

УДК 541.124: 543.422.4: 546.74

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТАНОЛА С ПОВЕРХНОСТЬЮ НАНЕСЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ *IN SITU*

© 2025 г. В. А. Матышак<sup>а</sup>, О. Н. Сильченкова<sup>а, \*</sup>, М. Я. Быховский<sup>а</sup>,  
В. Ю. Бычков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: son1108@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.05.2025 г.

После доработки 29.06.2025 г.

Принята к публикации 30.06.2025 г.

Методом ИК-спектроскопии *in situ* на поверхности нанесенных никелевых катализаторов в условиях реакции разложения этанола в интервале 250–325°C обнаружены этоксигруппы, ацетатные комплексы и продукты уплотнения. Этоксигруппы образуются по классической схеме с участием гидроксильных групп поверхности и локализуются по границам металлических кластеров. Активированные за счет адсорбции поверхностные комплексы диффундируют на металлические кластеры, где претерпевают дальнейшие превращения. Ацетатные комплексы возникают из этоксигрупп. Сложные поверхностные комплексы, образующиеся в результате реакции конденсации  $\text{C}_2\text{H}_5$ -групп, препятствуют зауглероживанию поверхности. Зависимость концентрации этоксигрупп от времени в условиях превращения этанола не обрабатывается в координатах уравнений ни первого, ни второго порядков. По-видимому, этоксигруппы участвуют в нескольких поверхностных реакциях. Зависимость интенсивности полос поглощения ацетатов обрабатывается в координатах уравнения первого порядка.

**Ключевые слова:** этанол, водород, промежуточные соединения, молекулярная спектроскопия *in situ*

**DOI:** 10.31857/S0453881125030074

### ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое превращения этанола – важный процесс получения водорода в водородной энергетике. Эффективными катализаторами процесса получения водорода из этанола являются благородные металлы, которые часто модифицируют с целью повышения активности, селективности и стабильности работы [1–4]. В последнее время большое внимание проявляют к нанесенным никелевым катализаторам. Они достаточно активны, стабильны и гораздо более экономичны [5–16].

Свойства никелевых катализаторов изучают в реакциях парового и сухого риформинга, в реакциях дегидрирования, разложения этано-

ла, синтеза этанола из уксусной кислоты [6–16]. Установлено, что активность катализатора, его селективность в образовании водорода и даже склонность к зауглероживанию в большой степени определяются размером и свойствами никелевых кластеров, а также добавлением второго металла, выбором носителя и его модифицированием.

Для установления механизма процесса в некоторых работах проводили изучение поверхностных соединений в условиях конверсии этанола методом ИК-спектроскопии [11, 17–23]. В итоге подтверждено, что начальной стадией взаимодействия этанола с поверхностью самых разных катализаторов является образование этоксигрупп. Обнаруживаются также окисленные формы поверхностных комплексов: адсорбированные ацетальдегид, кротоновый альдегид, формиатные и ацетатные комплексы. На катализаторах, содержащих переходные благородные металлы, наблюдаются адсорбированные моле-

**Сокращения и обозначения:** БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; п. п. – полоса поглощения;  $A$  – оптическое поглощение; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия (transmission electron microscopy);  $S_{\text{уд}}$  – удельная площадь поверхности.

кулы СО. Литературные данные показывают, что поверхностные соединения, формирующиеся при взаимодействии этанола с оксидными катализаторами, достаточно хорошо охарактеризованы, однако роль этих комплексов в образовании разнообразных продуктов процесса не ясна.

В связи с этим основной целью настоящей работы является изучение свойств поверхностных соединений и маршрутов их превращения в продукты при взаимодействии этанола с поверхностью нанесенных никелевых катализаторов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали серию нанесенных никелевых катализаторов. По литературным и нашим собственным данным эти катализаторы проявляют активность и хорошую селективность по водороду в процессе разложения этанола [6–10]. Носителями служили оксиды с различной кислотностью:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{ZrO}_2$ .

Катализаторы приготовлены путем пропитки носителя растворами азотнокислого никеля с последующей сушкой при  $120^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. После сушки образцы восстанавливали в потоке водорода при  $450^\circ\text{C}$  в течение часа. Таким образом получены катализаторы, содержащие 5–20% Ni на носителях  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{ZrO}_2$ . Удельная поверхность образцов, измеренная по методу БЭТ, составила  $100 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $64 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $\text{MgO}$ ,  $62 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $\text{ZrO}_2$  и  $31 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $\text{TiO}_2$ .

Спектрокинетические измерения в условиях превращения этанола проводили по методике, описанной в [24]. В качестве реагента использовали 7%-ную газовую смесь этанола в аргоне. Экспериментальная установка включала в себя ИК-Фурье спектрометр IFS-45 (“Brucker”, Германия), проточную обогреваемую кювету-реактор объемом  $1 \text{ см}^3$ , блок подготовки газов и систему анализа продуктов и реагентов. Образец в виде таблетки массой 20–40 мг и площадью  $2 \text{ см}^2$  помещали в кювету, которая одновременно служила каталитическим проточным реактором. Перед измерениями образец обрабатывали в потоке водорода при  $350^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, охлаждали до необходимой температуры и включали поток реакционной смеси (скорость потока –  $30 \text{ мл/мин}$ ).

Методика нестационарных спектрокинетических исследований заключалась в измерении концентрации поверхностных соединений методом ИК-спектроскопии *in situ* в процессе установления стационарного режима протекания

реакции и после исключения этанола из потока реакционной смеси (изотермическая десорбция). Интенсивность полос поглощения (п. п.) измеряли в единицах оптического поглощения ( $A$ ) в разностных спектрах, которые получали вычитанием из спектра образца в потоке реакционной смеси спектра того же образца в потоке инертного газа при той же температуре. Обычное число сканирований – 64, разрешение –  $4 \text{ см}^{-1}$ .

Изменение веса катализаторов в реакции превращения этанола фиксировали на термовесах SETSYS Evolution (“Setaram”, Франция). Свежий образец (навеска 85 мг) предварительно обрабатывали в потоке  $\text{He} + \text{O}_2$  при температуре  $400^\circ\text{C}$ , затем охлаждали до  $T = 30^\circ\text{C}$  в потоке He. Этиловый спирт подавали через барботер, продуваемый потоком He, со скоростью  $14 \text{ мл/мин}$ . Образец нагревали до  $T = 500^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C/мин}$ .

## ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### *Взаимодействие этанола с поверхностью катализаторов*

На рис. 1 приведены ИК-спектры, полученные в реакции превращения этанола на образце 5% Ni/ZrO<sub>2</sub> при температурах 250 и  $325^\circ\text{C}$ . В спектрах присутствуют п. п. в области  $1050\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к C–O-колебаниям в этоксигруппах, а также п. п. в области  $2800\text{--}2900 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие C–H-колебаниям в этоксигруппах [19, 25]. П. п.  $1050 \text{ см}^{-1}$  характерна для мостиковых, а п. п.  $1100$  и  $1150 \text{ см}^{-1}$  – для линейных этоксигрупп. Также наблюдаются п. п. ацетатных комплексов при  $1555$ ,  $1440 \text{ см}^{-1}$  [24]. Спектры, записанные в тех же условиях для образца 5% Ni/MgO, в большей степени похожи на спектры 5% Ni/ZrO<sub>2</sub>.

На рис. 2 приведены спектры, зарегистрированные в аналогичных условиях для катализатора 5% Ni/TiO<sub>2</sub>. Можно заметить, что при схожести спектров в области положения п. п. поглощения этоксигрупп, в спектрах этого образца отсутствуют п. п. ацетатных комплексов. П. п. при  $1380 \text{ см}^{-1}$  в спектре данного образца принадлежит этоксигруппам (колебание  $\delta_s \text{CH}_2$ ).

Спектры паров этанола на катализаторе 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены на рис 3. Можно отметить некоторые особенности, которые наблюдаются в спектрах этого образца, полученных при высокой температуре. В спектре 3, кроме указанных выше полос, проявляется широкое поглощение в области  $2500\text{--}2900 \text{ см}^{-1}$ . Это поглощение не

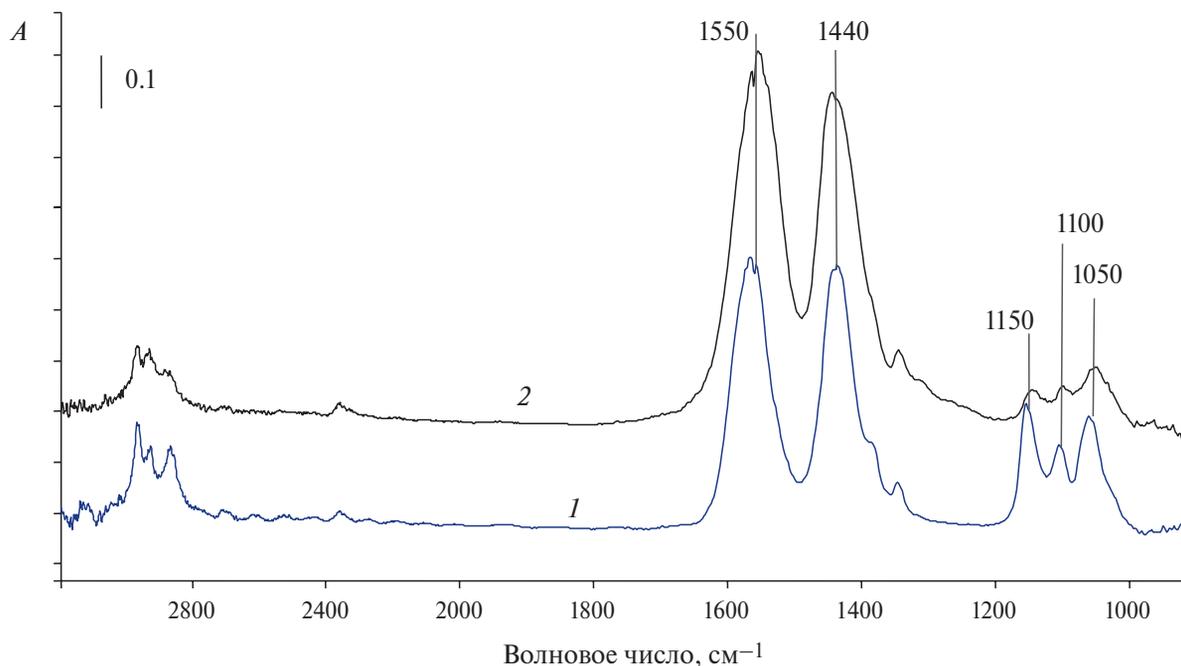


Рис. 1. ИК-спектры в потоке паров этанола на 5% Ni/ZrO<sub>2</sub> при температурах 250 (1) и 325°C (2).

исчезает после выключения этанола из потока реакционной смеси, а также после понижения температуры.

Зависимости интенсивности п. п. поверхностных комплексов от температуры приведены на рис. 4. Видно, что уменьшение интенсивности п. п. этоксигрупп при повышении темпе-

ратуры сопровождается ростом интенсивности п. п. ацетатного комплекса.

На рис. 5а, 5б приведены типичные (в данном случае для образца 5% Ni/ZrO<sub>2</sub>) зависимости интенсивности п. п. от времени при выходе реакции на стационарный режим и после выключения этанола из потока реакционной смеси.

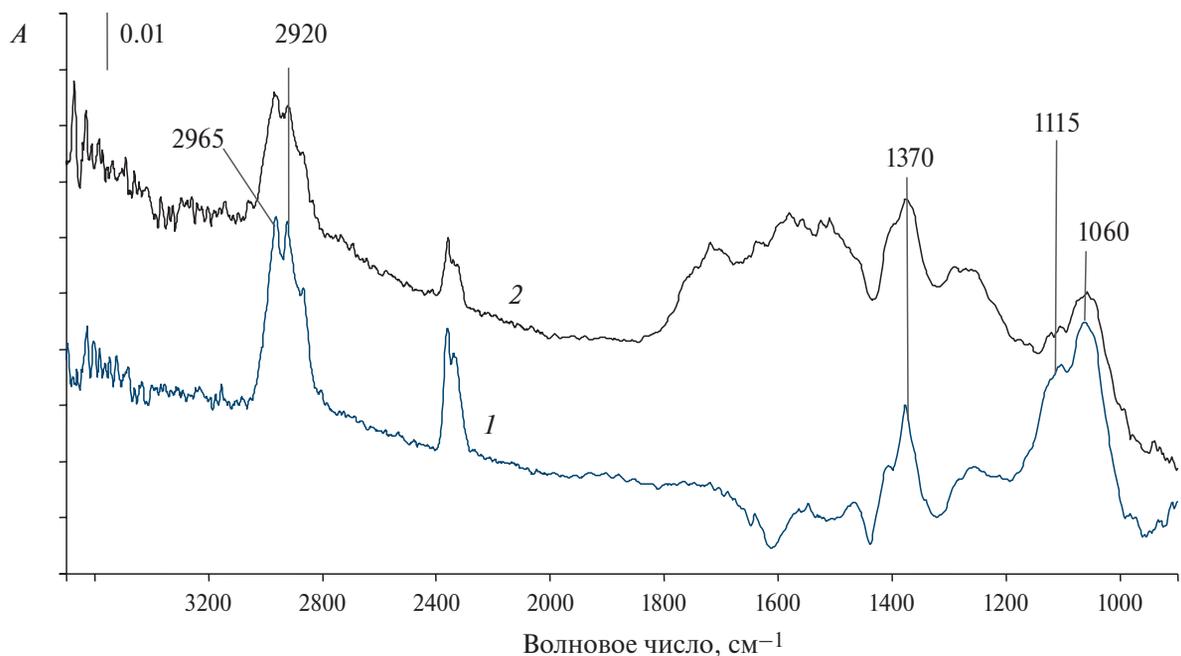


Рис. 2. ИК-спектры в потоке паров этанола на 5% Ni/TiO<sub>2</sub> при температурах 250 (1) и 325°C (2).

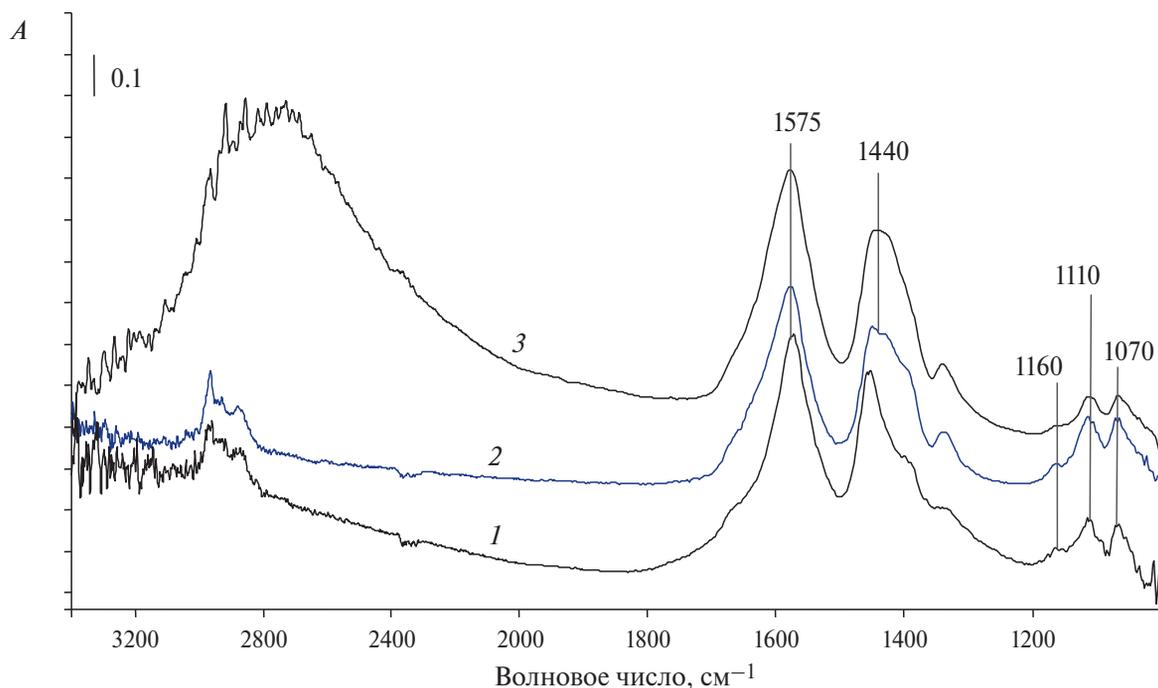


Рис. 3. ИК-спектры в потоке паров этанола на носителе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $325^\circ\text{C}$  (1) и на катализаторе 5%  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при температурах  $250$  (2) и  $325^\circ\text{C}$  (3).

Аналогичные опыты на других катализаторах позволяют оценить стационарные значения концентрации поверхностных комплексов, а также скорость их превращения после выключения этанола из потока реакционной смеси. Соответствующие данные представлены в табл. 1. В табл. 2 приведены значения колебательных частот поверхностных этоксигрупп.

Из рис. 5б видно, что интенсивность п. п. ацетатного комплекса начинает снижаться не сразу, а при значительном уменьшении интенсивности п. п. этоксигрупп. Зависимости интенсивности п. п. ацетатного комплекса от времени при выключении этанола из потока реакционной смеси были обработаны в координатах уравнения первого порядка. Значения полученных констант

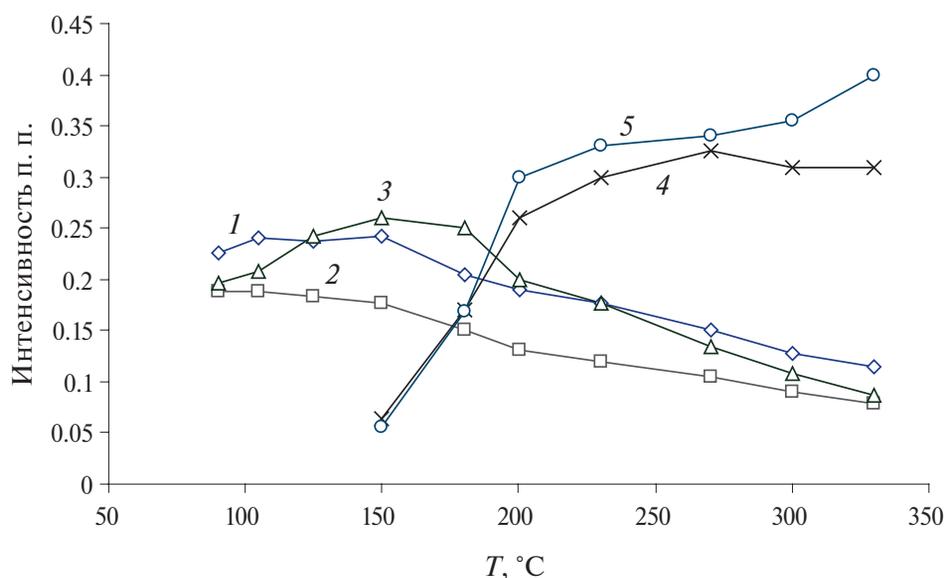


Рис. 4. Зависимости интенсивности п. п.  $1050$  (1),  $1100$  (2),  $1150$  (3),  $1440$  (4) и  $1550\text{ см}^{-1}$  (5) от температуры на катализаторе 5%  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ .

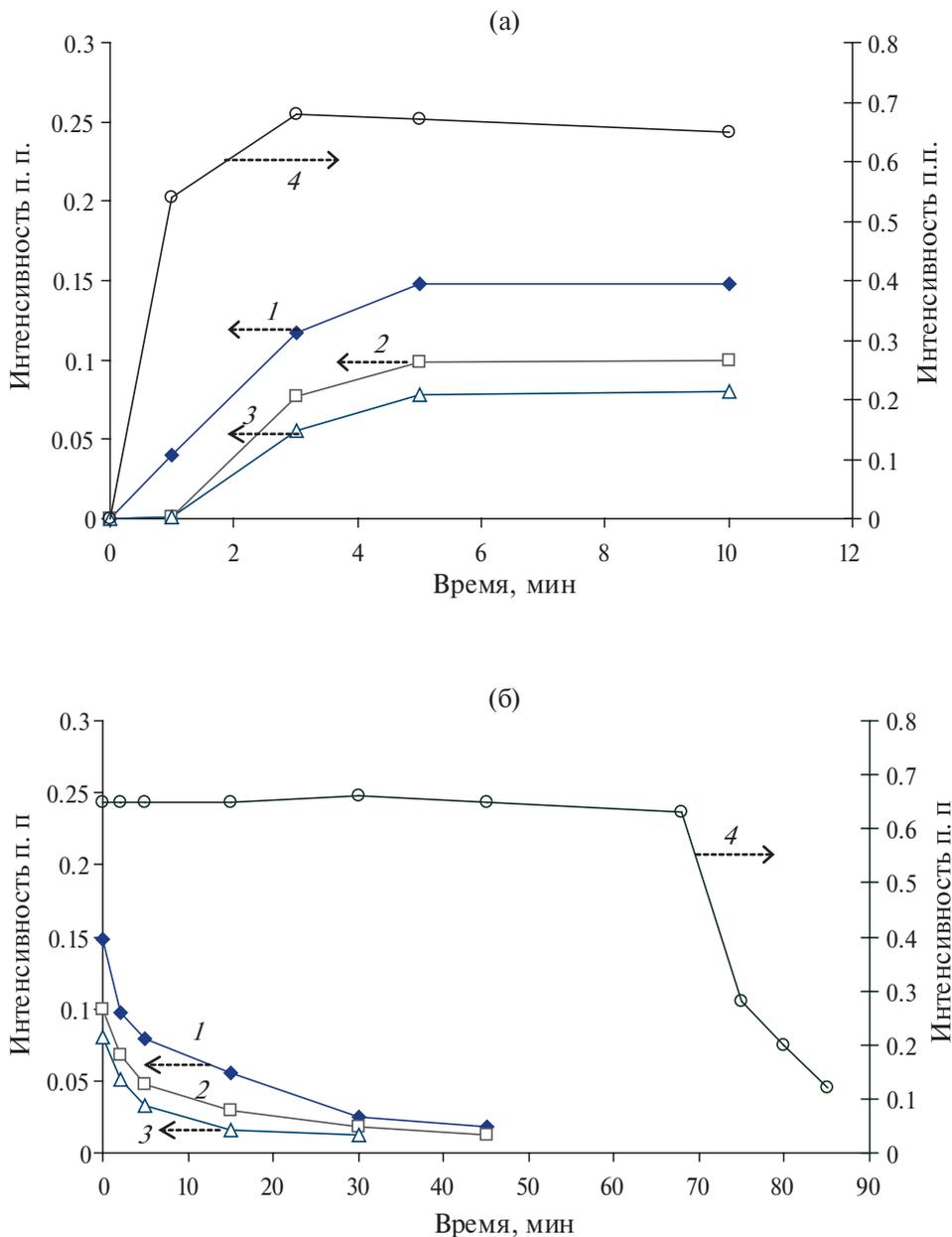


Рис. 5. Зависимости интенсивности п. п. этоксигрупп (кривые 1, 2, 3) и ацетатного комплекса (кривая 4) от времени в потоке этанола (а) и после выключения этанола из потока реакционной смеси (б) на образце 5% Ni/ZrO<sub>2</sub> при T = 315°C.

скорости расходования поверхностного ацетатного комплекса, а также стационарные значения концентрации поверхностного ацетатного комплекса для разных катализаторов также приведены в табл. 1. Зависимости интенсивности п. п. этоксигрупп не удается обработать по уравнению первого или второго порядка. По-видимому, эти комплексы участвуют в реакциях образования разных продуктов.

По данным термогравиметрии обнаружено также, что в условиях реакции происходит изменение веса образцов. Наблюдаются два типа за-

висимости изменения этой величины от температуры для исследуемых катализаторов (рис. 6 и 7).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Взаимодействие этанола с поверхностью катализаторов*

В результате взаимодействия этанола с поверхностью катализатора на поверхности появляются этоксигруппы, ацетатные комплексы и, в некоторых случаях, комплексы в результате конденсации CH<sub>2</sub>-групп.

**Таблица 1.** Спектральные характеристики поверхностных соединений, наблюдаемых на исследуемых катализаторах

Показатели	Образец						
	5% Ni/TiO <sub>2</sub>	20% Ni/TiO <sub>2</sub>	5% Ni/ZrO <sub>2</sub>	20% Ni/ZrO <sub>2</sub>	5% Ni/MgO	20% Ni/MgO	5% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>T</i> = 250°C							
<i>A</i> <sub>n1</sub>	0.034	0.075	0.22	0.14	0.02	0.107	0.127
<i>A</i> <sub>n2</sub>	0.025	0.078	0.16	0.087	0.028	0.123	0.136
<i>A</i> <sub>n3</sub>	не набл.	не набл.	0.24	0.095	не набл.	не набл.	0.029
<i>A</i> <sub>1440</sub>	0.013	0.086	0.44	0.41	0.14	не набл.	0.53
<i>v</i> <sub>n1</sub>	0.026	0.045	0.02	0.032	0.07	0.045	0.021
<i>v</i> <sub>n2</sub>	0.047	0.041	0.024	0.039	0.048	0.06	0.049
<i>v</i> <sub>n3</sub>	–	–	0.019	0.051	–	–	0.106
<i>k</i> <sub>1440</sub>	0.08	не расх.	не расх.	не расх.	не расх.	–	не расх.
<i>T</i> = 320°C							
<i>A</i> <sub>n1</sub>	0.018	не набл.	0.1	0.078	0.022	0.085	0.1
<i>A</i> <sub>n2</sub>	не набл.	не набл.	0.07	0.054	0.048	0.1	0.088
<i>A</i> <sub>n3</sub>	не набл.	не набл.	0.058	0.038	не набл.	не набл.	не набл.
<i>A</i> <sub>1440</sub>	не набл.	не набл.	0.48	0.39	0.18	0.204	0.44
<i>v</i> <sub>n1</sub>	–	–	0.064	0.074	0.16	0.11	0.027
<i>v</i> <sub>n2</sub>	–	–	0.095	0.11	0.14	0.106	0.094
<i>v</i> <sub>n3</sub>	–	–	0.103	0.19	–	–	–
<i>k</i> <sub>1440</sub>	–	–	0.093	0.093	0.018	0.022	0.046

Примечание. *A* – интенсивность п. п.; *v*<sub>n</sub> – начальная скорость превращения соответствующей этоксигруппы, мин<sup>-1</sup>; *k*<sub>1440</sub> – константа скорости расходования поверхностного ацетатного комплекса, мин<sup>-1</sup>.

Прочерки означают, что начальную скорость *v*<sub>n*i*</sub> невозможно определить из-за отсутствия соответствующей п. п., либо п. п. наблюдается, но при высокой температуре не удастся проследить за изменением ее интенсивности, чтобы определить *v*<sub>n*i*</sub>.

Образование этоксигрупп при взаимодействии этанола с поверхностью может происходить по классической схеме с участием гидроксильных групп поверхности: линейной этоксигруппы – линейных гидроксильных групп; мостиковой – мостиковых гидроксильных групп [17–22]. При этом возникновение этоксигрупп может сопровождаться разрывом как связи O–H, так и связи C–O в молекуле спирта в зависимости от основности или кислотности гидроксильных групп. Высокочастотная этоксигруппа образуется, вероятнее всего, на Льюисовских кислотных центрах (координационно ненасыщенных катионах поверхности) [11].

Отметим, что сдвиг частоты *p*<sub>1</sub> не имеет зависимости от типа носителя и количества нанесенного металла и происходит в пределах 10 см<sup>-1</sup> (табл. 2). При повышении температуры от 250 до 325°C изменение частот также не слишком велико и укладывается в те же 10 см<sup>-1</sup>.

Максимальное значение частоты *p*<sub>2</sub> наблюдается в случае носителей, характеризующихся более сильными основными свойствами по сравнению с кислотно-основными носителями, и не зависит от количества нанесенного металла, также как и *p*<sub>1</sub>, *p*<sub>2</sub> слабо зависит от температуры опыта.

**Таблица 2.** Частоты полос поглощения этоксигрупп в ИК-спектрах

Частота п. п., см <sup>-1</sup>	Образец						
	5% Ni/TiO <sub>2</sub>	20% Ni/ TiO <sub>2</sub>	5% Ni/ZrO <sub>2</sub>	20% Ni/ ZrO <sub>2</sub>	5% Ni/ MgO	20% Ni/ MgO	5% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>T</i> = 250°C							
<i>n</i> <sub>1</sub>	1051	1055	1058	1050	1058	1061	1060
<i>n</i> <sub>2</sub>	1120	1125	1102	1099	1126	1125	1114
<i>n</i> <sub>3</sub>	не набл.	не набл.	1152	1146	не набл.	не набл.	не набл.
<i>T</i> = 320°C							
<i>n</i> <sub>1</sub>	1050	не набл.	1050	1050	1056	1058	1064
<i>n</i> <sub>2</sub>	не набл.	не набл.	1098	1097	1127	1120	1114
<i>n</i> <sub>3</sub>	не набл.	не набл.	1145	1143	не набл.	не набл.	не набл.

*Ацетатные комплексы*

В ИК-спектрах, полученных в условиях реакции на всех катализаторах, кроме 5% Ni/TiO<sub>2</sub>, присутствуют п. п., принадлежащие колебаниям в поверхностных ацетатных (1560, 1440 и 1340 см<sup>-1</sup>) комплексах (рис. 1). Падение интенсивности п. п. этоксигрупп при повышении температуры сопровождается ростом интенсивности п. п. ацетатов (рис. 4). Этот факт позволяет предполагать, что источником образования ацетатов являются этоксигруппы.

По-видимому, в формировании ацетатов важную роль играют свойства кислорода носителя. На катализаторе 5% Ni/TiO<sub>2</sub> ацетатный комплекс не наблюдается (рис. 2). По данным спектральных исследований, на поверхности 5% Ni/TiO<sub>2</sub> практически отсутствуют гидроксильные группы. В этом случае образование этоксигрупп происходит с участием координационно ненасыщенных атомов металла поверхности (Льюисовских центров) и сопровождается возникновением гидроксильных групп на соседних атомах кислорода по механизму, описанному в работе [27]. Для формирования ацетатных комплексов используется, по-видимому, атом кислорода этоксигруппы и атом кислорода поверхности носителя. Поскольку поверхностный кислород блокирован образующимися гидроксильными группами, ацетатные комплексы не наблюдаются.

Локализация этоксигрупп на изучаемых катализаторах, вероятнее всего, происходит на центрах адсорбции носителя, расположенных по границам никелевых кластеров. Об этом свидетельствует сравнение интенсивности п. п. этоксигрупп, например, на образцах, содержащих 5

и 20% Ni на ZrO<sub>2</sub> (табл. 1). Так, интенсивность этоксигруппы с п. п. 1050 см<sup>-1</sup> снижается от 0.22 до 0.14 при повышении концентрации Ni от 5 до 20%. Эффект связан с тем, что с ростом концентрации нанесенного никеля увеличивается размер кластеров при соответственном уменьшении количества пограничных центров адсорбции этанола. Ацетатные комплексы, вероятнее всего, фиксируются на центрах носителя. Об этом свидетельствует их образование при разложении этанола на носителях без нанесенного никеля (рис. 3, спектр 1).

*Конденсация CH<sub>2</sub>-групп*

В спектрах катализатора 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3, спектр 3) в условиях реакции возникает широкое интенсивное поглощение в интервале 2500–2900 см<sup>-1</sup>, которое не исчезает после выключения этанола из потока реакционной смеси и после снижения температуры реакции до комнатной. Следует полагать, что это поглощение связано с образованием на поверхности сложного соединения, состоящего из связанных между собой с помощью атомов водорода и кислорода CH<sub>2</sub>-групп. На этом катализаторе этилен является одним из продуктов реакции. Сравнение рис. 3 и рис. 6 показывает, что температурная область существования широкого интенсивного поглощения совпадает с областью повышения веса образца. Такое совпадение подтверждает отнесение поглощения 2500–2900 см<sup>-1</sup> к поверхностному комплексу CH<sub>2</sub>-групп. Кроме того, на поверхности катализаторов образуются продукты зауглероживания. Они идентифицируются по увеличению веса образца в условиях

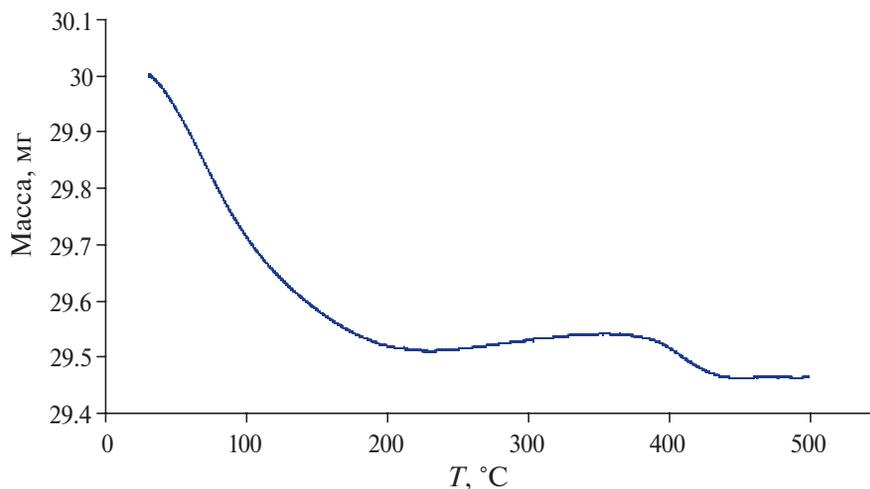


Рис. 6. Зависимость изменения веса образца 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, измеренного в процессе реакции, от температуры.

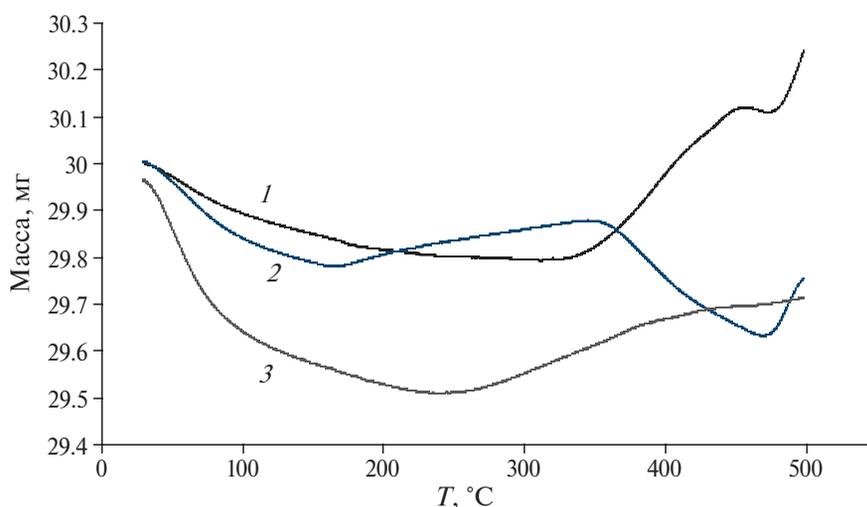


Рис. 7. Зависимость веса образцов 5% Ni/TiO<sub>2</sub> (1), 5% Ni/ZrO<sub>2</sub> (2) и 5% Ni/MgO (3), измеренного в процессе реакции, от температуры.

реакции (рис. 7). Любопытно заметить, что наличие на катализаторе сложного поверхностного комплекса СН<sub>2</sub>-групп препятствует процессу зауглероживания (рис. 6, 7).

#### Превращение поверхностных комплексов

Анализ данных табл. 1 показывает, что для образцов, содержащих 5% никеля, суммарное заполнение поверхности этоксигруппами уменьшается с ростом удельной площади поверхности ( $S_{уд}$ ) катализатора. Такое возможно, если при увеличении  $S_{уд}$  размер кластеров наносимого металла возрастает, что приводит к уменьшению количества пограничных центров адсорбции. Измерения с помощью электронной микроскопии на пропускание (ПЭМ), приведенные в нашей

работе [26], подтвердили, что при повышении  $S_{уд}$  размер кластеров наносимого металла действительно возрастает.

Увеличение количества наносимого металла приводит к повышению суммарной интенсивности п. п. этоксигрупп, поскольку происходит и рост количества кластеров и, возможно, их размера (табл. 1).

Особые свойства проявляет катализатор 5% Ni/TiO<sub>2</sub>. Для него заполнения поверхности относительно малы, а ацетатный комплекс вообще отсутствует. Такое поведение обусловлено, очевидно, особенностями структуры носителя. В данном случае это обстоятельство, как указывалось выше, связано с отсутствием на поверхности гидроксильного покрова.

В общем случае данные табл. 1 позволяют по изменению суммарной интенсивности п. п. этоксигрупп в ряду катализаторов оценить изменение состояния пограничных центров адсорбции этанола.

Зависимости интенсивности п. п. поверхностных соединений от времени после напуска реакционной смеси и после выключения этанола не обрабатываются в координатах уравнений ни первого, ни второго порядка. По-видимому, этоксигруппы участвуют в нескольких поверхностных реакциях. В табл. 1 приведены начальные скорости расходования этоксигрупп  $v_n$ . Видно, что их значения возрастают с увеличением количества нанесенного никеля и с повышением температуры.

Интересно сравнить зависимости интенсивностей п. п. ацетатов и этоксигрупп в опытах по изотермической десорбции поверхностных соединений при 325°C (рис. 5б). Из рисунка следует, что интенсивность п. п. ацетатов (кривая 4) остается практически неизменной до тех пор, пока не израсходуются этоксигруппы (кривые 1–3). Такое возможно, если убыль ацетатов, заполняющих все отведенные для них места, постоянно пополняется за счет превращения этоксигрупп.

Кривая падения интенсивности п. п. ацетатов обрабатывается в координатах уравнения первого порядка. Величины констант и стационарные значения интенсивности п. п. ацетатов приведены в табл. 1. Эти данные будут использованы нами в дальнейшей работе для оценки скорости расходования ацетатных комплексов и сравнения со скоростью образования водорода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием ИК-спектроскопии *in situ* на поверхности нанесенных никелевых катализаторов в условиях риформинга этанола в интервале 30–325°C обнаружены этоксигруппы, ацетатные комплексы и продукты уплотнения.

Этоксигруппы образуются с участием гидроксильных групп поверхности и локализируются по границам металлических кластеров. При последующем превращении этоксигрупп появляются ацетатные комплексы. Сложные поверхностные комплексы получаются в процессе реакции конденсации  $\text{CH}_2$ -групп и препятствуют зауглероживанию поверхности.

Зависимости концентрации поверхностных соединений от времени после напуска реакци-

онной смеси и после выключения из нее этанола, полученные в процессе спектрокинетических измерений, не обрабатываются в координатах уравнений первого и второго порядка. По-видимому, этоксигруппы участвуют в нескольких поверхностных реакциях. Кривая падения интенсивности п. п. ацетатов обрабатывается в координатах уравнения первого порядка.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Междисциплинарные подходы к созданию и изучению микро-/наноструктурированных систем” (№ 125012200595-8).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Idriss H., Diagne C., Hindermann J.P., Kiennemann A., Barteau M.A.* // J. Catal. 1995. V. 155. P. 219.
2. *Idriss H., Kim K.S., Barteau M.A.* // J. Catal. 1993. V. 139. P. 119.
3. *Madhavaram H., Idriss H.* // J. Catal. 1999. V. 184. P. 553.
4. *Davis J.L., Barteau M.A.* // Surf. Sci. 1990. V. 235. P. 235.
5. *Anil S., Indrāja S., Singh R., Appari S., Roy B.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 8177.
6. *Wang M., Kim S.Y., Jamsaz A., Pham-Ngoc N., Men Y., Jeong D.H., Shin E.W.* // Catal. Today. 2024. V. 425. Art. 114341.
7. *Zhao Y., Nishida T., Minami E., Saka S., Kawamoto H.* // Energy Rep. 2020. V. 6. P. 2249.
8. *Ogo S., Sekine Y.* // Fuel Process. Technol. 2020. V. 199. Art. 106238.
9. *Gavrilovic L., Kazi S.S., Nelson A., Oliveira A.G.P., Meyer J.* // Catal. Commun. 2023. V. 185. Art. 106800.
10. *de Souza G., Balzaretto N.M., Marcilio N.R., Perez-Lopez O.W.* // Proc. Eng. 2012. V. 42. P. 335.
11. *Garbarino G., Wang Ch., Valsamakis I., Chitsazan S., Riani P., Finocchio E., Flytzani-Stephanopoulos M., Busca G.* // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 174–175. P. 21.
12. *Bahari M.B., Goo B.C., Pham T.L.M., Siang T.J., Danh H.T., Ainirazali N., Vo D.-V. N.* // Proc. Eng. 2016. V. 148. P. 654.
13. *Anil S., Indrāja S., Singh R., Appari S., Roy B.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 8177.

14. Shimizu K.-I., Kon K., Shimura K., Hakim Siddiki S.M.A. // J. Catal. 2013. V. 300. P. 242.
15. Sharma Y.C., Kumara A., Prasad R., Upadhyay S.N. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 74. P. 89.
16. Hou T., Zhang S., Chen Y., Wang D., Cai W. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2015. V. 44. P. 132.
17. Yee A., Morrison S.J., Idriss H. // J. Catal. 1999. V. 186. P. 279.
18. Scott M., Goeffroy M., Chiu W., Blackford M.A. // Top. Catal. 2008. V. 51. P. 13.
19. Akdim O., Cai W., Fierro V., Provendier H., Van veen A., Shen W., Mirodatos C. // Top. Catal. 2008. V. 51. P. 22.
20. Sheng P.-Y., Yee A., Bowmaker G.A., Idriss H. // J. Catal. 2002. V. 208. P. 393.
21. Osorio-Vargas P., Flores-González N.A., Navarro R.M., Fierro J.L.G., Campos C.H., Reyes P. // Catal. Today. 2015. V. 259. P. 27.
22. de Lima S.M., Silva A.M., Graham U.M., Jacobs G., Davis B.H., Mattos L.V., Noronha F.B. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 352. P. 95.
23. Матышак В.А., Сильченкова О.Н., Бычков В.Ю., Тюленин Ю.П., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 323. (Matyshak V.A., Silchenkova O.N., Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. P. 320.)
24. Matyshak V.A., Krylov O.V. // Catal. Today. 1996. V. 25. P. 1.
25. Guil J.M., Homs N., Llorca J., Ramirez de la Piscina P. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 10813.
26. Matyshak V.A., Silchenkova O.N., Ilichev A.N., Bykhovskiy M.Ya., Morozova O.S. // Kinet. Catal. 2025. V. 66. № 1. P. 110.
27. Podobinski J., Datka J. // Molecules. 2024. V. 29. P. 3070.

## Interaction of Ethanol with the Surface of Nickel Supported Catalysts as Determined by *in situ* IR-Spectroscopy

V. A. Matyshak<sup>1</sup>, O. N. Silchenkova<sup>1, \*</sup>, M. Ya. Bykhovskiy<sup>1</sup>, and V. Y. Bychkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Kosygina str., 4, Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: son1108@yandex.ru*

The application of IR spectroscopy *in situ* enabled the identification of ethoxy groups, acetate complexes, and complex products on the surface of nickel supported catalysts during the ethanol decomposition reaction in the range of 250–325°C. Ethoxy groups are formed according to the classical scheme with the participation of hydroxyl groups of the surface and are localized along the boundaries of metal clusters. The source of formation of acetate complexes are ethoxy groups. Complex surface compounds formed due to the condensation reaction of CH<sub>2</sub> groups prevent surface carbonization. Surface complexes activated by adsorption diffuse onto metal clusters, where they undergo further transformations. The dependence of the concentration of ethoxy groups on time under ethanol conversion conditions is not processed in either first- or second-order coordinates. Apparently, ethoxy groups are involved in several surface reactions. The intensity dependence of the absorption band of acetates is processed in the coordinates of the first-order equation.

**Keywords:** ethanol, hydrogen, intermediate compounds, *in situ* molecular spectroscopy

### FUNDING

This study was carried out as part of the state assignment on the topic “Interdisciplinary approaches to the creation and study of micro-/nanostructured systems” (registration no. 125012200595-8).