погрешности при определении k_s достигали 15-20%. Аналогичные порядки цифр и зависимости были получены для нанесенных никелевых катализаторов.

Как следует из приведенных в табл. 2 данных, изменения в определяемых кинетических характеристиках каталитической активности на равнодоступной поверхности становятся более заметными в зависимости от степени дезактивации, но сами тенденции остаются прежними.

Система со скелетным никелевым дезактивированным нитратом ртути в 0,01 М NaOH растворе заслуживает отдельного внимания. В ней добавление нитрата ртути вплоть до 0,1 ммоль/г_{кат} приводит к росту активности, а не к ожидаемому ее падению. Подобные закономерности проявляются и при введении в каталитическую систему сульфид-иона, причем и для массивных и для нанесенных катализаторов на основе никеля [4, 19].

На основании полученных данных также рассчитаны соотношения чисел поверхностных атомов никеля (N_{is}) к числу атомов адсорбированного водорода (N_{ads}) и дезактивирующего агента (X) для различных кристаллографических граней поверхности никеля. Согласно различным источникам [6, 7, 11], в зависимости от типа граней монокристалла на поверхности никеля, массивного или нанесенного катализатора, может содержаться от $1,14 \cdot 10^{19}$ до $1,86 \cdot 10^{19}$ ат/м².

Таблица 2

Кинетические характеристики реакции гидрогенизации малеата натрия в водных растворах NaOH различной концентрации на частично дезактивированном и регенерированном никелевом катализаторе
Table 2. Kinetic characteristics of the hydrogenation reaction of sodium maleate in aqueous NaOH solutions of various concentrations on a partially deactivated and regenerated nickel catalyst

Концентрация введенного яда, ммоль/г _{кат}	Hg^{2+}		Pb^{2+}	
	Γ_{s0} , $\text{cm}^3(\text{H}_2)/\text{мин} \cdot \text{г}_{\text{кат}}$	k_s , c^{-1}	Γ_{s0} , $\text{cm}^3(\text{H}_2)/\text{мин} \cdot \text{г}_{\text{кат}}$	k_s , c^{-1}
Свежеприготовленный катализатор				
0,01 М NaOH				
0	685±138	3020±610	685±138	3020±610
0,025	728±148	3212±654	433±82	1912±363
0,05	746±152	3293±672	342±62	1507±275
0,1	796±164	3512±722	350±64	1546±283
0,15	103±14	456±60	220±37	972±161
0,2	55±6	242±25	178±28	786±123
0,10 М NaOH				
0	642±131	3189±648	642±131	3189±648
0,025	587±102	2592±514	347±65	1722±321

Продолжение табл. 2

0,05	449±74	1979±378	191±32	950±157
0,1	205±28	907±148	65±8	325±38
0,15	222±23	978±163	64±7	315±37
0,2	55±3	242±25	32±3	157±14
Регенерированный катализатор				
0,01 M NaOH				
0	685±138	3020±610	685±138	3020±610
0,025	728±148	3212±654	429±81	1894±359
0,05	746±152	3293±672	309±55	1365±244
0,1	727±75	3207±332	309±55	1365±244
0,15	69±8	304±35	182±29	803±127
0,2	32±3	140±12	157±24	695±105
0,10 M NaOH				
0	642±131	3189±648	642±131	3189±648
0,025	517±102	2566±508	333±62	1656±307
0,05	388±74	1930±367	182±30	904±147
0,1	173±28	858±138	54±6	268±29
0,15	150±23	744±115	48±5	241±25
0,2	35±3	175±16	22±2	107±8

Подобное различие в количестве поверхностных атомов, приходящихся на единицу площади, определяется кристаллографической ориентацией элементов поверхности. Поверхностные концентрации атомов на гранях монокристаллов никеля и активность кристаллографических элементов поверхности в реакциях гидрогенизации, по данным [6, 7, 11], возрастает в ряду $\text{Me}(111) > \text{Me}(100) > \text{Me}(110)$. Однако поверхность катализаторов является крайне дефектной структурой [20], поэтому для анализа

влияния добавок каталитического яда на общее содержание адсорбированного водорода, по нашему мнению, следует придерживаться средних значений количества атомов никеля на поверхности, которое близко к $1,5 \cdot 10^{19}$ ат/м², и все атомы низкоиндексных граней поверхности катализатора будут равнодоступны для адсорбции водорода [7, 21]. Результаты расчета соотношений $\text{Ni}_s:\text{H}_{\text{ads}}:\text{X}$ в исследуемых системах представлены в табл. 3.

Таблица 3

Соотношение поверхностных атомов никеля, дезактивирующего агента и водорода на частично дезактивированных образцах катализатора

Table 3. Ratio of surface atoms of nickel, deactivating agent and hydrogen on partially deactivated catalyst samples

Количество яда, ммоль/Г _{кат}	Ni: S ²⁻ :H _{ads}			
	Ni скелетный	Ni _{35,46} /Al ₂ O ₃	Ni _{44,75} /Al ₂ O ₃	Ni _{47,3} /Al ₂ O ₃
0	1:0:0,181	1:0:0,011	1:0:0,008	1:0:0,002
0,025	1:0,006:0,179	1:0,006:0,010	1:0,006:0,007	1:0,006:0,002
0,05	1:0,012:0,158	1:0,012:0,009	1:0,012:0,006	1:0,012:0,002
0,1	1:0,023:0,142	1:0,023:0,008	1:0,023:0,006	1:0,023:0,001
0,15	1:0,035:0,094	1:0,035:0,007	1:0,035:0,005	1:0,035:0,001
0,2	1:0,047:0	1:0,047:0	1:0,047:0	1:0,047:0

Ранее установлено, что покрытие поверхности скелетного никеля атомами серы в соотношении $\text{Ni:S} = 10:1$ полностью дезактивирует скелетный никель [2], что при примерно одинаковых кристаллографических радиусах атомов, объяснялось блокировкой одним атомом серы 7-8 поверхностных атомов никеля и созданием значительных стерических затруднений для оставшихся 2-3 атомов, возникающих при адсорбции такого органического субстрата как малеат натрия. В случае с такими катионными ядами как нитрат ртути и нитрат

свинца, падение активности происходило значительно медленнее, а полного падения каталитической активности не происходило даже при соотношении поверхностных атомов $\text{Ni:Hg(Pb)} = 9:1$. В то время как кристаллографический радиус ртути и свинца примерно одинаковы, но больше, чем у серы минимум на 50%. Таким образом, объяснение понижения каталитической активности никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации при добавлении растворов нитрата ртути или нитрата свинца

только блокировкой активных центров поверхности может служить основной, но не единственной причиной.

Второй причиной, вызывающей понижение каталитической активности никеля, по всей видимости, следует считать возможный сдвиг адсорбционного равновесия реакционноспособного водорода на поверхности катализатора из-за изменения заряда поверхности и появления атомов новых элементов в поверхностном слое. Экспериментальным подтверждением этого могут служить кривые, построенные в координатах Bartholomew С. Н. [22], на

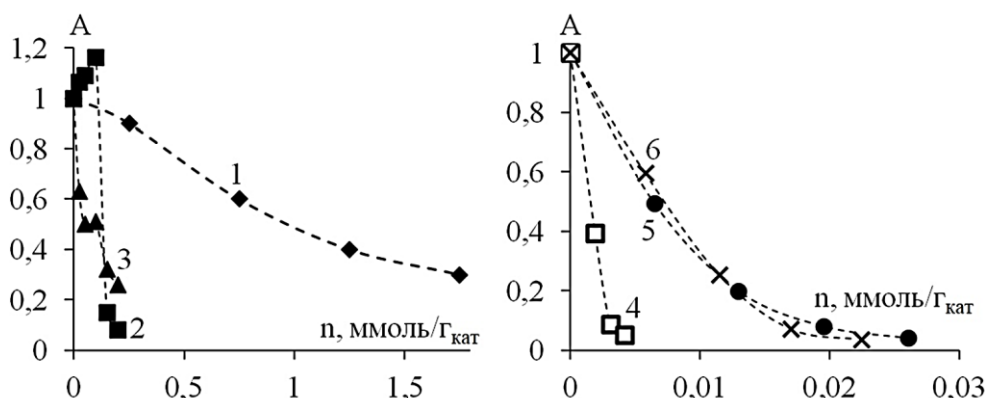


Рис. 6. Нормированная активность (А) для реакций гидрирования малеата натрия (1, 2, 3) на скелетном никеле и диэтиловом эфире малеиновой кислоты (4, 5, 6) на нанесенном: 6 – $\text{Ni}_{35\% \text{масс.}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5 – $\text{Ni}_{45\% \text{масс.}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 4 – $\text{Ni}_{47\% \text{масс.}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от количества введенного каталитического яда n , ммоль/г_{кат}: 1, 4, 5, 6 – сульфид-ион; 2 – ион ртути; 3 – ион свинца. Активность нормирована к активности недеактивированного катализатора. Условия проведения гидрирования: $T - 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} - 0,5 \text{ г}$; растворитель: 1, 2, 3 – 0,01 М водный раствор гидроксида натрия, 4, 5, 6 – вода

Fig 6. Normalized activity (A) for the hydrogenation reactions of sodium maleate (1, 2, 3) on skeletal nickel and maleic acid diethyl ester (4, 5, 6) on deposited: 6 – $\text{Ni}_{35\% \text{wt.}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5 – $\text{Ni}_{45\% \text{wt.}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 4 – $\text{Ni}_{47\% \text{wt.}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ of the amount of injected catalytic poison n , mmol/g_{cat}: 1, 4, 5, 6 – sulfide ion; 2 – mercury ion; 3 – lead ion. The activity is normalized to the activity of an undecivated catalyst.

Hydrogenation conditions: $T - 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{cat}} - 0.5 \text{ g}$; solvent: 1, 2, 3 – 0.01 M aqueous solution of sodium hydroxide, 4, 5, 6 – water

Увеличение скорости реакции гидрогенизации при введении дозированных количеств каталитического яда в реакционную систему подтверждается в различных работах [5, 6, 23-25], но детальное объяснение такого явления в литературе отсутствует.

Подобные зависимости сохраняются как для массивного, так и нанесенного, никелевого катализатора.

ВЫВОДЫ

Экспериментально установлено, что адсорбция ионов ртути (II), свинца (II) и серы на никелевых катализаторах реакций жидкофазной гидрогенизации носит необратимый характер за исключением случаев, когда наблюдается промотирование, а сам процесс дезактивации имеет кумулятивный характер. Установлено, что ионы ртути (II), в малых ко-

рис. 6 представлен пример подобных зависимостей для дезактивации никелевого катализатора в водном растворе гидроксида натрия.

Зависимости, представленные на рис. 6, позволяют утверждать, что при введении небольших количеств дезактивирующего агента из зоны реакции выводятся наиболее активные центры поверхности, и скорость реакции падает. При увеличении степени дезактивации ее характер может изменяться с селективного, по отношению к наиболее активным центрам поверхности, на антиселективный, и скорость реакции будет даже возрастать.

личествах в 0,01 М растворах гидроксида натрия, обладают слабым промотирующим действием в исследованных процессах, а повышение концентрации как Hg^{2+} , так и гидроксида натрия в растворе приводит к дезактивирующему эффекту. Полученные в работе закономерности позволяют утверждать, что введение в реакционную систему дозированных количеств каталитического яда может быть использовано как инструмент тонкого контроля активных центров поверхности с определенной энергией и, как следствие, активности, и в будущем – селективности катализаторов на основе переходных металлов.

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

The authors declare the absence of 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 планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2026 год.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ostrovskii N.M. // *Kinet. Catal.* 2005. V. 46. N 5. P. 693-704. DOI: 10.1007/s10975-005-0124-6.
2. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В., Лукин М.В., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Казань: Бук. 2018. 316 с.
3. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Sinitsyn V.A. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2011. V. 47. N 5. P. 555-561. DOI: 10.1134/S2070205111050157.
4. Prozorov D.A., Afineevskii A.V., Sukhachev Y.P., Sukhacheva M.D., Knyazev A.V. // *Russ. J. Phys. Chem. A* 2019. V. 93. N 11. P. 2158-2162. DOI: 10.1134/S0036024419110220.
5. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Никитин К.А., Князев А.В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2021. Т. 57. № 2. С. 160-165. DOI: 10.31857/S0044185621020029.
6. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов: математические модели и их применение. Москва: Наука. 2001. 335 с.
7. Lukin M.V., Prozorov D.A., Ulitin M.V., Vdovin Yu.A. // *Kinet. Catal.* 2013. V. 54. N 4. P. 412-419. DOI: 10.1134/S0023158413040101.
8. Лефедова О.В., Немцева М.П., Шаронов Н.Ю. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. № 5. С. 110-119. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6772.
9. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Сухачев Я.П., Лукин М.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. № 6. С. 95-101. DOI: 10.6060/tcct.2017606.5409.
10. Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Прозоров Д.А., Никитин К.А., Осадчая Т.Ю., Смирнов Е.П. // *Стекло и керамика*. 2024. Т. 97. № 11. С. 3-15. DOI: 10.14489/glc.2024.11.pp.003-015.
11. Койфман О.И., Улитин М.В. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. 2009. 256 с.
12. Афинеевский А.В., Лукин М.В. // *Катализ в промышленности*. 2016. № 2. С. 6-10. DOI: 10.18412/1816-0387-2016-2-6-10.
13. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Князев А.В., Никитин К.А. // *Рос. хим. ж.* 2020. Т. 64. № 2. С. 3-11. DOI: 10.6060/rcj.2020642.1.
14. Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Лексина Ю.А., Ильина М.А., Гедмина А.В. Комплексонометрическое титрование: учебно-методическое пособие по аналитической химии. Казань: Казан. ун-т. 2022. 20 с.
15. Иванова И.И., Московская И.Ф., Пономарева О.А., Родионова Л.И., Смирнов А.В. // *Молекулярные сита*. 2020. Т. 2. № 1. С. 5-31. DOI: 10.53392/27130304_2020_2_1_5.
16. Березина С.Л., Голубев А.М., Гончаренко Е.Е., Горшкова В.М., Горячева В.Н., Двulichанская Н.Н., Ермолаева В.И., Слынько Л.Е., Фадеев Г.Н. Лабораторный практикум по курсу химии для бакалавров технических специальностей. Москва: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2014. 116 с.

REFERENCES

1. Ostrovskii N.M. // *Kinet. Catal.* 2005. V. 46. N 5. P. 693-704. DOI: 10.1007/s10975-005-0124-6.
2. Prozorov D.A., Afineevskii A.V., Knyazev A.V., Lukin M.V., Osadchaya T.Yu., Rumyantsev R.N. Catalytic properties and deactivation of skeletal nickel in liquid-phase hydrogenation reactions. Kazan: Buk. 2018. 316 p. (in Russian).
3. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Sinitsyn V.A. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2011. V. 47. N 5. P. 555-561. DOI: 10.1134/S2070205111050157.
4. Prozorov D.A., Afineevskii A.V., Sukhachev Y.P., Sukhacheva M.D., Knyazev A.V. // *Russ. J. Phys. Chem. A* 2019. V. 93. N 11. P. 2158-2162. DOI: 10.1134/S0036024419110220.
5. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Nikitin K.A., Knyazev A.V. // *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*. 2021. V. 57. N 2. P. 160-165. DOI: 10.31857/S0044185621020029. (in Russian).
6. Ostrovsky N.M. Kinetics of catalyst deactivation: mathematical models and their application. Moscow: Nauka. 2001. 335 p. (in Russian).
7. Lukin M.V., Prozorov D.A., Ulitin M.V., Vdovin Yu.A. // *Kinet. Catal.* 2013. V. 54. N 4. P. 412-419. DOI: 10.1134/S0023158413040101.
8. Lefedova O.V., Nemtseva M.P., Sharonov N.Y. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2023. V. 66. N 5. P. 110-119. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6772. (in Russian).
9. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Sukhachev Ya.P., Lukin M.V. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 6. P. 95-101. DOI: 10.6060/tcct.2017606.5409. (in Russian).
10. Afineevskii A.V., Smirnov D.V., Prozorov D.A., Nikitin K.A., Osadchaya T.Yu., Smirnov E.P. // *Steklo i keramika*. 2024. V. 97. N 11. P. 3-15. DOI: 10.14489/glc.2024.11.pp.003-015. (in Russian).
11. Koifman O.I., Ulitin M.V. Problems of thermodynamics of surface phenomena and adsorption. Ivanovo: Ivanovo State University of Chemistry and Technology. 2009. 256 p. (in Russian).
12. Afineevskii A.V., Lukin M.V. // *Kataliz v promyshlennosti*. 2016. N. 2. P. 6-10. DOI: 10.18412/1816-0387-2016-2-6-10. (in Russian).
13. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Knyazev A.V., Nikitin K.A. // *Ros. Khim. Zh.* 2020. V. 64. N 2. P. 3-11. DOI: 10.6060/rcj.2020642.1. (in Russian).
14. Shaidarova L.G., Chelnokova I.A., Leksina Yu.A., Ilyina M.A., Gedmina A.V. Complexometric titration: textbook on analytical chemistry. Kazan: Kazan. University. 2022. 20 p. (in Russian).
15. Ivanova I.I., Moskovskaya I.F., Ponomareva O.A., Rodionova L.I., Smirnov A.V. // *Molekulyarnyye sita*. 2020. V. 2. N. 1. P. 5-31. DOI: 10.53392/27130304_2020_2_1_5. (in Russian).
16. Berezina S.L., Golubev A.M., Goncharenko E.E., Gorshkova V.M., Goryacheva V.N., Dvulichanskaya N.N., Ermolaeva V.I., Slynko L.E., Fadeev G.N. Laboratory practical training in the chemistry course for bachelors

17. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Ильин А.П. Основы физико-химической механики экструдированных катализаторов и сорбентов. Москва: Красанд. 2013. 320 с.
18. Гордина Н.Е., Афиневский А.В., Прозоров Д.А., Никитин К.А., Смирнов Д.В., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Никелевые катализаторы гидрогенизации: морфология поверхности и текстурные свойства. Казань: Бук. 2022. 332 с.
19. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaia T.Yu., Lukin M.V. // *Trends in Green Chemistry*. 2016. V. 2. N 1. P. 1-6. DOI: 10.21767/2471-9889.
20. Кузнецова Т.Ф., Копыш Е.А., Кондрашев А.В., Прозорович В.Г., Печёнка Д.В., Жумаева Д.Ж., Иванец А.И. // *Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки*. 2023. Т. 14. № 3. С. 203-209. DOI: 10.37614/2949-1215.2023.14.3.037.
21. Бакулин А.В., Кульков С.С., Кулькова С.Е. // *Физика твердого тела*. 2014. Т. 56. № 6. С. 1212-1220.
22. Bartholomew C.H. // *Appl. Catal. A: General*. 2001. V. 212. N 1. P. 17-60. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7.
23. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука. 1979. 436 с.
24. Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Непомнящих Е.В., Митченко С.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. № 8. С. 139-146. DOI: 10.6060/ivkkt.20196208.5905.
25. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Москва: ИКЦ «Академ-книга». 2004. 679 с.
26. Гордина Н.Е., Бутман М.Ф., Гушчин А.А., Морозов Л.Н., Прозоров Д.А., Рыбкин В.В., Смирнов Н.Н., Афиневский А.В., Борисова О.А., Гусев Г.И., Извекова Т.В., Квиткова Е.Ю., Кунин А.В., Овчинников Н.Л., Румянцев Р.Н., Строганова Т.Е. // *Рос. хим. ж.*. 2025. Т. 69. № 3. С. 18-38. DOI: 10.6060/rcj.2025693.2.
27. Лефедова О.В., Немцева М.П. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. № 5. С. 101-111. DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.7116.
28. Усачева Т.Р., Куранова Н.Н., Буслаева Е.С., Кушнир Р.А., Смирнов Е.П., Романенко Ю.Е., Дин Липин // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. № 11. С. 41-49. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7223.
29. Егиазарян К.Т., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. // *Рос. хим. ж.*. 2025. Т. 69. № 3. С. 3-17. DOI: 10.6060/rcj.2025693.1.
17. Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B., Ilyin A.P. Fundamentals of physical and chemical mechanics of extruded catalysts and sorbents. Moscow: Krasand. 2013. 320 p. (in Russian).
18. Gordina N.E., Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Nikitin K.A., Smirnov D.V., Osadchaya T.Yu., Rummyantsev R.N. Nickel hydrogenation catalysts: surface morphology and textural properties. Kazan: Buk. 2022. 332 p. (in Russian).
19. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaia T.Yu., Lukin M.V. // *Trends in Green Chemistry*. 2016. V. 2. N 1. P. 1-6. DOI: 10.21767/2471-9889.
20. Kuznetsova T.F., Kopysh E.A., Kondrashev A.V., Prozorovich V.G., Pechenka D.V., Zhumaeva D.Zh., Ivanets A.I. // *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. Seriya: Tekhnicheskiye nauki*. 2023. V. 14. N 3. P. 203-209. DOI: 10.37614/2949-1215.2023.14.3.037.
21. Bakulin A.V., Kulkov S.S., Kulkova S.E. // *Fizika tverdogo tela*. 2014. V. 56. N 6. P. 1212-1220. (in Russian).
22. Bartholomew C.H. // *Appl. Catal. A: General*. 2001. V. 212. N 1. P. 17-60. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7.
23. Sokolsky D.V. Hydrogenation in solutions. Alma-Ata: Nauka. 1979. 436 p. (in Russian).
24. Savostyanov A.P., Yakovenko R.E., Narochny G.B., Nepomnyashchikh E.V., Mitchenko S.A. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 8. P. 139-146. DOI: 10.6060/ivkkt.20196208.5905. (in Russian).
25. Krylov O.V. Heterogeneous catalysis. Moscow: ITC «Akadem-kniga». 2004. 679 p. (in Russian).
26. Gordina N.E., Butman M.F., Gushchin A.A., Morozov L.N., Prozorov D.A., Rybkin V.V., Smirnov N.N., Afineevsky A.V., Borisova O.A., Gusev G.I., Izvekova T.V., Kvitkova E.Yu., Kunin A. V., Ovchinnikov N.L., Rummyantsev R.N., Stroganova T.E. // *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 3. P. 18-38. DOI: 10.6060/rcj.2025693.2. (in Russian).
27. Lefedova O.V., Nemtseva M.P. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*. 2025. V. 68. N 5. P. 101-111. DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.7116. (in Russian).
28. Usacheva T.R., Kuranova N.N., Buslaeva E.S., Kushnir R.A., Smirnov E.P., Romanenko Yu.E., Ding Liping // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*. 2025. V. 68. N 11. P. 41-49. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7223. (in Russian).
29. Yegiazaryan K.T., Shamsiev R.S., Flid V.R. // *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 3. P. 3-17. DOI: 10.6060/rcj.2025693.1.

Поступила в редакцию 02.03.2026
Принята к опубликованию 19.05.2026

Received 02.03.2026
Accepted 19.05.2026