

Научная статья
УДК 544.476.2:544.723.2
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.010

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НИТРАТА АММОНИЯ НА УДЕЛЬНУЮ ПЛОЩАДЬ ПОВЕРХНОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Кирилл Андреевич Никитин¹, Татьяна Юрьевна Осадчая²,
Андрей Владимирович Афинеевский³**

^{1,2,3}Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

¹kirillnikitin09@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0969-7057>

²osdchayaty@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-0280-0960>

³afineevskiy@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>

Аннотация

Проведенные исследования показали, что наибольшей активностью при гидрировании двойной связи обладает ИФАВ с малыми энергиями связи. Введение дезактивирующего агента в каталитическую систему, по всей видимости, будет менять характеристики адсорбционного равновесия, прежде всего из-за предпочтительной адсорбции яда на определенных активных центрах поверхности. Для обеспечения селективного гидрирования соединений, способных восстанавливаться по разным механизмам, необходимо создание теоретических основ целенаправленного регулирования свойств каталитических систем, основанных на моделировании подобных гидрогенизационных процессов. Поэтому результаты работы, показывающие пути управления селективностью дезактивации катализаторов и возможности целенаправленного смещения адсорбционного равновесия, являются актуальными.

Ключевые слова:

адсорбция, исследование поверхности, устойчивость работы катализатора, создание селективных каталитических систем, адсорбция водорода, катализаторы гидрирования, жидкофазное гидрирование, нанесенные катализаторы, каталитическая активность, селективность, синтез катализаторов, механохимический синтез, никелевые катализаторы

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Ивановского химического химико-технологического университета № FZZW-2020-0010. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FZZW-2020-0010, грант Президента МК-4147.2022.1.3.

Для цитирования:

Никитин К. А., Осадчая Т. Ю., Афинеевский А. В. Влияние добавки нитрата аммония на удельную площадь поверхности механохимически синтезированных никелевых катализаторов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 56–59. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.010.

Original article

EFFECT OF AMMONIUM NITRATE ADDITION ON THE SPECIFIC SURFACE AREA OF MECHANOCHEMICALLY SYNTHESIZED NICKEL CATALYSTS

Kirill A. Nikitin¹, Tatiana Yu. Osadchaya², Andrei V. Afineevskiy³

^{1,2,3}Ivanovo State University and Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

¹kirillnikitin09@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0969-7057>

²osdchayaty@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-0280-0960>

³afineevskiy@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>

Abstract

The conducted studies have shown that IFAV with low binding energies has the highest activity in the hydrogenation of the double bond. The introduction of a deactivating agent into the catalytic system will most likely change the characteristics of the adsorption equilibrium, primarily due to the preferential adsorption of the poison on certain active sites on the surface. To ensure the selective hydrogenation of compounds capable of reduction by different mechanisms, it is necessary to create theoretical foundations for targeted control of the properties of catalytic

systems based on the simulation of such hydrogenation processes. Therefore, the results of the work showing ways to control the selectivity of deactivation of catalysts and the possibility of targeted shifting of the adsorption equilibrium are relevant.

Keywords:

adsorption, surface studies, stability of catalyst operation, creation of selective catalytic systems, hydrogen adsorption, hydrogenation catalysts, liquid-phase hydrogenation, supported catalysts, catalytic activity, selectivity, catalyst synthesis, mechanochemical synthesis, nickel catalysts

Acknowledgment:

The article was carried out with the support of the federal budget on the topic of the state assignment of the Ivanovo Chemical Chemical Technology University No. FZZW-2020-0010. The study was conducted using the resources of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment of the IGHTU.

Financing:

State task on the topic of research No. FZZW-2020-0010, grant of the President MK-4147.2022.1.3.

For citation:

Nikitin K. A., Osadchaya T. Yu., Afineevskiy A. V. Effect of ammonium nitrate addition on the specific surface area of mechanochemically synthesized nickel catalysts // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 56–59. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.010.

Введение

Несмотря на значительное количество работ в области катализа, в настоящее время имеется существенный пробел в комплексных исследованиях, направленных на одновременное изучение поверхности гетерогенных катализаторов, в том числе модифицированных различными веществами, и поиск корреляции между структурой поверхности, количествами вводимых модификаторов и активных центров поверхности с активностью и селективностью каталитических систем. Хотя метод механохимического синтеза катализаторов известен, тем не менее существует лишь весьма ограниченное количество работ, посвященных использованию этого метода для синтеза катализаторов гидрирования, причем в этих работах используется только механоактивация носителя перед его пропиткой традиционными методами. В предлагаемой работе будет рассмотрено более широкое применение механохимического синтеза, что является научной новизной. Также к новизне относится метод контроля адсорбционных свойств активных центров катализатора с помощью конкурентной адсорбции, разрабатываемый научным коллективом, в котором работает автор проекта. Очевидно, что основным участником гидрирования является водород. Актуальность работы обусловлена тем, что смещение адсорбционного равновесия между индивидуальными формами адсорбированного водорода (ИФАВ) очень часто признается первопричиной изменения кинетических характеристик реакций жидкофазной гидрогенизации.

Применение механохимического синтеза — это хорошая альтернатива для получения нанесенных никелевых катализаторов процессов жидкофазной гидрогенизации. Данный метод лишен различных недостатков присущих так называемым «мокрым» методам нанесения. Отрицательными сторонами которых являются: использование большого количества воды и, как следствие, получение сточных вод в колоссальных количествах; большие затраты времени на процесс нанесения; многостадийность за счет побочных процессов отделения прекурсора от раствора. На фоне данных факторов механохимическая активация (МХА) выглядит достойной заменой методов пропитки, осаждения и соосаждения для создания полноценных каталитических систем.

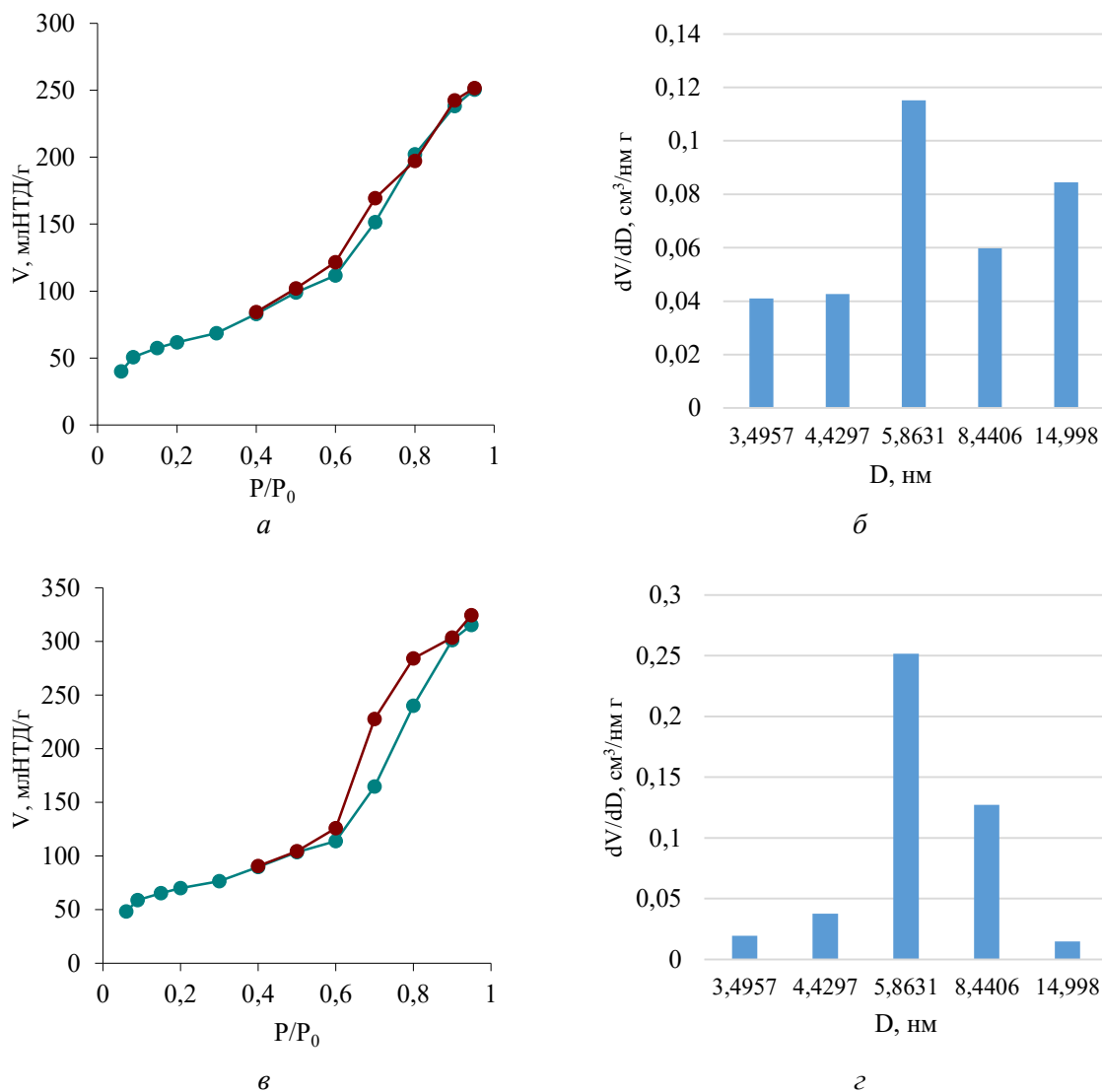
Для увеличения эффекта от МХА можно использовать различные модифицирующие добавки, которые предотвращают процессы агломерации в ходе синтеза. Такими веществами могут быть поверхностно активные вещества (ПАВ) и инертные добавки, не влияющие на химический состав получаемого прекурсора.

Экспериментальная часть

В данной работе было предложено использовать нитрат аммония в качестве инертной добавки. Основная функция такой добавки заключается в увеличении площади поверхности получаемого прекурсора за счет внедрения в структуру прекурсора и его разрыхления. Сами катализаторы были получены при использовании механоактиватора планетарного типа с режимом механоактивации 120 с

и 40 Гц, что соответствует 3,85 кДж/г(кат.) затраченной энергии. Соотношение предложенной добавки к массе прекурсора составляло 1:1. В качестве подложки использовали силикагель (SiO_2), а носителем активного компонента выступала шестиводная соль нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Для определения удельной площади поверхности готовых катализаторов была использована низкотемпературная адсорбция азота с расчетом распределения пор по методу БЭТ. Исследование было произведено на приборе Sorbi MS. Результаты представлены на рисунке.



Изотермы адсорбции-десорбции азота на поверхности исследуемых катализаторов:
 а — никелевый катализатор без добавки; в — никелевый катализатор с добавкой нитрата аммония.
 Гистограммы распределения пор по радиусу: б — никелевый катализатор без добавки;
 з — катализатор с добавкой нитрата аммония.

Результаты и обсуждение

На основании полученных данных можно сделать вывод о прямом влиянии модифицирующих добавок не только на удельную площадь поверхности, но и на распределение пор по радиусу. Как видно, применение добавки привело к уменьшению разброса по распределению пор, а также увеличило общий объем пор со значения 0,372 до 0,451 $\text{см}^3/\text{г}$. Что касается величин удельной площади

поверхности, то здесь произошло такое же увеличение со значения 238,7 до 263,5 м²/г. Это отразилось в виде самих изотерм, а именно петли гистерезиса. На рисунке (в) видны большие отклонения ветви десорбции от ветви адсорбции, что говорит об увеличении количества вытянутых пор и вклада капиллярного эффекта. А это, в свою очередь, дает вклад в увеличение общего объема пор и удельной площади поверхности. Из литературных источников можно сделать вывод и о типе самих изотерм [1]: они относятся к IV типу и имеют в своей основе мезопористую структуру.

Заключение

Главной научной новизной можно считать найденную авторами четкую математическую связь активности катализатора и распределения водорода по теплотам адсорбции на поверхности активного металла для скелетного никеля. Ожидается, что и для других катализаторов есть аналогичная зависимость. Более того, весьма вероятно, что общий вид этой зависимости не зависит от типа и вида катализатора. Поэтому планируется исследовать массивные и нанесенные различными методами катализаторы на основе различных металлов. Для создания системы научно обоснованных подходов к регулированию активностью и селективностью катализаторов гидрирования необходимо знать адсорбционные состояния всех участвующих в восстановлении реагентов.

Список источников

1. Гидрирование на гетерогенных катализаторах / А. В. Афинеевский [и др.]. Казань: Бук, 2020. 476 с. EDN HJQHGA.

References

1. Afineevskiy A. V., Prozorov D. A., Osadchaya T. Yu, Rumyantsev R. N. *Gidrirovaniye na geterogennykh katalizatorah* [Hydrogenation on heterogeneous catalysts]. Kazan, Buk, 2020, 476 p. EDN HJQHGA.

Информация об авторах

К. А. Никитин — младший научный сотрудник;

Т. Ю. Осадчая — кандидат технических наук, научный сотрудник;

А. В. Афинеевский — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

K. A. Nikitin — Junior Researcher;

T. Yu. Osadchaya — PhD (Engineering), Researcher;

A. V. Afineevskiy — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.