УДК 544.41:544.344:544.723.213

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ ИЗ ОКСИДА НИКЕЛЯ И СИЛИКАГЕЛЯ

© 2021 г. А. В. Афинеевский*, Д. А. Прозоров, К. А. Никитин, Т. Ю. Осадчая, А. Ю. Меледин

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия *e-mail: afineevskiy@mail.ru

> Поступило в Редакцию 18 декабря 2020 г. После доработки 16 февраля 2021 г. Принято к печати 20 февраля 2021 г.

Впервые осуществлен синтез нанесенного на силикагель никелевого катализатора гидрирования непосредственно механохимическим методом из оксидов в одну стадию. Получен комплекс данных о влиянии условий механохимической активации катализатора на величины удельной поверхности, распределение пор, размер кристаллитов, дефектности кристаллической решетки. Исследована каталитическая активность полученного катализатора в реакции восстановления в мягких условиях кратных углеродных связей в молекулах стирола, проп-2-ен-1-ола и диэтилового эфира малеиновой кислоты. Даны рекомендации по установлению оптимальных параметров получения никелевого катализатора с помощью механохимического синтеза.

Ключевые слова: жидкофазная гидрогенизация, механохимический синтез катализатора, оксид никеля, нанесенный никель, активность катализатора

DOI: 10.31857/S0044460X21030100

В настоящее время в промышленности металл/ носитель - самый распространенный тип гетерогенных катализаторов [1]. Для производства нанесенных металлических никелевых катализаторов гидрирования в основном применяют осаждение компонентов из водных растворов и суспензий или пропитку сформированного, специально приготовленного носителя водными растворами соединений активных металлов. Одними из самых частых носителей являются силикагель, у-Al₂O₃, цеолит NaX, оксид магния MgO, угли, которые пропитывают водным раствором гексагидрата хлорида никеля(II) или раствором гексагидрата нитрата никеля(II) [2]. Активность гидрирующих катализаторов, полученных методом пропитки носителя, обычно выше активности катализаторов, приготовленных методом соосаждения [3].

Главная особенность нанесенных катализаторов состоит в том, что активный материал составляет лишь незначительную часть по массе и осаждается на поверхности носителя [4–7]. Носитель обеспечивает большую площадь поверхности и стабилизирует дисперсию (избыточную энергию поверхностного натяжения) активного компонента (например, металлов, нанесенных на оксиды). Взаимодействия активной фазы и носителя, которые определяются химией поверхности носителя для данной активной фазы, отвечают за дисперсию и химическое состояние последней.

Большой интерес для синтеза новых катализаторов представляет механохимическая активация. Роль ее заключается в увеличении поверхностных дефектов, что сопровождается увеличением глубины взаимодействия компонентов реакции,



Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции (1) и десорбции (2) N₂ на (a) силикагеле, (б) оксиде никеля(II).

приводит к увеличению сорбционной способности, может влиять на температуру восстановления нанесенного металла, повышать каталитическую активность и селективность, а также повышает прочность катализатора (устойчивостью к истиранию) при этом снижаются трудо- и энергозатраты, уменьшается негативное воздействие на экологию (уменьшение стоков воды, отсутствие выделения парниковых газов).

Причиной увеличения сорбционной способности является образование «ювенильной» поверхности и появление на ней мест выхода дефектов кристаллической структуры [8].

Согласно данным [9–12], катализаторы, синтезированные методом механохимической активации, по активности и селективности зачастую превосходят образцы, приготовленные по традиционным технологиям пропитки и соосаждения. Повышение каталитической активности можно объяснить, как увеличением дисперсности нанесенного металла, так и влиянием дефектов носителя. Ряд свойств каталитических систем обусловлен только влиянием дефектов [13]. Также доказано, что механохимическая активация ведет к изменению распределения пор в носителе. Таким образом, механохимический способ получения катализаторов гидрирования потенциально должен позволить не только управлять активностью, но и селективностью для выбранных процессов.

Целью настоящей работы была разработка научных основ одностадийного, безотходного синтеза нанесенных никелевых катализаторов реакций жидкофазной гидрогенизации с помощью механоактивации оксида никеля(II) и силикагеля.

Активность катализаторов оценивали в реакции восстановления кратной углеродной связи в молекуле стирола, проп-2-ен-1-ола и диэтилового эфира малеиновой кислоты. Выбор гидрируемых соединений был обоснован практическим отсутствием промежуточных и побочных продуктов реакций, а также наличием достаточно обширной базы литературных данных о кинетических закономерностях их восстановления.

Известно [14–17], что кинетика гидрирования стирола и диэтилового эфира малеиновой кислоты носит однотипный характер. Однако стирол и диэтиловый эфир малеиновой кислоты имеют разное строение, а значит, изменяя распределение пор, можно добиться различной активности для разных веществ на одном катализаторе, что позволит управлять селективностью каталитической системы.

В работе был синтезирован ряд никелевых катализаторов гидрирования на основе оксида никеля и силикагеля. Ранее проведенные исследования позволили выбрать носитель и соотношение металл/носитель [17–19]. Поэтому в качестве основного варьируемого параметра было выбрано



Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции (1) и десорбции (2) N₂ для катализаторов, подвергнутых механохимической активации в режимах: (а) 30 с/30 Гц, (б) 30 с/40 Гц, (в) 30 с/50 Гц.

количество подводимой энергии. Подвод различного количества энергии при механохимической активации удобно производить, изменяя время активации и/или частоту вращения барабанов в планетарной мельнице.

Увеличение мощности не оказывает однозначного эффекта на величину площади поверхности вследствие наличия параллельных процессов деструкции/агломерации. Тем не менее, можно сделать однозначный вывод о влиянии количества затраченной энергии на размер пор: чем больше подведено энергии, тем меньше становится поровое пространство. Далее, как суммарный объем пор рассматривается общий объем только для пор размером до 94.6 нм ($\sum V_{pore}$). Например, для

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

чистого силикагеля, который не подвергали механохимической активации $\sum V_{pore} 0.468 \text{ см}^3/\text{г}$, а для катализатора, подвергнутого механохимической активации с затраченной энергией в 40.8 кДж (режим: 40 Гц, 30 с) величина $\sum V_{pore}$ равна 0.322 см³/г, для затраченной энергии в 51 кДж (режим: 50 Гц, 30 с) $\sum V_{pore} 0.281 \text{ см}^3/\text{г}$.

Анализ изотерм адсорбции (рис. 1, 2) показывает, что они относятся к IV и V типу по С. Брунауэру. Характерная петля гистерезиса говорит о наличии мезопор. Распределение мезопор показано на гистограмме (рис. 3). Также на всех изотермах, кроме рис. 1б, отвечающего оксиду никеля, присутствует скачкообразный рост в начале изотермы адсорбции, характерный для IV типа по С. Брунау-



Рис. 3. Гистограммы распределения мезопор по радиусу для исходных компонентов и для катализаторов, подвергнутых механохимической активации в течение 30 с при различной частоте (указана в легенде, номера соответствуют номерам в табл. 1).

эру, что говорит о наличии небольшого количества микропор.

Анализ рис. 3 показывает, что увеличение затраченной энергии ведет к равномерному уменьшению объема пор до 5.86 нм и симбатному увеличению пор со средним диаметром 8.44 нм (d_{Di} 3.39 нм). Таким образом, изменяя количество затраченной энергии можно планомерно изменять распределение пор. Следовательно, регулируя распределение пор возможно регулировать «геометрическую» селективность катализатора. Выбранные нами модельные соединения имели различный размер молекул. В связи с размерами молекул гидрируемых веществ, активность катализаторов оказалась различной.

На рис. 4 приведены примеры рентгенограмм нанесенного NiO на силикагель непосредственно



Рис. 4. Рентгенограммы чистого силикагеля (1), бунзенита (2, данные из кристаллографической базы МИНКРИСТ) и механоактивированных смесей оксида никеля и силикагеля с режимами механохимической активации: 3 – 10 с/40 Гц, 4 – 30 с/40 Гц, 5 – 60 с/40 Гц, 6 – 120 с/40 Гц.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

Mo	Режим механохимической активации						Donvon
опыта	время, с	частота, Гц ^а	скорость вращения барабанов, об/мин	затраченная энергия, кДж	g^6	$S_{ m yd}$, м $^2/\Gamma$	газмер кристаллитов, нм ^в
1	Механическая смесь		_	—	_	282.8±0.8	44.2
2	10	20	400	6.8	9.4	265.2 ± 7.7	_
3	10	30	600	10.2	21.1	258.4 ± 0.6	_
4	10	40	800	13.6	37.6	273.7 ± 0.9	43.8
5	10	50	1000	17	58.7	258.4 ± 1.4	_
6	30	30	600	30.6	21.1	228.3 ± 7.8	_
7	30	40	800	40.8	37.6	270.2 ± 9.6	47.5
8	30	50	1000	51	58.7	210.7 ± 7.6	_
9	60	40	800	81.6	37.6	270.9±0.6	43.8
11	120	40	800	163.2	37.6	279.1±0.1	42.7
12	180	40	800	244.8	37.6	283.8 ± 1.3	_
13	240	40	800	326.4	37.6	279.3 ± 1.2	_
14	Чистый NiO		—	—	_	19.4 ± 0.5	44.2
15	Чистый силикагель		_	_	_	367.3 ± 1.0	

Таблица 1. Параметры механохимической активаций и физические характеристики активированного катализатора

^а Частоту подводимого тока к мотору регулировали с помощью инвертора.

⁶ Центробежное ускорение, действующее на мелющие тела.

^в Размер кристаллитов рассчитан по уравнению Шеррера–Силякова.

после механохимической активации. По полученным данным были рассчитаны размеры областей когерентного рассеяния. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Анализ полученных данных показывает, что режим механохимической активации практически не влияет на размер кристаллитов.

В Дополнительных материалах на рис. S1 приведен пример исследования элементного состава поверхности. Анализ производился с помощью синхронного построения микрофотографий посредством растровой электронной микроскопии и энтропийного дисперсионного анализа из точек набора растра. Анализ данных карт распределения элементов показал, что размер частиц чистого NiO с увеличением затраченной энергии симбатно уменьшается, соответственно, при малом подводе энергии никель неравномерно распределяется по поверхности и значительное его число остается в ненанесенном виде, однако при больших количествах подведенной энергии распределение никеля становится достаточно равномерным, что отражается в его активности. Также проведенные исследования показали, что режим помола при 40 Гц дает наилучшее нанесение металла на подложку.

На полученных при различных режимах механохимической активации образцах катализатора была исследована кинетика поглощения водорода в ходе реакции жидкофазной гидрогенизации стирола (рис. 5а), диэтилового эфира малеиновой кислоты (рис. 5б), проп-2-ен-1-ола (рис. 5в). На представленных рис. 5, 6 r – наблюдаемая скорость реакции см³(H₂)·[с·г(Ni)]⁻¹, α – количество поглощенного водорода, нормированное к единице.

На рис. 6 показан пример сопоставления кинетики поглощения водорода при гидрировании различных веществ (стирола, диэтилового эфира малеиновой кислоты, проп-2-ен-1-ола) на образце катализатора, полученном при одном режиме механохимической активации.

Таким образом, меняя режимы механохимической активации, можно в значительной степени варьировать скорость гидрирования выбранных веществ, при этом можно добиться варианта, когда скорости гидрирования для выбранных соединений будут близки (рис. 6б) или значительно различаться (рис. 6а), что позволяет управлять селективностью катализатора.

В табл. 2 приведены активность и время полуреакции для образцов катализаторов, полученных при различных режимах механохимической активации. Анализ данных показывает, что меньшее влияние режим механохимической активации ока-



Рис. 5. Скорость поглощения водорода при гидрогенизации (а) стирола, (б) диэтилового эфира малеиновой кислоты, (в) проп-2-ен-1-ола в воде на образцах катализатора, подвергнутого механохимической активации в различных условиях. (а) *I* – 30 с/40 Гц, *2* – 30 с/30 Гц, *3* – 30 с/50 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 180 с/40 Гц, *7* – 240 с/40 Гц, *8* – 10 с/40 Гц; (б) *I* – 30 с/40 Гц, *2* – 30 с/30 Гц, *3* – 30 с/50 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *2* – 60 с/40 Гц, *3* – 120 с/40 Гц, *3* – 120 с/40 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *2* – 60 с/40 Гц, *3* – 120 с/40 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *2* – 60 с/40 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *2* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *2* – 60 с/40 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *2* – 60 с/40 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *4* – 60 с/40 Гц,

зывает на гидрирование диэтилового эфира малеиновой кислоты и большее – в случае стирола.

Анализ данных табл. 1, 2 позволяет сделать вывод о симбатной зависимости активности катализаторов и удельной площади поверхности, что хорошо согласуется с постулатом об измерении активности катализатора через число активных атомов.

Механоактивация оказывает значительное влияние на площадь поверхности (табл. 1, 2). Так как молекулы используемых веществ различаются по размеру, то изменение морфологии частиц катализатора должно позволять дифференцировать по скоростям процесс их гидрирования. При использовании метода механохимической активации исключаются такие стадии синтеза катализатора, как осаждение, пропитка, фильтрация, сушка, прокаливание, используемые в традиционных промышленных технологиях. Таким образом, происходит резкое сокращение количества таких отходов, как стоки загрязненных вод и, что важно, растворителей, газов (например, оксиды азота при использовании нитрата никеля), а также уменьшается время необходимое для приготовления катализаторов.

Связь величины площади удельной поверхности и активности катализатора хорошо известна. Так как с увеличением площади идет увеличение

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021



Рис. 6. Скорость поглощения водорода при гидрогенизации проп-2-ен-1-ола (1), стирола (2) и диэтилового эфира малеиновой кислоты (3) в воде на образцах катализатора, обработанных с режимом механохимической активации: (а) 30 с/40 Гц, (б) 60 с/40 Гц, (в) 120 с/40 Гц. Условия проведения гидрирования: 30°С, *m*_{кат} 1 г, массовая доля никеля – 25%.

числа активных центров, то и активность катализатора будет выше для всех выбранных гидрируемых веществ. Таким образом, подбор условий, приводящих к росту величины удельной поверхности катализатора, будет оказывать влияние на активность катализатора, но при этом не должен оказывать влияния на селективность работы катализатора. С другой стороны, при различной подводимой энергии к частицам при их механохимической активации будет приводить к изменению распределения пор по размерам и объему. Установлено, что с увеличением подводимой энер-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

гии не только уменьшается общий объем пор, но и смещается распределение пор по размеру, тем самым обеспечивая доступ одним органическим субстратам и снижая доступ другим. Это хорошо объясняет, почему скорость гидрирования диэтилового эфира малеиновой кислоты в ряде случаев выше, чем скорость гидрирования стирола, несмотря на то, что адсорбция стирола выше.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие вещества и реактивы: никеля(II) окись (ЧДА, ТУ-6-09-4125-80, ООО «Спектр-хим»), диэтиловый эфир ма-

Режим м	еханохимической акт	$\mathbf{A} = \frac{3}{10} \mathbf{U} \mathbf{J} \mathbf{L}$							
время, с	частота, Гц	$\tau_{\frac{1}{2}} c^{6}$	ARTUBHOCTE, $CM^2(H_2)/[\Gamma(NI)^*C]^2$						
Проп-2-ен-1-ол									
30	40	1300	0.29						
60	40	500	0.85						
120	40	330	1.32						
Стирол									
10	40	1650	0.03						
30	30	1260	0.32						
30	40	900	0.30						
30	50	1950	0.23						
60	40	750	0.68						
120	40	510	1.25						
180	40	1650	0.51						
240	40	850	0.50						
Диэтиловый эфир малеиновой кислоты									
30	30	300	1.54						
30	40	3000	0.26						
30	50	1800	0.32						
60	40	750	0.92						
120	40	510	1.12						
240	40	3000	0.64						

Таблица 2. Активность исследуемых образцов катализаторов для гидрирования различных веществ^а

^а Погрешность для определения τ_{1/2} составляла 5 с, а для активности – 7%. ⁶ Время полуреакции – время, за которое прореагировала половина от общего количества водорода. ^в Скорость реакции в начальный момент времени (0 < α ≤ 15%).

леиновой кислоты (ХЧ, ТУ 6-09-3932-87, ООО «Кристалл-Центр», *d* 1.064 г/см³), стирол стабилизированный гидрохиноном (Ч, ТУ 6-09-11-2034-87, ООО «Ангара-реактив»), проп-2-ен-1-ол (ЧДА, ООО «Ангара-реактив»), силикагель марки Л 5/40 мкм (ХЧ), водород электролитический марки Б (ГОСТ 3022-80), вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72).

Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота по методу Брунауэра-Эммета-Теллера с помощью аппаратного комплекса Sorbi MS. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием Си_{ка}-излучения (λ 0.15406 нм). Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовали кристаллографическую базу данных МИНКРИСТ. Для проведения гранулометрического анализа использовали растровый электронный микроскоп VEGA 3 TESCAN. По микрофотографиям с помощью режима SE определяли морфологию частиц катализатора, с помощью режима BSE – дисперсию агломератов никеля по размеру. Для определения среднего размера агломерата никеля делали 200 замеров диаметра частицы. Для построения карт распределения элементов на поверхности использовали совмещенную с растровым электронным микроскопом приставку энергодисперсионного спектрометра (EDS) Oxford Instruments NanoAnalysis (Великобритания).

Механохимический синтез проводили на мельнице Активатор-2SL с техническими характеристиками: скорость вращения центральной оси -993-828 об/мин (мин), скорость вращения барабанов – 1490–1242 об/мин (мин), соотношение радиусов (центрального и барабанов) – 1.5, радиус планетарного вращения – 52.5 мм, внутренний радиус барабанов – 35 мм, 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 и смесь оксидов: малые мелющие тела – 90 шт, большие мелющие тела – 90 шт, смесь оксидов – 41.369 г. Для регулировки мощности использовали инвертор TOSVERT VF-S11 Toshiba.

Механохимическую активацию проводили следующим образом. В барабан мельницы загружали смесь NiO и силикагеля. Проводили механохимическую активацию при 10–50 Гц в течение 10– 240 с, что соответствует 0.08–9.86 кДж/г кат. затраченной энергии соответственно.

Исследование кинетики реакции жидкофазной гидрогенизации проводили статическим методом в нестационарных условиях в герметичном жидкостном реакторе, обеспечивающем интенсивное перемешивание реакционной массы, при атмосферном давлении водорода. Данная установка позволяет проводить замеры поглощенного водорода в нестационарном режиме протекания реакции, а также проводить отбор проб из объема реактора в ходе проведения опыта [18].

Методика активации нанесенных каталитических систем. Активацию (восстановление) катализатора проводили следующим образом. Помещали в трубчатую печь носитель (подложку) с нанесенным оксидом никеля и восстанавливали в токе водорода со скоростью 30 см³/мин при 450°С. Подъем температуры осуществляли с 30 до 450°С со скоростью нагрева 4 град/мин. Далее охлаждали до комнатной температуры. В атмосфере водорода помещали под слой растворителя, затем под слоем растворителя переносили в реактор для кинетических исследований.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Измерение физических и физико-химических свойств (в том числе удельной площади поверхности, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ и др.) выполнены в рамках государственного задания на выполнение научно-исследовательской работы (тема № FZZW-2020-0010). Измерение каталитических свойств нанесенного никеля выполнено при финансовой поддержке гранта Президента для молодых ученых – кандидатов наук (проект МК-771.2020.3). Механохимический синтез выполнен Никитиным К.А. в рамках программы «УМНИК» (№ 15605ГУ/2020, код 0059080 от 07.07.2020). Исследование выполнено в рамках научно-исследовательской работы Научного совета РАН по физической химии на 2020 г. (№20-03-460-27) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21030100 для авторизованных пользователей

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. Каталитическая химия.
 М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2014. С. 113.
- Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н., Ширханян П.М., Гендлер Т.А., Шемет В.В. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 6. С. 823; Popov Yu.V., Mokhov V.M., Nebykov D. N., Shirkhanyan P.M., Gendler T.A., Shemet V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 6. P. 931. doi 10.1134/ S1070363220060018
- 3. Навалихина М.Д., Крылов О.В. // Усп. хим. 1998. Т. 67. №. 7. С. 656.
- Geus J.W., van Dillen J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. Vol. 1. P. 240. doi 10.1002/9783527610044hetcat0021
- *Abildin T.* // Chem. Bull. Kazakh Nat. Univ. 2013. N 3. P. 76.
- 6. Попов Ю.В., Мохов В.М., Щербакова К.В. // Изв. Волг. гос. техн. унив. 2015. № 4. С. 159.
- 7. *Клюев М.В.* // Вестн. Ивановск. гос. унив. Сер. Естественные, общественные науки. 2014. № 2. С. 36.
- Молчанов В.В., Буянов Р.А. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 3 С. 406; Molchanov V.V., Buyanov R.A. // Kinetics and Catalysis. 2001. Vol. 42. N 3. P. 366. doi 10.1023/A:1010465315877
- 9. Молчанов, В.В., Буянов Р.А. // Усп. хим. 2000. Т. 69. № 5. С. 47.
- Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза, механохимических технологий / Под ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: СО РАН, 2009. 343 с.
- Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.
- Болдырев С.В. // Усп. хим. 2006. Т. 75. № 3. С. 203. Boldyrev V.V. //Russ. Chem. Rev. 2006. Vol. 75. N 3. P. 177. doi 10.1070/RC2006v075n03ABEH001205
- 13. *Молчанов В.В., Буянов Р.А., Гойдин В.В.* // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 3. С. 465.
- Betti C., Badano J., Lederhos C., Lederhos C., Maccarrone M., Carrara N., Coloma-Pascual F., Quiroga M., Vera C. // React. Kinet. Mech. Cat. 2016. Vol. 117. P. 283. doi 10.1007/s11144-015-0910-8

- Afineevskii A.V., Osadchaia T.Y., Prozorov D.A., Lukin M.V., Suhachev Y.P., Chelysheva M.D., Gundorov V.O. // J. Oil, Gas, Coal Eng. 2017. Vol. 5. N 6. P.153. doi 10.11648/j.ogce.20170506.15
- Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Лукин М.В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2015. Т. 58. № 3. С. 26. doi 10.60.60/ivkkt.20196206.58.78
- Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В., Сухачев, Я.П., Сухачева М.Д. // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 11. С. 1681; Prozorov D.A. Afineevskii A.V., Knyazev

A.V., Sukhachev Y.P., Sukhacheva M.D. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2019. Vol. 93. N 11. P. 2158. doi 10.1134/ S0036024419110220

- Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Гидрирование на гетерогенных катализаторах. Казань: Бук, 2020. 475 с.
- Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Лукин М.В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2015. Т. 58. № 11. С. 40.

Mechanochemical Synthesis of A Hydrogenation Catalyst from Nickel Oxide and Silica Gel

A. V. Afineevskii*, D. A. Prozorov, K. A. Nikitin, T. Yu. Osadchaya, and A. Yu. Meledin

Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, 153000 Russia *e-mail: afineevskiy@mail.ru

Received December 18, 2020; revised February 16, 2021; accepted February 20, 2021

For the first time, the synthesis of a nickel hydrogenation catalyst supported on silica gel was carried out directly by the mechanochemical method from oxides in one stage. A set of data on the effect of the conditions of mechanochemical activation of the catalyst on the specific surface area, pore distribution, crystallite size, and crystal lattice imperfection was obtained. The catalytic activity of the obtained catalyst in the reduction reaction under mild conditions of multiple carbon bonds in styrene, prop-2-en-1-ol, and diethyl ether of maleic acid was studied. Recommendations are given for establishing the optimal parameters for obtaining a nickel catalyst using mechanochemical synthesis.

Keywords: liquid-phase hydrogenation, mechanochemical synthesis, nickel oxide, supported nickel, catalyst activity