На правах рукописи

A.K.

КАЛЕНЧУК Александр Николаевич

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ-ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КАК ОСНОВА ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОГО ВОДОРОДА И ЕГО ВЫДЕЛЕНИЯ

02.00.15 – Кинетика и катализ

Диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук

Научный консультант:

д.х.н. В. И. Богдан

Москва - 2021

СОДЕРЖАНИЕ

| ВВЕДЕНИЕ | 6 |
|--|----|
| Список сокращений | 21 |
| ГЛАВА 1. Классификация систем аккумуляции, хранения и генераци | И |
| водорода (литературный обзор) | 22 |
| 1.1 Физические и физико-химические системы аккумуляции, хранения | |
| и генерации водорода | 22 |
| 1.1.1 Водород как универсальный энергоноситель | 22 |
| 1.1.2 Сжатый водород | 30 |
| 1.1.2 Жидкий водород | 33 |
| 1.1.3 Физическая сорбция водорода | 35 |
| 1.1.4 Гидриды металлов как среда хранения водорода | 41 |
| 1.1.5 Хранение водорода в химически связанном состоянии | 46 |
| 1.1.5.1 Водородаккумулирующие системы с высокой ёмкостью на основе | |
| химических соединений | 46 |
| 1.1.5.2 Общие сведения о системах хранения и выделения водорода на | |
| основе ароматических углеводородов | 50 |
| 1.1.6 Сравнение основных способов хранения водорода | 57 |
| 1. 2 Химические системы хранения и выделения водорода на основе каталитических реакций гидрирования-дегидрирования полициклических | |
| углеводородов 1.2.1 Подходы к построению химических систем хранения водорода на | 60 |
| основе обратимых реакций гидрирования-дегидрирования | 60 |
| 1.2.2 Реакции гидрирования-дегидрирования полициклических | |
| углеводородов с конденсированной системой сопряжения циклов | 66 |
| 1.2.2.1 Моноциклическая система бензол-циклогексан | 66 |
| 1.2.2.2 Бициклическая система нафталин-декалин | 78 |
| 1.2.2.3 Трициклическая система антрацен-пергидроантрацен | 88 |

| 1.2.3 Реакции гидрирования-дегидрирования полициклических | |
|--|------------|
| углеводородов с изолированными циклами | 94 |
| 1.2.3.1 Бициклическая система бифенил-бициклогексил | 94 |
| 1.2.3.2 Трициклическая система терфенил-пергидротерфенил | 97 |
| 1.2.3.3 Системы на основе производных соединений толуола | 99 |
| 1.2.3.3.1 Моноциклическая система толуол-метилциклогексан | 99 |
| 1.2.3.3.2 Бициклическая система дифенилметан-дициклогексилметан | 112 |
| 1.2.3.3.3 Системы на основе бензилтолуола и дибензилтолуола | 115 |
| 1.2.3.4 Системы на основе соединений, содержащих гетероатомы | 118 |
| 1.2.4 Механизмы каталитических реакций гидрирования-дегидрирования | |
| полициклических углеводородов в аспекте создания систем «субстрат- | |
| катализатор» для целей хранения водорода | 123 |
| ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования | 131 |
| 2.1 Субстраты для реакций гидрирования и дегидрирования | 131 |
| 2.2 Приготовление катализаторов | 131 |
| 2.2.1 Подготовка носителей катализаторов | 131 |
| 2.2.2 Синтез катализаторов | 132 |
| 2.2.3 Определение физико-химических свойств носителей и катализаторов | 136 |
| 2.3 Каталитические эксперименты | 138 |
| ГЛАВА 3. Скрининг субстратов для системы «субстрат-катализатор» | 144 |
| 3.1 Гидрирование/дегидрирование <i>мета</i> -изомеров терфенила/пергидро- терфенила как модели органической компоненты системы «субстрат- | |
| катализатор» | 144 |
| 3.1.1 Скрининг катализаторов дегидрирования пергидро- <i>мета</i> -терфенила | 149 |
| 3.1.2 Характеризация катализаторов дегидрирования пергидро- <i>мета</i> - | 1.5.6 |
| терфенила методами физико-химического анализа 3 1 3 Гилрирование <i>мета</i> -терфенила | 156 165 |
| 3.1.4 Получение химически чистого волорола | 170 |
| 3.2 Гидрирование-дегидрирование полициклических углеводородов на | 270 |
| | |

| Pt-нанесенных на углеродный носитель сибунит катализаторах | 173 |
|---|-------|
| 3.2.1 Моноциклическая система (бензол-циклогексан) | 175 |
| 3.2.1.1 Гидрирование бензола | 175 |
| 3.2.1.2 Дегидрирование циклогексана | 177 |
| 3.2.2 Системы «субстрат-катализатор» на основе конденсированных | |
| полициклических соединений | 180 |
| 3.2.2.1 Бициклическая система (нафталин-декалин) | 181 |
| 3.2.2.1.1 Гидрирование нафталина | 181 |
| 3.2.2.1.2 Дегидрирование цис- и транс-изомеров декалина | 184 |
| 3.2.2.2 Трициклическая система (антрацен/пергидроантрацен) | 193 |
| 3.2.2.1 Гидрирование антрацена | 193 |
| 3.2.2.2 Дегидрирование пергидроантрацена | 203 |
| 3.2.2.3 Краткие выводы по скринингу систем на основе конденсированных | |
| полициклических соединений | 206 |
| 3.3 Системы «субстрат-катализатор» на основе линейно-сочленённых | |
| полициклических углеводородов | 208 |
| 3.3.1 Бициклическая система (бифенил-бициклогескил) | 208 |
| 3.3.1.1 Гидрирование бифенила | 208 |
| 3.3.1.2 Дегидрирование бициклогексила | 210 |
| 3.3.2 Трициклическая система терфенил-пергидротерфенил | 213 |
| 3.3.2.1 Влияние структурных особенностей орто-, мета- и пара-изомеров | |
| терфенила на реакцию гидрирования | 213 |
| 3.3.2.2 Влияние структурных особенностей орто-, мета- и пара-изомеров | |
| пергидротерфенила на реакцию дегидрирования | 221 |
| 3.4 Влияние процессов изомеризации орто-, мета- и пара-изомеров | |
| пергидротерфенила на реакцию дегидрирования | 234 |
| 3.5 Влияние процессов изомеризации на цикличность реакций гидрировани | -Я |
| дегидрирования <i>орто-</i> изомеров терфенила/пергидротерфенила | 238 |
| 3.6 Влияние стерических факторов на реакции гидрирования-дегидриров | зания |
| полициклических углеводородов в аспекте хранения водорода | 245 |

| ГЛАВА 4. Физико-химическое исследование формирования | |
|---|-----|
| высокоселективных модифицированных низкопроцентных Pt/C | |
| катализаторов дегидрирования бициклогексила | 257 |
| 4.1 Функционализация поверхности углеродного носителя «сибунита» | 257 |
| 4.2 Дегидрирование бициклогексила на нанесённых катализаторах Pt/C | |
| на основе окисленных углеродных носителей сибунит и УНТ | 261 |
| 4.3 Дегидрирование бициклогексила на двухкомпонентных катализаторах | |
| PtNi/Си PtCr/C | 268 |
| 4.4 Дегидрирование бициклогексила на трёхкомпонентных катализаторах | |
| PtNiCr/C | 274 |
| 4.5 Исследование физико-химических свойств Pt-, Ni- и Cr-содержащих | |
| катализаторов, нанесённых на окисленный сибунит | 276 |
| 4.5.1 Исследование катализаторов методом электронной микроскопии | 276 |
| 4.5.2 Исследование катализаторов методом РФЭС | 297 |
| 4.5.3 Исследование катализаторов методом ТПВ | 307 |
| 4.5.4 Исследование катализаторов методом магнитометрии | 315 |
| 4.5.5 Исследование катализаторов методом рентгенофазового анализа | 321 |
| 4.6 Влияние морфологии фазы Ni-Cr на каталитическую активность | |
| триметаллических систем PtNiCr/C в реакции дегидрирования | |
| бициклогексила | 326 |
| ВЫВОДЫ | 331 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 334 |

ВВЕДЕНИЕ

На разных этапах развития общества технический прогресс выдвигает на передний план новые технологии или виды энергии, широкое внедрение существенным образом меняет представление о возможностях которых человека во многих сферах деятельности. Одним из ярких примеров прорывных технологий, которые мы наблюдаем в последние годы, является внедрение в повседневную жизнь цифровых технологий, компьютеров и мобильной связи, интернета и другого современного оборудования. Использование современных методов исследования каталитических реакций (спектральные, кинетические, микроскопические, хроматографические, расчетные и др.) с привлечением новейших технологий позволяет получать совершенно новую информацию о процессах, протекающих на активных центрах катализаторов, а также способствует установлению корреляции между каталитическими свойствами, составом и структурой материалов, участвующих в катализе. С учётом расширяющихся инструментальных возможностей предметом исследований нередко становятся реакции, открытые и изученные много лет назад. При этом сами классические реакции находят совершенно новое применение для решения традиционных проблем современных технологий, часто отличное ОТ представлений.

Одними из наиболее интересных примеров могут служить обратимые реакции гидрирования-дегидрирования. Основы гидрогенизационного катализа органических соединений были разработаны ещё на стыке XIX – XX веков в работах П. Сабатье и великого русского учёного Н.Д. Зелинского [1]. Позже другой великий русский учёный В.Н. Ипатьев установил зависимость скорости реакций гидрогенизации от давления водорода [2]. Сегодня каталитическое гидрирование, основанное на принципах В.Н. Ипатьева, является одним из важнейших процессов, используемых в химической промышленности, в том числе для утилизации моно- и полициклических ароматических углеводородов в «тяжелых» нефтепродуктах [3-7]. Вместе с тем актуализация экологических задач способствовала принципиально новому применению способности образуемых полициклических нафтенов к выделению водорода.

На сегодня одной из немногих экологически безопасных технологий, способных составить альтернативу загрязняющему атмосферу нефтяному топливу на транспорте, являются двигатели на водородных топливных элементах. Необходимым условием для их широкого применения является разработка безопасных систем экономных И хранения водорода С гравиметрическим содержанием не менее 6,5% мас. H₂ (>2,0 кВтч/кг) и объёмной плотностью более 0,04 кг/л (>1,3 кВтч/л) [8], характеризующихся высокой скоростью заправки и низкой энергией высвобождения водорода. Хранение водорода в жидком или сжатом состоянии, а также в гидридах металлов и адсорбционных материалах зависит от давления и температуры и при нормальных условиях по разным причинам не отвечает данным критериям либо по целевым показателям, либо по энергозатратам на производство водорода, либо по безопасности [9-12]. Напротив, в химических соединениях водород естественным образом находится в структуре субстратов, содержание и плотность водорода (от 0,07 кг/л и выше) в которых не зависит от влияния внешних факторов (P, T) и определяется природой (структурой) вещества. Это даёт химическим системам исключительное преимущество, поскольку в составе органических соединений водород может безопасно храниться И транспортироваться на большие расстояния при нормальных условиях, тогда как все для всех остальных систем требуется создание специальных условий по температуре, давлению и герметичности. Среди возобновляемых систем наибольший интерес представляют системы «органический субстрат – катализатор» на основе ароматических углеводородов с ёмкостью по водороду (>7,2% мас.) и которые способны к каталитическим превращениям в обратимых реакциях гидрирования-дегидрирования. Метод характеризуется относительно простыми механизмами насыщения (гидрирование) и выделения (дегидрирование) водорода. Необходимую чистоту водорода для топливных элементов обеспечивают селективные катализаторы, позволяющие проводить реакции без образования побочных продуктов и CO_x-газов [13-16].

Наиболее простой и известной системой являются пара бензолциклогексан, однако высокое давление насыщенных паров (*P*_{нп}=12,7/13,0 кПа) способствует уносу вместе с циклогексаном содержащегося в нём водорода, что понижает реальную ёмкость хранимого водорода по массе, а также нивелирует преимущество в безопасности [17]. Летучесть субстратов в не менее известной системе толуол-метилциклогексан ниже (Р_{нп}=3,8/6,2 кПа), однако наличие метильной группы сразу понижает ёмкость по водороду почти на 1% мас. по сравнению с циклогексаном. Критических значений летучести можно избежать, если использовать полициклические углеводороды, ёмкость по водороду которых даже выше, чем у циклогексана. Однако на практике такие соединения хуже гидрируются и дегидрируются, тогда как, наряду с собственно хранением, второй целевой задачей реверсных систем хранения водорода является обеспечение максимальной скорости подачи водорода на топливный элемент. обеспечения Необходимость цикличности процессов гидрирования И дегидрирования без потери субстратов в значительной степени отличает данную задачу от традиционного гидрогенизационного катализа. Её решение напрямую зависит от разработки системы «субстрат-катализатор», компоненты которой при совместном присутствии способны обеспечить полное насыщение и выделение водорода в реакциях гидрирования и дегидрирования без образования побочных продуктов, которые загрязняют выделяемый водород и ведут к разрушению субстрата. Исследование закономерностей процессов полного гидрирования и дегидрирования полициклических углеводородов при разработке эффективной системы «субстрат-катализатор», а также установление связи каталитических свойств со структурой и морфологией катализаторов делает настоящую работу исключительно актуальной как в научном отношении, так и в плане развития экологически чистой водородной энергетики.

В связи с вышеизложенным была сформулирована цель работы.

Целью исследования в рамках проблемы создания новых материалов для хранения водорода являлась разработка научных и прикладных основ определения функционально активных компонентов для системы «субстрат-катализатор», способных при совместном присутствии обеспечить конверсию и селективность не менее 95% в многократных циклах гидрированиядегидрирования полициклических углеводородов.

Для достижения поставленной цели решались следующие самостоятельные задачи:

1. Исследование и выбор носителя способного обеспечить наименьшую степень протекания реакций крекинга и гидрогенолиза, снижающих ёмкость по Н₂ из-за разрушения субстратов в циклических реакциях гидрированиядегидрирования ароматических углеводородов и их нафтеновых аналогов. Сравнение гидрирующей дегидрирующей способности И нанесённых каталитических систем на основе наиболее эффективных металлов Pt и Pd, используемых в гидрогенизационных процессах, в т.ч. промотированных другими металлами, обладающими разными С НИМИ окислительновосстановительными свойствами (Ni, Cr и др.).

2. Изучение закономерностей протекания процессов глубокого гидрирования ароматических соединений с разной степенью конденсации (бензол, нафталин, антрацен, бифенил, *орто-*, *мета-* и *пара-*изомеры терфенила) и сопряжённого дегидрирования их нафтеновых аналогов

(циклогексан, декалин, пергидроантрацен, бициклогексил, *орто-*, *мета-* и *пара-* изомеры пергидротерфенила) в присутствии специально предложенной для этих целей каталитической системы.

3. Установление связи структуры молекул исследуемых полициклических углеводородов и конверсии и селективности в реакциях гидрирования и дегидрирования. Обоснование и выбор пары арен-нафтен как наилучшего кандидата для применения в системе «субстрат-катализатор».

4. Выяснение механизма взаимодействия наночастиц платины с промотирующими переходными металлами, приводящего к изменению электронного состояния и повышению активности катализатора в реакции каталитического дегидрирования на примере бициклогексила.

5. Разработка новых подходов к созданию гетерогенных катализаторов с низким содержанием благородных металлов, в присутствии которых исследованные полициклические углеводороды способны максимально эффективно выполнять функцию носителей химически связанного водорода.

Научная новизна настоящей работы заключается в значительном количестве полученных автором новых результатов и сделанных впервые обобщений:

1. Для разработки материалов для хранения и выделения химически чистого водорода проведено систематическое исследование закономерностей протекания гетерогенно-каталитических процессов глубокого гидрирования карбоциклических ароматических углеводородов с разной степенью конденсации и сопряжённого дегидрирования их нафтеновых аналогов с ёмкостью по H₂ выше 7,1% мас. Впервые установлены зависимости от структуры субстратов в этих реакциях для трициклических систем на основе

орто-, мета- и *пара-*изомеров терфенила/пергидротерфенила и антрацена/пергидроантрацена.

2. терфенил/пергидротерфенил Для мета-изомера пары впервые проведено сравнительное исследование влияния состава носителей (активированный уголь, сибунит и углеродные нанотрубки; Al₂O₃ и SiO₂) на возможность достичь конверсии и селективности не менее 95% за один цикл без субстрата обратимой реакции потери В гидрирования-дегидрирования нанесёнными (Pt, Pd). каталитическими системами В TOM числе промотированных изменяющих электронное состояние наночастиц Pt и Pd металлами (Ni, Cr и др.). Обосновано преимущество сибунита и систем Pt/C способностью обеспечить эти критерии без образования побочных продуктов реакции (крекинг, гидрогенолиз), которые ведут к деградации субстратов в многократных циклах.

3. Впервые в ходе изучения реакций гидрирования-дегидрирования на 3%Pt/C платинированном сибуните исследуемых полициклических углеводородов выявлены и систематически изучены конкурентные реакции, включая конденсацию И взаимную изомеризацию структурных И конформационных изомеров. Показано влияние конкурентных реакций на цикличность обратимой реакции гидрирования-дегидрирования. Установлена роль *твист*-конформации центрального углеводородного цикла в маршрутах и селективности процессов дегидрирования иис- и транс-форм орто-, мета- и *пара*-изомеров пергидротерфенила, отличной от V-структуры в *цис*-декалине. Показано, что при гидрировании антрацена стадия трансформации 9,10-1,2,3,4-тетрагидроантрацен дигидро-антрацена В влияет на выход конформационных изомеров окта- и пергидроантрацена.

4. Для катализа на системе Pt/Сибунит каждого из исследованных моно-, бии трициклических соединений впервые проведено количественное сравнение способности полициклических углеводородов к связыванию и выделению водорода в реакциях гидрирования-дегидрирования на основе рассчитанной начальной скорости гидрирования, констант скоростей и кажущейся энергии активации дегидрирования, В том числе ДЛЯ промежуточных продуктов. Дано объяснение её изменению для молекул с конденсированными углеводородными циклами по сравнению с аналогами с линейно-сочленёнными циклами С6 на разных стадиях реакций. Обоснован выбор пары бифенил/бициклогексил для применения в системе «субстраткатализатор» в качестве носителя водорода как лучшего кандидата среди исследуемых полициклических углеводородов, содержащих шестичленные циклы.

5. Впервые проведено исследование и установлены основные закономерности, связывающие изменение зарядового состояния наночастиц Pt в одно-, двух- и трёхкомпонентных PtCrNi-системах, нанесённых на окисленный углеродный носитель сибунит, с их каталитической активностью при генерации водорода при дегидрировании бициклогексила. Показано, что активность в данной реакции сохраняется даже при содержании в катализаторах Pt (0,1% мас.) при примерно паритетном соотношении количеств в них неокисленной и электронодефицитной платины (Pt⁰/Pt^{$\delta+$}).

6. В сравнении с оксидом алюминия для сибунита установлено стабилизирующее действие функциональных групп окисленного носителя, выступающих в качестве электроноакцепторных центров, взаимодействие которых с наночастицами платины приводит к повышению дисперсности металла и подавлению процессов агломерации наночастиц. Показано, что

стабилизация частиц Pt^{δ+} на поверхности однокомпонентных систем Pt/C происходит за счёт уменьшения электронной плотности на наночастице Pt при контакте с функциональными группами сибунита.

7. Установлена связь повышения каталитической активности в реакции дегидрирования бициклогексила систем Pt/C, промотированых Cr и Ni с разными окислительно-восстановительными свойствами с платиной, с формированием высокостабильных сплавов Cr_xNi_{1-x} . Показано, что образование твёрдых растворов замещения Cr-Ni на стадии газофазной термообработки при синтезе катализаторов Cr-Ni/C и Pt-Cr-Ni/C препятствует образованию сплава Pt_xNi_{1-x}, контакт с которым способствует дезактивации частиц платины и их агломерации. Эти факторы повышают стабильность действия катализатора в тройных системах Pt/Cr/Ni/C.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты сравнительного исследования реакций глубокого гидрирования ароматических углеводородов с разной степенью конденсации (бензол, бифенил, нафталин, антрацен, *орто-*, *мета* и *пара-*изомеры терфенила) и сопряжённого дегидрирования соответствующих полициклических нафтенов (циклогексан, бициклогексил, декалин, пергидроантрацен, *орто-*, *мета* и *пара*изомеры пергидротерфенила) на промотированных Pt-нанесённых катализаторах;

- механизм формирования высокоселективных активных фаз Pt-Ni-Cr/C катализаторов гидрирования-дегидрирования с исключительно низким содержанием Pt (0,1% мас.);

- методики функционализации углеродных носителей - сибунита, активированного угля, углеродных нанотрубок для синтеза закреплённых

наноразмерных нанесённых катализаторов гидрирования-дегидрирования как фактора многократного циклического использования в системах хранения и выделения водорода без потери каталитической активности;

- обоснование связи повышения активности наноразмерных нанесённых каталитических систем Pt/C, в том числе промотированных Ni и Cr, с заряжением малых кластеров платины и образованием электронодефицитных частиц Pt^{δ_+} ;

- обоснование выбора эффективной пары субстратов арен-нафтен в качестве компонента комплексной системы аккумуляции, хранения и генерации химически чистого водорода на основе каталитических реакций гидрированиядегидрирования полициклических углеводородов с разной степенью конденсации.

работы Практическая <u>значимость</u> заключается В разработке методологических подходов к прогнозированию и практическому обоснованию определения компонентов системы «субстрат-катализатор» и создании на их новой химической системы аккумуляции, хранения химически основе связанного водорода и его выделения на основе циклической пары бифенилбициклогексил, способной к поглощению и выделению водорода с конверсией 95% за один цикл гидрирования-дегидрирования. В пересчёте на водород ёмкость системы составляет 7,0% мас., что соответствует достигнутая требованиям Международного энергетического агентства и Министерства энергетики США (DOE) [8] к системам хранения водорода. Разработаны и синтезированы нанесённые катализаторы Pt-Cr-Ni/C с исключительно низким содержанием Pt (0,1% мас.) на основе окисленного сибунита, которые имеют большую активность по сравнению с известными ранее катализаторами и могут быть рекомендованы для создания систем хранения и транспортировки

химических связанного водорода, а также выделения химически чистого водорода на основе реакций гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов. Данные, полученные при разработке каталитических систем, расширяют представление о влиянии электронных и размерных эффектов на реакцию дегидрирования бициклического нафтенового субстрата.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 377 страницах и состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (главы 3,4), выводов и библиографии. Работа содержит 101 рисунок, 41 таблицу и список литературы из 406 наименований.

Во **введении** обсуждаются актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, а также научная новизна и практическая значимость.

Глава 1 посвящена обзору литературы, в котором проанализированы данные, посвященные современному состоянию исследований и разработок в области систем аккумуляции, хранения, транспортировки и генерации водорода, структурированные по характеру взаимодействия водорода с материалом (устройством) хранения. В разд. 1.1 рассматривается место И роль альтернативных источников В энергетической системе И перспективы использования водорода как глобального экологического энергоносителя. Сформулированы основные требования к системам хранения водорода для мобильного применения и приводится краткий анализ систем аккумуляции, хранения и выделения водорода, основанных на физических (ожижение и сжатие), физико-химических (гидриды металлов и адсорбционные материалы) и химических типах взаимодействия водорода со средой хранения. Их сравнение показывает, что на данное время нет ни одной системы, которая радикально превосходила бы альтернативные. Плотность сжатого водорода не превышает 0,04-0,05 кг/л даже при использовании композитных баллонов, рассчитанных на давление 600 атм, при том, что взрывоопасность таких систем чрезвычайно высока. Гидриды металлов характеризуются простотой загрузки и выделения водорода, но у комплексных гидридов (>8% мас. H₂) процесс является необратимым. Реальная ёмкость простых гидридов металлов из-за массогабаритных характеристик не превышает 4-5% мас. H₂, включая MgH₂, у которого из-за высокой фазовой плотности поверхность является трудно проницаемой для водорода. Специальные методы улучшают кинетику, но не решают эксплуатационные проблемы при транспортировке водорода с помощью MgH₂. Напротив, скорость выделения водорода из адсорбционных материалов высокая, но требуемую плотность газа можно достичь только в криогенных условиях. Энергозатраты на ожижение и хранение водорода в жидком виде (0,072 кг/л) превышают ~10 кВт*ч/кг, что дорого и больше подходит как способ очистки водорода от примесей, а не как крупномасштабная хранения водорода. В химическом соединении система водород при нормальных условиях компактно «упакован» (>0,07 кг/л) как элемент, входящий в структуру соответствующего органического носителя водорода. Вместе с тем, необходимая скорость и чистота выделяемого водорода зависит от выбора используемой системы «субстрат-катализатор», способной проводить реакции гидрирования и дегидрирования с конверсией и селективностью не менее 95%, причём в многократных циклах.

В *разд.* 1.2 основное внимание уделяется анализу данных, посвященных современному состоянию исследований реакций дегидрирования полициклических нафтенов с разной степенью конденсации как ключевой стадии выделения водорода. Ввиду большого массива данных анализ реакций гидрирования ограничивается описанием общих закономерностей насыщения водородом полиароматических углеводородов с разной степенью конденсации. Приводится обоснование выбора субстратов для систем «субстрат-катлизатор»

с относительно низкими темперами дегидрирования, что важно для снижения побочных продуктов, основанное на квантовохимических расчётах. Показана важная роль соответствия структур катализатора и субстратов, от которых зависит способность химической системы к максимальному поглощению и выделению химически чистого водорода. Приводятся сведения о структурных особенностях полициклических ароматических углеводородов И соответствующих нафтеновых соединений с конденсированной системой сопряжения циклов (нафталин-декалин и антрацен-пергидроантрацен) В сравнении с парой моноциклических соединений бензол-циклогексан И слединений карбазолна основе гетероциклических аналогов пергидрокарбазол, которые из-за низкой ёмкости по H₂ (5,8 мас. %) не рассматриваются в экспериментальной части исследований. Приводятся сведения о структурных особенностях полициклических углеводородов с изолированными циклами на основе линейно-сочленённых соединений (бифенил-бициклогексил, терфенил-пергидротерфенил), а также соединений на основе толуола (толуол-метилциклогексан; дифенилметан-дициклогексилметан; бензилтолуол-пергидробензил-толуол), также ЛИ-И не включённых В экспериментальную часть из-за низкой ёмкости по H₂. Важное место занимает катализаторов, которые использовались ДЛЯ экспериментального анализ подтверждения установленных механизмов. Проводится краткий анализ механизмов каталитических реакций гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов с точки зрения создания систем «субстраткатализатор» для целей хранения химически связанного водорода. Показано преимущество карбоциклических соединений как основы систем «субстраткатализатор» над гетероциклическими соединениями, несмотря на более низкие температуры выделения водорода у последних.

Основная часть работы по содержанию состоит из экспериментальной части (Глава 2) и обсужения результатов, которое исходя из поставленной цели

разработки системы «субстрат-катализатор» делится на 2 основные главы, посвящённых скринигу субстратов (Глава 3) и разработке эффективного катализатора (Глава 4). В Главе 2 рассмотрены подходы, связанные с частью исследований. В методической частности. описаны методики проведения каталитических экспериментов по изучению процессов глубокого гидрирования ароматических соединений с разной степенью конденсации (бензол, нафталин, антрацен, бифенил, орто-, мета- и пара-изомеры терфенила) и сопряжённого дегидрирования их нафтеновых аналогов (циклогексан, декалин, пергидроантрацен, бициклогексил, орто-, мета- и параизомеры пергидротерфенила) – схемы и конструкции экспериментальных каталитических установок реакторов; способы функционализации И поверхности углеродного носителя «сибунита» и приготовления катализаторов на его основе, процедуры предобработки катализаторов перед реакцией и условия проведения экспериментов; методики анализа газофазного И жидкофазного состава реакционной смеси, обработка результатов; методика синтеза и использования керамической мембраны для очистки выделяемого в реакции дегидрирования водорода; а также методики охарактеризования получаемых катализаторов современными физико-химическими методами (РФА, СЭМ, ПЭМ, в т.ч. с атомным разрешением, ЭДС-картирование, РФЭС, хемосорбция CO, *in-situ* магнитометрия, TПВ).

В Главе 3 для модельных субстратов *мета*-терфенил/пергидро-*мета*терфенил определяли оптимальные параметры реакций гидрирования и дегидрирования (температура, давление и скорость подачи), при которых в дальнейшем сравнивали реакционную способность исследуемых ароматических углеводородов с разной степенью конденсации в реакции гидрирования и соответствующих нафтеновых субстратов в реакции дегидрирования. В оптимальных условиях для модельных субстратов выбирали «предкатализатор», обладающий наибольшей эффективностью, как в прямой, так и в обратной

реакции и не обладающих активностью к реакциям крекинга и гидрогенолиза. Для этого провели скрининг большого массива промышленных и оригинальных катализаторов, так или иначе имеющих отношение к данным реакциям. Наиболее эффективный катализатор использовали для исследований реакций полного гидрирования полициклических ароматических углеводородов с разной степенью конденсации (бензол, нафталин, бифенил, антрацен, а также орто-, мета- и пара-изомеры терфенила) и исчерпывающего дегидрирования соответствующих полициклических нафтенов (циклогексан, цис- и трансизомеры декалина, бициклогексил, пергидроантрацен и орто-, мета- и параизомеры пергидротерфенила). В ходе исследований изучали закономерности, связывающие кинетические характеристики реакций полного гидрирования и дегидрирования со структурой молекул. Полученные результаты использовали для обоснования выбора наиболее эффективной циклической пары арен/нафтен высокой ёмкостью (>7,2% мас. H₂) как органической составляющей С композитной системы субстрат-катализатор. Глава 4 демонстрирует подходы к созданию катализаторов с низким содержанием благородных металлов для реакции дегидрирования бициклогексила как ключевой стадии выделения «субстрат-катализатор». Приводится водорода химическими системами обсуждение полученных результатов.

<u>Апробация</u> работы публикации. И Основные результаты диссертационной работы докладывались ведущих российских на И международных конференциях, в том числе на III Российском конгрессе по катализу «Роскатализ-2017» (Н-Новгород, Россия), III Международной конференции «Водородная энергетика будущего: регионы и отрасли» (ВЭБРО) 2008 (МИРЭА, Москва), III Международном симпозиуме по водородной -2009 (МЭИ, Москва), XXVII Симпозиуме «Современная энергетике химическая физика» 2015 (Туапсе, Россия), XXXI Симпозиуме «Современная химическая физика» 2019 (Туапсе, Россия), European Congress on Catalysis –

2015 «EuropaCat-XXII» (Казань, Россия), IX International Conference on Environmental Catalysis (Newcastle, Australia), -2016 Международной конференции «Наноматериалы: новые методы синтеза» 2017 (Москва, МГУ им. M.B.Ломоносова, Россия), Fourth International Conference. CATALYSIS FOR RENEWABLE SOURCES: FUEL, ENERGY, CHEMICALS CRS-4 - 2107 (Gabicce Mare, Italy), Симпозиуме по наноматериалам (с международным участием) - 2019 (Москва, МИСиС, Россия), IV Всероссийском научном симпозиуме (с международным участием» «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» - 2019 (Суздаль, ИГХТУ, Россия), межинститутском семинаре по катализу – 2019 (Москва, ИФХ РАН), семинаре Лаборатории водородных энергетических технологий – 2019 (Москва, ОИВТ РАН), расширенном Учёном Совете Института проблем химической физики – 2019 г. (Черноголовка, ИПХФ РАН)..

Основное содержание диссертации изложено в 30 публикациях, индексируемых Web of Science и Scopus, а также в публикациях и тезисах 3 международных и 9 российских конференций с иностранным участием.

<u>Личный вклад автора</u>. Автору принадлежит решающая роль в определении направления исследований, формулировке задач, выборе подходов к их решению, получении, обработке и анализе результатов, а также их обобщении. Экспериментальная и аналитическая работа выполнена автором совместно с сотрудниками лаборатории №14 и группы №15 ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского с привлечением оборудования ЦКП ИОХ РАН им. Н. Д. Зелинского, а также с сотрудниками лаборатории катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова с привлечением оборудования ЦКП и НОЦ МГУ в соответствии с Программой развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

В тексте использованы следующие сокращения:

- ТЭ топливные элементы
- ВТЭ водородные топливные элементы
- ВСУ водородсодержащее устройство
- УНТ углеродные нанотрубки
- Сиб (Сиб_{ох}) сибунит (окисленный сибунит)
- АС активированный уголь
- ПГМТ пергидро-мета-терфенил; МТ мета-терфенил
- ПГОТ пергидро-орто-терфенил; ОТ орто-терфенил
- ПГПТ пергидро-*пара*-терфенил; ПТ *пара*-терфенил
- ЦГ циклогексан; МСН метилциклогексан
- ПГА пергидроанатрацен; ДГА дигидроантрацен; ТГА тетрагидроантрацен;
- ОГА октагидроантрацен; АН антрацен

ГЛАВА 1. Классификация систем аккумуляции, хранения и генерации водорода (литературный обзор)

1.1 Физические и физико-химические системы аккумуляции, хранения и генерации водорода

1.1.1 Водород как универсальный экологический энергоноситель

В истории развития нашей цивилизации можно выделить несколько энергетических революций, произошедших за относительно небольшой промежуток времени: освоение угля, создание парового двигателя, появление и распространение нефтяного и газового топлива, электричества и атомной энергии. С середины XX века динамика потребления энергоресурсов ускорилась и в настоящее время превысила 15 млрд. тонн условного топлива в год, но хранение и транспортировка накопленной энергии до сих остаётся одной из сложных технических задач. Ядерное топливо (уран, плутоний или дейтерий) небезопасно; системы для хранения больших запасов в виде механической энергии (например, энергии вращения маховика) или в виде электрического и магнитного поля (конденсаторы, аккумуляторы, магнитные катушки и т.д.) на современном уровне технического развития настолько громоздки, что практически непригодны для широкого использования [18,19]. Как следствие, на долю атомной энергии и возобновляемых источников - гидроэнергии, солнечной и ветровой в структуре производства, хранения и транспортировки энергии приходится не более 10% от общего энергопотребления. Значительная часть энергоресурсов приходится на химическое топливо (бензин, дизель и т.д.), получаемое из ископаемого сырья (нефть ~ 40%, уголь ~ 27%, газ ~ 23%), причём более 2/3 нефтяного топлива используется на транспорте. В условиях постоянного роста энергопотребления переработка всё больших количеств ископаемого топлива усиливает и без того высокую нагрузку на экологию. По данным Всемирного Банка, если не снизить темпы потребления и объёмов выброса CO₂ в атмосферу, то к началу XXII средняя температура на Земле увеличится на 3-7°С, что станет причиной необратимых изменений климата [20-22]. Данная тенденция свидетельствует о необходимости новой энергоэкологической революции, основанной на переходе от загрязняющего окружающую среду ископаемого топлива к экологически чистым источникам энергии.

Среди потенциальных источников энергии, способных заменить или составить конкуренцию ископаемому топливу и имеющих неограниченные энергоресурсы, сегодня специалисты называют управляемый термоядерный синтез и энергию космического вакуума. Энергия термоядерного синтеза при дейтерий-тритиевого использовании только одного грамма топлива эквивалентна энергии, получаемой при сжигании восьми тонн нефти [23]. Плотность энергии космического вакуума на десятки порядков больше: если за меру сравнения взять атом водорода, то соотношение выглядит как кубометр пространства на три атома водорода. И это при том, что, согласно данным современной науки о космосе, ~75% энергии Вселенной приходится на вакуум. Остальная часть приходятся на тёмную материю (20%), физическая природа которой неизвестна, и только ~5% - на обычное вещество (протоны, нейтроны и электроны, из которых состоят планеты и звёзды) [24,25]. Вместе с тем современное состояние исследований и разработок моделей физических процессов управляемого термоядерного синтеза и, тем более, освоения энергии космического вакуума не позволяет рассчитывать на то, что данные виды энергоресурсов станут перспективными в обозримом будущем. Для сравнения, на сегодня даже для вывода и установки на околоземной орбите одной космической электростанции мощностью 5-10 ГВт и массой 50000 тонн необходимо не менее 5000 полётов транспортной ракеты-носителя типа «Энергия», что требует огромных затрат и способно нанести значительный ущерб окружающей среде [26].

Реальные существующих возобновляемых возможности сегодня источников энергии в их традиционном формате в России также ограничены [20-23]. Так, использование энергии морских приливов и геотермальных источников, а также ветровая энергетика имеют естественные природные ограничения. Значительная часть гидроресурсов уже задействована, а новое строительство может столкнуться с серьёзными экологическими проблемами. Использование солнечной энергии ограничивается низким уровнем солнечной радиации в северных странах с наиболее развитой экономикой. Альтернативные виды топлив – биологическое (биоэтанол, биометанол, биогаз, биодизель) и синтетическое топливо (диметиловый эфир, метанол и др.) не могут претендовать на глобальный масштаб использования из-за ограниченности ресурсов [27-29]. Поэтому сегодня альтернативные способы получения энергии позволяют улучшить ситуацию в энергетике, но не решить её.

Второй социально-экономической реальностью, потребность в которой постоянно растёт, является повышение мобильности передвижения людей и товаров. Рост числа транспортных средств существенно усиливает и без того высокую экологическую нагрузку на окружающую среду [30]. В настоящее время одной из немногих концепций, способных объединить новую энергетику и транспорт, заключается в использовании водорода в качестве универсального экологического энергоносителя [31]. В отличие от известных сегодня альтернативных источников энергии, сырьевая база водорода практически безгранична - наша Вселенная на ~92% состоит из атомов водорода, тогда как ~8% приходится на атомы гелия и менее 0,1% - доля всех остальных вместе взятых элементов. На Земле водород занимает второе место по количеству атомов (~17%) после кислорода (~52%) и девятое (~1%) по массе - среднее содержание водорода в земной коре составляет 1,4 г/кг [20]. Но самое примечательное заключается в том, что процессы преобразования водорода характеризуются экологической чистотой и эффективностью. Причём, из всех

известных видов топлив водород имеет наибольшую весовую энергоёмкость (рис. 1) и содержит больше энергии на единицу массы, чем любое углеводородное топливо. Выигрыш в энергии в процессах сгорания достигается за счёт лучшего среди всех элементов таблицы Менделеева соотношения валентных электронов к протонам (для нейтральности заряда) [32]. Но, несмотря на очевидные преимущества, широкое применение водорода в качестве топлива «исторически» наталкивается на два препятствия, одно из которых связано с получением чистого водорода, а второе – с его хранением.



Рис. 1. Весовое энергетическое содержание разных видов топлив [20]

В отличие от кислорода, лишь ~0,00005% объёма водорода на Земле находится в атмосфере в виде простого вещества, поэтому для получения водорода в качестве целевого продукта необходимо затратить энергию. Более 80% промышленного «дешёвого» водорода получают паровой конверсией метана, содержащегося в природном газе или лёгких фракциях нефти [33,34]. В последнее время большое распространение получила газификации биомассы [35]. Паровую конверсию метана проводят при высоких температурах в две стадии, первая из которых проходит с поглощением тепла СH₄ + H₂O _____ СО + 3H₂ +206 кДж/моль,

а вторая, наоборот, с выделением тепла

 $CO + H_2O \xrightarrow{400^\circ} CO_2 + H_2 - 41$ кДж/моль.

Чтобы избежать образования углерода, процесс проводят при избытке водяного пара, выступающего в данном случае в роли окислителя. Суммарный эндотермический процесс представляют уравнением:

CH₄ + 2H₂O → 4H₂ + CO₂ +165 кДж/моль.

Чистота получаемого при этом водорода составляет 95-98,5%, в качестве примесей присутствуют 1-5% метана и следы СО и CO_2 газов. Для повышения чистоты водорода реакционную установку дополняют секцией адсорбционного разделения конвертированного газа, как правило, с использованием цеолитов. Более высокая чистота водорода достигается при использовании диффузионно-каталитических палладиевых мембран при температуре 700-800°C [36,37], но затраты на получение чистого водорода становятся сопоставимыми с затратами, необходимыми для электролиза воды.

Электролиз воды является основным промышленным способом получения водорода с чистотой 99,9% и выше.

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 2H_2$$

Этот метод характеризуется большими затратами электроэнергии, в том числе из-за тепловых потерь во время прохождения тока через электролит, а также при трансформации переменного тока в постоянный. При получении 1 м^3 водорода электролизная установка расходует ~4-5 кВт*ч электроэнергии, что примерно в 3 раза дороже, чем производство эквивалентного по теплотворной способности количества бензина. Общий КПД электролизного способа не превышает 40-45%. Из-за высокой стоимости производства доля электролизного водорода на сегодняшний день не превышает 4-5% от мирового производства [20,38].

Расходы на получение чистого водорода можно снизить, если использовать для производства дешёвую энергию ветра, солнечную энергию или энергию приливов, а также путём диверсификации использования энергии в непиковые периоды, когда падает уровень общего энергопотребления. Для этого избыток возникающей энергии, при традиционном производстве тепловой И электрической энергии, направляется на производство водорода, а в нужное время конвертируется обратно. Несмотря на это, вполне очевидно, что в настоящее время ресурсы современной электроэнергетики недостаточны для получения водорода в качестве глобального энергетического продукта. Но, тем не менее, развитие современных технологий, таких как водородные топливные элементы, способствуют поступательному движению в нужном направлении.

Топливный элемент (ТЭ) представляет собой источник тока непрерывного действия, в котором электрическая работа возникает за счёт химической реакции окислительно-восстановительного типа, протекющей на аноде и катоде. При простом сгорании топлива получаемая энергия образуется в организованной форме, большая которой наименее часть бесполезно рассеивается. Использование тепловых устройств/машин придаёт процессу окисления организованный характер путём создания теплового потока. Вместе с тем в тепловой машине максимальное количество теплоты, получаемой при сгорании, ограничивается КПД цикла Карно и целиком превратиться в работу не может [39]. В качестве топлива в ТЭ могут быть использованы низшие углеводороды и алифатические спирты, водород, углерод и биотопливо, а также некоторые соединения азота. Но только в случае водорода, благодаря прямому электрохимическому окислению (обычно кислородом воздуха), реализуется практически нулевая эмиссия CO и CO₂ в атмосферу, так как продуктами реакции являются чистая вода и выделяющаяся при этом теплота. Поскольку реакции окисления И восстановления не имеют термодинамических ограничений, то ТЭ обладают большим коэффициентом использования энергии.

В частности, себестоимость выработки 1 кВт*ч электроэнергии и 1 Гкал тепла систем электро- и теплоснабжения на основе ТЭ в 2-3 раза ниже, чем у централизованных систем. Вместе с этим значение КПД двигателей легковых автомобилей, работающих на ВТЭ, составляет около 40%, тогда как КПД двигателей внутреннего сгорания, работающих на бензине, не превышает 25–30%. Причём, при работе с неполной нагрузкой, системы на ВТЭ имеют даже более высокий КПД, чем при полной нагрузке, что важно учитывать при передвижении автомобилей в условиях городского цикла [40,41].

Известно, что топливные элементы наиболее эффективно работают тогда, когда реакции на катоде и аноде протекают при потенциалах, максимально близких к их равновесному значению, что достигается с помощью катализаторов на основе высокодисперсных частиц платины или сплавов на её основе, нанесённых на углеродные носители [42,43]. Электрохимическое окисление водорода в кислых растворах состоит из замедленной стадии диссоциативной электроадсорбции молекулярного водорода на платиновом электроде

$$H_2 + 2Pt^* = 2Pt - H_{anc}$$

и быстрой стадии переноса электрона

$$2Pt-H_{anc} = 2Pt^* + 2H^+ + 2e^-$$
.

Реакция чувствительна к примесям угарного газа, даже примесь СО в количестве 1 ppm приводит к повышению потенциала анода и падению производительности ВТЭ.

Использование высокотемпературных (твёрдооксидных) топливных элементов позволяет обойти проблему примесей даже в водороде, получаемом из органического сырья или биомассы, поскольку при высокой рабочей температуре (~ 1000°С) все органические примеси выгорают. С другой стороны, использовать подобные ТЭ можно только в стационарных водородсодержащих энергетических установках (ВСУ), так как их размещение на транспортных

средствах существенно увеличит их массогабаритные характеристики. Для транспорта более подходящими являются твёрдополимерные ТЭ с рабочей температурой ~80°С, которая позволяет быстро выходить на эксплуатационный режим. При этом необходима подача водорода извне, что технически труднореализуемо, или организация компактного хранения чистого водорода на борту транспортного средства [44-47].

Приведенные выше данные показывают, что вне зависимости от сроков реализации глобальных энергетических проектов, исследование и создание эффективных систем аккумуляции (накопления), хранения, транспортировки и генерации химически чистого водорода к потребителю уже сегодня имеют важную техническую и научную актуальность. В зависимости от области применения к системам хранения водорода предъявляются разные требования. Хранение больших количеств газообразного водорода при атмосферном и повышенном (1-1,5 МПа) давлениях не требует специальных условий, кроме соблюдения условий безопасности, и практически не отличается от хранения природного газа. Его можно хранить в газгольдерах, естественных земных полостях (водоносные породы, выработанные месторождения нефти и газа и т. д.) и искусственных подземных резервуарах [18]. Использование водорода для мобильных целей имеет ряд ограничений. Мобильное ВСУ должно иметь высокие показатели по гравиметрическому содержанию (мас. %) и объёмной плотности (кг/м³ или г/л) водорода, обеспечивать быструю подачу водорода на ТЭ, иметь низкое потребление энергии и при этом обладать небольшими массогабаритными характеристиками и быть безопасным. В качестве целевой задачи до 2020 года Международное энергетическое агентство приняло решение, что эффективная система хранения водорода для транспорта должна содержать не менее 5,5% мас. H_2 и иметь объёмную плотность не менее 40 кг/м³ при температуре эксплуатации от - 40 до 60°С и максимальном давлении 12 бар [48,49]. Данные показатели рассчитаны без учёта веса устройства хранения, включая бак, материалы, краны, регуляторы, трубы, кронштейны, изоляцию, охлаждающие и другие вспомогательные устройства.

1.1.2 Сжатый водород

В соответствии с общепринятой в мире классификацией различают физические, физико-химические и химические способы хранения водорода. В физических системах плотность слабо взаимодействующих между собой неполярных молекул водорода повышают с помощью физического воздействия, за счёт энергии на сжатие водорода до высоких давлений (сотни атмосфер) или на глубокое его охлаждение ниже критической температуры (33,2К). Отличительной особенностью физических систем является отсутствие взаимодействия между водородом и материалом (устройством) среды хранения. В настоящее время данные способы являются технически наиболее организованными. Физико-химические и химические методы хранения и способности выделения основаны обратимому водорода на его К взаимодействию с материалом хранения. Поскольку интерес к данным способам повышения плотности водорода возник сравнительно недавно, то в настоящее время все системы на их основе находятся в стадии разработки. Ниже приводится краткое описание преимуществ и недостатков наиболее известных систем хранения водорода.

Идеальная физическая система хранения водорода характеризуется предельным массовым содержанием водорода (100% мас.), однако, чем больше давление и температура приведения газа в компактное состояние отличается от стандартных условий (P=1 атм, $T=25^{\circ}$ С), тем больше энергетические затраты на реализацию метода и тем ниже его реальная ёмкость по водороду. При сжатии водорода повышение плотности газа ограничивается габаритами и массой баллона [11, 50,51]:

$$\frac{d}{D} = \frac{\Delta P}{2\sigma + \Delta P}$$

где d – толщина стенки, D – внешний диаметр баллона, ΔP – избыточное давление, σ – предел прочности материала на растяжение.

Сжатие водорода под давлением 55 МПа приводит к уменьшению объёма на 30%, а под давлением 103 МПа - на 55% [52], в то время как взрывоопасность таких систем увеличивается многократно, в том числе из-за чрезвычайно высокой диффундирующей способности водорода проникать через подвижные уплотнения и коммутационную арматуру. Вместе с тем следует учитывать, что контакт водорода с металлами вызывает их охрупчивание, что может приводить к катастрофическому разрушению стальных баллонов с водородом при давлениях, существенно более низких, чем расчетные. При этом даже незначительная утечка водорода из баллонов через микротрещины в закрытых помещениях представляет большую опасность, чем утечка бензина или природного газа [50]. Увеличение толщины стенок оболочки в соответствии с безопасности массогабаритных требованиями приводит К повышению характеристик баллона и, соответственно, к нежелательному снижению массового содержания хранящегося водорода. Эта зависимость тем сильнее, чем ниже плотность конструкционного материала баллона и, в определённый момент дальнейшее увеличение толщины стенок баллона становится невыгодным. Поэтому для небольших количеств водорода в сжатом состоянии чаще всего используют стандартные стальные баллоны с рабочим давлением до 15-20 МПа. Механическая работа, необходимая для сжатия газа, составляет W~2-3 кВт*ч/кг, а общие энергозатраты на хранение водорода в стандартных баллонах превышают 10-15% от теплотворной способности водорода, при этом реальное содержание водорода в них не превышает 1,2-1,5% мас., а объёмная плотность составляет 0,010-0,012 г/л.

Расчёт показывает, что для среднего пробега автомобиля в 400 км необходимо 225 литров водорода или 5 стандартных газовых баллонов по 45 литров под давлением 200 атм., что выходит за пределы разумного объёма. Использование баллонов высокого давления (выше 60 МПа), изготовленных из композиционных материалов, позволяет довести содержание в них водорода до 6% мас., а объёмную плотность до 0,03-0,04 кг/л. Это частично решает проблему веса ВСУ, но приводит к значительному росту их стоимости, а также к повышению взрывоопасности таких систем, так как водород обладает высокой способностью диффундировать через композиционные материалы [9, 32]. При этом следует отметить, что даже в таком варианте энергоэффективность сжатого водорода ниже, чем у бензина: 1 литр бензина может давать в шесть раз больше энергии (31,7 МДж/л или 8,8 кВтч/л), чем 1 литр водорода, сжатого до 70 МПа (4,7 МДж/л или 1,3 кВтч/л) [30].

Более безопасным вариантом является хранение сжатого водорода в микрокапсулированном виде под давлением 35-65 МПа, где в роли баллонов выступают стеклянные микросферы диаметром 5-500 мкм и толщиной стенки ~ 1 мкм. Они имеют низкую объемную плотность и могут заполнять любое удобное пространство. Объем заполняемого водорода перераспределяется на множество мелких объемов, что исключает мгновенный выброс большого количества газа при аварийном разрушении части емкости. Заправка водородом осуществляется в интервале температур 200-400°С, при которых в зависимости от материала микросфер стеклянные стенки становятся проницаемыми. Затем микросферы охлаждают до комнатной температуры и помещают в бак транспортного средства под низким давлением. В этих условиях проницаемость стекла уменьшается на несколько порядков, и водород остается внутри микросфер. В отдельных случаях содержание водорода может достигать 10% мас., а объёмная плотность – 0,02 кг/л, что сопоставимо с показателями композитных газовых баллонов. Однако, выделение водорода с необходимой

скоростью из микросферы диаметром 80 мкм для подачи на ТЭ достигается только при температуре ~600°С, при которой существенно падает прочность стекла. Использование запаянных с одного конца мультикапилляров вместо стеклянных микросфер требует разработки сложной технологии производства капилляров с бездефектной поверхностью для достижения необходимой прочности, а также для решения проблемы коммутации с арматурой газовых компрессоров. Технические сложности в совокупности с потенциальными потерями в процессе транспортировки и эксплуатации из-за механических разрушений стеклянных микросфер и микрокапилляров ограничивает их перспективы как массового способа хранения водорода [52,53].

В целом, следует отметить, что рассмотренный метод характеризуется относительной простотой процесса сжатия и лёгкостью перезагрузки емкости с газом, а также низкими энергозатратами на подачу газа потребителю и при этом не требует больших инфраструктурных затрат для мобильного применения. Вместе с тем ёмкость по водороду в обычных стальных баллонах не превышает 1-2% мас., при том, что выделяемый водород имеет ту же степень чистоты, что и при заполнении баллонов. В то же время следует учитывать, что повышение ёмкости по водороду с помощью сжатия газа до высоких давлений является сложной инженерной проблемой, для которой пока нет четкого видения решения на современном уровне развития технологии.

1.1.2 Жидкий водород

Криогенный способ обеспечивает намного более высокую плотность хранения водорода (0,071 кг/л), чем сжатый водород в баллонах [10]. При этом в процессе ожижения происходит очистка водорода от большинства химических примесей, что является важным преимуществом метода. Критическое давление хранения жидкого водорода составляет 1,3 МПа, поэтому требования к прочности и материалоемкости стенок криогенных контейнеров для хранения

жидкого водорода не такие жесткие, как для сосудов высокого давления с газообразным водородом. Соответственно, потери ёмкости метода по водороду из-за массогабаритных характеристик устройства хранения газа меньше, что позволяет достичь высокого гравиметрического содержания. В больших аэрокосмических криогенных системах ёмкость хранящегося водорода достигает 85% мас. В малых криорезервуарах с экранно-вакуумной изоляцией на 1 кг водорода приходится 6-8 кг массы криогенного сосуда, что ведёт к снижению их реальной ёмкости до 15-20% мас. По объёмной плотности водорода малые криогенные сосуды соответствуют плотности газообразного водорода под давлением 40 МПа. При этом физическая масса малых теплоизолированных криорезервуаров на 1 кг хранящегося водорода примерно в 4-5 раз меньше, чем при использовании баллонов высокого давления, что позволяет реализовать их компактное размещение в автомобиле.

Основным недостатком криогенного водорода являются большие затраты энергии на ожижение водорода (W~10 кВт*ч/кг) и его хранение в жидком состоянии. Как криогенная жидкость водород существует в очень узком интервале температур, от точки кипения -252,77°С до точки замерзания - 259,19°С, когда он переходит в твердое состояние. При росте температуры выше температуры кипения водорода происходит скачкообразный переход из жидкости в газообразное состояние. Поэтому, чтобы избежать местных перегревов, перед заполнением жидким водородом криогенные ёмкости предварительно охлаждают до температуры, близкой к точке кипения водорода (4К, -253°С), для чего используют часть уже охлаждённого водорода, что приводит к дополнительным затратам. Общие энергетические затраты на ожижение и хранение водорода доходят до 30-50% от его теплотворной способности [54,55]. Вместе с этим хранение водорода в жидком состоянии сопровождается неизбежными потерями (до 5% в сутки), связанными с

испарением водорода, что делает метод более взрывоопасным при его использовании в закрытых помещениях, чем хранение в стальных баллонах.

1.1.3 Физическая сорбция водорода

При физической адсорбции водород находится внутри аккумулирующих матриц, благодаря действию ван-дер-ваальсовых сил (1-10 кДж/моль) между молекулами водорода и поверхностью адсорбента. Насыщение сорбента водородом, как правило, происходит при повышенном давлении, без которого не происходит проникновение молекул водорода в мельчайшие поры. Вместе с тем, поскольку энергия связи водород-матрица является слабой, высокая ёмкость по водороду достигается только при низких температурах (обычно при температуре жидкого азота), даже для материалов с большой удельной поверхностью [50]. При нагреве адсорбента происходит обратный процесс десорбции, и адсорбент постепенно отдает накопленный водород. При нормальных условиях ёмкость по водороду в адсорбционных материалах не превышает 1-3 мас. % и зависит от материала адсорбента.

К наиболее известным промышленным адсорбентам, обладающих большой удельной поверхностью пор, относятся углеродные материалы и цеолиты, представляющие собой нестехиометрические комплексные алюмосиликаты $M_{x/n}(Al_2O_3)_x(SiO_2)_y$ *mH₂O (где всегда y<x). Цеолиты характеризуются большей упорядоченностью структуры, чем углеродные материалы. Адсорбционная емкость цеолитов определяется структурой каркаса, объемом доступного свободного пространства и природой катионов, являющихся центрами связывания молекул водорода. Система каналов в материале может быть одно-, двух- и трёхмерной и занимать до 50% объёма структуры. Но, несмотря на развитую систему пор, цеолиты имеют низкую ёмкость по водороду (~0,3% мас.) при комнатной температуре. В число «препятствий» для адсорбции водорода входит блокирование пор внекаркасными катионами, а также

недоступность для водорода малых ячеек с гексагональными «окнами» из-за высокого потенциального барьера. При температуре жидкого азота физическая адсорбция цеолитов увеличивается до 1,8% мас. для цеолита NaY и 2,19% мас. для цеолита CaX. Небольшое повышение возможно также за счёт введения в структуру металлов с высокой энергией связывания водорода [56,57].

У активных углей адсорбционная ёмкость по водороду выше, чем у цеолитов, но только в криогенных условиях. При T=65-78 К и P~4 МПа ёмкость по водороду активных углей составляет 7-8% мас., но при комнатной температуре уровень сорбции снижается до 0,5% мас. Если принять, что энергия связи водорода с поверхностью адсорбента составляет 10 кДж/моль, то общая адсорбционная энергия 4 кг водорода, необходимая для пробега автомобилем 400 км, должна составить около 20 МДж [33]. Для охлаждения такого количества водорода до температуры 77К необходимо использовать не менее 3200 моль (~100 кг) жидкого азота с теплотой парообразования 5,6 кДж/моль, что неприемлемо в условиях реальной эксплуатации [58,59].

С целью повышения ёмкости адсорбентов по водороду при нормальных условиях предпринимались неоднократные попытки создания пористых материалов с сильной энергией взаимодействия поверхность/водород [60-62]. Разработки, в первую очередь, основывались на положении, что повышению ёмкости пористых материалов должны способствовать большие площади поверхности и объём пор [63,64]. В случае с углеродными нановолокнами (УНВ), являющимися слоистыми графитовыми материалами, ожидания не оправдались [65]. При комнатной температуре в УНВ действует сильное взаимодействие между графитовыми слоями, которое затрудняет диффузию водорода и ограничивает сорбционную емкость по водороду при комнатной температуре на таком же низком уровне, как и у обычных углеродных материалов (0,7% мас. при 10 МПа). В таких условиях наличие в УНВ узких пор, доступных для водорода, практически не влияет на их ёмкость по
сравнению с графитом. Положительный эффект достигается только при специальных способах активирования поверхности, но, как показано в [66,67], между сорбционной ёмкостью и удельной поверхностью УНВ отсутствует линейная зависимость.

Структура углеродных нанотрубок (УНТ) отличается от УНВ кривизной графеновых слоев и наличием полостей внутри трубок [68-72]. Одностенные УНТ представляют собой протяжённые цилиндры, а многослойные УНТ составлены из вложенных друг в друга коаксиальных одностенных УНТ. В соответствии с расчетом методом функционала плотности DFT (Density Functional Theory), внешние и внутренние поверхности УНТ имеют разную способность к сорбции водорода. Расчётное значение энергии сорбции водорода внутри нанотрубки равно 6,0 кДж/моль H₂, в каналах между трубками - 11,5 кДж/моль H₂ и в канавках на поверхности УНТ - 8,6 кДж/моль H₂, а на внешних стенках нанотрубок - только 4,7 кДж/моль H₂, что меньше, чем у плоского графена. Геометрическая упаковка молекул водорода внутри однослойных УНТ позволяет аккумулировать менее 1% мас. Н₂ при комнатной температуре и атмосферном давлении и до 4-5% мас. Н₂ при 77 К [73-75]. Например, для УНТ с удельной поверхностью 2560 м²/г экспериментально зафиксированная ёмкость по водороду составила 4,5% мас. при 77 К [76], но строгой зависимости между удельной поверхностью и адсорбционной ёмкостью, как и в УНВ, обнаружено не было. Основной причиной, как считают многие авторы, является отсутствие надежных способов получения чистых УНТ, так как в процессе синтеза образуется множество других модификаций углерода, таких как фуллерены, многослойные полиэдрические наночастицы, микрокристаллы графита и аморфного углерода. В зависимости от метода синтеза собственно содержание УНТ не превышает 20-70%, что существенно влияет на экспериментальные данные [70].

В последние годы большие надежды многими исследователями возлагались металлорганические каркасы (MOFs) - микропористые полимерные на материалы, в которых структурообразующими элементами являются моно- или полиядерные координационные центры - катионы металлов, связанные органическими мостиками [77,78]. Внутренний свободный объем MOFs определяется наличием связанных открытых каналов и полостей (d<2 нм) в местах пересечения этих каналов. Отсутствие «стенок» в MOFs обеспечивает высокую удельную поверхность и объем пор. Эффективность сорбции повышают за счет введения в полости MOFs органических или неорганических «гостевых» молекул, способных формировать вторичную микропористую структуру и создавать дополнительные центры адсорбции. Но, несмотря на большое количество синтезированных структур, адсорбционная ёмкость по водороду MOFs до сих пор не превысила показатели УНТ. Для соединения $Zn_4O[O_2C-C_6H_4-CO_2]_3$ с удельной поверхностью около 3000 м²/г адсорбционная емкость по водороду составляет около 1% мас. при комнатной температуре и ~4,5% мас. при 70 К и давлении водорода 2 МПа [78]. В некоторых образцах (MOF-210, NU-109 и др.) площадь поверхности достигала значений 3200, 6240 и даже ~7000 м²/г, но ёмкость по водороду в них также не превысила 2% мас. [79,80]. Интересные результаты получены в работе [81], в которой авторы экспериментально показали, что при температуре 77 К и давлении 1 атм поглощение водорода коррелирует с увеличением площади поверхности только до значения 2000 м²/г, после чего молекулы водорода не могут полностью покрывать дополнительные поверхности. Данные выводы позже были подтверждены теоретическими расчётами с использованием программы Grand Canonical Monte Carlo [82,83].

Приведенные выше данные свидетельствуют о нецелесообразности поиска новых материалов для адсорбции водорода с высокой ёмкостью только на основе представлений об их большой поверхности. Не менее важным критерием

многие авторы считают энтальпию адсорбции [84,85], которая, как известно, отражает количество тепла, которое должно быть добавлено в систему при выделении водорода или выведено из неё при поглощении водорода. Фундаментальное энергетическое уравнение для обратимых систем хранения водорода позволяет связать температурную зависимость константы равновесия (K_p) процесса адсорбции ($H_{2(ra3)} \leftarrow H_{2(aqc)}$) с основными термодинамическими параметрами:

$$-RT \ln K_p = \Delta G = \Delta H - T\Delta S, \tag{1}$$

где ΔG –энергия Гиббса реакции, ΔH – энтальпия процесса, ΔS - энтропия процесса, *R* - газовая постоянна, *T* – температура процесса по шкале Кельвина. Процесс происходит самопроизвольно, если $\Delta G < 0$ и $\Delta H < 0$.

На рис. 2 показаны диапазоны энтальпий адсорбции-десорбции водорода системами хранения, основанными на физической сорбции и хемосорбции.



Рис. 2. Диапазоны энтальпий физиосорбции и хемосорбции систем водород/материал (среда) хранения (кДж/моль)

Вследствие того, что взаимодействие водород-адсорбент осуществляется с помощью слабых ван-дер-ваальсовых сил (1-10 кДж/моль), выделение водорода происходит достаточно легко при нормальных условиях [77]. В химических системах энтальпия хемосорбции водорода составляет 40-100 кДж/моль, в зависимости от природы образующих их соединений, и для выделения водорода требуются высокие температуры. Для высвобождения водорода из химических

соединений с разрывом связей требуется ещё большие энергии. Сравнение двух крайних вариантов взаимодействия водород-адсорбент показывает, ЧТО построение «идеальной» системы хранения водорода может быть связано с созданием адсорбционных материалов с более сильным взаимодействием поверхность – молекула водорода или синтезом органических соединений с Расчёты низкой энергией выделения водорода. показывают [85], ЧТО оптимальный диапазон энергии взаимодействия водород-материал (среда) хранения для поглощения и выделения водорода при нормальных условиях для физико-химических систем составляет 20-30 кДж/моль. К оптимальному диапазону энтальпий материалы, адсорбирующие водород, можно привести с помощью активирования поверхности, в том числе методами поляризации и облучения [86].

В случае фуллеренов действие электрического поля высокого напряжения повышает способность фуллеренов к связыванию водорода. Расчёты методом DFT показывают, что это происходит в результате взаимодействия заряженной сферической поверхности исследуемого адсорбента с поляризованными перестройке молекулами водорода, которая приводит К электронной конфигурации материала хранения [87,88]. После снятия электрического поля система возвращается в исходное состояние, а молекулы водорода легко десорбируются. В [89] показано, что под действием проникающего излучения происходит возбуждение и активация поверхностных и внутренних активных взаимодействие поверхности адсорбирующего центров, ЧТО усиливает материала с водородом, тем самым, улучшая его сорбирующие свойства. В [90] сообщается об увеличении на ~15% объёмов сорбируемого и десорбированного водорода образцами УНТ, подвергнутых облучению у-лучами, по сравнению с необработанными нанотрубками.

Обобщая данные по сорбционным материалам, следует отметить, что относительно дешёвые и конструктивно простые системы аккумулирования и

выделения водорода, основанные на физико-химическом взаимодействии с пористыми материалами с высокой удельной поверхностью, пока далеки от решения задачи создания систем хранения и выделения с высокой ёмкостью на физической адсорбции основе обратимой водорода. Существенным недостатком всех адсорбционных материалов является невысокая плотность водорода и невозможность повышения ёмкости по водороду без использования криогенных условий сорбции, даже с учётом применения современных методов синтеза и активирования поверхности. Высокие показатели ёмкости по водороду, обнаруженные у некоторых новых пористых наноматериалов, как правило, не являются системными результатами, а характеризуют только образцы, «общих конкретные получение которых основывается на предположениях» о структуре исследуемых адсорбирующих материалов [52].

1.1.4 Гидриды металлов как среда хранения водорода

Металлогидридный способ хранения водорода характеризуется способностью ряда металлов обратимо и избирательно поглощать водород. Благодаря наличию связей с разной энергией (от физической адсорбции до химической связи), в гидридах металлов наблюдается уникальное сочетание свойств систем «металл-водород» [91,92]:

- физическая адсорбция водорода на поверхности металла;

 диссоциация адсорбированных молекул водорода и переход небольшого количества (2-5%) атомов водорода в междоузлия (пустоты) в объёме металлической матрицы с образованием твёрдого раствора внедрения (α-фаза), сохраняющей исходную структуру металла;

- образование гидрида (β-фаза) с упорядоченным расположением атомов водорода по реакции:

$$Me(TB.) + xH_2(\Gamma.) \iff MeH_{2x}(TB.),$$

где Me – гидридообразующий металл II, III и IV групп. Повышение давления газообразного водорода и понижение температуры смещают равновесие в сторону образования гидрида, а понижение давления и повышение температуры приводят к разложению гидрида.

По типу химической разделяют связи ионные, ковалентные И металлические гидриды. К первым относят соединения с ионным типом связи Ме⁺Н⁻, типичными представителями которых являются гидриды щелочных (NaH) и щелочноземельных (CaH₂) соединений [93]. За счёт сжатия металлической матрицы в процессе образования гидрирда, плотность упаковки атомов металла в ионных гидридах выше, чем в исходных металлах [11]. Синтез ковалентных гидридов, как правило, реализуются посредством элементов второй группы (II), низкая молекулярная массы которых обуславливает наиболее высокие теоретические значения ёмкости по водороду, например, 18,2% мас. для гидрида бериллия BeH₂. С другой стороны, ковалентные гидриды являются нестабильными соединениями, они не образуются прямым взаимодействием водорода с исходным металлом, а процесс их разложения является необратимым, что неприемлемо для систем хранения водорода. Более стабильными ковалентные соединения становятся при образовании комплексных соединений с «льюисовскими» ионными гидридами, таких как Na[BH₄], но при этом ёмкость по водороду снижается. Формально к ковалентным гидридам также относятся все водородные соединения неметаллов (CH₄, H₂O и др.).

Металлический тип связи реализуется в простых гидридах металлов MeH_x , в которых водород отдаёт свой электрон металлу и фактически представляет собой сплав «металлического» водорода [94]. Наиболее известным представителем данной группы является гидрид магния MgH_2 (7,6% мас. H_2). Дегидрирование MgH_2 характеризуется высокой энтальпией (~90 кДж/моль H_2) и проходит при высоких температурах и давлениях (*T*=250–350°C, *P*=5–10

МПа), причём MgH_2 трудно активируется, что требует дополнительных энергозатрат на проведение реакции [95]. Особенностью гидрида магния является его высокая плотность, которая делает фазу MgH_2 трудно проницаемой для водорода, что существенно снижает скорость поглощения и выделения водорода. Сущствуют подходы, позволяющие преодолеть эти затруднения, но которые не снимают проблемы веса, а также обеспечения специальных условий при транспортировке водорода в форме данного гидрида [11]. В отличие от MgH_2 , преимущество простого гидрида алюминия AlH_3 является низкая энтальпия десорбции водорода (5-8 кДж/моль), но для прямого получения данного соединения из Al и H₂ требуется очень высокое давление.

Промежуточное положение между данными соединениями занимает группа низкотемпературных гидридов металлов, включающих несколько классов типа AB₅ (структурный тип CaCu₅), AB₂ (фазы Лавеса), AB (структурный тип CsCl), а также псевдобинарные гидриды некоторых ОЦКсплавов на основе ванадия (VH₂) и системы Ti-Cr [96]. В соединениях AB_5 в качестве компонента А используются редкоземельными материалами (P3M) (LaNi₅H_x) и/или кальций, в AB₂ и AB — элементы подгруппы титана. Компонент В во всех семействах представляют преимущественно переходные металлы (Fe, Ni, Co, V, Mn, Cr и др.), при этом наиболее часто используется никель, как хороший катализатор диссоциации H₂ [92]. Особенностью данной группы гидридов является благоприятная термодинамика в относительно комфортном диапазоне энергий поглощения водорода (30-43 кДж/моль H₂), а также достаточно высокие скорости сорбции-десорбции при умеренных давлениях и температурах. Равновесное давление водорода выше атмосферного для данных гидридов достигается при температурах до 100°C, поэтому оба процесса характеризуются низкими энергозатратами. Недостатком являются большие молекулярные массы металлов, которые существенно уменьшают гравиметрическое содержание водорода относительно общих массогабаритных характеристик данных гидридов как материалов хранения. Например, для соединения LaNi₅H_{6.7} содержание водорода составляет не более 1,4% мас. при объёмной плотности 85 кг/м³, а для ОЦК-сплавов на основе Ті и Сг около 2,5–3% мас [30, 96].

Прогресс в использовании гидридов многие исследователи связывают с использованием металлогидридных координационных соединений, в которых водород присутствует как лиганд. Главное отличие комплексных гидридов от простых гидридов металлов состоит в переходе при абсорбции водорода к ионному или ковалентному соединению. Наибольший интерес из них представляют аланаты $Me(AlH_4)_n$ и боргидриды $Me(BH_4)_n$ лёгких металлов (где n - валентность Me). В аланатах натрия $NaAlH_4$ и лития $LiAlH_4$ содержание по водороду составляет 7,4% и 10,5% мас., соответственно, но, в отличие от бинарных гидридов, выделение водорода из данных соединений происходит не в одну, а в несколько стадий, в результате чего итоговый процесс характеризуется медленной кинетикой и является обратимым только при определённых условиях:

 $6\text{NaAlH}_4 \longleftrightarrow 2\text{Na}_3\text{AlH}_6 + 4\text{Al} + 6\text{H}_2,$ $2\text{Na}_3\text{AlH}_6 \longleftrightarrow 6\text{NaH} + 2\text{Al} + 3\text{H}_2$

Рабочие температуры разложения NaAlH₄ лежат в диапазоне от 185 до 230° C для первой реакции и около 260° C - для второй, а разложение NaH происходит при температуре 425° C. В случае аланата лития, после двух стадий разложения LiAlH₄ около 2,65% мас. от общего содержания водорода остается в форме LiH, который полностью разлагается только при температурах выше 680° C. При этом для получения LiAlH₄, как и для получения простого гидрида алюминия AlH₃ требуется высокое давление [97,98]. Поэтому, несмотря на высокую начальную ёмкость по водороду, по нашему мнению, аланаты не являются перспективными материалами для широкого применения в качестве металлогидридных систем накопления водорода.

Боргидрид Al(BH₄)₃ имеет самую высокую объемную плотность (150 $\kappa \Gamma/M^3$), а LiBH₄ - самое высокое гравиметрическое содержание водорода при комнатной температуре (18,4% мас.) среди всех известных на сегодняшний день систем хранения водорода [98,99]. Но, как и в случае аланатов, полное водорода ИЗ НИХ происходит только выделение при очень высоких температурах. В диапазоне умеренных температур 100–200°С из LiBH₄ выделяется лишь небольшая часть водорода, соответствующая ёмкости 0,3% мас. Н₂. Высокая скорость десорбции начинается только при температуре 400°С и достигает максимума при ~ 500°C. Общее количество десорбированного водорода до температуры 600°С не превышает половину его содержания в исходном материале (9% мас.) за один цикл гидрирования/дегидрирования [99]. Вместе с этим, в ходе дегидрирования образуются очень стабильные промежуточные продукты реакции, в том числе токсичного диборана В₂H₆, восстановление которых обратно в водородсодержащее топливо невозможно или требует значительных энергетических затрат, что существенно снижает эффективность процесса [100,101]. Подавление образования соединений типа $Me(B_{12}H_{12})_{n/2}$ в некоторых случаях достигают комбинированием $Me(BH_4)_n$ с другими гидридами или металлами. Другой подход основан на стабилизации соединений Me(BH₄)_n путем производства многокатионных боргидридов $MeMe'(BH_4)_n$, Me Me' В которых И имеют разные значения электроотрицательности [102]. Большинство MeMe'(BH₄)_n имеют умеренную стабильность, находящуюся между стабильностями Me(BH₄)_n и Me'(BH₄)_n. Соответствующее комбинирование катионов в перспективе может быть эффективным методом для регулирования термодинамической стабильности боргидридов металлов, подобного методу традиционного легирования сплавовнакопителей водорода. В некоторых случаях снизить или преодолеть подобные эффекты можно получения негативные посредством И сохранения наноразмерного состояния боргидридов за счёт их внедрения в нанопористые подложки. В частности, в системе NH₃BH₃ (16% мас. H₂) было достигнуто улучшение свойств: температура десорбции водорода заметно снижалась, а количество газообразного боразина (как побочного продукта) уменьшалось [103,104], но скорость процесса низкая.

Проводя сравнение с другими методами хранения, следует отметить, что давление газообразного водорода над большинством гидридов металлов при комнатной температуре редко превышает несколько атмосфер, поэтому металлогидридный способ имеет важное преимущество по безопасности. Но главным преимуществом является компактность оборудования, поскольку плотность упаковки атомов водорода в матрице металла (0,09-0,10 кг/л) выше, чем у жидкого водорода, и сравнима с плотностью ядер водорода в воде (0,11 кг/л). Вместе с тем большая молекулярная масса металлов придаёт методу хранения громоздкие массогабаритные характеристики, водорода ЧТО существенно понижает ёмкость хранящегося водорода по отношению к массе устройства хранения. Проблема «охрупчивания» металла при взаимодействии с водородом дополнительно усложняет технические решения при разработке металлогидридных систем хранения водорода.

1.1.5 Хранение водорода в химически связанном состоянии

1.1.5.1 Водородаккумулирующие системы с высокой ёмкостью на основе химических соединений

В отличие от рассмотренных выше систем хранения, основанных на физическом и физико-химическом типах взаимодействия водорода с материалом хранения, в химических системах водород естественным образом содержится в структуре органического соединения, поэтому его содержание и плотность не зависит от воздействия извне и определяется природой и строением вещества. В виде органических соединений водород может безопасно храниться и транспортироваться на большие расстояния при

нормальных условиях, а при необходимости выделяться и трансформироваться в другие виды энергии. Часто примерами химических соединений, содержащих в своём составе связанный водород и способных в присутствии катализатора при повышенной температуре его генерировать, служат крупнотоннажные Основным химические соединения, такие как аммиак И метанол. преимуществом использования водорода в виде данных соединений является объёмная плотность (~0,10 кг/л) и высокое гравиметрическое высокая содержание водорода – 17,6% мас. в случае аммиака и 12,6% мас. в случае метанола.

По энергоёмкости единицы объёма жидкий безводный аммиак более, чем в шесть раз уступает водороду и примерно вдвое - бензину и дизельному топливу. Однако несмотря на то, что аммиак получают буквально из воздуха, синтез его является очень энергоёмким. Реакция является экзотермической и смещается вправо только при высоких давлениях (1000 ам), причём приемлемая скорость реакции достигается при высоких температурах, поэтому выход аммиака не превышает 14-16% за один проход реакции. Циркуляция по процессу Габера-Боша [105] позволяет получать аммиак со 100% выходом, но при среднем расходе электроэнергии ~3200 кВт*ч.

Несмотря на то, что каталитическая реакция разложения аммиака начинается при $T=270^{\circ}$ С, полностью аммиак разлагается только при $T=900^{\circ}$ С. Реакция идёт с поглощением тепла в соответствии с уравнением

2NH₃ → N₂ + 3H₂ - 92 кДж

и, согласно стехиометрии, для получения 1 кг водорода затрачивается 5,65 кг аммиака. С учётом использующегося для разложения данного количества аммиака энергии, получаемой при сжигании части водорода, КПД процесса сгорания оставшейся части водорода составляет 60-70% по отношению к теплоте сгорания используемого в процессе разложения аммиака. С другой стороны, температура ожижения аммиака составляет всего 239,76 К (критическая температура 405 К) и при нормальной температуре и давлении 1.0 МПа аммиак достаточно легко сжижается. В 1 л жидкого безводного аммиака содержится больше водородных атомов, чем в 1 л сжатого и жидкого водорода - $(1 \text{ м}^3 \text{ H}_2 (\Gamma); ~ 0,66 \text{ м}^3 \text{ NH}_3; ~ 0,75 \text{ дм}^3 \text{ H}_2 (ж))$. Поэтому хранить и транспортировать водород в виде жидкого аммиака удобнее и дешевле, чем в виде сжиженного водорода. В частности, 37 МВт*ч энергии, которые высвобождаются при сжигании 1 т водорода, эквивалентно сжиганию 6,5 т аммиака. Для хранения данного количества NH₃ под давлением 10 атм, при котором при комнатной температуре аммиак переходит в жидкое состояние, потребуется ёмкость из обычной стали на 10000 л, стоимость которой в разы меньше, чем баллонов высокого давления (>200 атм) из специальных легированных сталей, необходимых для хранения 1 т сжатого водорода.

В случае сжатого аммиака выигрыш в стоимости появляется только при транспортировании на дальние расстояния, так как для его сжатия требуется в 20-25 раз больше установочной мощности, чем для компрессора сжатия водорода (при КПД компрессора 75% для обоих случаев) [11]. С учётом того, что синтез аммиака является очень энергоёмким, хранение и транспортировка водорода в виде аммиака имеет относительно высокую конкурентность только в сравнении с традиционными физическими методами. При более высокой ёмкости водороду преимущества хранения ПО водорода В аммиаке нивелируются.

Из метанола водород можно получать методом каталитического разложения

 $CH_3OH \longrightarrow CO + 2H_2$

с последующей конверсией СО

 $H_2O + CO \longrightarrow CO_2 + H_2$

Обе реакции идут с поглощением тепла [106]. Разложение происходит при температурах 400-600°С и атмосферном давлении. Паровая конверсия метанола

происходит в более мягких условиях ($T=270-350^{\circ}$ C), что даже ниже, чем паровая конверсия метана, поэтому затраты на получение водорода из метанола примерно на 20% ниже, чем при получении из природного газа [11]. При условии применения метанола в качестве сырья для получения водорода, как и в случае аммиака, КПД процесса получения водорода составляет 65-70%, но получаемый водород содержит примеси CO_x-газов.

Следует сказать, что использование аммиака и метанола, в качестве источников водорода сдерживается токсичностью обоих соединений, тогда как экологическая чистота водорода является одной из основных причин интереса к нему. Высокие температуры получения водорода, большие затраты на разделение водорода от сопутствующих газов и невозможность многократного использования аммиака и метанола вследствие необратимого характера реакций позволяют говорить о данных соединениях не как о системах хранения и выделения водорода, a как об «энергоаккумулирующих чистого водородсодеращих» веществах.

Относительно недавно предложена интересная технология получения водорода из муравьиной кислоты [107,108]. Технология находится на стадии промышленной разработки и примечательна тем, что синтез муравьиной кислоты происходит в одну стадию, с использованием водорода и атмосферного CO_2 , что важно для его утилизации. Обычным способом муравьиную кислоту получают в несколько стадий, при которых возникают нежелательные побочные продукты. К недостаткам метода при мобильном применении на транспорте относится низкая температура воспламенения муравьиной кислоты ($T_{\rm всn}$ =60°C) и её высокая химическая агрессивность и токсичность, а также необходимость отделения водорода от сопутствующих газов. Вместе с этим ёмкость по водороду (4,3% мас.) ниже, чем у аммиака или метанола, и муравьиная кислота

1.1.5.2 Общие сведения о системах хранения и выделения водорода на основе ароматических углеводородов

Среди возобновляемых систем хранения водорода наибольший интерес представляют химические композиты (органический субстрат-катализатор) на основе ароматических углеводородов, которые имеют ёмкость выше 7,2% мас. и способны к каталитическим реакциям гидрирования-дегидрирования [109-111]. Гидрирование ароматических углеводородов, И связанная С НИМ обратная термодинамическим равновесием реакция дегидрирования нафтенов соответствующих характеризуются относительно простыми механизмами реакции. Повышенная стабильность ароматической системы в образуемых соединениях способствует тому, что дегидрирование нафтенов является энергетически более благоприятным, чем дегидрирование линейных молекул [112]. При этом следует отметить, что реакции гидрирования и дегидрирования органических соединений В химических композитах отличаются большинства процессов гидрогенизационного OT катализа необходимостью полного насыщения и выделения водорода без образования побочных продуктов в обеих реакциях, что, в свою очередь, требует нового подхода к дизайну каталитических систем.



Как основу обратимых систем хранения водорода ароматические углеводороды начали изучать относительно недавно. Обратимые реакции гидрирования-дегидрирования ароматических углеводородов, как правило, проводят на катализаторах, в которых активными компонентами являются соединения переходных металлов (или сами металлы) VI и VIII групп [16-18]. Исторически сложилось так, что наиболее исследуемыми системами хранения водорода на основе обратимых реакций гидрирования-дегидрирования являются циклические пары бензол-циклогексан и толуол-метилциклогексан. Основными причинами этого обстоятельства является их широкая практическая доступность, а также сходство физико-химических и эксплуатационных характеристик с традиционным нефтяным топливом (табл. 1).

Сопоставление данных табл. 1 показывает, что между эксплуатационными характеристиками автомобильного бензина и потенциальных органических носителей водорода (на примере толуол-метилциклогексан) пары нет принципиальных различий. Это означает, что в случае необходимости действующую просто переориентировать инфраструктуру достаточно нефтегазовых коммуникаций традиционных топливных под новое водородсодержащее топлива.

| N⁰ | Параметр | Бензин | Толуол | Метилциклогексан |
|----|--|------------------|--|---|
| 1 | Химическая формула | $(C_4 - C_{12})$ | C ₆ H ₅ -CH ₃ | C ₆ H ₁₁ -CH ₃ |
| 2 | Содержание, С% мас. | 85-88 | 91,25 | 85,63 |
| 3 | Плотность, кг/см ³ | 720-780 | 866,8 | 769,4 |
| 4 | Температура кипения, <i>Т</i> °С | 27-225 | 110,93 | 100,93 |
| 5 | Температура плавления, <i>Т</i> °С | -40 | -94,95 | -126,60 |
| 6 | Температура вспышки, Т°С | -42,8 | 4,0 | -4,0 |
| 7 | Октановое число, RON | 88-98 | 120 | 75 |
| 8 | Вязкость, мПа*с | 0,38-0,45 | 0,56 | 0,697 |
| 9 | Предел воспламеняемости в воздухе, об.% | 1,4-7,6 | 1,1-7,1 | 1,2-6,7 |
| 10 | Токсичность, ppm | 300 | 100 | 400 |

Таблица 1. Сравнение свойств толуола и метилциклогексана с бензином [113].

В 1983 году Тауб с соавторами разработали прототип грузовика (17 тонн, 6 цилиндров, мощность двигателя 150 кВт), в котором для системы толуолметилциклогексан рассчитали эффективность замены бензина. Расчёт проводили исходя из эксплуатации грузовика в течение 250 дней в году по схеме: ежедневный пробег в 250 км в течение 235 дней (лето) и 15 дней простоя (зима) [109,114]. Водород получали непосредственно на борту грузовика дегидрированием метилциклогексана на катализаторе 25%Sn-0,25%Re/Al₂O₃ в реакторе объёмом около 50 л при *P*=10 бар и *T*=400°С. Метилциклогексан получали вне автомобиля гидрированием толуола водородом, полученным электролизом. На автомобиле метилциклогексан размещали в отдельном баке эквивалентном вместимости 100 кг бензина. При эксплуатации грузовика 90% энергии получали из водорода (электрическая энергия) и 10% сжиганием толуола, который использовали для холодного запуска. Теплота от выхлопных газов (*T*~700°C) шла на обогрев реактора. Расчёт показал, что при данных условиях КПД двигателя составил 32%, а итоговая себестоимость процесса при расчётной цене электроэнергии 2 цента США за кВт*ч⁻¹ - 35 центов США за литр в бензиновом эквиваленте, что на момент проведения эксперимента не превышало затраты на использование дизельного топлива.

Практически одновременно несколько групп исследователей провели ряд собственных экспериментов и теоретических расчётов. С целью оптимизации расхода энергии на проведение эндотермической реакции дегидрирования в [115-118] разработали и создали модель реактора-дегидратора, использующего тепло работающего двигателя. В [119] для подобного реактора с загруженным в $Pt-Sn/Al_2O_3$ разработали нём катализатором математическую модель распределения и преобразования осевых и радиальных температур. Для получения химически чистого водорода при дегидрировании циклогексана в [120] использовали водородпроницаемую мембрану, а также предложили схему частичной рециркуляции получаемого водорода для активирования

катализатора непосредственно в процессе реакции с целью увеличения срока эксплуатации. Идею использовать мембрану для смещения равновесия и увеличения конверсии дегидрирования при низких температурах использовали ещё в ряде работ [121-123]. Для повышения конверсии дегидрирования метилциклогексана в [124] специальным способом наносили Pt-, Pt-Re и Pt-Snкатализаторы на оксиде алюминия на внутреннюю поверхность реактора.

Во всех проводимых практически одновременно иследованиях были получены перспективные результаты, на основании которых в 1990 году под руководством Европейской Комиссии был запущен единый Евро-Квебекский гидроводородный пилотный проект (EQHHPP) [125,126]. Проект создан для объеденения усилий ведущих мировых производителей авиационной и автомобильной техники с научно-исследовательскими центрами с целью внедрения водорода на транспорте (воздушном, водном и наземном). Вместе с этим интерес представляет пересечение данной задачи с необходимостью решения не менее важных и актуальных экологических и энергетических проблем. В частности, стадия, связанная с гидрированием, во многом совпадает с актуальной экологической проблемой по снижению ароматических и полиароматических углеводородов в топливах [3-6]. Использование для дегидрирования нафтеновых субстратов, входящих в состав реального углеводородного топлива (бензин, дизель, авиационный керосин и т. д.) способствует решению проблемы хранения и получение химически чистого водорода непосредственно на борту транспортного средства. Дополнительно, рекуперация вырабатываемого тепла работающего двигателя на обогрев каталитического реактора проведения эндотермической ДЛЯ реакции дегидрирования интересна как способ рационального его использования при отводе, что особенно актуально в высокоскоростной авиации [127,128].

Известно, что авиационные бензины получают главным образом из бензиновых фракций путём прямой перегонки нефти. Фракционный состав

авиационных бензинов характеризуется диапазонами температур выкипания (40-180°С) и давлений насыщенных паров (29-48 кПа). Реактивное топливо, вырабатывается в основном из среднедистиллятных (лигроино-керосиновых) фракций (140-280°C). нефти, выкипающих при температуре Широкофракционные сорта реактивного топлива (Т-2) изготовляются с вовлечением в переработку бензиновых фракций нефти [129]. В зависимости от химического состава и способа переработки нефти, из которой получают авиационное топливо в его состав входят: а) предельные алифатические 20-60%; б) нафтеновые углеводороды - 20-50%; углеводороды -B) бициклические ароматические углеводороды - 5-25%; г) непредельные углеводороды - до 2% [130,131]. Некоторые компоненты из данных фракций (в основном от С₉ до С₁₆) способны к обратимым реакциям гидрированиядегидрирования. В [132] дегидрированием авиационного керосина марки Jet A1 показана принципиальная возможность получения водорода на борту. При этом авторы не ставили задачу извлечения максимального количества водорода, а изучали возможность возврата продуктов неполного дегидрирования обратно в объём основного углеводородов топлива для дальнейшего В результате проведенных исследований показано, что использования. подвергшийся дегидрированию «модифицированный» керосин сохраняет необходимые топливные качества. Снижение скорости выделения водорода изза отравления катализатора серой, имеющейся в исходном топливе, авторы решали применением модифицированных катализаторов.

Наиболее типичным представителем циклических нафтенов в авиационном топливе являются декалин ($C_{10}H_{18}$) и его производные, что стимулировало высокий интерес к циклической паре нафталин-декалин как потенциальной системе хранения и выделения водорода на борту транспортного средства [133-136]. В работе [132] изучали модельную смесь, имитирующую реальный авиационный бензин марки Jet A1, в состав которой вошли додекан (65% мас.), метилциклогексан (14% мас.), трет-бутилбензол (6% мас.), декалин (6% мас.) и тетралин (5% мас.). К смеси была добавлена сера в виде 3метилтиофена общим количеством 50 ppm. Все компоненты смеси являются коммерческими pearentramu (Aldrich) с содержанием основного компонента не менее 98% и использовались без дальнейшей очистки. По мнению авторов, температура 450°С, при которой скорость выделения водорода не являлась максимальной, хотя активность катализатора не менялась относительно долго, является оптимальной для дегидрирования данной смеси. Модифицирование состава катализатора позволило снизить зависимость активности катализатора от содержания серы. На одном из модифицированных катализаторов скорость выделения водорода составила 3000 м³/кг_{кат}/ч, что достаточно для выработки 3 кВт электроэнергии.

Помимо серы, разработчики авиатехники также обращают внимание на то, что в авиационном керосине присутствует до 70 ppm растворённого кислорода воздуха. В [137] показано, что в процессе нагрева авиационного топлива от тепла работающего двигателя при температуре ~175°C кислород начинает инициировать окислительные процессы с образованием свободных радикалов, что вызывает закоксовывание форсунок. При температуре ~350°C содержание растворённого кислорода в топливе снижается до <5 ppm и окислительный процесс практически прекращается. Примечательно, что температура дегидрирования 350°C ещё недостаточна для коксования, которое неизбежно происходит при температурах выше 430°C и может быть вызвано как тепловыми (гомогенными) причинами, так и каталитическими (гетерогенными) реакциями, и сопровождаться полимеризацией. В качестве решения проблемы окисления авторы предложили оптимизацию реакционных условий, а также использование модифицированных катализаторов [138,139].

Полученные результаты отражают реальность перспективы использования химических систем хранения и выделения водорода на транспорте. Благодаря

сходству эксплуатационных характеристик традиционного нефтяного и нового водородсодержащего топлива, технологически единая водородная энергетическая система на ароматических углеводородах могла бы быть организована как комплекс предприятий, расположенных вблизи газовых или нефтяных месторождений и включающих в себя процессы производства водорода, органических соединений с высокой ёмкостью по H₂ и их гидрирование. Транспортировку органических носителей водорода можно осуществлять наподобие традиционного углеводородного сырья ПО трубопроводам либо в химических танкерах или цистернах (вагонах) морским и ж/д транспортом на специализированные водородные станции ИЛИ непосредственно потребителю. Данная схема хранения и транспортировки водорода в органических соединениях имеет низкие потенциальные риски, связанные с безопасностью и потерями водорода, так как хранение и транспортировка может осуществляться в жидком или твёрдом состоянии при атмосферном давлении и температуре, а также низкую стоимость. Генерация водорода из органического носителя на водородной станции или на борту транспортного средства является полностью взрывобезопасной, так как реакция дегидрирования происходит при атмосферном давлении только в месте контакта с катализатором. С учётом сложности проблемы на начальном этапе экологически чистого источника водород В качестве энергии может представлять интерес, например, на стадии подготовки самолёта к полёту или после его приземления для обеспечения вспомогательных источников энергии (свет, вентиляция и т. д.). Использование избыточного тепла работающего способствует эндотермической реакции дегидрирования двигателя ДЛЯ снижению энергозатрат на выделение водорода. При организации параллельного гидрирования СО₂ в процессе производства водорода возможно существенное снижение парниковых выбросов.

1.1.6 Сравнение основных способов хранения водорода

Анализ приведенных в главе 1 данных показывает, что среди способов аккумуляции, транспортировки генерации водорода хранения, И на современном техническом и научном уровне только физические способы в виде криогенной жидкости и в сжатом состоянии в баллонах под высоким давлением являются технологически развитыми. Способы хранения в гидридах металлов, а также в адсорбционных материалах и их модификациях находятся в стадии разработки. На сегодня только жидкий водород в криогенных сосудах имеет объёмного показатели И массового содержания водорода, полностью удовлетворяющие требованиям мобильного применения на транспорте. Но энергозатраты на получение и хранение криогенного водорода очень велики (табл. 2) и метод больше подходит для очистки водорода от примесей, а не как глобальная система хранения.

| Система хранения | Содержан | Энергозатраты, | |
|----------------------------------|----------------|------------------------|----------------------------------|
| водорода | мас. % | x 10 ²⁸ | kWh (kg H_2) ⁻¹ |
| | (теор. /реал.) | атомов H / ${\rm m}^3$ | |
| Жидкий водород | 100 / 15-20 | 4,2 | 10-14 ^a |
| Сжатый водород | 100/ 1,2-1,5 | 2,8 | 2,66 |
| LaNi ₅ H ₆ | 1,4 | 6,2 | $0,32 (50^{\circ} \text{C})^{c}$ |
| Ароматические | 7,0-7,5 | 4,5 | 0,43 (320°C) ^c |
| углеводороды | | | |

Таблица 2. Сравнение систем хранения водорода [140]

а -Механическая энергия, требуемая для сжижения;

б - Механическая энергия, требуемая для сжатия (до 70 МПа);

с - Энергия, рассчитанная как $\Delta G = (1 - T_0/T) \Delta H$, ΔH –теплота реакции (0,278 kWh=1000 kJ)

Газобаллонный способ, а также более современные металлогидридные и адсорбционные системы хранения водорода намного дешевле и проще в

эксплуатации. Загрузка водорода осуществляется физическим нагнетанием в устройство или материал хранения посредством высоких давлений, а выделение водорода происходит практически автоматически при снятии приложенного напряжения. Вместе с тем плотность сжатого водорода не превышает 0,05 кг/л даже при использовании композитных баллонов, рассчитанных на давление 700 атм, при том, что взрывоопасность таких систем существенно возрастает.

Для простых гидридов металлов характерны медленная кинетика адсорбции-десорбции водорода, а для комплексных гидридов металлов с высоким содержанием водорода (0,09-0,10 кг/л) - необратимый характер реакции выделения водорода. Прогресс в использовании гидридов металлов связывают с использованием координационных соединений, в которых водород присутствует как лиганд, но это не может быть материалом для массового применения. Скорость выделения водорода из адсорбционных материалов, наоборот, высокая, но достаточная плотность водорода возможна только в криогенных условиях. Усилия, направленные на разработку новых материалов с большой площадью поверхности и большим объёмом порового пространства, а также повышением энергии взаимодействия водород-адсорбент к успеху пока не привели, что связано с ограниченной способностью молекул водорода полностью покрывать дополнительные поверхности после 2000 м²/г. Реальная ёмкость хранимого водорода, содержащегося в гидридах металлов и в адсорбционных материалах, не превышает 4-5% мас. при температуре жидкого азота (-196°С). Также следует отметить, что в данных методах не решается проблема чистоты выделяемого водорода.

Сравнение показывает, что нет ни одного способа, радикально превосходящего альтернативные варианты хранения водорода (рис.3). При этом большой интерес вызывает концепция хранения водорода в органических соединениях с высокой ёмкостью (> 7% мас.), способных к каталитическим реакциям гидрирования-дегидрирования с выделением водорода без примесей

CO_x-газов при заправке водородом не самого высокого качества. В отличие от физических и физико-химических способов плотность водорода (от 0,07 кг/л) в органических соединениях не зависит от воздействия извне и определяется природой и строением вещества. Но, несмотря на потенциальные возможности, пока не достигнута конечная цель полного извлечения химически чистого водорода с необходимой скоростью из органических соединений. Вполне очевидно, что решение данной проблемы невозможно без разработки эффективной системы «субстрат-катализатор», позволяющей проводить реакции без образования продуктов крекинга.



Рис. 3. Сравнение методов хранения водорода: 1 – стальные баллоны (20 МПа); 2 – композитные баллоны (60 МПа); 3 – жидкий водород; 4 - адсорбционные матриалы (нанотрубки); 5 – низкотемпературные гидриды металлов; 6 – высокотемпературные гидриды металлов; 7 – органические соединения [11]

1.2 Химические системы хранения и выделения водорода на основе каталитических реакций гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов

1.2.1 Подходы к построению химических систем хранения водорода на основе обратимых реакций гидрирования-дегидрирования

Химические системы аккумуляции, хранения и генерации водорода на основе каталитических реакций гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов базируются на двух компонентах, образующих систему «субстрат-катализатор». Ключом к созданию эффективных систем хранения является разработка подходов к прогнозированию и практическому обоснованию выбора наиболее функционально активных компонентов данной способных обеспечить системы, при совместном присутствии полное насыщение и выделение водорода без образования побочных продуктов в обеих реакциях. Поскольку гидрирование ароматических углеводородов на платиновых катализаторах происходит при относительно низких температурах, то одним из основных направлений является поиск органических соединений или создание условий, при которых дегидрирование также происходит при более низких темпрературах. Согласно расчётным данным, это возможно для органических соединений с низкими энтальпиями поглощения и выделения водорода. Другим направлением для построения «идеальной» химической системы хранения водорода является разработка эффективного катализатора, состав и морфология которого в наибольшей степени соответствовали бы структуре нафтенового субстрата.

Известно, что реальные значения энтальпий гидрирования доступны только для относительно небольшого числа ароматических углеводородов. Сведения о поведении полициклических нафтенов в реакции каталитического дегидрирования ещё более отрывочны и зачастую противоречивы, а данные по их физико-химическим свойствам имеют ограниченный характер. В этих условиях важную роль играют теоретические расчёты. Так на рис. 4 представлены обобщённые графики стандартных энтальпий гидрирования πсопряжённых полиароматических углеводородов, соответствующих трём разным структурным типам и рассчитанных с помощью полуэмпирического параметрического метода (PM3) и метода функционала плотности (DFT) [141]. Молекула бензола находится в крайнем левом положении на кривой I.



Рис. 4 Энтальпии гидрирования как функция числа ароматических колец (адаптировано [141])

На основании анализа расчётных данных для большого массива соединений авторы установили, что стандартное изменение энтальпии в реакции гидрирования ΔH^{0}_{H2} слабо меняется при изменении температуры. При этом потери трансляционной энтропии молекулы водорода при гидрировании большинства ароматических субстратов близки между собой и составляют около 30 ккал/моль H₂. Однако основной вывод относится к полициклическим нафтенам, у ароматических аналогов которых модуль отрицательного значения $|\Delta H^{0}_{H2}| < 15,0$ ккал/моль (или 62,8 кДж/моль). По мнению авторов патента, для

нафтенов проведение реакций дегидрирование таких возможно при относительно низких температурах [141]. По данному критерию наибольший интерес представляют полициклические конденсированные ароматические соединения (рис. 4; кривая III), такие как коронен ($C_{24}H_{12}$) и др., кривые ΔH°_{H2} которых лежат выше конденсированных ароматических углеводородов (II) и линейно-сочленённых ароматических (I). Действительно, углеводородов ёмкость ПО водороду полициклических нафтенов С учетом полного дегидрирования до соответствующих π-сопряжённых ароматических аналогов составляет от 7,2% мас. (дегидрирование циклогексана до бензола или декалина до нафталина) до 7,4% мас. (дегидрирование до коронена). Вместе с тем немногочисленные публикации, посвящённые исследованию столь сложных соединений, показывают, что реализация заложенного потенциала у последних далеко отстаёт от теоретически возможных значений. Например, количество выделяемого водорода при дегидрировании данных соединений в одинаковых условиях соответствует ёмкости 0,15% мас. для пентацена (С22H14) и 1% мас. для коронена (С₂₄H₁₂) [141]. При гидрировании фуллерена С₆₀ наблюдается образование соединений типа С₆₀Н₄₈ с максимальным содержанием водорода 4,5-6,3% мас. Н₂, что меньше, чем у обычных полициклических структур. В то время как полное гидрирование двойных связей без разрушения углеродного каркаса фуллерена С₆₀ должно привести к образованию гидрофуллерена состава С₆₀Н₆₀ с расчётной ёмкостью по водороду 7,7% мас. Следует отметить, что $C_{60}H_{60}$ охарактеризовать гидрофуллерен синтезировать И попытки ДО настоящего времени оставались безуспешными, что, видимо, связано с нестабильностью соединения избыточного данного из-за стерического напряжения [11,88].

Второй который важный вывод, был сделан по результатам квантовохимических расчётов [141], связан с тем, что замена атома углерода в карбоциклических ароматических углеводородах на азот, cepy ИЛИ

кислородсодержащие группы приводит к большему приближению $|\Delta H^{0}_{H2}|$ к значению 15,0 ккал/моль при гидрировании гетероциклических соединений (рис. 5, *II*) по сравнению с исходными карбоциклическими соединениями (рис. 5, *I*).



Рис. 5 Энтальпии гидрирования гетероциклических N-содержащих соединений (адаптировано [141])

По итогам расчётов [142] установлено, что замена CH₂-группы в циклогексане на NH-группу даёт выигрыш в энергии при дегидрировании такого гипотетического гетеросоединения Δ =5,78 ккал/моль (24,2 кДж/моль). Эффект от замены на второй NH-фрагмент зависит от его расположения в молекуле: *орто*-положение неблагоприятно из-за взаимного отталкивания двух соседних атомов N, тогда как при *пара-* и *мета*-положениях NH-групп значения $|\Delta H^{0}_{H2}|$ дополнительно понижаются на 3,74 и 5,27 ккал/моль (15,7 и 22,1 кДж/моль), соответственно. Очевидное энергетическое преимущество стимулировало повышенный интерес к π -сопряжённым гетероциклическим соединениям, таким как карбазол и его производные, как потенциальным носителям водорода, несмотря на меньшую ёмкость по водороду по сравнению карбоциклическими углеводородами [143-145]. Показано С также, ЧТО рассчитываемый эффект усиливается, больше пиридиноподобных чем ароматических секстетов содержится в анализируемых соединениях. Вместе с этим практические исследования показали, что, как и в случае полициклических конденсированных систем, скорость выделения водорода системами на основе гетероциклических углеводородов заметно меньше расчётной [146].

Известно, что каталитическая реакция складывается из целого ряда адсорбция, десорбция, диффузия, последовательных стадий, таких как диссоциация и собственно реакция, поэтому детальное знание особенностей большое каждого ИЗ них имеет значение ДЛЯ оптимизации реакции. Поверхность гетерогенного катализатора обычно неоднородна и содержит разные типы активных центров. В то время как в рамках квантовохимических расчётов практически невозможно исследовать поведение монослоя адсорбированных молекул, и в подобных исследованиях, как правило, ограничиваются рассмотрением одной или нескольких молекул на поверхности небольших кластеров из атомов металлов [147-150]. Вместе с этим результаты, полученные на гетерогенных катализаторах, могут отличаться из-за разного взаимодействия металл-носитель на многочисленных открытых кристаллических плоскостях. Поэтому адсорбция на поверхности металлов привлекает особое внимание, которое, в первую очередь, связано с тем, что сложные органические молекулы, такие как ароматические углеводороды и соответствующие нафтены, в зависимости от их геометрии и химического строения, могут формировать на поверхности твердого катализатора самые разные упорядоченные структуры [151-154]. При этом ориентация молекул в адсорбционном слое во многих случаях зависит от внешних факторов, таких как концентрация, давление, температура и др. [151,152]. Вследствие разной ориентации на одних и тех же типах активных центров в реакцию могут вступать только молекулы, которые обладают определенной пространственной конфигурацией. В некоторых подобных системах экспериментально были обнаружены определённым образом упорядоченные структуры. Например, исследование адсорбционного монослоя молекул *p*-гексафенилена на поверхности Au (111) в условиях сверхглубокого вакуума показало, что молекулы могут располагаться параллельно поверхности или быть наклонены к поверхности под разными углами [151].

Приведенные данные наглядно свидетельствуют о том, что помимо энтальпии, при разработке эффективных химических систем хранения и выделения водорода не менее важную роль играет структурный фактор, степень требует тщательного изучения. влияния которого Современная теория органической ХИМИИ при интерпретации свойств молекул пользуется представлениями о смещении валентных электронов с учётом пяти механизмов: эффект поля, σ-индукционный, π-индукционный, мезомерный и электромерный. В работах Гаммета показано [155], что для получения корректных результатов достаточно сравнения двух независимых переменных, но при условии установления корреляционных соотношений между строением и физикохимическими свойствами молекул [156].

Известно, что представление о механизме каталитического процесса можно получить при изучении реакционной способности близких по строению соединений, размеры и форма молекул которых последовательно меняются. С учётом приведенных выше данных квантовохимических расчётов большой представляет рассмотрение систем на основе соединений интерес С конденсированным типом сочленения циклов. Поскольку, стабильность всех обусловлена ароматических соединений состоянием образующих ИХ бензольных циклов, то сравнение систем хранения водорода на основе полициклических углеводородов невозможно без изучения моноциклических

пар бензол-циклогексан, а также толуол-метилциклогексан, как простейшего аналога полициклических систем. Важную роль играют катализаторы, на которых экспериментально подтверждены механизмы реакций.

1.2.2 Реакции гидрирования и дегидрирования полициклических углеводородов с конденсированной системой сопряжения циклов 1.2.2.1 Моноциклическая система бензол-циклогексан

Бензол (C₆H₆; $T_{пл}$ = 5.5°C, $T_{кип}$ = 80°C, ρ = 0,88 г/см³) и его полностью насыщенный аналог циклогексан (C₆H₁₂; $T_{пл}$ = 6,5°C, $T_{кип}$ = 81°C, ρ = 0,779 г/см³) являются жидкими субстратами при нормальных условиях, что делает данные соединения пригодными для транспортировки с использованием обычных транспортировочных средств (грузовые автомобили, трубы). Гравиметрическое содержание водорода в системе бензол-циклогексан составляет 7,14% мас., однако высокое давление насыщенных паров ($P_{нп}$ =12,7/13,0 кПа, соотвественно) способствует уносу вместе с циклогексаном хранящегося в нём водорода [17]. Это понижает реальное содержание водорода по массе, а также нивелирует преимущество в безопасности.

В соответствии с данными рентгеноструктурного и спектрального анализа, бензол является плоской молекулой, в которых шесть углеродных атомов объединены в правильный шестиугольный цикл с эквивалентными бсвязями, возникающими в результате перекрывания sp^2 -гибридных орбиталей углерода (рис. 6а). Делокализация электронов по всем шести центрам приводит к их полной неразличимости и даёт более стабильное распределение электронной плотности в замкнутой π -системе, чем любое другое, при котором электроны являются попарно локализованными между соседними углеродами. В результате, в бензоле длина С–С связи составляет 1,397 Å (0,139 нм), т.е. она короче, чем среднее арифметическое между длинами простых (1,544 Å) и двойных связей (1,337 Å), а единая сопряжённая система делает молекулу бензола термодинамически более устойчивой, чем гипотетический циклогексатриен с усреднённой длиной связи (1,44 Å) [157].



Рис. 6 Сравнение длин связей в молекуле бензола, А (а адаптировано [157])

Повышение прочности связей находит выражение в теплоте сгорания, которая меньше, чем следовало бы ожидать, основываясь на обычных представлениях об энергиях связи. Поскольку теплота гидрирования циклогексена до циклогексана составляет 119,7 кДж/моль, то при наличии в бензоле трёх независимых двойных связей общая теплота гидрирования до циклогексана должна быть 359,1 кДж/моль, тогда как реальная теплота сгорания бензола составляет 208,4 кДж/моль, что на 150,7 кДж/моль (~36 ккал/моль) меньше. Повышенная стабильность бензола обусловлена усилением прочности связей за счёт энергии стабилизации ($E_{\rm ЭС}$) или энергии резонанса основного состояния молекулы [158].

Во многих случаях сравнение величин E_{3C} является удобным инструментом, позволяющим проводить качественную и полуколичественную оценку маршрутов реакции гидрирования ароматических молекул с разной степенью конденсации, основанной на энергетической выгодности образующихся полупродуктов. Чем больше величина энергии стабилизации,

тем менее активно вступает молекула в химические реакции. Реакции, приводящие к нарушению единой системы π -связей, приводят к потере этого выигрыша и поэтому затруднены. Большая энергия стабилизации объясняет устойчивость бензола к действию большинства восстановителей, окислителей и электрофильных реагентов, которые ведут к нарушению ароматичности. Для него более характерны реакции замещения по атомам водорода без нарушения бензольного кольца.

Известно [159,160], что если бы молекула циклогексана существовала в виде правильного плоского шестиугольника, как её ненасыщенный аналог бензол, то углы между связями С-С-С были бы равны 120°. Вместе с тем, углеродная цепь в циклоалканах наиболее устойчива, если валентный угол при атомах углерода близок к тетраэдрическому (109°28'). В этих условиях могут существовать две разные конформации молекулы циклогексана: «кресло» и «ванна», которые быстро превращаются друг в друга. Конформация «кресла» стабильнее и имеет меньшее напряжение по сравнению с формой «ванны» на 20-25 кДж/моль, поэтому при комнатной температуре её содержание в равновесной смеси превышает 99%.

В циклогексане конформация «кресла» содержит два вида атомов водорода, которые чередуются друг с другом (рис. 7). В идеальной структуре шесть экваториальных (э) атомов водорода должны располагаться в «средней» плоскости кольца и быть направлены радиально от цикла к периферии молекулы. Шесть аксиальных атомов водорода (а, по три сверху и снизу) должны быть направлены строго параллельно друг другу и оси симметрии третьего порядка вне этой плоскости. При этом торсионные углы должны быть равны 60°. Вместе с тем в реальной молекуле циклогексана торсионные углы составляют только 55,9°, а углы С-С-С больше тетраэдрических и равны 111,08°. Аксиальные связи С-Н (1.119 Å) не строго параллельны, а отклонены наружу примерно на 1°; длины связей С-С равны 1,528 Å, что меньше, чем в простой связи (1,544 Å) [157, 159].



Рис. 7 Пространственная структура циклогексана (адаптировано [159])

Реальные размеры молекул бензола и циклогексана таковы, что несколько реагирующих атомов при контакте с поверхностью не могут разместиться на одном атоме катализатора. Поэтому взаимодействие реагирующей молекулы с одним атомом на поверхности катализатора приводит только к адсорбции, так как молекула недостаточно активирована для участия в реакции. Одними из лучших катализаторов, разработанных для обратимых реакций гидрированиядегидрирования бензола и циклогексана, являются гомогенные иридиевые катализаторы ($IrH_2[C_6H_3-2,6-(CH_2PBut_2)_2]$). Но высокая стоимость, дезактивация и потеря катализатора при выведении продуктов реакции не способствовали широкому применению данного и других гомогенных катализаторов для систем хранения водорода [161-163]. По сравнению с гомогенными катализаторами гетерогенные системы намного дешевле и могут быть регенерированы в случае дезактивации.

В соответствии с мультиплетной теорией А.А. Баландина, гидрирование бензола на поверхности гетерогенного катализатора происходит либо по всей плоскости (секстетная модель), либо по одному из рёбер (дублетная модель) [164-166]. При плоскостной хемосорбции шестичленное кольцо молекулы бензола может плоско налагаться только на металл, который имеющий грань с

расположением атомов в виде равносторонних треугольников (мультиплетов), у которых межатомные расстояния лежат в определённых пределах. При превышении параметров решётки атомы водорода в молекуле бензола слишком удалены от атомов металла, что препятствует адсорбции, и шестичленное кольцо не может правильно наложиться на грань решётки. Известно, что правильное соответствие параметров решёток металлов И молекул циклогексана/бензола достигается ДЛЯ небольшой группы металлов, кристаллизующихся в системах с кубической (гранецентрированные кубы, решётка A1) и гексагональной (A3) типами решётки: Pt (2,78 Å), Pd (2,75 Å), Ir (2,71 Å), Rh (2,69 Å), Cu (2,56 Å), Co (2,51 Å) и Ni (2,49 Å). Тенденция к наиболее плотной упаковке при приблизительном сохранении атомного радиуса приводит к практически одинаковой структуре внутри решетки данных металлов и небольших участков поверхности, содержащих всего несколько атомов. При дегидрировании циклогексана плоское наложение обязано тому, что при образовании активного комплекса циклогексана с катализатором, силы хемосорбции превышают силы, стремящиеся сохранить первоначальную конформацию.

Для гидрирования бензола в промышленности чаще всего используют Niили Pt-содержащие катализаторы. При дегидрировании циклогексана на Niкатализаторах требуются более высокие температуры по сравнению с Ptкатализаторами, что способствует образованию побочных продуктов [167], что непримлемо для систем хранения водорода. Поэтому с точки зрения тепловых режимов работы ВТЭ больший интерес представляют исследования, проведённые на Pt-катализаторах. Максимальное значение скорости выделения водорода (3800 ммоль(H₂)/ Γ_{met} /мин) при дегидрировании циклогексана получено в проточном реакторе на катализаторе Pt/A1 (Pt 3г/м³; A1 – анодированный алюминий) при температуре 375°C [168,169]. При понижении температуры до 300°С скорость выделения водорода снижается до 1900 ммоль(H₂)/ Γ_{met} /мин [170], что сопоставимо с результатом дегидрирования циклогексана при данной температуре на гетерогенном катализаторе 3,8%Pt/C на активированном угле (1800 ммоль(H₂)/ Γ_{met} /мин). Интересно, что увеличение концентрации платины до 10% мас. привело к снижению скорости выделения водорода до 510 ммоль(H₂)/ Γ_{met} /мин [168,169]. При замене благородного металла на никель скорость выделения водорода снизилась ещё более существенным образом и при концентрации никеля в Ni/C - 10, 20 и 40% мас. составила 7,1 / 8,1 / 6,8 ммоль(H₂)/ Γ_{met} /мин, соответственно. При этом высокая концентрация никеля способствовала образованию продуктов реакции крекинга, как и повышение температуры [171-173]. Для получения химически чистого водорода в [174] использовали палладиевую мембрану, которую устанавливали на выходе из реактора. В [175] высокой чистоты водорода при дегидрировании циклогексана достигли на более дешёвой аморфной силикатной мембране с контролируемым размером пор в диапазоне давлений от 1 до 8 атм.

Следует отметить, что добавка 0,5 мас. % Pt в катализатор 20% Ni/C привела к повышению конверсии циклогексана почти на 50%, и заметному снижению содержания продуктов реакции крекинга [173]. Идея использовать два металла исходит из патента [176], в котором с помощью небольшой добавки Re к Pt авторы повысили активность двухкомпонентного RePt-катализатора по сравнению с Pt-катализатором в реакции риформинга. Позже похожие эксперименты были проведены с добавением металлов Mo, W, Re, Rh, Ir, Sn или Pd. Улучшение кинетики реакции при добавлении второго металла в катализатор Pt/C предположительно происходит за счет промотирования разрыва C-H связи и/или десорбции ароматических продуктов [113]. В работах [168,169] достигли повышения эффективности реакции дегидрировании циклогексана на двухкомпонентных катализаторах Pt-Mo/PCC, Pt-W/PCC и Pt-Re/PCC, нанесённых на нефтяной кокс (PCC - petroleum coke carbon), по сравнению с однокомпонентным Pt/PCC катализатором. Было показано также,

Pd/PCC Pt/PCC что физическом смешивании катализаторов И при каталитическая повышалась, объяснили активность смеси что авторы способностью Pd к подавлению обратной реакции и повышению водороднорекомбинационной способности благодаря действию Pt, вследствие чего происходит синергия эффектов спилловера, миграции и рекомбинации водорода над Pt и Pd. Это наглядно демонстрирует бльшой потенциал биметаллических Pt- и Pd-катализаторов, однако, несмотря на наблюдаемые синергические эффекты, механизм, с помощью которого происходит увеличение активности катализаторов на исследуемых катализаторах, описан не был, в том числе из-за сложной структуры катализатора, поверхность которого характеризуются разным расположением граней и дефектов на поверхности [177]. Использование Pt(111) с монокристаллической поверхностью как идеальной модели реального катализатора упрощает систему как для исследований механизма дегидрирования циклогексана, так и для понимания механизма дегидрирования полициклических нафтеновых субстратов в целом [178]. Однако в этом случае подтверждения механизмов необходимы для строгого дополнительные исследования с привлечением широкого массива экспериментальных данных, полученных современными инструментальными методами. При этом следует отметить, что несмотря на существенный прогресс возможностей современного научного оборудования, наиболее надёжным способом выявления и разработки механизма реакции по-прежнему остаётся классическая процедура изучения кинетики каталитического эксперимента на основе классических параметров (конверсия, селективность, скорость реакции).

Согласно одной из точек зрения, бензол, адсорбируясь на Ni-катализаторе, последовательно присоединяет водород до образования циклогексана [179-181]. Альтернативная точка зрения, напротив, описывает реакцию как взаимодействие адсорбированного водорода с ароматическим соединением [182-185]. Оба данных механизма объединяет наличие стадии образования
циклогексадиена, несмотря на его термодинамическую неустойчивость. Отсутствие циклогексадиена в пробах продуктов реакции большинство авторов объясняют тем, что он намного быстрее превращается в циклогексен, чем бензол - в циклогексадиен [186,187]. Общую схему гидрирования бензола можно представить, как три последовательных акта присоединения трёх молекул водорода [188]:



Изменения свободной энергии при температуре 550 К для соответствующих стадий понижаются следующим образом: 19,6 ккал/моль (82,1 кДж/моль; стадия 1), -10,2 ккал/моль (-42,7 кДж/моль; стадия 2) и -9,4 ккал/моль (-39,4 кДж/моль; стадия 3). Лимитирующей стадией гидрирования бензола в данной схеме является превращение бензола в циклогексадиен (1) [188].

В [149,189] авторы представили реакцию гидрирования на Pt (111) с монокристаллической поверхностью (Схема 1) в виде возможных актов превращения бензола (B) в гидробензол (BH), дигидробензол (13DHB), тригидробензол (125THB), тетрагидробензол (1235THB), циклогексил (CH) и циклогексан (CHA) и с помощью метода DFT оценили энергии активации (*E*_{акт}, кДж/моль). Расчёт показал, что при гидрировании бензола энергия активации присоединения первого атома водорода (Еакт=64 кДж/моль) и, особенно, последнего атома (Еакт=96 кДж/моль) превышают энергию активации промежуточных стадий. При этом лимитирующей стадией гидрирования $(E_{akt}=96$ бензола является присоединение последнего атома водорода кДж/моль). При дегидрировании циклогексана *Е*акт для каждой стадии в целом выше, чем при гидрировании. Причём, наиболее высокую $E_{\rm akt}$ имеет стадия превращения циклогексила в тетрагидробензол (Еакт=104 кДж/моль), что отвечает мультиплетной теории А.А.Баландина.



Схема 1

Секстетная модель объясняет отсутствие циклогексадиена и циклогексена в пробах газовой фазы тем, что адсорбированный плоско циклогексан переходит в бензол путем отрыва всех шести атомов водорода таким образом, что шестичленное кольцо не покидает активного центра до тех пор, пока оно не превратится в кольцо бензола. При отрыве одного атома водорода второй атом Н совершает валентные колебания вдоль С-Н связи и параллельно поверхности, которые, если их амплитуда превысит некоторый предел, ведут к отрыву этого атома Н и последующему соединению его с первым атомом водорода. Отрыв второго протона соответствует энергетическому барьеру всей реакции дегидрирования. Интересно, что лимитирующие стадии реакций гидрирования и дегидрирования не совпадают.

Наряду с квантовохимическими расчётами в [189,190] определяли кинетические параметры всех стадий с использованием уравнения Лэнгмюра-Хиншельвуда-Хоугена-Ватсона. Рассчитанные значения скорости реакций сравнивали с экспериментально полученными значениями скорости гидрирования бензола на катализаторе 0,5%Pt/ZSM-22. Сравнение показало, что экспериментальные и модельные значения различались по величине, но имели

74

сходные тенденции при изменении температуры и объемной скорости. На основании полученных результатов авторы предложили использовать схему 1 в качестве базовой модели при изучении полициклических углеводородов. В качестве лимитирующих стадий авторы использовали потерю второго атома водорода при дегидрировании циклогексана и, соответственно, присоединение первого атома водорода при гидрировании бензола. В [190,191] на основании данных лазерной термической десорбции (LITD) и масс-преобразующей Фурье спектрометрии (FTMS) авторы обнаружиили, что в ходе дегидрирования циклогексана наблюдалось образование стабильного промежуточного соединения стехиометрического состава C_6H_9 .

В работах [192-194] реакцию дегидрирования циклогексана изучали, меняя давление от сверхвысокого вакуума до атмосферного. Реакцию осуществляли на монокристаллической поверхности Pt(111) - предварительно окисленной и необработанной. В [192] дополнительно сранивали результаты дегидрирования циклогексена и 1,3-циклогексадиена при низких давлениях (5×10⁻⁷ мм рт.ст.). Состав, структуру и степень чистоты поверхности Рt и адсорбированных слоев изучали методами Оже-электронной спектроскопии и низкочастотной дифракции электронов. Газ анализировали с помощью квадрупольной масс-спектрометрии. Сравнение показало, что на Pt(111) 1,3циклогексадиен быстро и полностью превращается в бензол при температуре 423 К, тогда как дегидрирование циклогексана в циклогексен при данной только начинается. Вследствие чего превращение циклогексана в циклогексен авторы приняли в качестве лимитирующей стадии реакции. Полное превращение циклогексадиена, по мнению авторов, происходит из-за разной ориентации 1,3циклогексадиена в процессе адсорбции на поверхности Pt(111) по сравнению с циклогексаном.

В [193] дегидрирование циклогексана и циклогексена осуществляли в интервале давлений 10⁻⁷-10⁻⁶ мм рт.ст. и температур 300-725 К в избытке

водорода. В качестве катализаторов использовали монокристаллы платины, тип поверхности которых различался по индексам Миллера. Авторы установили, что связи H-H и C-H разрываются на одних активных центрах, в то время как связи C-C подвергаются разрыву на других активных центрах поверхности платины. Кроме того, авторы показали, что карбонизированный слой из продуктов реакции на поверхности Pt может, как облегчать десорбцию продуктов реакции, выступая промотором или со-катализатором, так и ингибировать реакцию. На основании полученных данных был сделан вывод, что дегидрирование циклогексана в циклогексен является структурно нечувствительной реакцией, тогда как дегидрирование циклогексена, напротив, является структурно чувствительной реакцией.

В [194] в качестве катализаторов использовали платину с разными типами поверхности: монокристаллической Pt(111), ступенчатой Pt(755) и скрученной Pt(10,8,7), при этом часть Pt(111) подвергли окислению. Результаты показали, что окисление вело к изменению электронной структуры Pt-поверхности, что способствовало увеличению скорости и селективности, как в реакции дегидрирования, так и гидрирования. На основании полученых результатов авторы сделали вывод, что некоторые добавки к катализаторам, в данном случае кислород, могут применяться для повышения скорости и селективности как прямой, так и обратной реакций.

В [195] дегидрирование циклогексана монокристаллической на поверхности Pt проводили при температурах (503-573 К) и высоких давлениях (115-760 мм рт.ст.). В качестве катализаторов брали образцы платины с необработанной предварительно окисленной поверхностью: И монокристаллической Pt(111), ступенчатой Pt(557) и скрученной Pt(25,10,7) и Pt(10,8,7). Сравнение показало, что в условиях высокого давления исследуемая реакция является структурной чувствительной на неокисленных поверхностях, что отличается ОТ результатов, полученных на монокристаллических

76

поверхностях [194], а также на нанесённых Pt-катализаторах [196,197]. Причину различия в структурной чувствительности дегидрирования при высоких и низких давлениях авторы связали с разной концентрацией адсорбированных на катализаторе углеродистых отложений (адсорбированные исходные субстраты, промежуточные и конечные продукты реакции и продукты крекинга). Авторы установили, что при впроведении реакции при повышенном давлении наличие «ступеней» и «изломов» на поверхности способствует большей устойчивости катализатора к образованию хемосорбированного карбонизированного слоя, по сравнению с гладкой поверхностью. Это отражается в существенной разнице кажущихся энергий активации дегидрирования, которая в данной работе составила 71,1 кДж/моль, что в четыре раза выше энергии активации, полученной при низких давлениях. По мнению авторов, разница в энергиях активации связана с разными механизмами реакции, протекающими при высоких и низких давлениях.

В [198-201] изучали влияние ансамблевых и размерных эффектов металлических центров на хемосорбцию и дегидрирование циклогексана на необработанной поверхности монокристаллической Pt(111), а также на поверхности Pt(111), обработанной висмутом. На основании данных анализа РФЭС образцов платины с протравленной висмутом поверхностью авторы установили, что для хемосорбции циклогексана требуется ансамбль, состоящий не менее чем из пяти атомов Pt, а для дегидрирования адсорбированного циклогексана дополнительно требуется ансамбль, который состоит из ещё не менее, чем восьми свободных Pt-атомов.

Из обобщения приведенных данных относительно моноциклической системы бензол-циклогексан следует, что в качестве лимитирующией стадии при дегидрировании циклогексана большинство авторов рассматривали потерю циклогексаном второго атома водорода, тогда как при гидрировании бензола, соответственно, присоединение к бензолу первого атома водорода. Схему 1 (см.

77

стр. 73), рекомендовано учитывать в качестве базовой модели при изучении превращений полициклических углеводородов.

1.2.2.2 Бициклическая система нафталин-декалин

Характерной особенностью конденсированных углеводородов является наличие общей связи между соседними циклами. Простейшим представителем конденсированных ароматических углеводородов является нафталин ($C_{10}H_8$; T_{nn} = 80-82°C, T_{kun} = 217°C, ρ = 1,14 г/см³), который в промышленности получают термическим разложением нефти или выделяют из каменноугольной смолы. Его насыщенным аналогом является декалин ($C_{10}H_{18}$; *цис*- T_{nn} = -31°C, T_{kun} =187°C, *mpaнс*- T_{nn} = -46°C, T_{kun} =196°C; ρ = 0,896 г/см³). Ёмкость по водороду пары нафталин-декалин составляет 7,25% мас., что выше, чем у моноциклических систем, но в отличие от бензола, нафталин при нормальных условиях является твёрдым веществом и имеет низкое значение давления насыщенных паров (0,1 кПа [17]).

Структуру нафталина образуют два эквивалентных сконденсированных ненасыщенных цикла, которые лежат в одной плоскости и имеют общую С – С связь между узловыми атомами С₉ и С₁₀ (рис. 8):



Рис. 8. Соотношение длин связей (Å) в молекуле нафталина [157]

B нафталина два сконденсированных цикла образуют молекуле подвижную ароматическую систему из десяти π–электронов. Узловые атомы С₉ и C_{10} имеют по одному π -электрону на три связи C-C, а все остальные атомы углерода - по одному л-электрону на две л-связи, поэтому л-связь между атомами С₉ и С₁₀ является более слабой, чем все остальные связи. Это ведёт к перераспределению электронной плотности 10 *п*-электронов и изменению длин связей и валентных углов: связь C_1 - C_2 (1,36 Å) становится короче, чем в бензоле. Тогда как связи каркасных C_2 - C_3 атомов (1,42 Å) и узловых атомов C_1 - C_9 и C_9 -С₁₀ (обе по 1,41 Å) удлиняются по сравнению с бензолом, что обуславливает большую неиспользованную валентность у атомов углерода в положениях С1, С4, С5 и С8. Искажение симметрии приводит к снижению энергии стабилизации молекулы нафталина до 256 кДж/моль, что на 46 кДж меньше, чем удвоенная энергия стабилизации молекулы бензола [202,203]. Сопоставление с энергией стабилизации бензола показывает, что на гидрирование первого ненасыщенного цикла нафталина требуется только ~105 кДж/моль, что обуславливает более высокую реакционную способность нафталина в реакции гидрирования, а также последовательный характер насыщения углеводородных циклов водородом.

На основании исследований Ротанен с соавт. [204-206] оптимизированная схема реакции гидрирования нафталина на катализаторе Ni/Al₂O₃ выглядит следующим образом:



Схема 2

В [204-206] показано, что ненасыщенные кольца в молекулах нафталина и тетралина адсорбируются в виде переходного π/σ -комплекса, который находится в равновесии с π - и σ -формами. Переходные π/σ - и π -формы являются ассоциативными, тогда как σ -форма диссоциативна и приводит к отщеплению атома водорода от ароматического кольца. Плоскостная π -адсорбция происходит горизонтально поверхности катализатора, а рёберная σ -адсорбция – вертикально [207-211]:



Реакция проходит через несколько последовательных стадий: а) цисприсоединение двух диссоциативно адсорбированных атомов водорода до получения тетралина; б) образование поверхностных комплексов тетралина с 9.10-окталина. активными центрами; B) гидрирование ДО Скорость гидрирования нафталина линейно уменьшается с дезактивацией катализатора, тогда как при гидрировании тетралина происходит нелинейное снижение скорости. Следов образования гексагидронафталина среди продуктов реакции авторы не обнаружили. По результатам исследований авторы определили, что адсорбция нафталина происходит на одном активном центре, а для адсорбции тетралина требуется ансамбль из нескольких атомов активного металла. Соответственно, гидрирование тетралина является структурно-чувствительной реакцией, а гидрирование нафталина структурно-нечувствительной, однако полного консенсуса по данному вопросу не достигнуто [210]. На классическом гетерогенном катализаторе Pd/C в присутствии ионной жидкости полная конверсия нафталина в промежуточный тетралин (1,2,3,4-тетрагидронафталин) наблюдается уже при 1 атм H₂, но конечный декалин в данных условиях не образуется [211].

Последовательность превращений (см. Схему 2) почти соответствует более ранним работам Веткампа с соавт. [212-214], которые исследовали гидрирование нафталина на Pt-катализаторах, нанесённых на углеродные носители. Вместе с тем сопоставление данных, полученных в разных условиях, показывает, что доминирующая форма адсорбции и реакционный путь зависят от катализатора (природа активного компонента и носителя, предварительная обработка катализатора и способ его приготовления), а также условий реакции (температура, давление водорода и концентрации реагентов). В частности, в зависимости от условий реакции 9,10-окталин либо гидрируется до цисдекалина, либо изомеризуется до октагидронафталина (1,9-окталин), который в свою очередь, гидрируется до *цис*- и *транс*-декалина. Второй маршрут реакции является особенно важным для образования цис- и транс-изомеров декалина, поскольку количественное соотношение между ними зависит от того, каким образом в момент образования декалина ориентирован атом водорода в положении 10 (к поверхности или от поверхности) в промежуточном октагидронафталине [213,214].

Конформационный карбоциклических анализ структур нафтеновых субстратов, в которых размер молекул больше, чем у циклогексана, сталкивается с трудностями, обусловленными тем, что по мере увеличения размера молекул неуклонно возрастает число конформаций, которые необходимо декалина рассматривать. Структуру образуют два сконденсированных циклогексановых кольца, каждое ИЗ которых ПО отношению к соседнему является 1,2-дизамещенным (рис. 9). Молекула трансдекалина обладает центром симметрии (посредине между атомами С9 и С10) и Для асимметричного (хирального) оптически неактивна. цис-декалина возможна инверсия колец, в результате которой две взаимно превращающиеся конформации кресла зеркально отображают друг друга. Поэтому молекула цисдекалина является неразделяемой (±)-парой.



Рис. 9 Структурные конформации цис-декалина (а) и транс-декалина (б)

Как и при дегидрировании циклогексана, наиболее эффективными для дегидрирования декалина являются катализаторы на основе платины. Главным соединений образование отличием OT моноциклических является промежуточного соединения – тетралина (С₁₀Н₁₂) [215,216]. При этом следует отметить, что наличие стерических изомеров способствует тому, что процесс дегидрирования декалина разделяется на несколько независимых обратимых реакций, таких как дегидрирование цис- и транс-изомеров декалина и взаимная иис-транс-изомеризация, конкурентный характер которых оказывает заметное влияние на общую кинетику реакции [127]. При этом на Pt-катализаторах, нанесённых на γ -Al₂O₃, SiO₂ и активированный уголь, уравнение скорости реакций температур 275-345°C хорошо диапазоне соответствуют В кинетической Хоугена-Ватсона, учитывающей модели явным образом адсорбцию различных компонентов реакционной смеси [217].

Сравнение каталитической активности Рt-катализаторов, нанесённых на углеродные носители с разной площадью поверхности (S_{BET} от 140 м²/г до 1930 м²/г) показало, что на начальной стадии преимущество имеет мезопористый углерод с упорядоченной структурой, тогда как при длительной работе более эффективными являются катализаторы на углеродных носителях с большими

порами, такие как сажа [218]. Стабильность работы связана с меньшей зависимостью от закоксовывания катализатора и блокировки части платины в микропорах носителя. Это также обуславливает преимущество углеродных носителей над оксидными носителями, которые характеризуются наличием кислотных центров, способствующих расщеплению связей [219,220]. По скорости выделяемого водорода в одинаковых реакционных условиях бициклический декалин уступает моноциклическому циклогексану и метилциклогексану [221-223].

Большой вклад в изучение реакции дегидрирования декалина как систем хранения водорода внесли Кария и Ичикава с соавт. [168,169]. Они показали, что скорости реакции на катализаторах на углеродных носителях выше, чем на любых других носителях. Однако строгой зависимости между скоростью реакции и природой углеродного материала обнаружено не было, хотя различие по размерам частиц, пор и площадям поверхности разных углеродных носителей и влияет на скорость реакции. При повышении температуры скорости реакции на всех катализаторах росли, что, по мнению авторов, связано со слабой адсорбцией образующихся при дегидрировании ароматических соединений на поверхности катализатора при высоких температурах. Это позволило авторам увеличить скорость реакции путём создания резкого градиента на границе раздела катализатор-субстрат, возникающим из-за различной скорости процессов испарения и осаждения капель жидкого субстрата на поверхности катализатора. Следует отметить, что впоследствии это дало импульс для многих исследований.

Независимо от Кария и Ичикава, проводя собственные исследования по дегидрированию декалина и тетралина, Ходошима с соавт. [133-136] также обнаружили, что скорость реакции повышается благодаря непрерывному удалению адсорбированного водорода с поверхности катализаторов. Состояние субстрата, которое образуется за счет кипения, дистилляции и обратного тока

продуктов реакции и является промежуточным между газом и жидкостью получило название «жидкой плёнки». В процессе жидкофазной реакции дегидрирования тонкая «жидкая пленка» перегревается, что способствует эндотермической Образующийся протеканию реакции дегидрирования. газообразный водород легко диффундирует через тонкую пленку органической жидкости без образования пузырьков. Дистилляция ароматических продуктов способствует замедлению адсорбции и закоксовывания катализатора, которое нередко наблюдается в условиях жидкофазной реакции при высоких температурах. Показано, что в состоянии «жидкой плёнки» конверсия декалина на 90% достижима при температуре 265°C, причём реакция с высокой скоростью идёт уже при температуре 240°С [224].

Работая над созданием эффективного катализатора дегидрирования декалина Ходошима с соавт. [133-136] изучали влияние добавок второго металла на активность Pt-содержащих систем. Для этого использовали катализаторы 5%Pt/C, 5%(Pt-Ir)/C с общим содержанием металлов 5 мас. % при молярном соотношении Pt/Ir = 4, а также 5% (Pt-W)/C (Pt/W = 1) и 5% (Pt-Re)/C (Pt/Re = 2). В качестве носителя использовали активированный уголь (обработка КОН, $S_{\text{BET}} = 3100 \text{ м}^2/\Gamma$, объём пор 1,78 см³/г, средний размер пор 2 нм). Дополнительный интерес авторы видели в промежуточном продукте дегидрирования декалина - тетралине, который рассматривали в качестве самостоятельного субстрата для получения водорода, поскольку скорость выделения водорода из тетралина существенно выше, чем из декалина [225]. Исследования показали, что физическое смешивание катализаторов Pt/C и Pd/C, а также добавление второго металла к платине способствует повышению скорости дегидрирования декалина И тетралина ПО сравнению С однокомпонентным катализатором Pt/C. Так на катализаторе Pt-Re/C авторы смогли достичь 100% конверсии для обоих изомеров декалина [131]. При этом было показано, что скорость полного превращения декалина в нафталин чувствительна начальному соотношению катализатора. декалина И К Максимальная скорость реакции наблюдается при соотношении декалин/катализатор, равном 3,3 мл/г. Оптимальное соотношение Pt и декалина для катализатора 4%Pt/C в [225] составило 2,7 мл/г, при котором конверсия декалина превысила 60%. Авторы установили, что оптимальное соотношения декалин/катализатор меняется для разных типов реакторов. Поэтому общая скорость реакции зависит не только реакционных условий (температура, природа реагентов, тип и пористость носителя и т. д.), но и от размера и формы каталитического реактора.

Известно, что модифицирование поверхности углеродных нанотрубок путём контролируемого синтеза приводит к повышению их функциональной и каталитической активности [226-228]. В работе [222] была проведена оценка потенциала «жидко-плёночного» состояния для возможности проведения дегидрировании декалина при температуре 240°C на катализаторах Pt/C, нанесённых на углеродные нанотрубки, поверхность которых была обработана несколькими способами. Сравнение показало, что в «жидко-плёночном» состоянии наиболее высокая скорость выделения водорода, составляющая 732 моль H₂ /моль Pt и полученная за 2 часа реакции при конверсии 46%, была достигнута на катализаторе 5%Pt/C безо всякой дополнительной обработки (дисперсность 57%, размер частиц 1,8 нм). При снижении содержания платины до 1% мас. конверсия понизилась до 7%, а скорость выделения водорода – до 335 моль H₂ /моль Pt, при том, что дисперсность частиц Pt увеличилась (85% и 1,2 нм, соответственно). Основная причина этого, видимо, связана с неэффективной работой части платины из-за её блокировки в микропорах носителя.

В [229] показано, что росту активности катализаторов способствует регулирование рН в процессе нанесения активного металла на УНТ. Причём наибольшую активность Рt-катализаторы достигают при полном

85

восстановлении, особенно при быстром повышении температуры. В данных условиях на катализаторе 5,4% Pt/C была достигнута скорость выделения водорода 730 моль H₂ /моль Pt за 2 часа реакции уже при температуре 80°C. Повышение содержания металла привело к обратному эффекту, что, по мнению авторов, связано с увеличением размера частиц.

В [230] тестировали катализаторы Pt/C, приготовленные четырьмя разными способами: пропиткой по влагоёмкости (Im); осаждением (Pr), методом ионного обмена (Ex) и с использованием полиола (Po). Активность исследуемых катализаторов в реакции дегидрирования декалина повышалась следующим образом: Pt/C-Im < Pt/C-Pr < Pt/C-Po < Pt/C-Ex. При сравнении скорости выделения водорода порядок менялся: Pt/C-Im < Pt/C-Pr < Pt/C-Ex <Pt/C-Po. В обоих случаях активность катализаторов, приготовленных ионнообменным методом и методом получения с использованием полиола, выше, чем катализаторов, приготовленных традиционными методами (методы пропитки и осаждения). По мнению авторов, подобный результат достигается благодаря более высокой дисперсности платины.

При сравнении катализаторов 1%Pt/C и 1%Pt/Al₂O₃ активность Pt/C оказалось заметно выше, что авторы связали со спилловером водорода, а также дисперсности Pt в катализаторе Pt/Al₂O₃ из-за снижением фазового превращения носителя в процессе восстановления катализатора [231]. Вместе с тем адсорбция образуемого нафталина способствует блокированию части платины, в том числе в порах. При повышении температуры адсорбция нафталина понижается, и кинетика реакции улучшается. Высокая температура способствует повышает скорость удаления водорода, также что разблокированию активных центров катализатора. Авторы считают, что эффективность данных процессов зависит от конструкции используемого для реакции каталитического реактора.

Следует отметить, что в работах наиболее часто используются реакторы, в которых слоя катализатора является неподвижным, а основные различия заключаются в способе подачи субстрата [177]. Например, в системах «wet-dry multiphase system" или «spray pulse system» применяется импульсное распыление мокрого субстрата на сухой катализатор, в результате чего эффективность достигается высокая контакта между катализатором И субстратом [168,232]. С помощью термографического анализа температурных профилей поверхности катализатора в сухом и влажном состоянии показано, что при импульсном способе подачи мокрого субстрата требуется меньше энергии для удаления образуемого ароматического соединения с поверхности катализатора. Анализ перераспределения теплоты в ходе реакции, основанном на фиксации изменений, возникающих при испарении субстрата, позволяет определять оптимальные условия для твёрдофазного контакта поверхности с жидким субстратом.

В проточном реакторе в большей степени обеспечивается проведение реакции дегидрирования в состоянии так называемой «жидкой плёнки» («liquidfilm») [133-136]. Понижение градиента температур между холодным субстратом и высокой температурой проведения эндотермической реакции дегидрирования, как правило, осуществляют с помощью создания зоны предварительного нагрева перед реактором [233]. Высокая чистота водорода достигается с помощью специальных водородопроницаемых мембран, размещённых на выходе из реактора. Одним из первых об использовании мембранного реактора сообщил Ньюсон с соавт. [234] при дегидрировании циклогексана на Pdкатализаторе. В 2010 году Ода с соавт. [235] получили водород с чистотой выше 99,95% при дегидрировании метилциклогексана с помощью аморфных кремнезёмных мембран собственной конструкции. Все последующие модели реакторов фактически являются модификациями описанных выше конструкций, основным различием которых является разная рабочая площадь контакта

87

катализатора с субстратом и количество потребления тепла за счёт различий в теплопередачи [236,237]. Вместе с тем, несмотря на усилия многих исследователей, устойчивое сохранение высокой скорости выделения водорода при дегидрировании разных нафтеновых субстратов до сих пор является сложной технической задачей.

1.2.2.3 Трициклическая система антрацен-пергидроантрацен

Второй из представителей конденсированных соединений - антрацен $(C_{14}H_{10}; T_{nn}= 218^{\circ}C, T_{\kappa un}= 340^{\circ}C, \rho= 1,25 \text{ г/см}^3)$ - состоит из трёх ненасыщенных циклов, лежащих в одной плоскости (рис. 10). Теоретическая ёмкость по водороду антрацена составляет 7,27% мас., что превышает ёмкость нафталина и бензола.

В антрацене три сконденсированных цикла образуют подвижную ароматическую систему из четырнадцати π -электронов [157,238]. Влияние двух терминальных циклов на центральный приводит к усилению деформации по сравнению с нафталином. При этом длины связей C₁-C₂ (1,37 Å) и C₂-C₃ (1,42 Å) незначительно увеличиваются, а длины связей с узловыми атомами C₁-C₁₁ (1.44 Å) и C₉-C₁₁ (1,40 Å), наоборот, уменьшаются [164]. В результате центральный цикл имеет форму вытянутого бензольного кольца, а два крайних – форму несколько сплющенных бензольных колец.



Рис. 10 Соотношение длин связей (Å) в молекуле антрацена [157].

Перераспределение электронной плотности способствует тому, что центральные атомы С9 и С10 приобретают свойства реакционных центров. Энергия стабилизации молекулы антрацена (АН) составляет 350 кДж/моль [158, 203]. Если антрацен представить, как нафталин, экранированный бензольным кольцом, то из сопоставления следует, что для гидрирования терминального кольца антрацена с образованием 1,2,3,4-тетрагидроантрацена (С₁₄H₁₄; ТГА) необходимо затратить энергию в 95 кДж/моль, которая определяется как разность $E_{\rm PC}$ антрацена и нафталина ($\Delta = 350 - 255 \kappa \Pi \text{ж/моль}$). Это меньше, чем для гидрирования первого ненасыщенного кольца в нафталине. С другой стороны, для гидрирования антрацена по реакционным центрам С9 и С10 с образованием 9,10-декагидронафталина (С₁₄Н₁₂; ДГА) необходимо всего 48 кДж/моль ($\Delta = 350 - 2x151$ кДж/моль). Очевидная разница в необходимых энергозатратах на гидрирование нескольких связей, ПО сравнению С гидрированием всего бензольного кольца. обуславливает большую реакционную способность антрацена над нафталином и бензолом. Вместе с тем, по мере насыщения водородом разница в энергиях, необходимых для гидрирования каждого из оставшихся непрореагировавших колец, уменьшается, и маршруты, и условия гидрирования в промежуточных соединениях антрацена отличаются друг от друга. Например, превращение антрацена в ДГА на медном катализаторе происходит в относительно мягких условиях (T = 120-150°C, *P*=120 атм), тогда как для дальнейшего гидрирования необходимы более высокие температуры и давление [238]:



На модифицированном катализаторе Cu-Cr₂O₃ высокий выход ДГА был получен в ещё более мягких условиях ($T = 100^{\circ}$ C, P = 95 атм). Однако, для дальнейшего гидрирования ДГА требуются более высокие температуры (T =240-260°С). Гидрирование антрацена на Рt-катализаторах на мезопористом цеолите ZSM-5 и смешанных оксидах TiO₂-ZrO₂ проходит с низкой селективностью по конечному пергидроантрацену (ПГА, $C_{14}H_{24}$). В то же время при гидрировании нафталина на этих же катализаторах в интервале температур 250-300°С селективность по декалину превышает 97% [238,239]. Это может быть связано с диффузионными ограничениями из-за несоответствия размеров пор катализаторов и гидрируемых субстратов, которые тем больше, чем больше молекулы ПАУ [240]. На катализаторе Ni/кизельгур [241] при гидрировании антрацена все промежуточные соединения были получены при температурах 180-220°С и давлении водорода 98 атм, но полное превращение в пергидроантрацен достигалось только при замене снизившего активность катализатора на свежий.

Вместе с тем жёсткие условия способствуют повышению крекирующей активности кислотных катализаторов [242], что стимулирует исследования, направленные на поиск более мягких условий достижения полного насыщения антрацена. Так, в среде сверхкритического CO₂ полная конверсия антрацена в смесь полупродуктов ДГА, ТГА и *сим*-ОГА (1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацен, $C_{14}H_{18}$) на цеолитном Ni-содержащем катализаторе была достигнута при температуре 100°С и давлении 69 атм [243]. На катализаторах на основе наночастиц Pd и Rh, внедрённых в силикатную золь-гель матрицу, конверсию антрацена в *сим*-ОГА с селективностью выше 60% наблюдали при температуре 80°С и давлении водорода 28 атм [244]. Превращение антрацена в ДГА на наночастицах Rh и Ir, внедрённых в структуру нановолокон оксигидроксида алюминия, было осуществлено даже при комнатной температуре и давлении водорода 1 атм [245], но для получения других продуктов реакции

потребовалось снова ужесточить реакционные условия, а также повысить концентрацию активного компонента до 10% [246]. На наночастицах Ru при давлении 20 атм и температуре 30°С после 16 часов реакции в качестве (90%)основного продукта получили сим-октагидроантрацен И 10% Pdпергидроантрацен (10%) [247]. На катализаторах на основе замещенного полиоксометаллата, имеющего структуру Кеггина, нанесенного на подложку из γ-оксида алюминия и активированного угля при температуре 230°C и давлении водорода 30 атм была достигнута селективность 100% по декалину и 93% по пергидроантрацену при гидрировании нафталина и антрацена, соответственно [248].

Известно, что подавлению функции каталитического крекинга способствует использование в качестве носителя углеродных материалов с нейтральной или слабощелочной поверхностью [16,17]. Кроме того, развитая пористая поверхность облегчает доступ реагента к активному металлу. В наблюдали способность некоторых случаях активированных углей К расщеплению молекулярного водорода до атомарного и его перенос в ароматическое кольцо [249]. Но степень гидрирования антрацена при 300°С на подобных неметаллических катализаторах ограничивается образованием смеси дигидро-, тетрагидро- и октагидроантрацена. На классическом катализаторе Pd/C полное превращение антрацена с образованием смеси дигидро-, тетрагидро-, октагидро- и пергидроантрацена без продуктов крекинга было осуществлено при температуре 300°С и давлении 30 атм, но выход конечного продукта не превысил 25% [250].

При сопоставлении геометрических параметров Pt катализатора и гидрируемого субстрата можно представить два конкурирующих способа адсорбции молекулы бензола на поверхности Pt(111): в положении B₁ молекула образует связь с тремя атомами металла поверхности, в более устойчивом мостовом положении B₂ связь образуется с четырьмя атомами металла [251,

91



Согласно квантово-химическим расчётам DFT адсорбции бензола на поверхности Pt(111), в случае реализации мостового положения B_2 с оптимизированными геометрическими параметрами происходит более сильное взаимодействие ($E_{a,a,c}$ =0,69 эВ на атом Pt). В альтернативном положении (B₁) величина энергии адсорбции на атом Pt меньше и составляет $E_{a,a,c}$ =0,63 эВ [251, 252]. В случае нафталина с двумя конденсированными бензольными кольцами энергия адсорбции в ди-мостовой конформации (Nph₂; $E_{a,a,c}$ =0,67 эВ на атом Pt) также превышает энергию адсорбции молекулы в конформации (Nph₁) и равно $E_{a,a,c}$ =0,50 эВ, соответственно. Энергия адсорбции молекулы антрацена в тримостовой конфигурации (Ant₂) составляет $E_{a,a,c}$ =0,71 эВ на атом Pt [251]:



Вместе с тем, сравнение вариантов адсорбции ароматических систем пказывает, что рассчитанные энергии адсорбции на атом Pt для исследуемых субстратов в более прочной мостовой конформации возрастают в ряду нафталин < бензол < антрацен. С учётом общего числа атомов Pt, необходимых для реализации соответствующих мостовых конформаций, увеличение энергий адсорбции на молекулу выглядит следующим образом: бензол < нафталин << антрацен.

Различие в подходах к оценке полученных результатов полностью коррелирует с реальной ситуацией, наблюдаемой при гидрировании одного кольца антрацена и при полном его насыщении. Повышение реакционной активности от бензола к антрацену в терминах энергии стабилизации выполняется только при гидрировании первого бензольного кольца. При полном насыщении скорость гидрирования с повышением конденсации, наоборот, существенно понижается. В частности, при гидрировании коронена при температуре 150°C и давлении 69 бар на катализаторе Rh/C в течение длительного времени в автоклаве максимально удалось получить смесь из частично гидрированных соединений, таких как декагидрокоронен (C₂₄H₂₂; 2%) мас.), тетрадекагидро-циклоен (С24H26; 27% мас.) и октадекагидрокоронен $(C_{24}H_{30};$ 70% Mac.) [142]. Известно, ЧТО степень превращения полиароматических соединений зависит OT способности катализатора активировать молекулярный водород [253]. Вместе с тем одной из причин неполного гидрирования является стерическая недоступность В полициклических конденсированных ароматических углеводородах, а также термодинамические ограничения.

Исследования обратной реакции дегидрирования конденсированных полициклических соединений в литературе подробно представлены только для Исследований, декалина. посвящённых изучению обратной реакции дегидрирования пергидроантрацена как системы хранения и выделения водорода, в литературе не встречается. Вместе с тем, несмотря на трудность получения, продукт полного гидрирования антрацена – пергидроантрацен (C₁₄H₂₄) имеет ёмкость по выделяемому водороду 7,29% мас., что выше, чем у декалина и циклогексана и заслуживает самостоятельного рассмотрения. Оригинальное исследование получения пергидроантрацена И его дегидрирования будет рассмотрено в Главе 3 настоящей работы.

1.2.3 Реакции гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов с изолированными циклами

В отличие от конденсированных соединений, в полициклических углеводородах с линейно-сочленённым типом сопряжения, изолированные обладают бензольные циклогексановые кольца относительной ИЛИ автономностью. В ароматических соединениях каждое из бензольных колец представляет собой собственную ароматическую систему из шести π электронов. Вместе с тем в одних соединениях соседние кольца соединены друг с другом посредством простой С-С связи (бифенил, терфенил и т. д.). К другому типу соединений относятся полициклические ароматические углеводороды, в основе которых лежит молекула толуола и его производные, которые соединяются путём замещения атомов водорода в метильной группе (дифенилметан, бензилтолуол, дибензилтолуол и т. д.). Продуктами полного гидрирования полиароматических соединений являются соответствующие полициклические нафтены, большинство из которых имеют стерические изомеры, что повышает вариантность маршрутов при проведении обратных реакций дегидрирования.

1.2.3.1 Бициклическая система бифенил-бициклогексил

Наиболее простым представителем группы полициклических соединений с изолированными кольцами является бифенил ((C_6H_5)-(C_6H_5); T_{nn} = 69-72°C, $T_{киn}$ = 255°C, ρ = 1,156 г/см³). Структуру молекулы бифенила можно представить, как замещённый бензол, в котором один атом водорода заменён на фенильную группу (C_6H_5)-. Как показано в п. 2.2 полное объединение двух π -систем приводит к изменению порядков и длин всех С-С связей в бензольных ядрах, но в бифениле этого не происходит, и длины каркасных связей углерод-углерод в молекуле бифенила остаются почти такими же, как в бензоле. Вместе с тем взаимное влияние двух бензольных колец друг на друга способствует уменьшению валентного угла замещённого атома углерода до 117,9° и длины простой C₁-C₁ связи между фенильными группами до 1,48 Å [157]. Относительно небольшое укорочение связи C₁-C₁ означает, что бензольные кольца сохраняют π -сопряжение, но оно является неполным и оба кольца сохраняют относительную автономность. По-видимому, объединение всех π электронов в единое электронное облако энергетически затруднено, в том числе из-за нарушения копланарности бензольных колец. Вследствие взаимного отталкивания атомов водорода в положениях 2 и 2' бензольные кольца в бифениле расположены под углом ~ 45°, а если в этих положениях находятся метильные группы, угол между плоскостями колец еще больше отклоняется от плоскости одного из колец [254,255]. Следовательно, при образовании σ комплекса бифенила делокализация положительного заряда с участием обоих ароматических колец затрудняется. Энергия стабилизации молекулы бифенила составляет 330 кДж/моль, что превышает суммарную энергию стабилизации двух молекул бензола [202, 203].

Гидрирование бифенила достаточно просто осуществляется на Pt-, Pd- или смешанных (Pt-Pd)-катализаторах. Реакция проходит в интервале температур 120-150°C и давлений 2,5-6 МПа при скорости перемешивания в автоклаве более 900 об/час. Как и при гидрировании бициклического нафталина, гидрирование бифенила происходит с образованием одного промежуточного продукта циклогексилбензола ($C_{12}H_{16}$):



Для описания результатов реакции гидрирования бифенила в [255] использовали кинетическое уравнение псевдо-первого порядка. По мнению авторов, влияние адсорбции реагентов, в частности, бифенила несопоставимо со скоростью диссоциативной адсорбции водорода, поскольку молекула бифенила адсорбируется на поверхности катализатора в 5 раз сильнее, чем образуемый в процессе реакции моноароматический циклогексилбензол.

Продуктом полного гидрирования бифенила является бициклогексил ((C₆H₁₁)-(C₆H₁₁) *T*_{пл}= 3°С, *T*_{кип}= 225°С, *ρ*= 0,864 г/см³). Обратная реакция дегидрирования бициклогексила на тех же катализаторах Pt- и Pd-катализаторах проходит при температурах выше 250°С. Энтальпия полного дегидрирования бициклогексила до бифенила составляет 399,5 кДж/моль по бифенилу (или 66,6 кДж/моль При дегидрировании водороду). промежуточного по циклогексилбензола до бифенила энтальпия составляет 197,8 кДж/моль по бифенилу (или 65,9 кДж/моль по водороду) [111]. Величины энтальпий в обоих случаях несколько меньше, чем энтальпия дегидрирования циклогексана (2 х 205,9 кДж/моль по бензолу или 2 х 68,6 кДж/моль по водороду), но существенно больше энтальпии дегидрирования *цис*-декалина до нафталина (320,1 кДж/моль по нафталину или 64,0 кДж/моль по водороду). Вместе с тем, несмотря на интересные характеристики (ёмкость, энтальпия), в литературе система бифенил-бициклогексил упоминается только как потенциальная система хранения и выделения водорода и подробно не изучается. Основными причинами, видимо, является высокая температура плавления бифенила, что технически усложняет условия получения водорода при дегидрировании бициклогексила, большие термодинамические также ограничения a В бифенила дегидрировании ПО сравнению С бензолом И нафталином. фактором для исследователей также является меньшая Немаловажным коммерческая доступность обоих субстратов. Следует отметить, что ёмкость по водороду бициклической системы бифенил-бициклогексил составляет 7,23% мас., что незначительно превышает ёмкость моноциклической системы бенолциклогексан. Оригинальное исследование системы бифенил-бициклогексил будет рассмотрено в Главе 3 настоящей работы.

1.2.3.2 Трициклическая система терфенил-пергидротерфенил

Известно, что фенильные группы в качестве заместителей являются сильными σ-донорами и вызывают уменьшение валентного угла атома углерода в бензольном цикле по сравнению с углом в 120° [256]. В молекуле терфенила, как и в бифениле, валентный угол атома углерода в бензольном цикле составляет 117,9°. При этом деформации о-связей бензольных колец, как и в бифениле энергетически затрудняют объединение всех π -электронов в единое электронное облако, и все кольца терфенила сохраняют относительную автономность. Основным отличием от бициклической системы является наличие орто-, мета- и пара-изомеров, которые, несмотря на одинаковую ёмкость по водороду (7,26% мас.), по структуре и физико-химическим характеристикам различаются между собой. Высокие температуры плавления изомеров терфенила (от T_{пл}=58-59°C для орто-изомера до 212-213°C для параизомера) и пергидротерфенила (от T_{пл}= 47°C для *орто*-изомера до 164°C для пара-изомера, соответственно) все составляющие трициклическую систему терфенил-пергидротерфенил субстраты являются твёрдыми веществами при нормальных условиях [140, 257]. В случае *пара*-изомера высокие температуры плавления существенно затрудняют процесс получения водорода по сравнению с бициклической системой, который требует использования сложного и энергозатратного термостатирования каталитических установок. Но в целом, для систем хранения водорода данное обстоятельство представляет интерес для снижения летучести субстратов, характерного для лёгких углеводородов. Вместе с этим, Кустов с соавт. [14,140] предложили использовать высокие температуры кипения изомеров терфенила (C₁₈H₁₄) не как недостаток, а как преимущество систем хранения водорода на их основе. В отличие от работ Кария [168,169] и Ходошима [133-136], особенностью использования высококипящих субстратов является отсутствие необходимости проведения реакции в состоянии «жидкой пленки» и последующей реактивной дистилляция продуктов реакции. Следует отметить, что с позиции доступности субстратов в качестве сырья возможно использование коммерческих теплоносителей на основе смеси изомеров терфенила (например, Therminol-72, Dowtherm HT, Delowax, Santowax), которые обладают хорошими теплофизическими свойствами и низким давлением насыщенных паров.

В работах Кустова с соавт. установлено, что наиболее эффективно терфенила гидрирование изомеров осуществляется на катализаторах, содержащих благородные металлы (Pt, Pd и др), в интервале температур 120-200°С и давлении водорода 70 атм. Обратную реакцию дегидрирования соответствующих изомеров пергидритерфенила проводят в диапазоне Т=250-350°С. Самая низкая температура кипения среди трёх изомеров у ортотерфенила превышает температуру проведения реакции дегидрирования. В условиях, когда температура кипения дегидрируемого субстрата выше, чем температура процесса, каталитическое извлечение водорода в жидкофазной реакции на Pt- или Pd-катализаторах происходит более селективно И эффективно, чем в перегретом состоянии на традиционных катализаторах дегидрирования. Эндотермический характер реакции дегидрирования не допускает перегрева, что понижает вероятность дезактивации катализатора и коксообразования. Водород свободно диффундирует в газовой фазе через тонкую пленку органических водородсодержащих соединений. Однако изомеры терфенила способны при определённых условиях к взаимной изомеризации друг в друга [14,140], что влияет на кинетику реакций. Оригинальное явлений исследование влияния данных на реакции гидрирования И дегидрирования орто-, мета- и пара-изомеров терфенила и пергидротерфенила будет рассмотрено в Главе 3 настоящей работы.

98

Предваряя данные проведённых нами исследований, следует сказать, что в силу изначально более низкой ёмкости по водороду (6,12% мас.), обусловленной наличием метильной граппы, пара субстратов толуолметилциклогексан не вошла в число исследуемых в настоящей работе в качестве потенциальных материалов для систем хранения и выделения водорода. Вместе с тем толуол является наиболее простым и наглядным примером, показывающим изменение поведения замещённых ароматических углеводородов по сравнению с бензолом [256], что позволяет рассматривать систему толуол-метилциклогексан как упрощённую модель более сложных полициклических систем.

1.2.3.3 Системы на основе производных соединений толуола

1.2.3.3.1 Моноциклическая система толуол-метилциклогексан

Толуол (C₆H₅-CH₃; $T_{пл}$ = -95°C, $T_{\kappa un}$ = 111°C, ρ = 0,867 г/см³) и метилциклогексан (C₆H₁₁-CH₃; T_{III} = -126°C, T_{KUII} = 101°C, ρ = 0,77 г/см³), как бензол и циклогексан, являются жидкими субстратами в нормальных условиях, но имеют более низкое давление насыщенных паров ($P_{\rm HII} = 3.8/6.2$ кПа). Вместе с этим, обладая меньшей ёмкостью по водороду, циклическая пара толуолметилциклогексан является наиболее простым и наглядным примером, демонстрирующим изменение поведения замещённых углеводородов по сравнению с бензолом, что позволяет рассматривать её как упрощённую модель более Вследствие сложных полициклических систем. чего многие исследователи предпочитают работать именно с данной парой субстратов в качестве основы систем хранения водорода.

Известно, что в гомологах бензола присутствие электронодонорных (D) или электроноакцепторных (A) заместителей приводит к деформации *σ*-связей бензольного кольца по сравнению с молекулой бензола. Механизм действия донорных заместителей с положительным индукционным эффектом (+*I*), к

которым относятся метильные (CH₃-) группы, обусловлен увеличением степени делокализации положительного заряда σ -комплекса по сравнению с незамещённым π -комплексом бензола, схема которой может быть представлена следующим образом [256]:



где волнистыми линиями отмечены сокращенные длины связей С—С, а стрелками - увеличенные валентные углы атомов С в бензольном цикле.

В результате делокализации стабильность подобного соединения повышается, а энергия активации уменьшается, что способствует ускорению реакции замещения водорода в *мета-* и *пара-*положениях. Объёмный заместитель затрудняет реакцию по *орто-*положению вследствие ван-дерваальсового отталкивания [256]. Вместе с этим перераспределение электронной плотности способствует повышению энергии стабилизации молекулы толуола до ~163 кДж/моль [203].

В соответствии с [257-260], процесс гидрирования толуола на Pt- и Pdкатализаторах состоит ИЗ последовательных реакций присоединения диссоциативно адсорбированного водорода к ассоциативно адсорбированному ароматическому соединению. В соответствии с данным представлением, толуол теряет свою ароматическую природу после присоединения первого атома которое определяет скорость образования неароматического водорода. промежуточного соединения. Данный механизм предполагает неконкурентную адсорбцию водорода и ароматического соединения. Напротив, альтернативный механизм предполагает, что адсорбированное ароматическое соединение образует комплекс с активными центрами на поверхности катализатора и водородом [261]. Следует отметить, что данная схема была успешно применена для реакций гидрирования этилбензола и *м*-ксилола [262,263].

В соответствии с мультиплетной теорией катализа А.А. Баландина для дегидрирования моно- и полизамещённых гомологов циклогексана по одноступенчатому механизму с одновременным удалением всех атомов водорода требуется, чтобы все заместители находились по одну сторону плоскости кольца [157-160]. Для молекулы насыщенного аналога толуола метилциклогексана данное требование достатчоно хорошо выполняется, поскольку, как и циклогексан, молекула метилциклогексана существует в конформации «кресла» и в равновесном состоянии до 95% CH₃-заместителей находится в экваториальном положении [164,165].

Известно, что первые исследования реакций гидрирования толуола и дегидрирования метилциклогексана были проведены ещё Н.Д. Зелинским [1]. В 1960 годы существенный вклад в изучение механизма дегидрирования метилциклогексана внесли Зинфельт с соавт., которые осуществили цикл работ [264-268] по дегидрированию метилциклогексана на катализаторах Pt/Al₂O₃ в широком интервале температур и давлений при разной скорости подачи субстрата. Для того, чтобы не учитывать кинетику обратных реакций дегидрирование метилциклогексана проводили при низких конверсиях исходного реагента (от 4 до 12%). Авторы определили, что реакция имеет нулевой порядок по водороду и почти нулевой порядок по метилциклогексану. Вместе с этим они обнаружили несоответствие между рассчитанным значением энергии активации дегидрирования (*E*_{ак}= 138,1 кДж/моль) и экспериментальной теплотой адсорбции метилциклогексана (Еалс = 125,5 кДж/моль). Авторы не смогли объяснить данное расхождение на основе полного заполнения поверхности И мультиплетной теории катализа Баландина вместо (одноступенчатая реакция с одновременным удалением всех атомов водорода) предложили собственный неравновесный адсорбционный двухстадийный механизм реакции. В соответствии с данным механизмом образующийся из метилциклогексана толуол вначале адсорбируется на поверхности катализатора, а затем десорбируется в газовую фазу:

$$MCH \xrightarrow{k_1} Tol^*s \xrightarrow{k_2} Tol \qquad (2)$$

где MCH и Tol - метилциклогексана и толуола в газовой фазе, Tol*s - адсорбированный толуол.

Предполагая, что только часть активных участков катализатора покрыта толуолом, Зинфельт с соавт. предложили следующее уравнение скорости для данной двухступенчатой реакции:

$$(-r) = \frac{k_2 \times (k_1/k_2) \times p_A}{1 + (k_1/k_2) \times p_A}$$
(3)

где k_1 и k_2 константы соответствующих скоростей реакции.

Энергию активации реакции дегидрирования авторы рассчитали, как разность энергий десорбции толуола с поверхности катализатора и адсорбции метилциклогексана ($E_{a\kappa} = 138,1 - 125,5 = 12,6$ кДж/моль). Полученные в [269] данные при дегидрировании метилциклогексана на Pt-Sn/Al₂O₃ катализаторе подтвердили данный двухстадийный механизм, но энергия активации при этом оказалась заметно выше и составила 118,3 кДж/моль.

В [270] сравнили результаты дегидрирования метилциклогексана на пяти разных Pt-катализаторах: двух оригинальных на α -Al₂O₃ с содержанием Pt – 0,3 и 1 мас. %, а также трёх коммерческих на γ -Al₂O₃ с содержанием Pt – 0,1, 0,5 и 1 мас. %. На всех катализаторах реакцию осуществляли в стеклянном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температурах 340°C, 360°C и 380°C и атмосферном давлении с добавлением и без добавления водорода. Селективность по толуолу для всех пяти катализаторов превысила 99,5%.

Энергии активации для данных пяти катализаторов также оказались близкими и составили ~50 кДж/моль. В ходе длительных испытаний (600 ч) наибольшую стабильность и активность показал катализатор 1% Pt/γ -Al₂O₃, а в целом, катализаторы на основе γ -Al₂O₃ проявили большую активность, чем катализаторы на α -Al₂O₃. На основании полученных данных авторы пришли к выводу, что дегидрирование метилциклогексана является структурно нечувствительной реакцией.

В работе [271] для дегидрирования метилциклогексана использовали ещё большее число катализаторов на основе γ -Al₂O₃: два коммерческих - 1%Pt/Al₂O₃ и 0,5% Pt/Al₂O₃ и пять оригинальных катализаторов. При этом катализаторы 0,3% Pt/Al₂O₃, 1% Pt/Al₂O₃, (0,3% Pt-0,3% Re)/Al₂O₃ и (0,3% Pt-0,3% Pd)/Al₂O₃ были приготовлены методом совместной пропитки прекурсорами, содержащими Pt- и Re, а катализатор (0,3% Pt/0,3% Re)/Al₂O₃ - последовательной пропиткой теми же реагентами на основе Pt и Re. Реакцию вели в трубчатом реакторе в интегральном режиме при разных температурах, давлениях водорода, соотношениях Н₂/МСН и скоростях подачи метилциклогексана. Как и в [270], для всех используемых катализаторов энергии активации оказались близки и составили ~55,4 кДж/моль. При этом наибольшую активность в дегидрировании метилциклогексана проявил оригинальный однокомпонентный катализатор 0,3%Pt/γ-Al₂O₃, а самую низкую - промышленный катализатор 0,5%Pt/γ-Al₂O₃. Наиболее стабильным оказался оригинальный катализатор 1% Pt/γ-Al₂O₃. С использованием большого массива экспериментальных данных, полученных на катализаторе 1% Pt/γ-Al₂O₃, авторы провели моделирование реакции и установили, что для кинетики реакции хорошо подходит модель Хориути-Поляни [272], каторая использовалась ими для описания гидрирования этилена на Ni-содержащих катализаторах.

В [273] авторы предложили три кинетические модели, первая из которых также была основана на модели Хориути-Поляни. В моделях II и III учитывали

поверхностные реакции на катализаторах Pt/Al_2O_3 и $Pt-Re/Al_2O_3$ с одним и с двумя активными центрами, соответственно. Чтобы исключить влияние обратной реакции на кинетику эксперименты проводили при конверсиях метилциклогексана не выше 15%. Авторы установили, что лимитирующей стадией на катализаторе Pt/Al_2O_3 является превращение адсорбированного метилциклогексадиена в адсорбированный толуол, причём энергия активации этой стадии составила 121,7 кДж/моль. На катализаторе $Pt-Re/Al_2O_3$ лимитирующей стадией является образование адсорбированного метилциклогексена из метилциклогексана, а энергия активации этой стадии составила.

Интересные результаты были получены в работе [274], в которой проводили сравнение результатов дегидрирования метилциклогексана на однокомпонентных и двухкомпонентном катализаторах $0,3Pt/\gamma$ -Al₂O₃, $0,3Re/\gamma$ -Al₂O₃ и (0,3Pt-0,3Re)/ γ -Al₂O₃ (S_{BET}= 220 м²/г, размеры гранул 1,5×3,0 мм). Реакцию вели в дифференциальном реакторе из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора и с добавлением водорода (H₂/MCH - (5/1)). Для корректировки молярных соотношений точной реагентов метилциклогексан разбавляли азотом и подавали в реактор со скоростью W/F_{A0} $-2,16 \times 104 \text{ s*g}_{cat}$ /моль (МСН). Реакцию проводили при атмосферном давлении и температурах 325, 350, 375 и 425°С. В некоторых экспериментах в смесь добавляли толуол для изучения эффекта ингибирования. На катализаторах Pt/Al₂O₃ и Pt-Re/Al₂O₃ были получены сопоставимые результаты, тогда как катализатор Re/Al₂O₃ оказался менее активным. Добавление водорода практически не оказывало влияния на активность катализаторов, а толуол усиливал ингибирующий эффект.

Несмотря на то, что в качестве продуктов реакции на выходе из реактора были обнаружены только толуол и водород, для катализатора Pt-Re/γ-Al₂O₃ авторы проанализировали 11 возможных маршрутов прохождения реакций, в

том числе с участием разных участков поверхности. Для разных путей реакции по аналогии с [275,276] были проведены кинетический и статистический анализы, на основании которых авторами был предложен оптимизированный механизм реакции, состоящий из трех основных стадий:

а) адсорбция метилциклогексана на поверхности катализатора;

б) дегидрирование адсорбированного метилциклогексана (стадия, возможно, включала несколько этапов адсорбции метилциклогексана - от адсорбированного метилциклогексена до метилциклогексадиена и, наконец, адсорбированного толуола вместе с тремя молекулами водорода);

в) десорбция толуола.

Итоговое уравнение скорости для данной трёхступенчатой реакции выглядит следующим образом:

$$k \times p_{A} \qquad p_{B} \times p_{C}^{3}$$

$$(-r) = \underbrace{\qquad}_{1 + K_{B} \times p_{B}} \times (1 - \underbrace{\qquad}_{K_{B} \times p_{A}}) \qquad (4)$$

Низкое значение кажущейся энергии активации ($E_{a\kappa} = 51,9$ кДж/моль) авторы объяснили усилением ингибирующего эффекта толуола при повышении температуры. Авторы предположили, что внешне- и внутридиффузионные ограничения не оказывают влияния на скорость реакции, но из-за большого размера частиц диффузия вполне может влиять на скорость и стать причиной низкого значения энергии активации, что коррелирует с данными [277-279].

При разработке математической модели, учитывающей межфазные и внутрифазные градиенты температуры в реакторе с неподвижным слоем катализатора, в случае катализатора (0,25% Pt-0,25% Re)/Al₂O₃ порядок реакции дегидрирования по отношению к метилциклогексану имел отрицательную величину, что авторы связали с дезактивацией катализатора [113]. С целью повышения устойчивости катализатора к дезактивации в [280] уже на стадии приготовления катализатора использовали рН контроль платинохлористо-

водородной кислоты с целью равномерного распределения Pt в порах носителя в процессе пропитки носителя. Показано, что контролируемая высокая дисперсность платины способствует сохранению активности однокомпонентных катализаторов Pt/γ -Al₂O₃ с содержанием Pt от 0,1% мас. до 0,6% мас. даже при низком содержании активного компонента. При катализаторе 0,1%Pt/Al₂O₃ дегидрировании метилциклогексана на при температуре 350°С была достигнута высокая скорость выделения водорода (958 ммоль/гмет/мин) при конверсии и селективности 99%. Высокие показатели в дегидрировании метилциклогексана авторы связали со спилловером водорода.

В цикле работ [275-279] было изучено влияние сульфидирования катализатора на дегидрирование метилциклогексана, идея которого вытекала из исследования Штерба и Хансела [281], обнаруживших положительный эффект на реакцию дегидрирования при отравлении катализатора небольшим количеством серы. В данном цикле работ использовали предварительно сульфидированный биметаллический (0,3%Pt-0,3%Reкатализатор 0,6%Cl)/Al₂O₃ (S_{вет}=200 м²/г, размер частиц 80 мкм). Дегидрирование проводили в дифференциальном реакторе при температурах 350-400°С и давлении, незначительно превышающем атмосферное, с использованием небольших добавок метилциклогексана, водорода и толуола. Следует отметить, необработанном катализаторе и сульфидированном результаты на ЧТО катализаторе практически не отличались. Ho В монометаллическом катализаторе Pt/Al₂O₃ сульфидирование способствовало уменьшению начальной скорости реакции дегидрирования. В газовой фазе, помимо водорода, авторы обнаружили три продукта реакции: метилциклогексан, метилциклогексен и толуол, что, по их мнению, является подтверждением последовательного двухстадийного механизма реакции дегидрирования метилциклогексана. При температурах выше 360°С энергия активации реакции составила 58,6 кДж/моль. Во всех экспериментах толуол проявил себя как ингибитор. В [264-269] было показано, что ингибирующая способность толуола усиливается с увеличением температуры и понижается при росте давления водорода.

В работах [282,283] изучали влияние добавок водорода извне на процесс дегидрирования метилциклогексана. В отсутствии водорода на катализаторах Pt/Al_2O_3 и $Pt-Re/Al_2O_3$ наблюдали образование карбонизированного слоя, состоящего из продуктов реакций гидрогенолиза, а при добавлении водорода катализаторы вели себя по-разному. В случае катализатора Pt/Al₂O₃ содержание побочных продуктов сразу понижалось, а селективность и конверсия увеличивалась. При использовании катализатора Pt-Re/Al₂O₃ действие водорода вначале даже способствовало реакции гидрогенолиза, но через некоторое время ситуация также менялась. В том случае, когда водород был добавлен с самого катализатора $Pt-Re/Al_2O_3$ начала реакции, закоксовывание проходило медленнее. В [274] похожее исследование проводили в интегральном реакторе. Сравнение показало, что результаты дегидрирования метилциклогексана, полученные на двух типах реакторов, могут быть описаны с использованием одного кинетического уравнения (5). Однако энергия активация дегидрирования метилциклогексана в интегральных условиях оказалась выше и составила 56,4 кДж/моль.

В [284] для дегидрирования метилциклогексана также использовали два типа реакторов - дифференциальный и интегральный. Реакцию вели в широком интервале температур, давлений, объёмной скорости подачи и разных соотношениях H₂/MCH и He/MCH с неподвижным слоем сульфидированного катализатора Pt/Al₂O₃. Для расчёта авторы использовали две кинетические модели - двухпараметрическую на основе модели LHHW с одним активным центром на поверхности катализатора и модифицированную, основанную на том, что реакция имеет первый порядок. В обеих моделях параметры реакции имели аррениусовскую зависимость от температуры и равные энергии

активации - по 220,7 кДж/моль, что существенно выше, чем в [274]. При использовании двухпараметрической модели было обнаружено ингибирование реакции толуолом.

Результаты, полученные в работе [285], подтвердили механизм реакции, аналогичный схеме III [273] - с лимитирующей стадией превращения десорбированного метилциклогексена из адсорбированного метилциклогексана, на катализаторе 0,375%Pt/γ-Al₂O₃, сульфидированном и необработанном серой катализаторах (0,375% Pt-0,375Re)/γ-Al₂O₃, но имеющих добавки хлора 0,95-1,02% мас. Вместе с этим, в данном исследовании было показано, что присутствие Re способствовует снижению скорости реакции. Реакцию проводили в дифференциальном реакторе с неподвижным слоем при атмосферном давлении. На трёх катализаторах скорость дегидрирования снижалась с увеличением парциального давления водорода и росла с увеличением парциального давления метилциклогексана.

В работе [286] исследовали температурную зависимость конверсии метилциклогексана от соотношений подаваемого в реактор углеводорода и катализатора Ni-Raney в условиях "wet–dry multiphase" реакции при температурах 483-573 К. Экспериментальные данные оценивали посредством изменения динамического баланса энергии реакции. Анализ показал наличие оптимальной точки, в которой контакт между реагентом и катализатором реализуется наиболее эффективно. В условиях реакции оптимальный баланс энергии был достигут при температуре 523 К и соотношении подаваемого в реактор субстрата и катализатора – 0,5 мл/8г. Это обеспечило высокий показатель конверсии дегидрирования метилциклогексана на катализаторе Ni-Raney (X=65%).

Вследствие высокой эндотермичности реакции дегидрирования на обычном реакторе с неподвижным слоем возможно возникновение больших градиентов температур, способных привести к снижению средней температуры
слое катализатора и неблагоприятно повлиять на его активность И В селективность. Чтобы избежать подобной ситуации, в [287] для компенсации теплопередачи было предложено использовать каталитические реакторы с нанесённым на стенки катализатором. В [122] использовали трубчатый реактор, на внутренней стенке которого напыляли слой катализатора Pt/γ-Al₂O₃. По метилциклогексану реакция имела первый порядок, а кажущаяся энергия активации составила 79 кДж/моль. В [110] катализатор (0,25%Pt/γ-Al₂O₃) наносили на стенки трубчатого реактора из нержавеющей стали. Реакцию проводили при давлениях 2 бар и 4 бар и температурах 325°C и 375°C. При этом не было обнаружено влияния парциального давления на скорость реакции. Реакция также имела нулевой порядок по метилциклогексану, а энергия составила 77,5 кДж/моль. Для оценки активации воспроизводимости результатов в [288] катализатор 2,75% Pt/Al₂O₃ наносили на внутреннюю поверхность стенок трёх трубчатых реакторов ИЗ специально структурированного металла. Полученные результаты оказались близки, и для определения константы равновесия дегидрирования метилциклогексана авторы использовали уравнение первого порядка, в соответствии с которым энергия активации при T=300°C составила 149,3 кДж/моль. Для получения химически чистого водорода, по аналогии с дегидрированием циклогексана, в [235] применили мембрану из аморфного силиката с контролируемым размером пор.

С учётом потенциальной способности ряда других металлов К образованию дополнительных активных центров на поверхности катализатора, ЧТО способствует повышению скорости реакции, В ряде работ для дегидрирования метилциклогексана использовали Мо-содержащие [289], катализаторы. Было установлено что диссоциация водорода, происходящая при восстановлении оксида молибдена МоО₂, способствует брёнстедовских Мо-ОН кислотных центров и смещению образованию термодинамического равновесия в пользу дегидрирования по сравнению с

углеродными носителями. Авторам удалось осуществить дегидрирование 300-380°C вообще метилциклогексана интервале температур без В благородного металла В катализаторе использования на основе MoO_3 , молибдена восстановленного оксида но при ЭТОМ конверсия метилциклогексана оказалась низкой. В [290] использовали двухкомпонентный катализатор Pt/Mo-SiO₂ с содержанием 5% мас. Рt и молярным отношением Mo/Si - 5, 10, 12 и 15. Реакцию проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при 673К и общем давлении водорода 2,2 МПа. Наибольшую активность проявил катализатор с содержанием Мо 8% мас. Данный катализатор показал максимальную устойчивость также К дезактивации. Авторы предположили, что хорошие каталитические полученного катализатора характеристики ИМИ связаны С высокой дисперсностью MoO₂ и Pt^o фаз. Обнаруженное авторами снижение активности катализаторов при более высоком содержании Мо (10,6 и 12,7% мас.), по их связано с образованием core-shell наночастиц MoO_x-Pt, мнению, ЧТО подтверждено рядом физико-химических методов анализа. В [291] авторы не обнаружили различий скорости В константах дегидрирования Pt/LaNiO₃, Pt/La_{0.7}Y_{0.3}NiO₃ и метилциклогексана на катализаторах но установили, что иттрий способствует повышению селективности по водороду и толуолу.

Приведенные данные показывают, что даже в такой, относительной простой системе как толуол-метилциклогексан, существует большой разброс в трактовке механизма реакции и по величинам кажущихся энергий активации. Вместе с этим отсутствует общая точка зрения относительно лимитирующей ингибирования стадии реакции И продуктами дегидрирования метилциклогексана, ЧТО важно для определения скорости реакции И, скорости Строгое соответственно, чистоты И выделения водорода. подтверждение механизма реакций циклических углеводородов на поверхности гетерогенных катализаторов современными спектроскопическими методами усложняется тем, что молекулы углеводородов содержат только атомы углерода и водорода, спектры которых часто довольно сложно интерпретировать однозначно. В работе [292] данную проблему решали путём комбинирования результатов, полученных экспериментальными методами изучения поверхности, таких как температурно-программируемая десорбция (TPD), рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия высокого разрешения (HRXPS), инфракрасная рефлекторно–абсорбционная спектроскопия (IRAS) и NEXAFS.

В соответствии с данными XPS [292], при температуре 200К на спектре молекул толуола с 7 атомами углерода и 8 атомами водорода присутствует только один острый пик с энергией 284,5 эВ. При повышении температуры до 400К пик расширяется и незначительно смещается (284,4 эВ), при этом в области ~284,8 эВ образуется дополнительное плечо. Разложение пика на отдельные компоненты свидетельствует о наличии адиабатических колебаний фенильной и метильной групп (С1) и вибрационного возбуждения связей С-Н (C2). Плечо при 284,8 эВ соответствует колебаниям CH_2 -групп в бензиле (C_6H_5 -CH₂). При температуре 450К и выше остаётся только один пологий пик, соответствующий энергии ~284,3 эВ. На спектрах XPS метилциклогексана при 200К пик с энергий 283,5 эВ шире, чем в толуоле, и также разлагается на компоненты С1 и С2. При повышении температуры до 300К пик смещается до 284,0 эВ, что соответствует образованию нового соединения - π -аллила (C₆H₈-CH₃) [245]. При повышении температуры до 450К пик смещается до 284,2 эВ, соответствующей толуолу. При этом образуется плечо с энергией ~284,8 эВ, соответствующее бензилу [292]. При дальнейшем повышении температуры процесс завершается. По данным NEXAFS, молекулы метилциклогексана и толуола образуют плоскую ориентацию на поверхности Pt(111), в то время как бензил ориентирован почти перпендикулярно поверхности [293].

На кривых TPD авторы при температуре 240 К зафиксировали процесс десорбции большей части метилциклогексана (C₆H₁₁-CH₃) с поверхности Pt(111), в то время как его меньшая часть (35-45%) превращается в π -аллил $(C_6H_8-CH_3)$. По-видимому, π -аллильный цикл образуется благодаря адсорбции молекулы метилциклогексана на поверхности катализатора по трём атомам углерода. При повышении температуры до 310 К π-аллил дегидрируется сначала до бензила с отщеплением водорода от метиленовой группы (C₆H₅-CH₂) и далее - в толуол (C₆H₅-CH₃). При нагревании толуола десорбция не происходит и π -аллил (C₆H₈-CH₃) не образуется, а кривая, принадлежащая бензилу, имеет гораздо большую интенсивность, по сравнению с прямой реакцией [293]. Причина молекулярной десорбции метилциклогексана, вероятно, связана с выделением водорода при образовании π-аллила. Данные факты имеют значение для катализа в реальных условиях, поскольку пути реакций гидрирования-дегидрирования зависят от присутствия на катализаторе адсорбированного водорода [294]. Наблюдаемый сдвиг энергий в одну и другую стороны коррелирует с результатами, полученными для бензола на Pt(111) [295,296]. Небольшие сдвиги в сторону низкой энергии связи приписывают более тонкому слою субстрата на поверхности катализатора.

1.2.3.3.2 Бициклическая система дифенилметан-дициклогексилметан

В молекулах дифенилметана ((C_6H_5)₂-CH₂; T_{nn} = 26-27°C, $T_{киn}$ = 261-262°C, ρ = 1,06 г/см³) и его насыщенного аналога дициклогексилметана ((C_6H_{11})₂-CH₂) соседние кольца соединены через метиленовую группу. Благодаря такому соединению ёмкость по водороду пары дифенилметан-дициклогексилметан выше, чем у системы толуол-метилцилогексан (6,66% мас.), но выше, чем в бициклических системах нафталин-декалин и бифенил-бициклогексил. Вместе с этим в системе дифенилметан-дициклогексилметан оба субстрата являются жидкими при температурах менее 30°C, что в совокупности с большей гибкостью углеводородных циклов представляет несомненный интерес для изучения поведения бициклических соединений в процессе реакций, особенно, с привлечением современных физико-химических методов.



Рис. 11 Схема адсорбции дициклогексилметана на поверхности катализатора Pt (111) по данным NEXAFS [297]: 1) ДЦГМ; 2) двойной π-аллил; 3) одинарный π-аллил; 4) дифенилметан

На рис. 11 приведено схематическое изображение адсорбции молекулы дициклогексилметана на поверхности катализатора Pt(111), созданное по результатам анализа спектров NEXAFS, полученных в интервале температур 140-600К в процессе реакции дегидрирования [297]. В реакции авторы использовали дициклогексилметан, который самостоятельно получали гидрированием на катализаторе 5%Ru/C дифенилметана (Sigma Aldrich; >99%) в автоклаве при температуре 120°C и давлении 10 бар. На спектрах NEXAFS дициклогексилметана (DCMH) при T=140 К проявляются два пика. Более интенсивный пик с энергией 287 эВ на спектре под отражением 90° (спектр *NI*)

и при 286,6 эВ на спектре под отражением 20° (спектр *GI*) соответствует π колебаниям, характерным для CH₂-групп [298, 299]. Небольшой пик с энергией 285 эВ (как на *GI*, так и на *NI* спектрах) отвечает колебаниям б-орбиталей, характерных для циклоалканов.

При повышении температуры до 223К пик с энергий 285 эВ на спектре *NI* исчезает, а на спектре *GI*, наоборот, возрастает, что указывает на наличие π резонанса, характерного для двойных связей C=C [300]. Происходящий на поверхности катализатора процесс авторы описали как частичное дегидрирование циклогексильных колец с образованием промежуточного соединения с двумя π -аллильными кольцами, которое на рис. 11.2 показано в усреднённом виде, так как точное определение положения двойных связей в промежуточных соединениях требуют ещё более тщательных исследований. Адсорбция на поверхности происходит по шести атомам водорода.

В интервале температур 260-330 К около 30% из находящихся на поверхности соединений десорбируются, а остальные вступают в реакцию с превращением одной из π-аллильных групп в фенильное кольцо и выделением (ассоциативной десорбцией) трех атомов водорода. На спектре NI процесс проявляется в виде возникающего слабоинтенсивного пика с энергией 300,5 эВ, образованием фенильных [299]. который связан С групп Небольшая интенсивность пика показывает, что при дегидрировании двух π-аллильных групп образуется только одна фенильная группа, тогда как другая π-аллильная группа остается нетронутой (рис. 11.3). Вместе с этим, вплоть до температуры 323 К на спектре GI основным является пик с энергией 285 эВ. На спектре NI данный пик отсутствует, что свидетельствует о наличии двойной связи (C=C). При этом спектры IRAS [299-302] подтверждают, что все двойные связи (C=C) расположены параллельно плоскости поверхности. При повышении температуры все непрореагировашие π-аллильные соединения дегидрируются с образованием второй фенильной группы. При температуре 423 К на спектре NI

114

вновь появляются пики, характерные для π - и 6-орбиталей в дифенилметане. По расположению пиков полученные кривые похожи на бензол [299], но разное соотношение относительных интенсивностей на обоих *GI* и *NI* спектрах указывает на изменение геометрии адсорбции молекулы по отношению к поверхности катализатора, а именно - одно из фенильных колец отогнуто от поверхности. По данным XPS и TPD на этой стадии реакции, вероятно, происходит расщепление связи C-H в метиленовой группе. Схематическое изображение подобного дифенилметана (DPM II), обедненного водородом, приведено на рис. 11.4.

Следует отметить, что при температурах выше 450 К интенсивность разрыва связи С-Н в метиленовой группе усиливается, что ведёт к закоксовыванию поверхности катализатора И деградации исходного дициклогексилметана как носителя водорода и, как следствие, к снижению ёмкости по водороду системы дифенилметан-дициклогексилметан. При замене Pt(111) палладий Pd(111) платины на реакция дегидрирования дициклогексилметана проходит без стадии образования соединения с одной фенильной группой. Соответственно, образование двух фенильных групп в дифенилметане происходит при более низкой температуре. Но вместе с этим, расщепление С-Н связи также происходит раньше, что способствует более ранней деградации исходного дициклогексилметана И закоксовыванию поверхности и нежелательно для систем хранения водорода [299].

1.2.3.3.3 Системы на основе бензилтолуола и дибензилтолуола

Бензилтолуол (C₁₄H₁₄; $T_{пл}$ = -30°C, $T_{кип}$ = 280°C) и дибензилтолуол (C₂₁H₂₁; $T_{пл}$ = -34°C, $T_{кип}$ = 390°C) относятся к другому типу производных толуола с изолированными кольцами, рассматриваемых в качестве основы химических систем хранения и выделения водорода. Ёмкость по водороду в обоих соединениях составляет по 6,2% мас., что ниже, чем в дифенилметане, но

незначительно превышает ёмкость исходного толуола. Особое внимание бензилтолуол дибензилтолуол заслужили, благодаря И концепции использования В качестве носителей водорода жидких органических водородсодержащих соединений (Liquid Organic Hydrogen Carriers, LOHC) на основе низкоплавких субстратов и их смесей, используемых в промышленности в качестве теплоносителей [303-307]. Как коммерческие продукты, данные соединения уступают своему моноциклическому аналогу толуолу, но являются вполне доступными реагентами. В частности, смеси изомеров бензилтолуола и дибензилтолуола используются под торговыми марками Marlotherm, Farolin и Diphyl И характеризуются высокой степенью чистоты, высокой термостойкостью и стабильностью работы в течение многих десятилетий [303]. Диапазон рабочих температур данных соединений как теплоносителей составляет от 343 до 653 К. Вязкость бензилтолуола ниже, но давление насыщенных паров меньше у дибензилтолуола, что важно при проведении обратимых реакций [304,305]. Величины энтальпий ΔH^{0}_{H2} гидрирования бензилтолуола и дибензилтолуола относительно водорода составляют 63,5 и 65,4 кДж/моль, соответственно, что меньше, чем у толуола ($\Delta H^{0}_{H2} = 67,4$ кДж/моль) и бензола ($\Delta H^{o}_{H2} = 68,6$ кДж/моль). Это означает, что по сравнению с обычными нафтенами высвобождение водорода при дегидрировании обоих пергидробензилтолуолов термодинамически более выгодно.



Гидрирование бензил- и дибензилтолуолов происходит в равных условиях. Наиболее эффективно реакции проходят на Ru-катализаторах при температуре 180°C и давлении 20-50 атм, но в случае дибензилтолуола реакция

116

протекает с меньшей скоростью [304]. Кинетика реакции заметно улучшается при использовании смеси дибензилтолуола с толуолом, а при соотношении дибензилтолуол/толуол, равном 3, эффективность гидрирования является При 95% максимальной. данном соотношении конверсия смеси дибензилтолуола и толуола на катализаторе Pt/Al₂O₃ достигается уже после двух часов гидрирования, тогда как при соотношении 1:1 составляет только 44%. При использовании углеродных носителей показатели хуже: при соотношении дибензилтолуол/толуол, равном 3, конверсия углеводородов через часа дегидрирования на Pt/C катализаторе составляет 93%, а на два катализаторе Pd/C только 72%. После четырёх часов проведения реакции конверсия составляет 94 и 81%, соответственно. Следует отметить, что для достижения конверсии 100% во всех случаях требуется достаточно много времени. Авторы установили, что замедление реакции происходит, в том числе, из-за образования большого числа промежуточных полугидрированных продуктов, гидрирование которых проходит по разным маршрутам и с разной скоростью. В качестве конечных продуктов образуется несколько изомеров пергидродибензилтолуола, которые, в свою очередь, имеют стерические изомеры [146].

Наиболее эффективно дегидрирование пергидродибензилтолуола, как и реакцию гидрирования, проводят на Ru-катализаторах при температурах 280-350°C, но разная реакционная способность стерических изомеров оказывает негативное влияние на объём и скорость выделяемого водорода. Сравнение с парами бифенил-бициклогексил и терфенил-пергидротерфенил без метиленовой группы показывает, что, несмотря на более низкие энтальпии ΔH°_{H2} , температурные режимы реакций гидрирования-дегидрирования систем на основе бензилтолуолов примерно равны [140,304]. Вместе с тем с учётом более низкой ёмкости, системы на основе бензилтолуола и дибензилтолуола уступают бициклическим системам нафталин-декалин и бифенил-бициклогексил, а также трициклической системе терфенил-пергидротерфенил.

1.2.3.4 Системы основе соединений, содержащих гетероатомы

Согласно данным, приведенным в [141], замена атома углерода в карбоциклических ароматических углеводородах на азот. cepy ИЛИ кислородсодержащие группы способствует понижению стандартной энтальпии гидрирования ΔH^{0}_{H2} образуемого гетероциклического соединения (рис. 2). У молекул конденсированных соединений, чередующих бензольные кольца и πсопряженное пятичленное азотсодержащие кольцо, стандартная энтальпия гидрирования ниже, чем у молекул с другими комбинациями колец. Данные показатели послужили для многих исследователей стимулом для изучения возможности использования гетероциклических соединений в качестве основы химических систем хранения водорода с пониженными температурами поглощения и выделения водорода, по сравнению с карбоциклическими углеводородами [308-313].

Простейшим соединением, отвечающим данному условию, является карбазол ($C_{12}H_9N$; $T_{nn}= 246^{\circ}C$, $T_{киn}= 355^{\circ}C$). Теоретическая ёмкость по водороду молекулы карбазола составляет 7,19% мас., что соответствует показателю бензола. Предварительные исследования сразу продемонстрировали заметное снижение температуры гидрирования карбазола по сравнению с бензолом. В [314] полная конверсия карбазола при гидрировании в автоклаве на катализаторе Rh/C была достигнута при температуре 150°C, а в [141] даже при температуре 125°C и давлении 69 бар. При этом следует отметить, что уже при этой температуре вместе с конечным додекагидрокарбазолом ($C_{12}H_{21}N$, *S*=88%) и октагидрокарбазолом ($C_{12}H_{17}N$; *S*=6 %), который образуется при разрыве кольца, содержащего гетероатом. При гидрировании пиридина и его

производных в интервале температур 100-150°С и давлении 70 бар на катализаторах Pd/Al₂O₃, Pd/C, PtO₂ и Rh/C также были обнаружены продукты реакции гидрогенолиза. Индольные производные были полностью прогидрированы на катализаторе Rh/C только при температуре 180°C [315].

Избежать побочных реакций помогает экранирование гетероатома заместителями, наличие которых способствует алкильными повышению карбазолов к устойчивости замещённых реакциям раскрытия кольца. Дополнительный интерес к подобным соединениям вызывает возможность понижения температуры плавления карбазолов 3a счёт использования эвтектических смесей [110]. Например, замена этиловой группы в Nэтилкарбазоле (NEC) на *п*-пропиловую приводит к понижению температуры плавления N-пропикарбазола (NPC) до 48°C, а смеси NEC и NPC имеют ещё более низкие температуры плавления. Вместе с этим, как и в случае бензола и толуола, наличие дополнительной алкильной группы способствует снижению ёмкости хранимого водорода на 0,4 мас. % H₂ на каждое звено цепи поскольку не участвует в поглощении и выделении водорода. Сравнение показывает также тенденцию к снижению реакционной способности на Pt(111) с увеличением длины алкильной цепи. Потеря ёмкости и понижение реакционной способности способствовало тому, что с точки зрения систем хранения водорода дальше Nэтилкарбазола увеличивать длину алкильной цепи оказалось нецелесообразно.

Стандартная энтальпия реакций гидрирования N-этилкарбазола (C₁₂H₈-NH-C₂H₅; $T_{n,n}$ = 68°C, $T_{\kappa un}$ = 270°C) и дегидрирования пергидро-N-этилкарбазола (H₁₂-NEC) относительно водорода составляет ΔH^{0}_{H2} = -50,5±0,8 кДж/моль, что на ~10-15 кДж/моль меньше, чем для систем на основе бензилтолуолов карбоциклических систем [311,312]. Это означает, что по сравнению со всеми рассмотреными выше системами высвобождение водорода при дегидрировании пергидро-N-этилкарбазолом термодинамически более благоприятно. В [146] показано, что наиболее эффективно гидрирование N-этилкарбазола проходит на

Ru-катализаторах, нанесёных на Al_2O_3 . При этом следует отметить, что реакция в автоклаве начинается достаточно интенсивно при довольно низкой температуре 130° C и давлении 70 бар с образованием пиррола, но затем замедляется из-за стерических затруднений у образующихся полупродуктов. Полного насыщения удалось достичь только при повышении температуры до 150° C, которая всё равно ниже, чем температуры гидрирования бензола и других карбоциклических углеводородов.

Обратная реакция дегидрирования гетероциклического пергидро-Nэтилкарбазола, как и дегидрирование карбоциклических соединений, наиболее эффективно проходит на Pt- и Pd-содержащих катализаторах, но температура реакции существенно ниже (*T*=210-220°C) [311,312]:



Основываясь на энергетических преимуществах карбазолов по сравнению с карбоциклическими аналогами, большой интерес к их использованию как основы систем хранения и выделения водорода был проявлен компанией Air Products and Chemicals, Inc. (США) [141]. Исследования показали отсутствие деградации исходных соединений системы N-этилкарбазол - пергидро-N-этилкарбазол в обратимых реакциях гидрирования и дегидрирования в течение 3-5 циклов [316]. Гидрирование N-этилкарбазола осуществляли при $T=170^{\circ}$ C и P=1200 psia H₂, а дегидрирование образуемого пергидро-N-этилкарбазола при $T=200^{\circ}$ C и P=15 psia H₂. Обе реакции проводили в реакторе автоклавного типа. С учётом полученных результатов компания Air Products and Chemicals, Inc. (США) запатентовала систему N-этилкарбазол - пергидро-N-этилкарбазол

(NEC/H₁₂-NEC) в качестве потенциальной системы хранения и выделения водорода.

Однако, более поздние исследования показали, что обратимые реакции гидрирования-дегидрирования систем на основе карбазола и его производных протекают медленно [317-319]. Например, при температуре 443 К и давлении 101 кПа 100%-ная конверсия пергидро-N-этилкарбазола на катализаторе 5% Pd/SiO₂ (средний размер частиц Pd 24 нм) была достигнута за 17 часов проведения реакции. В реакции же дегидрирования пергидрокарбазола конверсия в этих же условиях составила только 53%. Расчёты DFT показали, что энергия адсорбции пергидрокарбазола на поверхности Pd(111) составляет $E_{\rm auc} = 109,4$ кДж/моль, В замещённом пергидро-N-этилкарбазоле a $E_{a \pi c}$ понижается до 95 кДж/моль. При дегидрировании тетрагидрокарбазола при 413 К на катализаторе 5%Pd/Al₂O₃ конверсия 81% наступает через 27 часов реакции обработки [320-322]. Интересно, что после термической катализатора 4%Pd/SiO₂ (средний размер частиц Pd 6 нм) в токе гелия 100%-ной конверсии пергидро-N-этилкарбазола при температуре 443 К и давлении 101 кПа удалось достичь после 1 ч 40 мин проведения реакции.

По данным XPS при дегидрировании пергидро-N-этилкарбазола (H₁₂-NEC) на поверхности Pt(111) вплоть до температуры 200 К на спектрах проявляется только пик исходного соединения с энергией 401,6 эВ [323]. Начиная с температуры 200К, на спектрах XPS наблюдается образование частично гидрогенизированного продукта H₈-NEC (399,8 эВ), и при температуре 240 К количественное соотношение (H₁₂-NEC) / (H₈-NEC) составляет 6 / 4. При температуре около 340 К пик исходного пергидро-N-этилкарбазола (401,6 эВ) полностью исчезает, что свидетельствует о полной конверсии H₁₂-NEC в промежуточные продукты. Конверсия пергидро-N-этилкарбазола 100% с образованием конечного продукта N-этилкарбазола (NEC) наступает при температуре 380 К. При *T*=390 К и выше происходит деалкилирование N-

этилкарбазола по CN-связи с образованием карбазола и углеводородных фрагментов, которые адсорбируются на поверхности катализатора. Поскольку молекула карбазола является менее реакционноспособной по сравнению с алкилзамещёнными аналогами, то её образование в ходе реакции ухудшает характеристики пары N-этилкарбазол додекагидро-Nкинетические этилкарбазол как системы хранения водорода. При замене Pt(111) на Pd(111) энергия активации деалкилирования понижается, а реакция на Pd-катализаторе начинается при *T*=360 К, что на 30 К ниже, чем на Pt-катализаторе. Это говорит большей подверженности к самоотравлению Pd-катализаторов 0 при дегидрировании пергидро-N-алкилкарбазолов. На основании полученных результатов авторы установили, что температура 380 К является оптимальной для проведения реакции дегидрирования пергидро-N-алкилкарбазола. Как химическое соединение пергидро-N-алкилкарбазол в равновесном состоянии имеет не менее пяти стерических изомеров [146], структурные особенности и разные физико-химические характеристики которых повышают вариантность путей реакции дегидрирования, что также сказывается на кинетике реакции и, соответственно, на объёмах и скорости выделяемого водорода. С учётом низкой ёмкости по водороду замещённых гомологов карбазола их потенциал как основы системы хранения и выделения химически чистого водорода ниже, чем соответствующих карбоциклических углеводородов. Вместе V С ЭТИМ технически сложно получить ненасыщенный продукт с необходимой чистотой при перегонке из каменноугольной смолы [324,325].

Сравнение гетероциклических соединений подобных азотсодержащим соединениям, в структуре которых присутствуют гетероатомы серы или кислорода показывает, что для таких соединений как тетрагидропиррол тетрагидротиофен и тетрагидрофуран энтальпии дегидрирования повышаются следующим образом: [N] << [S] ~ [O] и равны 40, 50 и 51 ккал/моль H₂, соответственно [110]. Это свидетельствует о существенном затруднении

реакции по сравнению с азотсодержащими соединениями. Поскольку начальная ёмкость таких соединений сразу уступает требованиям DOE [8], то системы хранения водорода на основе подобных гетерогенных соединений не имеют преимуществ.

В литературе также встречаются примеры использования в качестве систем хранения водорода нетрадиционных гетероциклических соединений, таких как имидазолиевые ионные жидкости, содержащие циклогексановые группы (например, 1-метил-3-[3-(циклогексил)пропил]-имидазолий-бис-(трифторметан-сульфонил)имидиат), которые могут при дегидрировании высвобождать до 12 атом водорода. Данные соединения имеют низкое давление плотность, химически и термически стабильны и не паров, высокую эксплуатации [326]. При воспламеняются при дегидрировании бензимидазолинов, таких как N,N'-диметилдигидробензимидазол, 1,3-диметил-2-фенилбензимидазолин и 1,3-диметилбензимидазолин, на Pd-катализаторох выделение водорода обнаруживается даже при комнатной температуре [110]:



Вместе с тем реальная ёмкость по водороду таких соединений не превышает 2,2% мас. К тому же реакция дегидрирования ионных жидкостей фактически является необратимой.

1.2.4 Механизмы каталитических реакций гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов в аспекте создания систем «субстраткатализатор» для целей хранения и выделения водорода

Из приведенных в главе 1 литературных данных следует, что среди большого разнообразия разработанных и потенциальных технологий

химические системы хранения и выделения водорода на основе каталитических полициклических реакций гидрирования-дегидрирования углеводородов способны обеспечить ряд преимуществ, главными из которых являются высокое гравиметрическое и объёмное содержание водорода [51]. Согласно расчётам, наибольший потенциал в качестве основы систем хранения водорода среди полициклических углеводородов имеют пары, в которых π-сопряжённые ароматические соединения имеют модуль отрицательного стандартного изменения энтальпии в реакции гидрирования | ΔH^{o}_{H2} | меньше 15 ккал/моль (или 62,7 кДж/моль) [141,316]. Вместе с тем анализ литературных данных показывает, что практическая реализация заложенного потенциала далеко отстаёт от теоретически возможных значений, особенно для многокольчатых конденсированных соединений. Например, теоретически возможное количество выделяемого водорода из полициклических нафтенов с учетом полного дегидрирования ДО соответствующих π-сопряжённых ароматических углеводородов составляет до 7,4% мас. (дегидрирование до коронена). Тогда как, реальное количество выделяемого водорода при дегидрировании в одинаковых условиях соответствует ёмкости по водороду всего 0,15% мас. для пентацена (C₂₂H₁₄) и 1% мас. для коронена (C₂₄H₁₂).

Известно. что стабильность всех ароматических соединений при каталитическом гидрировании обусловлена термодинамической устойчивостью ароматической сопряженной системы, высокой энергией активации бензольных колец на каталитическом центре. Специфические же особенности кинетики обратимых реакций гидрирования-дегидрирования определяются строением, формой и степенью конденсации ароматических субстратов и соответствующих циклических нафтенов. Поэтому при разработке эффективных композитных (субстрат-катализатор) недостаточно знаний систем только энтальпий гидрирования и дегидрирования соответствующих субстратов [327-331], поскольку большой вклад вносят также структурный фактор [332] и

соответствие морфологии субстрата и катализатора. Неудивительно, что в литературе достаточно подробно описаны кинетика и механизмы газофазного гидрирования на разных катализаторах в основном более простых молекул моноароматических углеводородов, таких как бензол, толуол и их производные, имеющих большое практическое распространение.

Согласно литературным данным, гидрирование бензола и дегидрирование циклогексана В основном протекают ПО плоскостному механизму С последовательным присоединением или отрывом атомов водорода. При гидрировании бензола лимитирующей стадией является присоединение первого атома водорода, а при дегидрировании циклогексана - отрыв от молекулы второго атома водорода [149,189]. При разрыве СН-связи второй атом водорода совершает валентные колебания вдоль этой С-Н связи и параллельно поверхности катализатора до тех пор, пока их амплитуда не превысит некоторый предел. Энергия отрыва протона соответствует энергетическому барьеру всей реакции дегидрирования. В соответствии с данными РФЭС для хемосорбции циклогексана на поверхность платины Pt(111) требуется ансамбль не менее чем из пяти атомов Pt, а для дегидрирования адсорбированного циклогексана дополнительно требуется ещё не менее восьми атомов Pt [198-201]. При этом дегидрирование циклогексана в циклогексен является структурно нечувствительной реакцией, а дегидрирование циклогексена структурно чувствительной реакцией [193].

Для системы толуол-метилциклогексан полного консенсуса относительно механизма гидрирования толуола пока нет, как и относительно механизма дегидрирования метилциклогексана. Вместе с тем в большинстве исследований лимитирующей стадией реакции гидрирования толуола, как и бензола, принимают присоединение первого атома водорода, при котором толуол теряет свою ароматическую природу. В реакции дегидрирования метилциклогексана лимитирующей стадией принято считать образование и адсорбцию

метилциклогексена [273]. В ходе реакции современными инструментальными средствами анализа зафиксировано образование промежуточного π-аллильного соединения (C₆H₈-CH₃) и бензила (C₆H₅-CH₂), [293]. Для общего описания экспериментальных данных хорошо подходит неконкурентный механизм Хориути-Поляни, но только с условием введения эмпирических коэффициентов давления и/или температуры, влияющих на константу равновесия [273].

Следует отметить, что для систем хранения водорода на основе моноциклических систем были получены самые высокие значения скорости выделения водорода среди всех приведенных в литературе субстратов. При дегидрировании циклогексана на катализаторе Pt/Al на основе анодированного алюминия при температуре 375° C Кария с соавт. [168,169] достигли скорости выделения водорода $3800 \text{ ммоль}(\text{H}_2)/\Gamma_{\text{мет}}/\text{мин}$. Скорости выделения водорода от 500 до 1500 ммоль(H₂)/ $\Gamma_{\text{мет}}/\text{мин}$ при дегидрировании циклогексана и метилциклогексана были зафиксированы ещё несколькими исследователями, но такие показатели наблюдались только в течение нескольких минут после начала реакции, как правило, на протяжении 5-20 минут.

Более длительные периоды сохранения высокой скорости выделения водорода, например, в несколько часов, с конверсией и селективностью 100% в литературе не описаны. Бинивал с соавт. [170] подтвердили стабильность работы катализатора в течение 200 часов, но конверсия гидрирования толуола и дегидрирования метилциклогексана не превысила 60% за один цикл обратимых реакции, что неприемлемо для систем хранения водорода. Более интересные результаты получили Окада с соавт., которые сообщили о сохранении конверсии дегидрирования метилциклогексана на уровне 95% и селективности по толуолу 99% в течение 6000 часов проведения реакции [280]. При этом скорость выделения водорода превысила 1000 нм³/ч, что существенно выше требований к подаче водорода на топливный элемент и даже оставляет резерв для увеличения массогабаритных характеристик инженерных коммуникаций. Полученные данные наглядно свидетельствуют о потенциальной пригодности моноциклических соединений как основы систем хранения водорода с высокой ёмкостью, но с условием разработки более эффективных и стабильных катализаторов.

Исследований, посвящённых полициклическим углеводородам несопоставимо меньше по сравнению с моноциклическими соединениями, тем более в аспекте систем хранения водорода. Значительная часть исследований, посвящённых жидкофазному гидрированию полиароматических углеводородов, связана с гидрированием нафталина и, в гораздо меньшей степени, антрацена. В этом случае интерес больше основан на необходимости решения проблемы утилизации «тяжёлой» ароматики из нефтяного топлива и масел, типичными представителями которой являются оба данных соединения. При гидрировании бензольные кольца в молекуле нафталина, как и при гидрировании бензола, адсорбируются в виде переходного $\pi/6$ -комплекса, который находится в равновесии с л- и б-формами [204-206]. Плоскостная л-адсорбция происходит поверхности рёберная б-адсорбция горизонтально катализатора, a вертикально. При этом $\pi/6$ - и π -формы являются ассоциативными, а 6-форма диссоциативна и приводит к отщеплению атома водорода от ароматического кольца. Адсорбция нафталина происходит на одном активном центре, и его гидрирование структурно-нечувствительной реакций. Реакция является начинается с *цис*-присоединения двух диссоциативно адсорбированных атомов водорода с образованием тетралина, которые далее гидрируются до 9,10окталина, но константа скорости (κ_2) данного превращения почти в два раза ниже. Считается, что для адсорбции тетралина требуется ансамбль из нескольких атомов активного металла, и его гидрирование является структурночувствительной реакцией, но полного консенсуса по данному вопросу не [210]. 9,10-окталин достигнуто Образуемый изомеризуется ЛО октагидронафталина (1,9-окталин), который с высокой скоростью гидрируется до *цис-* и *транс-*декалина. Соотношение между изомерами зависит от того, каким образом ориентирован атом водорода в положении 10 («лицом» или в сторону от поверхности) в промежуточном октагидронафталине [212-214]. При определённых условиях 9,10-окталин может сразу гидрироваться до *цис-* декалина, но скорость реакции очень низкая. Следует отметить, что механизмы гидрирования на Ni- и Pt-катализаторах близко соответствуют друг другу.

Особый интерес к обратной реакции дегидрирования декалина связан с тем, что как компонент дизельной фракции данный субстрат является идеальной моделью для изучения возможности получения водорода непосредственно на борту транспортного средства дегидрированием имеющегося углеводородного топлива (авиационный керосин, дизтопливо и др.) [132]. Наличие стерических изомеров способствует разделению процесса дегидрирования декалина на несколько независимых реакций, таких как дегидрирование цис- и трансизомеров декалина и взаимная иис-транс-изомеризация, конкурентный характер которых оказывает заметное влияние на общую кинетику реакции [127]. Вместе с тем характер дегидрирования декалина принципиальных различий с дегидрированием циклогексана и метилциклогексана не имеет. Сравнение результатов дегидрирования декалина на трёх Pt-катализаторах, нанесённых на γ -Al₂O₃, SiO₂ и активированный уголь, показало, что уравнение 275-345°C скорости реакций диапазоне температур соответствуют В кинетической модели Хоугена-Ватсона, ЯВНЫМ образом учитывающей адсорбцию различных компонентов реакционной смеси [113].

Сопоставление с данными, полученными для систем на основе толуола (дифенилметан-дициклогексилметан, бензилтолуол-пергидробензилтолуол и дибензилтолуол-пергидродибензилтолуол) показало, что реакции гидрирования и дегидрирования образующих данные системы субстратов, с гидрированием и дегидрированием их молекулярных фрагментов (толуол и метилциклогексан) объединяет наличие стадии образования промежуточных *π*-аллильных

соединениий, что замедляет кинетику реакций [297,304]. К недостаткам данных систем следует также отнести относительно низкую ёмкость по водороду, а также расщепление связи С-Н в метиленовой группе при температурах дегидрирования, которое ведёт к деградации субстратов как носителей водорода. Гетероциклические соединения часто гидрируются в кольцо, содержащее гетероатом, с последующим разрывом связи углерод-гетероатом и удалением последнего [141].

Обобщая приведенные данные с точки зрения насыщения ароматического углеводорода водородом, можно выделить нескольких качественных закономерностей. Для конденсированных систем наблюдается корреляция повышения активности в реакциях гидрирования от бензола к антрацену с убылью энергий стабилизации. В связи с чем, большинством авторов позиционируется, что полиароматические углеводороды гидрируются быстрее моноароматических, а трициклическая ароматика гидрируется быстрее бициклической. Бензольное кольцо превращается в полностью насыщенный шестичленый цикл достаточно трудно; нафталин восстанавливается легче, чем бензол, но в тетралин. Антрацен легко гидрируется по связям 9,10, но дальше процесс идёт значительно труднее. Для полициклических углеводородов с 3-4 и большим числом бензольных колец при высокотемпературном гидрировании нужно учитывать термодинамические и стерические ограничения. Вместе с тем ключевым фактором эксплуатации систем хранения ДЛЯ на основе полициклических соединений является разработка эффективных катализаторов, способствующих проведению процессов гидрирования-дегидрирования без образования побочных продуктов реакции. Добавление второго металла (W, Mo, Re, Rh, Ir, Pd и Sn) к Pt- катализатору в некоторых случаях приводит к синергетическому эффекту при дегидрировании ряда циклоалканов, таких как циклогексан, метилциклогексан, декалин и тетралин [177]. Рост конверсии и селективности в случае двухкомпонентных катализаторов Pt-M (М - второй металл) происходит из-за повышения общей активности при расщеплении связи C-H, спилловера водорода, а также водородно-рекомбинационных способностей Pt, что вместе облегчает удаление водорода из реакционной среды и сдвигает химическое равновесие реакции в пользу образования целевых продуктов.

Для линейно-сочленённых полициклических ароматических углеводородов зависимость активности и энергий стабилизации не имеет такого явного характера, как у конденсированных систем, и прохождение реакций в большой степени факторов. При дегидрировании зависит ОТ стерических полициклических нафтенов корреляции наподобие энергии стабилизации у соответствующих аренов вообще не наблюдается, тогда как роль структурного фактора увеличивается многократно. Механизм дегидрирования подобных обычно адсорбцию углеводородов описывают через циклоалкана на катализаторе (в частности, Pt) с одновременной или последующей быстрой диссоциацией атомов водорода через образование π -связи [110], но в каждом конкретном случае требует экспериментального подтверждения. Анализ литературных данных показывает, что данное направление исследований в аспекте создания систем хранения и выделения водорода на основе обратимых реакций гидрирования-дегидрирования органических соединений практически не рассматривается, что открывает широкое поле для исследований.

130

ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования

2.1 Субстраты для реакций гидрирования и дегидрирования

В качестве субстратов для исследований использовали коммерческие реактивы без примесей соединений серы и других химических ядов, В отравляющих катализаторы. реакции гидрирования использовали ароматические углеводороды: бензол (Acros Organics, 99.5%) ($T_{\pi\pi}$ = 5-6°C, $T_{\kappa\mu\pi}$ = 80°С, $\rho = 0.88$ г/см³), нафталин (Acros Organics, 99%) ($T_{пл} = 80-82^{\circ}$ С, $T_{кип} = 217^{\circ}$ С, ρ = 1,14 г/см³), антрацен (Aldrich, 97%) ($T_{nn} = 218^{\circ}$ C, $T_{kun} = 340^{\circ}$ C, ρ = 1,25 г/см³), бифенил (Acros Organics, 99%) ($T_{пл}$ = 69-72°С, $T_{кип}$ = 255°С, ρ = 0,86 г/см³), *орто*терфенил (Aldrich, 99%) (T_{III} = 58-59°С, T_{KUII} = 337°С, ρ = 1,15 г/см³), метатерфенил (Aldrich, 99%) (T_{III} = 86-87°С, T_{KUII} = 379°С, ρ = 1,20 г/см³), *пара*терфенил (Aldrich, 99%) (T_{III} = 212-213°С, T_{KUII} = 389°С, ρ = 1,24 г/см³), смесь орто-, мета- и пара-терфенилов (Santowax-R).

В реакции дегидрирования использовали циклические нафтены: циклогексан, декалин, пергидроантрацен, бициклогексил, пергидро-ортотерфенил, пергидро-*мета*-терфенил, смесь opmo-, мета-И napaпергидротерфенилов с содержанием основного вещества не менее 99%, полученные гидрированием исходных ароматических углеводородов.

2.2 Приготовление катализаторов

2.2.1 Подготовка носителей катализаторов

Лабораторные образцы углеродных носителей готовили из коммерческих экземпляров активированного угля (AC) марок БАУ, АРБ и АРД. Подготовку этих носителей осуществляли в следующей последовательности: кипячение в разбавленной азотной кислоте; декантирование в дистиллированной воде до нейтральной реакции; кипячение в КОН; декантирование в дистиллированной воде до нейтральной реакции; сушка при 130°C в течение 48 часов.

Лабораторные образцы углеродных носителей марки сибунит (Сиб) готовили из коммерческих экземпляров (ЦНХТ ИК СО РАН г. Омск; ρ =0,62 r/cm^3 , размер зерен d=1,5-1,8 мм) декантированием в дисиллированной воде с последующей сушкой в сушильном шкафу при T=130°C в течение 48 часов. Использовали окисленные и неокисленные лабораторные образцы сибунита. Лабораторные образцы оксиленного сибунита (Сиб_{ох}) получали кипячением в концентрированой азотной кислоте С обратным холодильником И перемешиванием магнитной мешалкой (соотношение объёма кислоты к массе Сиб, равное 10/1) в течение 30 минут. Окисленный носитель (Сибох) фильтровали, декантировали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили при 130°С в течение 48 часов.

2.2.2 Синтез катализаторов

В качестве способа приготовления катализаторов использовали пропиточную методику, основанную на нанесении предшественников металлов из водных растворов хлоридных комплексов с последующим восстановлением водородом. В качестве исходных соединений металлов использовали коммерческие реактивы: H_2PtCl_6 ·6H₂O (хч; «Химмед»), Ni(NO₂)₃·6H₂O (хч; «Химмед»), Cr(NO₃)₃·9H₂O (хч; «Acros Organics»). В качестве носителей использовали лабораторные образцы углеродных носителей (см. п. 3.2.1). Полученные катализаторы обозначали как «х% мас. Me/C», где х – массовое содержание активного металла в пересчёте на систему металл-носитель; С углеродный носитель.

Для синтеза однокомпонентных катализаторов Pt/C платину диспергировали на поверхности лабораторных образцов углеродных носителей разных типов. Для носителей на активировонном угле (AC) разных марок исходным реактивом для платиносодержащих катализаторов служил водный раствор H_2PtCl_6 (ω (Pt)=36,3 мас. %) квалификации «хч», который готовили на основе рассчитанного объёма 6-ти водной платинохлористоводородной кислоты $[H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O]$ и раствора 30%-го формалина (250% по отношению к объёму платинохлористоводородной кислоты). На свежепрокалённый на воздухе (2 часа при *T*=105-110°C) носитель (AC) по каплям наносили смесь растворов при температуре 10°C и полученный катализатор сушили на воздухе в течение 24 часов. Просушенный образец катализатора пропитывали 50%-ым раствором КОН (300% по отношению к массе образца) при температуре 5°C. Полученную массу последовательно нагревали на пару при температуре 55-65°C в течение 1 часа, декантировали дистиллированной водой до нейтральной рН и сушили в сушильном шкафу при температуре 105-110°C в течение 2,5 часов [333]. Перед реакцией образцы катализаторов восстанавливали при температуре 320°C в токе водорода, подавемого со скоростью 30 мл/мин, в течение 2 часов.

Для углеродных носителей Сиб и Сиб_{ох} исходным реактивом для платиносодержащих катализаторов служил водный раствор H₂PtCl₆ (ω (Pt)=36.3 мас. %) квалификации «хч», который готовили на основе рассчитанного объёма 6-ти водной платинохлористоводородной кислоты H₂PtCl₆ · 6H₂O. На свежепрокалённые на воздухе (2 часа при *T*=105-110°C) носители Сиб и Сиб_{ох} по каплям наносили раствор H₂PtCl₆ · 6H₂O при комнатной температуре. Пропитанные образцы катализаторов Pt/Сиб и Pt/Сиб_{ох} последовательно сушили в течение 24 часов на воздухе при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу в течение 4 часов при температуре 130°C. Высушенные катализаторы дополнительно прокаливали в течение 2 часов в токе N₂ (99,9%, 50 мл/мин) при температуре 350°C. Некоторые образцы оставляли без дополнительного прокаливания.

Для синтеза однокомпонентных катализаторов Ni/C и Cr/C никель и хром диспергировали на поверхность свежепрокалённый на воздухе (2 часа при $T=105-110^{\circ}$ C) окисленного углеродного носителя Сиб_{ох}, соответственно из

раствора 6-ти водного нитрита никеля $Ni(NO_2)_3 \cdot 6H_2O$ и 9-ти водного раствора нитрата хрома $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (оба квалификации «хч») с последующим восстановлением водородом. Пропитанные образцы катализаторов $Ni/Cuб_{ox}$ и $Cr/Cuб_{ox}$ последовательно сушили в течение 24 часов на воздухе при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу в течение 4 часов при температуре 130°C. Высушенные катализаторы дополнительно прокаливали в течение 2 часов в токе N_2 (99,9%, 50 мл/мин) при температуре 500°C.

При синтезе двухкомпонентных катализаторов Pt/Ni/C и Pt/Cr/C платину наносили посредством рассчитанного количества водного раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, соответственно на однокомпонентные катализаторы Ni/Cuб_{ox} и Cr/Cuб_{ox} (см. выше). Катализаторы готовили, сушили и прокаливали по методике, используемой при синтезе Pt/Cuб_{ox} (см. выше).

В двухкомпонентных NiCr/C катализаторах, не содержащтх платину, использовали разную последовательнось нанесения металлов. В катализаторе 3Ni/1,5Cr/Сиб_{ох} никель по каплям наносили посредством рассчитанного количества раствора Ni(NO₂)₃ · 6H₂O на свежепрокалённый на воздухе (2 часа $T = 105 - 110^{\circ} \text{C}$ при И охлаждённый ДО комнатной температуры однокомпонентный катализатор 1,5Cr/Сибох. В двухкомпонентном катализаторе 1,5Cr/3Ni/Сиб_{ох} без платины хром по каплям наносили посредством рассчитанного количества раствора Cr(NO₃)₃ · 9H₂O на свежепрокалённый на воздухе (2 часа при $T=105-110^{\circ}$ C) и охлаждённый до комнатной температуры однокомпонентный катализатор 3Ni/Cuб_{ox}. В двухкомпонентном катализаторе (1,5Cr-3Ni)/Сиб_{ох} без платины хром и никель по каплям наносили посредством рассчитанного количества смеси раствора $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и раствора $Ni(NO_2)_3 \cdot$ на свежепрокалённый на воздухе (2 часа при $T=105-110^{\circ}$ C) и $6H_2O$ охлаждённый до комнатной температуры углеродный носитель Сибох. После этого пропитанные образцы соотвествующих двухкомпонентных катализаторов последовательно сушили в течение 24 часов на воздухе при комнатной температуре, затем в сушильном шкафу в течение 4 часов при температуре 130° С и дополнительно прокаливали в течение 2 часов в токе N₂ (99,9%, 50 мл/мин) при температуре 500° С.

В трёхкомпонентных катализаторах PtNiCr/C платину наносили по каплям посредством рассчитанного количества водного раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ на термически обработанные при *T*=500°C в токе азота двухкомпонентные катализаторы 3Ni/1,5Cr/Cиб_{ох}, 1,5Cr/3Ni/Cиб_{ох} и (1,5Cr-3Ni)/Cиб_{ох} (см. выше). Пропитанные образцы соответствующих трёхкомпонентных катализаторов PtNiCr/Cиб_{ох} последовательно сушили в течение 24 часов на воздухе при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу в течение 4 часов при температуре 130°C. Катализаторы дополнительно прокаливали в течение 2 часов в токе N₂ (99,9%, 50 мл/мин) при температуре 350°C.

Перед проведением реакций гидрирования и дегидрирования все катализаторы, включая коммерческие, активировали непосредственно в реакторах автоклавного (или проточного) типа по разным методикам.

Для Ni- и Cr-содержащих катализаторы без платины использовали методику A: 1) нагрев до 105° C в токе N₂ (99,9%, 50 мл/мин); 2) выдержка при данных условиях в течение 1 часа; 3) нагрев до 150° C в токе N₂ (99,9%, 50 мл/мин); 4) нагрев до 150° C в токе N₂ (99,9%, 50 мл/мин); 5) нагрев до 500° C в токе H₂ (99,9%, 30 мл/мин); 6) выдержка при данных условиях в течение 2 часов; 7) охлаждение в токе H₂ (99,9%, 30 мл/мин) до температуры реакции.

Все Pt-содержащие катализаторы активировали по методике Б: 1) нагрев до 105° C в токе N₂ (99,9%, 50 мл/мин); 2) выдержка при данных условиях в течение 1 часа; 3) нагрев до 150° C в токе N₂ (99,9%, 50 мл/мин); 4) нагрев до 150° C в токе N₂ (99,9%, 50 мл/мин); 5) нагрев до 500° C в токе H₂ (99,9%, 30 мл/мин); 6) выдержка при данных условиях в течение 2 часов; 7) охлаждение в токе H₂ (99,9%, 30 мл/мин) до температуры реакции.

2.2.3 Определение физико-химических свойств носителей и катализаторов

Морфологию и состав образцов катализаторов определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборах «Hitachi SU8000» (Япония) и «JEOL JSM-6390 LV» (Япония), оснащённых приставками для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Oxford Instruments X-max (EDX). Образец помещали на двухсторонний углеродный проводящий скотч, наклеенный на медно-цинковый столик, после чего вакуумировали в камере прибора. Регистрацию микрофотографий проводили при ускоряющем напряжении 5-25 кВ и рабочей дистанции 8-10 мм; спектры EDX фиксировали при 20 кВ и рабочей дистанции 10 мм [334].

образцов Микроструктуру просвечивающей исследовали методом электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Hitachi HT7700 (Hitachi, Япония) в режиме светлого поля с ускоряющим напряжением 100 кВ, а также методом ПЭМ высокого разрешения с помощью микроскопа JEM 2100F (Jeol, Япония), снабженного электронной пушкой с полевой эмиссией, корректором сферических аберраций Cs (CEOS GmbH, Германия) и электронов GIF (Gatan, США). Ускоряющее энергетическим фильтром напряжение составляло 200 кВ, разрешение по точкам – 0,1 нм, по линиям – 0,08 нм. Для вычисления среднего размера *R* частиц металлов обрабатывали не менее 50 частиц на ПЭМ-изображениях соответствующих катализаторов [335]. Расчёт среднего размера частиц и кластеров активных металлов проводили в программе Image-Pro Plus. Для вычисления среднего размера *R* обрабатывали не менее 50 частиц.

Кривые термопрограммированного восстановления (ТПВ) регистрировали на лабораторной установке, включающей систему подготовки газов, реактор с трубчатой печью и детектор по теплопроводности. Восстановление образцов осуществляли смесью газов 5% H₂/Ar. Скорость потока составляла 23 мл/мин. Скорость линейного нагрева составляла 12°С/мин. Катализаторы предварительно подвергали термообработке в инертной атмосфере для разложения остаточного нитрата. Для этого образцы нагревали в токе азота 30 мл/мин до 400°C со скоростью 10°/мин, а затем медленно (3°/мин) охлаждали до комнатной температуры.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом порошковом дифрактометре «ДРОН-3», установленного в геометрии Брэгга-Брентано, при использовании Си Каизлучения (длина волны λ =1,5418 Å) с графитовым монохроматором в режиме пошагового сканирования (шаг 0,1°, экспозиция на точку - 5 с). Основной интервал съёмки 20°–90° (20). Обработка полученных дифрактограмм осуществлялась с использованием программы РНАN для качественного и количественного рентгенофазового анализов с учётом правила Вегарда [336].

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) использовали для определения состава поверхности углеродных носителей и катализаторов, а также для исследования содержания и типа поверхностных функциональных групп. Спектры регистрировали на приборе Axis Ultra DLD (Kratos, Великобритания) с использованием монохроматического Al Kα излучения (1486,6 эВ). Обзорные РФЭС спектры получали при энергии пропускания анализатора, равной 160 эВ и шаге 1 эВ. Спектры высокого разрешения регистрировали с энергией пропускания анализатора 20 эВ при прецизионной фиксации отдельных линий и шагом 0,05 эВ [337]. Калибровку спектрометра проводили по линии Au 4f7/2 – 83,96 эВ.

Катализаторы в количестве 0,02 г восстанавливали в токе водорода 50 мл/мин при скорости нагрева 8°/мин до 400°С в измерительной ячейке вибрационного магнитометра и выдерживали при этой температуре до постоянного значения намагниченности. Ячейка вибрационного магнитометра представляет собой проточный кварцевый микрореактор, позволяющий

исследовать химические превращения в условиях *in situ* [338]. Постоянное значение намагниченности означало окончание процесса восстановления.

Текстурные характеристики были измерены методом низкотемпературной адсорбции N_2 на лабораторном адсорбционном порозиметре. Удельная площадь поверхности (S_{BET}) была рассчитана по модели Брунауэра-Эмметта-Тэллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении P/P_0 0.05 – 0.3. Средний размер пор и их объём определяли методом низкотемпературной сорбции азота на приборе ASAP-2020 Plus Micromeritics (США). Дегазацию вели при температуре 250°C в течение 3 часов. Расчёт параметров осуществляли по десорбционной кривой с использованием модели Баррета-Джойнера-Халенды (ВЈН) [339].

Размер частиц (*d*) и дисперсность (*D*) активных металлов в катализаторах определяли методом хемосорбции СО при температуре 35° С на микроанализаторе ASAP-2020 Plus Micromeritics (США). При расчёте *d* принимали, что частицы катализатора имеют сферическую форму. Оценку дисперсности многокомпонентной системы проводили с использованием стехиометрического коэффициента *K*= 1,5, где *K* – число молекул СО на один атом металла (*K* вводится с учётом различных форм адсорбции СО) [340].

2.3 Каталитические эксперименты

Гидрирование исследуемых ароматических углеводородов с разной степенью конденсации (бензол, нафталин, антрацен, бифенил, терфенил) проводили в автоклавах высокого давления R-201 (Корея) с внутренним объёмом 100 мл и PARR-5500 (США) с внутренним объёмом 600 мл с перемешиванием реакционной массы со скоростью 600 об/мин. Температуру и давление варьировали в зависимости от гидрируемого ароматического углеводорода: жидкофазное гидрирование нафталина и антрацена проводили при температуре 280°С и давлении 90 атм, а бензола, бифенила и изомеров

терфенила - при 180°С и 70 атм, соответственно. Во всех опытах объёмное соотношение субстрат/катализатор составляло 10/1 ($V_{cy6}/V_{\kappa ar}$, см³). Поглощение водорода контролировали по изменению давления на манометре автоклава. Через определённые промежутки времени реакцию останавливали и отбирали пробы. Полноту реакцию оценивали хроматографически.

Активность катализаторов и субстратов в реакции гидрирования оценивали по нескольким критерям. В качестве основного критерия принимали конверсию арена (X%), измеренную в идентичных условиях. Поскольку в системах хранения водорода задачей гидрирования является не полная конверсия ароматического углеводорода, а получение полностью насыщенного субстрата, то за удельную каталитическую активность катализаторов гидрирования (A_g) принимали количество молей образовавшегося нафтена, отнесенное к суммарному количеству молей металлов Me (Pt, Pd и др.) в катализаторе в единицу времени: $A_g = [(моль(нафтена)/моль(Me) * t^1].$

Дегидрирование исследуемых полициклических нафтеновых углеводородов (циклогексан, декалин, пергидроантрацен, бициклогексил, пергидротерфенил) проводили в сконструированной автором оригинальной проточной каталитической установке (рис. 12). Образец катализатора загружали в стальной реактор диаметром 10 мм и длиной 230 мм. Неподвижный слой катализатора фиксировался в центре реактора с помощью кварцевой ваты. Реактор помещали в печь и нагревали до температуры реакции. Исследуемый циклан в жидком состоянии при температуре 90-95°С подавали в реактор насосом высокого давления типа HPP 5001 с объёмной скоростью 1 ч⁻¹. Все каталитической установки также коммуникации термостатировали при температуре 90-95°С. На выходе из реактора водород и продукты реакции сепарировались. Объем выделившегося водорода определяли с помощью барабанного счётчика газа типа РГ7000. Pt- и Pd-содержащие катализаторы перед гидрированием и дегидрированием активировали в токе водорода (30)

мл/мин) при температуре 320°С в течение 2 часов. Ni- и Cr-содержащие катализаторы активировали в течение 2 часов при температуре 500°С.



Рис. 12. Проточная каталитическая установка дегидрирования:

1 - баллон с водородом; 2,13 - двухходовой кран Swagelok; 3,7 - манометры (М1, М2); 4,6,16,19 - трехходовой кран Swagelok; 5 – проходной фильтр односторонний Swagelok; 8 – насос высокого давления; 9 - емкость с субстратом; 10 – реактор; 11 - хомутовый электронагреватель; 12-терморегулятор «Термодат»; 14 – фильтр Swagelok; 15 - змеевик; 17,23-сатуратор; 18 - мембранный клапан; 20 - емкость с водой (контроль выделения газа); 21 - счетчик газовый; 22 - термостат; 23 – мембранный фильтр

При дегидрировании некоторых субстратов определяли оптимальные условия реакции в зависимости от температуры и объёмной скорости подачи $(V_{\rm L}, {\rm q}^{-1})$ субстрата в реактор, которые затем использовали для сопоставления с условиями дегидрирования других субстратов. Реакцию вначале проводили в диапазоне температур 250-340°C с объёмной скоростью 1 ${\rm q}^{-1}$, а затем при температурах 280°C и 300°C – с объёмными скоростями 0,5, 1,0 и 1,5 ${\rm q}^{-1}$.

Основным критерием сопоставления активности катализаторов являлась их способность к извлечению максимального количества водорода по реакции дегидрирования пергидро-*мета*-терфенила при прочих равных реакционных условиях. Для этого использовали конверсию дегидрирования и селективность по конечному продукту после 4 часов проведения реакции. Поскольку основным продуктом реакции в химических системах хранения является водород, то в качестве дополнительного критерия сравнения использовали удельную активность катализаторов в реакции дегидрирования (A_d), которую рассчитывали, как общее число молей водорода, выделившееся за весь период дегидрирования соответствующего углеводорода, отнесенное к суммарному числу молей активных металлов Me_{ак} (Pt, Pd и др.) катализатора в единицу времени: $A_d = [(моль(H_2)/моль(Me_{ak}) * t^{-1}].$

Сепарацию водорода от паров углеводородов в реакции дегидрирования осуществляли на основе конструкционных особенностей каталитической установки с помощью обратных клапанов (Swagelok, США) и оригинальных водородпроницаемых мембран. Мембраны на основе керамических трубчатых носителей (α -Al₂O₃) со средним размером пор до 0,2 мкм в виде пробирки с толщиной стенки 1 мм, наружным диаметром 8 мм и длиной 120 мм синтезированы методике ФГУП РНЦ «Курчатовский ПО институт». Использовали водородопроницаемых мембран: с два вида нанесением карбонизованного покрытия толщиной ~ 100 мкм на наружной поверхности (I) и без нанесения карбонизованного покрытия (II). В качестве прекурсора для карбонизованного слоя использовали фенолформальдегидную смолу резольного типа марки ЛБС-1 (состав в соответствии с ГОСТ 901-78, изм.1-6: массовая доля смолы – 58-60%, массовая доля свободного фенола – до 9,0%, массовая доля воды – не более 10%, время желатинизации – до 100 сек). Карбонизованный слой без проникновения в структуру приповерхностного слоя создавался посредством увеличения адгезионной способности смолы к подложке с помощью использования разных режимов сушки, термостабилизации И модификации поверхности подложки. Основным критерием оценки способности мембран к сепарации водорода принималось количество

растворённых углеводородов, определённое в смеси растворителей на выходе из сепаратора.

Количество примесей в газовой смеси на выходе из сепаратора оценивалось хроматографически при помощи калибровочной таблицы, при построении которой предусматривалась возможность уноса вместе с водородом из реакторной зоны всех кипящих фаз. Для этого в качестве исходного был взят образец не полностью гидрированного *мета*-терфенила со степенью конверсии 94% и селективностью по пергидро-*мета*-терфенилу 92%. Навеску образца общим количеством 0.0003 грамма, состоящему из пергидро-*мета*-терфенила (более 90%), *мета*-терфенила (6%) и смеси частично-гидрированных форм ПГМТ с добавлением следов бифенила (всё около 4%), добавляли к 1 мл чистой смеси 50/50 циклогексана и бензола квалификации «чда», что соответствовало приведённой концентрации углеводородов в растворе 300 ppm (или 0,03%). Аналогичным образом готовили пробы с концентрацией 1500, 1000, 500, 150 и 50 ppm и анализировали на хроматографе.

На выходе из реактора водород и продукты реакции поступали в стандартный металлический сатуратор, предназначенный для основного разделения жидких продуктов реакции от газообразных. Выход сатуратора для жидких продуктов соединялся с приёмником. Газовый выход сатуратора соединялся с герметичной стеклянной колбой с двумя трубками вместо отверстий, служащими, соответственно, для входа в колбу газообразных продуктов реакции и выхода из неё сепарированных газов. К концу входной стеклянной трубки, расположенной внутри колбы примерно на 1/3,дополнительно герметично приклеивалась исследуемая мембрана в форме пробирки, сквозь которую в колбу поступал сепарированный водород. Далее водород через выходное отверстие в колбе направлялся в специальный цилиндр, полностью заполненный смесью растворителей циклогексан/бензол В соотношении 1/1 общим объёмом 100 мл. Выходное отверстие из цилиндра также через стеклянную трубку соединялось непосредственно с измерителем объёма очищенного газа - барабанного счётчика газа типа РГ7000. Таким образом, образующаяся в результате реакции дегидрирования газовая смесь, состоящая из водорода и возможных сопутствующих газообразных продуктов реакции, после прохождения через пробирку мембраны попадала сначала в объём колбы, потом в цилиндр со смесью растворителей, где возможные органические примеси должны были раствориться, а очищенный водород поступить на счётчик объёма выделившегося газа. Для лучшей конденсации попадающих в цилиндр возможных газообразных продуктов реакции цилиндр со смесью растворителей дополнительно помещался в водяной холодильник.

Продукты реакций гидрирования и дегидрирования анализировали на хроматографе КристаЛюкс-4000М, оснащенном ПИД с капиллярной колонкой ZB-5 (ZEBRON, USA). Анализ выполняли в программируемом режиме 70-220°С при скорости нагрева 6°С/мин. Идентификацию полугидрированных и побочных продуктов реакции проводили на хроматомасспектрометре FOCUS DSQ II ("Thermo Fisher Scientific", США) с капиллярной колонкой TR-5MS ("Thermo", США). Чистоту выделяемого водорода определяли методом газовой хроматографии с детектором по теплопроводности на насыпной колонке Porapak Q. Конверсию углеводородов в гидрировании и дегидрировании (X) рассчитывали по формуле: $X = (c_0-c)/c_0 \ge 100\%$, где c_0 и с - начальная и конечная концентрации превращаемого субстрата. Селективность (S) рассчитывали по формуле: $S(i) = \sum c(i) / \sum c(k) \ge 100\%$, где $\sum c(i)$ и $\sum c(k) - сумма$ концентраций группы продуктов и всех продуктов реакции, соответственно. Чистоту выделяемого водорода в реакции дегидрирования определяли методом газовой хроматографии с детектором по теплопроводности на насыпной колонке Porapak Q.

ГЛАВА 3. Скрининг субстратов для системы «субстрат-катализатор»

3.1 Гидрирование-дегидрирование *мета*-изомеров терфенила/пергидротерфенила как модели органической компоненты системы «субстраткатализатор»

Согласно данным литературного обзора, мобильная система аккумуляции (накопления), хранения, транспортировки и генерации водорода, чтобы быть эффективной, должна иметь:

- гравиметрическое содержание хранящегося водорода не менее 6,0 мас. % H₂ (> 2,0 кВт*ч/кг) и объёмную плотность не менее 0,04 кг/л H₂ (>1,3 кВт*ч/л);

- высокую скорость заправки и низкую энергию высвобождения водорода в относительно мягких реакционных условиях (*T*^oC, *P* атм);

- низкую летучесть и токсичность используемых субстратов;

- высокую взрывобезопасность и низкую стоимость.

Сравнение систем хранения на основе физических и физико-химических типов связи водорода с материалом или средой хранения свидетельствует о несоответствии при нормальных условиях каждой из них необходимым требованиям - либо по целевым показателям (в случае гидридов металлов и адсорбционных материалов), либо по энергозатратам на производство водорода (в случае жидкого водорода), либо по безопасности (при использовании сжатого водорода в баллонах под высоким давлением). Причём, гравиметрическое содержание и плотность водорода в данных системах зависит от давления и температуры. В отличие от физических и физико-химических систем, в химических соединениях водород естественным образом находится как элемент в структуре субстратов, в которых содержание и плотность водорода (от 0,07 кг/л) не зависят от внешних факторов. В структуре химических соединений водород может долго и безопасно храниться, транспортироваться на большие расстояния при нормальных условиях, а при необходимости - выделяться и
трансформироваться в другие виды энергии (тепловую, электрическую). При этом выделение водорода из некоторых химических соединений с высокой ёмкостью (аммиак, боргидриды и т. д.) носит необратимый характер. Среди систем наибольший интерес представляют возобновляемых химические системы «органический субстрат-катализатор» на основе ароматических углеводородов, которые имеют ёмкость по водороду выше 7,2% мас. и способны к каталитическим реакциям гидрирования-дегидрирования. Метод характеризуется относительно простыми механизмами насыщения (гидрирование) и выделения (дегидрирование) водорода.

В соответствии с литературными данными, наиболее исследуемыми системами хранения водорода на основе обратимых реакций гидрированиядегидрирования являются только три пары субстратов: бензол-циклогексан, толуол-метилциклогексан и, в меньшей степени, нафталин-декалин. Примеры других полироматических углеводородов описываются намного реже. Главным преимуществом данных пар соединений является их широкая коммерческая доступность и сходство физико-химических и эксплутационных свойств с характеристиками традиционных нефтяных топлив. Вместе с тем, несмотря на высокую изученность, как системы хранения водорода данные пары субстратов К практической реализации не получили. числу основных причин стерические факторы исследователи относят И термодинамические ограничения, которые не позволяют достичь полного насыщения и выделения водорода, но системного анализа причин с использованием широкого круга экспериментальных данных не проводились. Очевидно, что ключом к решению эффективной системы «субстрат-катализатор» является создания задачи выявление механизмов полного насыщения и выделения водорода на основе установления связи каталитических свойств со структурой и морфологией при реакций гидрирования-дегидрирования системном исследовании полициклических углеводородов.

145

Следует отметить, что в системах хранения водорода ключевой стадией является реакция дегидрирования, которая отвечает за подачу водорода на топливный элемент. Гидрирование выполняет вспомогательную роль И направлено на получение полностью насыщенных соединений, готовых к проведению обратной реакции. Поэтому в настоящей работе разработку взаимодействия каталитических систем и характер их С субстратом разрабатывали, ориентруясь на ключевую реакцию дегидрирования. Поскольку в системе «субстрат-катализатор» обе составляющие изначально неизвестны, то задачу решали методом итераций, начиная с построения и изучения модельной системы, для чего выбирали пару субстратов арен-нафтен, с участием которых осуществляли предварительный поиск катализатора («предкатализатора»), эффективного в реакциях гидрирования и дегидрирования.

Известно, что общее представление о механизме реакций можно получить, если использовать близкие по строению соединения, размеры и форма молекул которых последовательно меняются. В настоящей работе в качестве субстратов использовали полициклические углеводороды с разной степенью конденсации. В реакции гидрирования - это коммерческие реактивы, такие как нафталин, антрацен, бифенил и *орто-*, *мета-* и *пара-* терфенилы (табл. 3). В ключевой реакции дегидрирования использовали соответствующие полициклические нафтены, такие как декалин, пергидроантрацен, а также их линейно-сочленённые аналоги - бициклогексил, соответствующие изомеры пергидротерфенила. Поскольку большинство из исследуемых полициклических нафтенов не являются доступными коммерческими продуктами, то субстраты для дегидрирования получали самостоятельно гидрированием их ароматических аналогов. Оценку и сравнение реакционной способности всех исследуемых субстратов проводили по результатам гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана. Таблица 3. Некоторые термодинамические характеристики исследуемых полициклических ароматических углеводородов

| Субстрат | Формула | Стандартные | Энтальпии | Ёмкость |
|-----------------------|---|----------------------------|--|----------|
| | | энтальпии | гидрирования | по Н2, % |
| | | образования (298,15 | (<i>X</i> =95%), Δ <i>H</i> ₉₅ , | мас. |
| | | К, 0.1 МПа), ∆ <i>Н</i> °, | ккал/моль [145] | |
| | | кДж/моль [327] | | |
| | | | | |
| Бензол | C ₆ H ₆ | 49,5 <u>+</u> 0,5 | -15,6 | 7,14 |
| Нафталин | C ₁₀ H ₈ | 77,9 <u>+</u> 0,1 | -15,29 (<i>ųuc</i>) | 7,25 |
| | | | -15,81 (транс) | |
| Антрацен | C ₁₄ H ₁₀ | 129,2 <u>+</u> 0,1 | -15,8 | 7,29 |
| Бифенил | C ₁₂ H ₁₀ | 100,5 <u>+</u> 1,5 | -16,0 | 7,23 |
| орто-Терфенил | <i>o</i> -C ₁₈ H ₁₄ | 182,5 <u>+</u> 3,6 | * | 7,26 |
| мета-Терфенил | <i>m</i> -C ₁₈ H ₁₄ | 161,3 <u>+</u> 3,8 | -15,8 | 7,26 |
| <i>пара</i> -Терфенил | <i>p</i> -C ₁₈ H ₁₄ | 158,8 <u>+</u> 3,4 | -15,7 | 7,26 |

*нет данных

Следует отметить, что использование для выбора наиболее эффективной пары арен-нафтен даже относительно небольшого ряда полициклических углеводородов обуславливает необходимость анализа большого массива неизвестных параметров. Вместе с этим из данных табл. 3 следует, что энтальпии 95%-ной конверсии гидрирования по водороду исследуемых ароматических соединений по водороду, а также ёмкость по водороду, несмотря на разную степень конденсации, практически не отличаются. Об этом же

свидетельствуют графики температурных зависимостей (рис. 13) равновесных концентраций продуктов гидрирования бензола, бифенила, нафталина и антрацена, рассчитанные по программе HSC [341].



Рис. 13 Равновесные концентрации продуктов гидрирования бензола, бифенила, нафталина и антрацена, рассчитанные методом HSC

Из данных на рис. 13 видно, что реакционные области, в которых достигаются равновесные концентрации при гидрировании исследуемых ароматических углеводородов И дегидрировании соответствующих полициклических нафтенов лишь незначительно различаются между собой, что вместе с данными табл. 3 говорит о термодинамической «близости» всех исследуемых соединений. Это обуславливает возможность снижения числа анализируемых параметров при предварительном выборе катализатора посредством использования только одного из взятых для анализа субстратов. По мнению автора для этой целей лучше всего подходит циклическая пара метатерфенил/пергидро-*мета*-терфенил. Выбор высококипящих трициклических соединений как модели обоснован возможностью перенесения сделанных на основании полученных результатов выводов и обоснований на субстраты с меньшей степенью конденсации, а также возможностью проведения реакции без без дезактивации катализатора. В условиях, когда температура кипения дегидрируемого субстрата выше ($T = 369^{\circ}$ C), чем температура процесса (T =300-340°С), каталитическое извлечение водорода в жидкофазной реакции на Ptили Pd-катализаторах происходит более селективно и эффективно, чем в перегретом состоянии более легкокипящих субстратов на традиционных Эндотермический дегидрирования. катализаторах характер реакции дегидрирования допускает перегрева, что вероятность не понижает дезактивации катализатора и коксообразования и не требует принудительной дистилляция продуктов реакции из реактора. Водород свободно диффундирует В газовой фазе через тонкую пленку органических водородсодержащих соединений. Вместе с этим сделанные на основании полученных результатов выводы и обоснования для этой пары субстратов могут быть экстраполированы как на орто-, так и на пара-изомеры терфенила/пергидротерфенила, а также допускают возможность перенесения на другие субстраты с меньшей степенью модельной пары выбирали наиболее эффективный конденсации. Для скрининг «предкатализатор», проводили большого для чего числа катализаторов, так или иначе имеющих отношение к гидрогенизационным процессам.

3.1.1 Скрининг катализаторов дегидрирования пергидро-*мета*-терфенила

Известно, что в активных металлах наибольшей каталитической активностью обладают кристаллографические плоскости с небольшими индексами [342]. В отношении платины различия в каталитической активности кристаллографических плоскостей Pt (100), Pt(111) и Pt(110) могут быть

связаны с различным расстоянием Pt-Pt и электронным состоянием атомов платины, а значит и различными условиями адсорбции на данных плоскостях [343]. Известен способ воздействия на каталитические свойства через малое изменение зарядового состояния металла [344]. Один из подходов для достижения такого изменения использование оксидных носителей, обладающих кислотными или основными свойствами, которые, как полагают, поляризуют нанесённые частицы металла, в результате чего их поверхность оказывается частично заряжена положительно или отрицательно. В части гидрогенизационных процессов установлено, что при нанесении на кислотные носители наночастицы металла способны приобретать положительный заряд, что может способствовать возрастанию удельной активности катализаторов с электронодефицитными свойствами в реакции гидрирования, а также повышать устойчивость к действию каталитических ядов. Другой путь основан на сплавлении активного металла (Pt, Pd) с другими металлами. В качестве второго компонента сплава, как правило, используют *d*-металлы, повышающие каталитическую активность катализатора (Fe, Ni, Co, Ag и другие) [345-347]. Вторую группу составляют металлы, повышающие коррозионную стабильность катализатора (Cr, V, Mn) [348]. При сплавлении увеличение каталитической может быть обусловлено изменением размеров активности формы И металлических наночастиц, формируемых на носителе, а также расстояний между атомами активных металлов, числа ближайших соседей, изменением природы и степени покрытия поверхностными оксидными слоями [345-348]. Возможно также растворение модифицирующего металла с поверхности частиц с увеличением площади поверхности благородного металла и увеличением доли кристаллических плоскостей с низкими индексами, наиболее активных с точки зрения катализа [342]. С другой стороны, если работа выхода электронов из активного металла имеет более высокое значение по сравнению с работами

выхода электронов из других металлов, то при контакте возможно протекание электронов на активный металл, что обуславливает его частичное заряжение.

Таблица 4. Работа выхода электронов и поверхностная энергия металлических Pt, Ni и Cr

| Металл | Работа выхода электронов, эВ | Поверхностная энергия, Дж/м ² |
|--------|------------------------------|--|
| | [349] | [350] |
| Pt | 5,30-5,55 | 1,966 |
| Ni | 4,91-5,01 | 2,087 |
| Cr | 4,60 | 2,174 |

Вместе с этим в разрабатываемой системе «субстрат-катализатор» оба компонента изначально не определены, поэтому разработку катализатора для него начали с предварительного его выбора, для чего провели скрининг большого числа катализаторов, так или иначе имеющих отношение к гидрогенизационным процессам. Основываясь на литературных данных в том, что выбор эффективных катализаторов дегидрирования нафтеновых субстратов более ограничен, по сравнению с реакцией гидрирования ароматических углеводородов, скрининг катализаторов для систем «субстрат-катализатор» проводили с акцентом на реакцию дегидрирования. В первую очередь рассматривали катализаторы с Pt и Pd в качестве активного металла, нанесённых на подложку из оксида алюминия и более нейтральные углеродные носители. В качестве модифицирующих металлов использовали Ni и Cr с более низкими энергиями выхода электронов (табл. 4).

Как отмечалось в Главе 1, пергидро-*мета*-терфенил не является коммерческим продуктом. Поэтому скрининг катализаторов дегидрирования проводили с использованием лабораторных образцов пергидро-*мета*-терфенила с содержанием основного вещества не менее 99%, наработанных

гидрированием *мета*-терфенила (Aldrich, 99%) на катализаторе 10Pt/AC (AC активированный уголь, Aldrich) при $T=180^{\circ}$ С, P=70 атм H₂ и скорости перемешивания реакционной массы 700 об/мин. Следует заметить, что поскольку в данном случае основной задачей была наработка субстрата для реакции дегидрирования, то для гидрирования в автоклаве использовали большее количество катализатора. Скрининг коммерческих и заведомо оригинальных катализаторов дегидрирования пергидро-мета-терфенила нафтеновой компоненты $(\Pi\Gamma MT)$ как модельной «субстратсистемы катализатор» проводили в проточном реакторе.

Всего было протестировано более 40 катализаторов. Однако, для некоторых катализаторов, у которых металлы также обладали более низкими энергиями выхода электронов, конверсии дегидрирования пергидро-метатерфенил оказались заведомо ниже. Поэтому с учётом большого массива данных, результаты, полученные с их участием, при обсуждении не использовались. Вместе с этим отметим также, что влияние металлов на активность катализаторов в системах «субстрат-катализатор» изучали на заключительной стадии данного исследования при формировании высокоселективных модифицированных низкопроцентных Pt/C катализаторов дегидрирования бициклогексила. Наиболее интересные каталитические данные по реакции дегидрирования пергидро-*мета*-терфенила в мета-терфенил (МТ) с использованием наиболее типичных Pt-содержащих катализаторов на углеродных носителях представлены в таблице 5, а с использованием модифицированных катализаторов в - таблице 6.

152

Таблица 5. Скрининг катализаторов Pt/C в реакции дегидрирования пергидро*мета*-терфенила ($T=320^{\circ}$ C; P=1 атм, $V_{L}=1$ ч⁻¹)

| N⁰ | Катализа- | Углеродный нос | итель | Время | <i>V</i> (H ₂), | Кон- | Селек- |
|----|-----------------------|----------------|-------------------|-------|-----------------------------|------------|------------|
| | тор | тип/ размер | г/см ³ | реак- | л/ч | версия, | тивность |
| | | зерна | | ции, | | <i>X</i> % | по МТ, |
| | | (гранулы) | | МИН | | | <i>S</i> % |
| 1 | 10%Pt/C | БАУ/ 2-3 мм | 0,28 | 60 | 2,88 | 99 | 93 |
| | | | | 120 | 2,76 | 86 | 82 |
| | | | | 600 | 2,70 | 73,2 | 74,0 |
| 2 | 10% Pt/C [*] | Aldrich/ | 0,42 | 90 | 4,57 | 88 | 65 |
| | | < 0,1 мм | | 300 | 3,58 | 81 | 57 |
| | | | | 390 | 3,28 | 74 | 61 |
| 3 | 5%Pt/C | сибунит/ | 0,71 | 90 | 5,15 | 93 | 95 |
| | | 3 мм | | 180 | 5,15 | 81 | 89 |
| | | | | 600 | 4,54 | 79 | 89 |
| 4 | 5%Pt/C | YHT/ | 0,42 | 90 | 5,04 | 83 | 81 |
| | | < 0,1 мм | | 210 | 3,61 | 83 | 74 |
| 5 | 5%Pt/C | АРБ/ | 0,55 | 90 | 4,62 | 89 | 75 |
| | | > 2 mm | | 210 | 4,22 | 79 | 84 |
| 6 | 5%Pt/C | сибунит/ | 0,65 | 90 | 4,79 | 94 | 95 |
| | | 1,5-1,8 мм | | 150 | 4,74 | 74 | 96 |
| 7 | 3%Pt/C* | Aldrich/ | 0,32 | 90 | 4,92 | 92 | 94 |
| | | < 0,1 MM | | 300 | 4,80 | 87 | 93 |
| | | | | 720 | 4,75 | 85 | 80 |
| 8 | 3%Pt/C | АРБ/ | 0,51 | 90 | 3,80 | 76 | 65 |
| | | >2 мм | | 210 | 3,46 | 70 | 69 |
| 9 | 3%Pt/C | сибунит/ | 0,67 | 90 | 5,32 | 94 | 95 |
| | | 1,5-1,8 мм | | 360 | 4,70 | 91 | 78 |

| 10 | 1%Pt/C | сибунит/ | 0,66 | 210 | 4,28 | 92 | 73 |
|----|--------|------------|------|-----|------|----|----|
| | | 0,1 мм | | 330 | 4,15 | 92 | 71 |
| 11 | 1%Pt/C | сибунит/ | 0,65 | 90 | 5,35 | 98 | 81 |
| | | 1,5-1,8 мм | | 210 | 4,67 | 81 | 59 |

* коммерческие катализаторы фирмы Aldrich

Таблица 6. Скрининг модифицированных катализаторов в реакции дегидрирования пергидро-*мета*-терфенила (*T*=320°C; P=1 атм, *V*_L=1 ч⁻¹)

| N⁰ | Катализатор | Носите | ль | Время | <i>V</i> (H ₂), | Кон- | Селек- |
|----|---|----------------------------------|-------------------|-------|-----------------------------|---------|------------|
| | | тип/ | г/см ³ | реак- | л/ч | версия, | тивность |
| | | размер | | ции, | | Χ% | по МТ, |
| | | зерна | | МИН | | | <i>S</i> % |
| | | (гранулы) | | | | | |
| 1 | 5%Pt /Al ₂ O ₃ * | $\gamma - Al_2O_3$ | 0,53 | 150 | 2,26 | 43 | 38 |
| | | | | 600 | 1,23 | 44 | 14 |
| 2 | (0,7%Pt-3%Ni- | γ-Al ₂ O ₃ | 0,67 | 90 | 4,50 | 80 | 72 |
| | 1,5%Cr)/Al ₂ O ₃ | | | 360 | 3,51 | 80 | 61 |
| 3 | (0,8%Pt-3%Ni)/ | Силика- | 0,66 | 120 | 4,11 | 65 | 83 |
| | ${\rm SiO_2}^*$ | гель | | 600 | 2,78 | 64 | 76 |
| 4 | 4,8%Pd /C* | АРД/ | 0,61 | 90 | 4,62 | 77 | 95 |
| | | > 2 mm | | 360 | 3,61 | 71 | 95 |
| 5 | 2,5% Pd /Al ₂ O ₃ * | $\gamma - Al_2O_3$ | 0,56 | 90 | 2,26 | 38 | 92 |
| | | | | 240 | 1,23 | 35 | 90 |
| 6 | (2%Pd-1,5%Cs)/ | сибунит/ | 0,63 | 90 | 3,26 | 58 | 96 |
| | C^* | 0,1 мм | | 270 | 2,59 | 54 | 94 |
| 7 | (0,12%Pd-3,8%Ni- | $\gamma - Al_2O_3$ | 0,76 | 90 | 1,14 | 26 | 85 |
| | 4,3% Cr)/Al ₂ O ₃ * | | | 240 | 0,55 | 23 | 73 |
| 8 | (40%Mo-30%Ni)/ | $\gamma - Al_2O_3$ | 1,17 | 90 | 0,36 | 22 | 6 |
| | $Al_2O_3^*$ | | | | | | |

| 9 | (48%Ni-27%Cr)/ | $\gamma - Al_2O_3$ | 1,05 | 150 | 0,35 | 16 | 13 |
|----|------------------------------|----------------------------|------|-----|------|----|----|
| | $Al_2O_3^*$ | | | | | | |
| 10 | (0,1%Au- | γ -TiO ₂ | 1,58 | 90 | 0,20 | 22 | 80 |
| | 0,025%Ni)/TiO2 ^{**} | | | 240 | 0,15 | 8 | 37 |

*коммерческие катализаторы ООО «Редкинский катализаторный завод»

**коммерческий катализатор фирмы Chevron

Полученные в ходе скринига экспериментальные данные показали превосходство Pt-содержащих катализаторов над всеми другими видами дегидрирования пергидро-мета-терфенила катализаторов реакции В В проточном режиме. Сопоставление данных табл. 5 и 6 также показывает, что по всем контролируемым в ходе данной реакции показателям (конверсия, селективность, количество и скорость выделяемого водорода) катализаторы на основе углеродных носителей превосходят катализаторы на основе оксидных носителей. Для участвовавших в скрининге катализаторов с наиболее высокими показателями ряд активности в реакции дегидрирования пергидро-метатерфенила может быть представлен следующим образом: $Pt/C > Pd/C > Pt/Al_2O_3$ > Pt/SiO₂. При этом следует отметить, что селективность по *мета*-терфенилу для Pd-катализаторов даже более высокая, чем у Pt-катализатора на оксиде алюминия, но конверсия пергидро-*мета*-терфенила и, как следствие, объёмы выделяемого водорода на Pd-катализаторах ниже. Заслуживает внимания факт повышения активности и селективности трёхкомпонентных катализаторов в данной реакции при модифицировании платины никелем и хромом, в то время как при добавлении этих же металлов к палладию подобного эффекта не наблюдается. Преимущество катализаторов на инертных углеродных носителях над оксидными носителями имеет важное значение с точки зрения систем хранения водорода. Поскольку оксидные носители характеризуются наличием кислотных активных центров, которые способствуют реакциям крекинга и

гидрогенолиза, это ведёт к деградации нафтенового субстрата как носителя водорода.

С другой стороны, при сравнении результатов, полученных на однотипных катализаторах Pt/C (Aldrich) на мелкодисперсном активированном угле (размер частиц <0,1 мм) с содержанием Pt 10% мас. и 3% мас., катализатор с меньшим содержанием платины показал более стабильные результаты. Падение активности катализатора 3Pt/C (Aldrich) не превысило 5% в течение 720 минут эксперимента. Вероятной причиной более слабых показателей катализатора 10Pt/C (Aldrich) является блокировка части платины в микропорах и недоступность для субстрата, что говорит о неэффективности использования большого количества платины при создании системы «субстрат-катализатор» для целей хранения водорода. Такие показатели, как конверсия, селективность и количество выделяемого водорода на катализаторе 3Pt/C (Aldrich) соответствуют ёмкости по водороду пергидро-*мета*-терфенила 7,14 и 7,06% мас. Н₂ после 300 и 720 минут реакции, соответственно, при максимально возможной ёмкости пергидро-*мета*-терфенила – 7,2% мас. H₂. Близкие параметры реакции были получены на катализаторе 3Pt/Сиб (размер гранул 1,5-1,8 мм), а также на катализаторе 1Pt/Сиб (размер гранул <0,1 мм), гранулы которого были подвергнуты механическому дроблению. Однако в ходе длительных испытаний дезактивация данных катализаторов наступала быстрее.

3.1.2 Характеризация катализаторов дегидрирования пергидро-метатерфенила методами физико-химического анализа

Два катализатора Pt/C на разных углеродных носителях с содержанием Pt 3% мас. (табл. 5, №7 и №9) и три катализатора на γ-оксиде алюминия, показавших наиболее высокие результаты (табл. 5, №1, №5 и №7), были проанализированы методами электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) и методами физико-химического анализа, и вновь протестированы при гидрировании *мета*-терфенила и дегидрировании пергидро-*мета*-терфенила. Состав указанных пяти катализаторов и сведения об их морфологии приведены в таблице 7.

Таблица 7. Данные о морфологии катализаторов гидрирования *мета*-терфенила и дегидрирования пергидро-*мета*-терфенила

| N⁰ | Катализатор | Насыпная | Удельная | Размер | Дисперс- |
|----|---------------------------------------|-------------------|--|---------------|--------------|
| | | плотность, | площадь | частиц | ность |
| | | г/см ³ | поверхности, | металла, | металла, |
| | | | $S_{\rm E 	ext{ } T} { m m}^2/{ m r}$ | <i>d</i> , нм | <i>D</i> , % |
| 1 | 5Pt/Al ₂ O ₃ | 0,72 | 230 | 1,5-2 | 67 |
| 2 | 2,5Pd /Al ₂ O ₃ | 0,72 | 215 | 4,5-5 | 25 |
| 3 | (0,12Pd-3,8Ni-4,3Cr)/ | 0,74 | 130 | 25-27 | 4 |
| | Al ₂ O ₃ | | | | |
| 4 | 3Pt/AC | 0,32 | 760 | 5-5,5 | 22 |
| 5 | 3Pt/Сиб | 0,65 | 300 | 2-2,5 | 49 |

Микрофотографии трёх нанесённых катализаторов на оксиде алюминия (рис. 14), сделанных с одинаковым увеличением, свидетельствуют о различии в них формы и средних размеров структурообразующих частиц, что придаёт общим иерархическим макроструктурам поверхности этих катализаторов морфологическую индивидуальность. По данным хемосорбции СО удельная площадь поверхности ($S_{\rm EPT}$) однокомпонентного катализатора 5Pt/Al₂O₃ (табл. 6) составляет 228 м²/г. СЭМ-изображение (рис. 14, a) данного катализатора свидетельствует развитой поверхности, состоящей 0 ИЗ множества индивидуальных частиц со средними размером около 0,2 мкм, которые формируются в агрегаты с неупорядоченной структурой с размерами, превышающими 4 мкм.



Рис. 14 СЭМ-изображения катализаторов: 5Pt/Al₂O₃ (*a*), 2,5Pd/Al₂O₃ (*b*), (0,12Pd-3,8Ni-4,3Cr)/Al₂O₃ (*в*,*г*)

Площадь поверхности однокомпонентного катализатора 2,5Pd/Al₂O₃ имеет близкое значение ($S_{\rm EЭT}$ =216 м²/г). Однако морфологию поверхности данного палладиевого катализатора (рис. 14, *б*) определяют агрегаты в виде искажённых сфер диаметром около 4 мкм. Структура индивидуальных частиц в трёхкомпонентном палладиевом катализаторе (0,12Pd-3,8Ni-4,3Cr)/Al₂O₃ (рис. 14, *в*) напоминает кораллы с переплетающимися «отростками» длиной до 0,4 мкм, хорошо видные при большем увеличении (рис. 14, *г*). При этом площадь поверхности катализатора (0,12Pd-3,8Ni-4,3Cr)/Al₂O₃ заметно ниже, чем в двух однокомпонентных катализаторах ($S_{\rm EЭT}$ =131 м²/г).



Рис. 15 СЭМ-изображения катализаторов 3Pt/AC (а) и 3Pt/Сиб (б)

Микрофотографии Pt-катализаторов, нанесённые на углеродные носители приведены на рис. 15. СЭМ-изображение однокомпонентного катализатора 3Pt/AC (рис. 15, *a*) является типичным для активированных углей. Морфологию 3Pt/AC катализатора определяют сросшиеся частицы разной формы с размерами >2 мкм. Благодаря развитой поверхности площадь $S_{\text{БЭТ}}$ катализатора 3Pt/AC на активированном угле имеет наиболее высокое значение из всех тестируемых катализаторов и составляет 759 м²/г. Поверхность катализатора 3Pt/Сиб (рис. 15, б) на углеродном носителе «сибунит» обладает большей морфологической однородностью, катализатор на активированном угле. При чем ЭТОМ микрофотографий, сделанных сопоставление на разных сканирующих микроскопах, показывает, что морфология поверхности катализатора 3Pt/Сиб имеет схожий характер с катализатором 5Pt/Al₂O₃, но катализатор на сибуните имеет более рыхлую структуру. По данным хемосорбции СО (табл. 7) площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ катализатора 3Pt/Сиб равна 304 м²/г, что ближе к катализатору 5Pt/Al₂O₃ на оксиде алюминия, чем к катализатору 3Pt/AC на активированном угле. Тем не менее, по данным СЭМ-микроскопии, на макроуровне все пять исследуемых катализаторов имеют развитую поверхность, состоящую из

множества частиц с разной формой и размерами, что придаёт морфологическую индивидуальность поверхности каждого из них.

Микроструктуру исследуемых пяти катализаторов (табл. 7) изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В отличие от макроструктуры, ПЭМ-изображения трёх катализаторов, нанесённых на Al₂O₃, свидетельствуют о сходстве их микроструктуры, которую определяют игловидные кристаллиты оксида алюминия (рис. 16).



Рис. 16. ПЭМ-изображение катализаторов 5Pt/Al₂O₃ (*a*) и (0,12Pd-3,8Ni-4,3Cr)/Al₂O₃ (*б*)

На рис. 16 видно, что частицы активных компонентов располагаются на поверхности только некоторых из кристаллитов. В промежутках между микроблоками из игловидных кристаллов располагаются микропоры (от 0,6 до 1,5 нм) и мезопоры (до 45 нм) [351]. Оценка средних размеров игловидных кристаллитов оксида алюминия по ПЭМ-микрофотографиям на примере однокомпонентного катализатора $5Pt/Al_2O_3$ и трёхкомпонентного катализатора (0,12Pd-3,8Ni-4,3Cr)/Al_2O_3 показывает их примерное равенство (~25-30 нм), несмотря на разный состав этих катализаторов.



Рис. 17 Микродисперсионный анализ (EDX) катализатора 5Pt/Al₂O₃



Рис. 18 Картирование поверхности катализатора 5Pt/Al₂O₃ по элементам (O, Al, Cl и Pt)

Исходя из данных микдродисперсионного анализа (EDX) в исследуемых катализаторах на основе оксида алюминия нет примесей других металлов. При этом анализ EDX катализатора 5Pt/Al₂O₃, помимо алюминия и платины, показал наличие кислорода и хлора, который, видимо, частично сохранился после нанесения прекурсора платины (рис. 17). По данным анализа хемосорбции CO, средний размер и дисперсность частиц активного компонента (Pt) в катализаторе 5Pt/Al₂O₃ составляет 1,5-2 нм и 67%, соответственно. В одно- и трёхкомпонентных Pd-катализаторах, нанесённых на оксид алюминия, размеры частиц Pd и дисперсность заметно различаются. В соответствии с данными хемосорбции CO, в катализаторе 2,5Pd/Al₂O₃ средние размеры частиц составляют 4,5-5,0 нм при дисперсности 25%, а в катализаторе (0,12Pd-3,8Ni-4,3Cr)/Al₂O₃ эти величины составляют 25-27 нм и 4%, соответственно. Картирование анализируемой частицы на рис. 17 катализатора 5Pt/Al₂O₃ свидетельствует о равномерном распределении обнаруженных элементов по поверхности носителя (рис. 18).



Рис. 19 ПЭМ-изображения катализаторов 3Pt/AC (a) и 3Pt/Сиб (б)

Изображение скола зерна (рис. 20) показывает, что активный компонент (Pt) равномерно распределяется по поверхности катализатора 3Pt/Сиб.



Рис. 20 ПЭМ-изображение скола катализатора 3Pt/Сиб

Картирование изображений катализатора 3Pt/AC на активированном угле также свидетельствует о равномерном распределении Pt по поверхности носителя (рис. 21).



Рис. 21 Картирование поверхности катализатора 3Pt/AC по элементам (С и Pt)

По данным анализа хемосорбции СО, средний размер и дисперсность частиц платины катализаторе 3Pt/Сиб составляют 2-2,5 нм и 49%, а в катализаторе 3Pt/AC - 5-5,5 нм и 22%, соответственно. Пористая структура

активных углей характеризуется наличием всех типов пор: субмикро- и микропоры (до 2 нм, удельный объём 0,2-0,6 см³/г), мезопоры (2-50 нм, 0,15-0,2 см³/г) и макропоры (>50 нм, 0,02-0,10 см³/г) [351]. Сибунит является преимущественно мезопористым материалом. В соответствии с результатами анализа хемосорбции СО средний размер пор в исследуемом катализаторе на сибуните составляет около 4 нм.



Рис. 22 Гистограммы распределения частиц Pt по размерам для катализаторов 3Pt/Сиб (а) и 3Pt/AC (б)

В отличие от исследуемых катализаторов на оксиде алюминия, фиксируемое количество активного компонента (Pt) на ПЭМ-изображениях катализаторов Pt/C оказалось достаточным для оценки средних размеров Pt. Гистограммы распределения частиц Pt по размерам для обоих катализаторов Pt/C, рассчитанных на основе их ПЭМ-изображений, приведены на рис. 22. Сравнение показывает, что в катализаторе 3Pt/Сиб преобладают мелкие кластеры платины (до 2 нм), которые в соответствии с рис. 186 в основном локализуются на внешней поверхности глобул «сибунита». Катализатор 3Pt/AC на активированном угле имеет более широкое распределение частиц Pt по размерам (*d*_{ср}=7 нм). Следует сказать, что значения средних размеров частиц платины, полученные методом хемосорбции СО и ПЭМ-анализа в целом коррелируют друг с другом. Обобщая приведенные данные электронной

микроскопии и хемосорбции СО можно сказать, что при определённом сходстве морфологии на макроуровне ПЭМ-изображения исследуемых катализаторов свидетельствуют о разном построении их микроструктуры. Наноструктуру 3Pt/AC катализатора на активированном определяют угле агрегаты неопределённой формы, по всему объёму которых равномерно распределяются частицы активного компонента (Pt). В катализаторе 3Pt/Сиб частицы Pt в основном располагаются на поверхности глобул. При этом микроструктуру активированного угля в основном определяют микро- и макропоры, а сибунит является преимущественно мезопористым материалом. Микроструктуру катализаторов на оксиде алюминия определяют игловидные кристаллиты, промежутки между которыми являются микропорами и мезопорами. Частицы активного компонента располагаются на поверхности отдельных игловидных кристаллитах оксида алюминия.

3.1.3 Гидрирование *мета*-терфенила

В таблице 8 приведены данные по гидрированию *мета*-терфенила (МТ) и дегидрированию пергидро-*мета*-терфенил (ПГМТ) на исследованных пяти катализаторах. В реакции гидрирования катализаторы оценивали по времени, необходимого для полного насыщения *мета*-терфенила, а при дегидрировании пергидро-*мета*-терфенила - по конверсии и селективности по *мета*-терфенилу после 4 часов проведения реакции. Кроме того, рассчитывали удельную активность катализаторов, отнесённую к числу молей металлов в катализаторе в единицу времени.

Анализ экспериментальных данных по гидрированию *мета*-терфенила в автоклаве (табл. 8) показывает, что насыщение субстрата водородом на катализаторах на углеродных носителях происходит заметно быстрее, чем на катализаторах на оксиде алюминия. В соответствии с данными физикохимического анализа, катализаторы на углеродных носителях обладают более

165

развитой поверхностью, которая облегчает доступ реагента к активному металлу. Вместе с этим в оксиде алюминия больше микропор, которые способствуют диффузионным ограничениям и, соответственно, снижению активности катализаторов, полученных на его основе. Сравнение двух катализаторов Pt/C на разных углеродных носителях показывает, ЧТО мета-терфенила гидрирования (конверсия, результаты время полного гидрирования) для них в пределах ошибки опыта не отличается, несмотря на большую разницу в площади поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$), дисперсности (D) и размере частиц активного компонента (d). Возможной причиной является блокировка части кристаллитов Pt, находящихся в микропорах катализатора на основе активированного угля, что снижает долю доступной для реакции поверхности активного металла.

Таблица 8. Активность катализаторов в гидрировании *мета*-терфенила и дегидрировании пергидро-*мета*-терфенила

| № | Катализатор | Гидрирование МТ | | | Дегидрирование ПГМТ | | |
|---|---|-----------------|----------------|---------|---------------------|--------------|-------------|
| | | Х, % | <i>t</i> , час | A_{g} | <i>X</i> , % | <i>S</i> , % | $A_{\rm d}$ |
| 1 | 5Pt/Al ₂ O ₃ | 99 | 15 | 0,06 | 43 | 38 | 0,5 |
| 2 | 2,5Pd/Al ₂ O ₃ | 73 | 20 | 0,04 | 35 | 90 | 0,9 |
| 3 | (0,12Pd-3,8Ni-4,3Cr)/Al ₂ O ₃ | 86 | 16 | 0,01 | 26 | 85 | 0,2 |
| 4 | 3Pt/AC | 100 | 4 | 0,80 | 92 | 94 | 2,8 |
| 5 | 3Pt/Сиб | 99 | 5 | 0,32 | 91 | 95 | 1,4 |

Заслуживает внимания более высокая активность в реакции гидрирования *мета*-терфенила трёхкомпонентного катализатора (0,12Pd-3,8Ni-4,3Cr)/Al₂O₃по сравнению с однокомпонентным катализатором 2,5Pd/Al₂O₃, имеющим гораздо большую концентрацию палладия. При этом следует отметить, что

дробление исходных гранул катализатора (0,12Pd-3,8Niмеханическое 4,3Cr)/Al₂O₃способствовало увеличению конверсии *мета*-терфенила до 99% при снижении времени гидрирования до 12 часов, в то время как аналогичная обработка катализатора $2,5Pd/Al_2O_3$ не приводила к изменению активности по сравнению с исходным состоянием. В трёхкомпонентном Pd-катализаторе с низким значением удельной поверхности ($S_{F \to T} = 131 \text{ м}^2/\Gamma$) искусственное разделение «кораллообразных отростков», по-видимому, способствует увеличению активной поверхности катализатора, тогда как для развитой поверхности катализатора 2,5Pd/Al₂O₃ ($S_{F \to T} = 216 \text{ м}^2/\Gamma$) дробление исходных гранул не приводит к подобному эффекту.

При дегидрировании пергидро-*мета*-терфенила в проточном реакторе активность катализаторов Pt/C на углеродных носителях, как и в реакции гидрирования, также заметно превышает активность катализаторов на оксиде алюминия, в том числе однокомпонентного катализатора 5Pt/Al₂O₃ с большим содержанием платины. Среди трёх катализаторов на основе оксида алюминия конверсия понижается вместе со снижением содержания активного металла. При этом обращает на себя внимание высокая селективность Pd-содержащих катализаторов по целевому продукту *мета*-терфенилу. Вместе с тем, в отличие от реакции гидрирования, при дегидрировании ПГМТ меньшее содержание Pd обуславливает более низкую конверсию и селективность трёхкомпонентного катализатором.

Из результатов, полученных для катализаторов Pt/C на разных углеродных носителях видно, что, как и при гидрировании, кинетические параметры дегидрирования (конверсия, селективность) для обоих катализаторов в пределах ошибки опыта также не отличается (рис. 23), несмотря на большую разницу в удельной поверхности ($S_{\rm EFT}$), дисперсности (D) и размере частиц активного компонента (d).



Рис. 23 Сравнение активности катализаторов 5Pt/Al₂O₃, 2,5Pd/Al₂O₃, $(0,12Pd-3,8Ni-4,3Cr)/Al_2O_3$, 3Pt/AC и 3Pt/Сиб в реакциях гидрирования МТ и дегидрирования ПГМТ

Основное различие для данных катализаторов Pt/C проявляется в удельной активности в реакциях гидрирования и дегидрирования (рис. 24). Сравнение показывает, что с учётом разной насыпной плотности катализаторов более высокие показатели удельной активности в реакции гидрирования $A_g = (\text{моль}(C_nH_{2n+2})/\text{моль}(Me_{ak})^* t^{-1}]$ и в реакции дегидрирования $A_d = [(\text{моль}(H_2)/\text{моль}(Me_{ak}) * t^{-1}]$ продемонстрировал катализатор 3Pt/AC, полученный на основе активированного угля.



Рис. 24 Сравнение удельной активности катализаторов 5Pt/Al₂O₃, 2,5Pd/Al₂O₃, $(0,12Pd-3,8Ni-4,3Cr)/Al_2O_3$, 3Pt/AC и 3Pt/Сиб в реакциях гидрирования МТ (*a*) и дегидрирования ПГМТ (б)

С другой стороны, в области высоких конверсий, которая важна для систем хранения водорода, не было обнаружено в обеих реакциях линейной зависимости конверсии, селективности и удельной активности от концентрации платины в катализаторе и размером его зёрен. Поэтому с точки зрения способности системы к насыщению и выделению максимальных количеств водорода более оптимальное соотношение конверсии и активности в реакциях гидрирования и дегидрирования достигается на обоих Pt/C катализаторах. При этом катализатор на сибуните является более технологичным, чем катализатор на активированном угле, особенно при проведении реакции дегидрирования в проточном реакторе.

Таким образом, полученные нами данные по гидрированию метатерфенила и дегидрированию пергидро-*мета*-терфенила как модельных субстратов системы «субстрат-катализатор» для целей хранения водорода свидетельствуют о том, что в обеих реакциях катализаторы на углеродных носителях более эффективны, чем системы на основе оксида алюминия. Экспериментальные данные также показывают, что в обеих реакциях Ptсодержащие катализаторы являются более активными, чем Pd-содержащие катализаторы. Вместе с тем на ранней стадии дегидрирования пергидро-метатерфенила преимущество имеет мезопористый сибунит (Сиб) с упорядоченной структурой, тогда как при длительной работе более эффективными являются катализаторы на углеродных носителях с большими порами, такие как активированный уголь (AC). Поскольку характер активных центров В катализаторах на их основе не меняется, то по совокупности каталитических и эксплуатационных характеристик для модельной системы оптимальным выбором является катализатор Pt/C на углеродном носителе «сибунит» с концентрацией Pt 3% мас. Данного количества благородного металла заведомо достаточно для проведения комплексных исследований полициклических углеводородов с целью выбора оптимального субстрата для реальной композитной системы хранения водорода. При этом показана возможность снижения содержания благородного металла, в том числе за счёт его модифицирования другими металлами, что важно для создания более дешёвых каталитических композитных систем хранения водорода. В частности, приведенные данные свидетельствуют об эффективности трёхкомпонентного Pd-катализатора (0,12Pd-3,8Ni-4,3Cr)/Al₂O₃, модифицированного Ni и Cr, по сравнению с однокомпонентными Pt- и Pd–содержащими катализаторами на основе оксида алюминия. Вполне очевидно, что существует область для проведения фундаментальных и теоретических исследований в выявлении механизмов подобного улучшения, что является важным шагом в направления целевой разработки катализатора при построении оптимальной системы хранения водорода.

3.1.4 Получение химически чистого водорода

С отобранного использованием исследований ДЛЯ комплексных катализатора 3Pt/Сиб была изучена возможность получения химически чистого водорода при дегидрировании пергидро-*мета*-терфенила (табл. 9, А) в каталитической установке проточного типа. Водород от паров летучих продуктов реакции отделяли с помощью водородопроницаемых керамических трубчатых мембран на основе α-оксида алюминия (α-Al₂O₃). Использовали мембраны без карбонизированного слоя (Б) и с нанесением карбонизированного слоя (В). Карбонизованный слой толщиной около 100 мкм создавали на наружной поверхности мембраны без проникновения В структуру приповерхностного слоя. В качестве прекурсора карбонизованного слоя использовали фенолоформальдегидную смолу резольного типа. Адгезионную способность смолы к подложке подбирали варьированием разных режимов сушки и термостабилизации поверхности подложки.

Таблица 9. Содержание газообразных продуктов реакции дегидрирования пергидро-*мета*-терфенила

| | Время, | Каталитический зксперимент | | | | |
|---|--------|---|------|------|--|--|
| | час | А Б В | | | | |
| | | Содержание растворённых углеводородов, мас. % | | | | |
| 1 | 8 | 0,29 | 0,01 | 0,12 | | |
| 2 | 25 | 0,37 | 0,03 | 0,14 | | |

В таблице 9 приведены результаты количественной оценки содержания газообразных продуктов реакции дегидрирования пергидро-*мета*-терфенила растворителей после прохождения через смесь циклогексан-бензол В соотношении 1/1 без использования (А) и с использованием мембран (Б и В). Летучие продукты реакции определяли на хроматографе КристаЛюкс-4000М: фракции углеводородов С₆₋₁₀, в том числе растворители, с использованием капиллярной колонки TR-FFAP ("Thermo Scientific", CIIIA), фракции углеводородов C₁₀ и выше с использованием капиллярной колонки ZB-5 (ZEBRON, USA). Чистоту выделяемого водорода определяли методом газовой хроматографии с детектором по теплопроводности на насыпной колонке Porapak Q. Следует отметить, что хроматограф КристаЛюкс-4000М не обладал достаточной чувствительностью, поэтому, чтобы определить концентрации веществ ниже 50 ppm, использовали метод экстраполяции (Глава 2).

Анализ проб газообразных продуктов реакции дегидрирования пергидро*мета*-терфенила показал, что после прохождения через смесь растворителей на хроматограммах всех анализируемых проб наряду с растворителями были идентифицированы пики, относящиеся к *цис*- и *транс*-пергидро-*мета*терфенилам, *мета*-терфенилу и полупродуктам их превращений друг в друга. Общее количество растворённых веществ в анализируемых пробах без применения мембран (A) составило около 0,29% (~1000 ppm) после 8 часов проведения реакции (табл. 9, проба №1) при конверсии превращения пергидро*мета*-терфенила выше 90% и селективности по *мета*-терфенилу выше 90%. После 25-часового эксперимента увеличилось содержание образуемых полугидрированных продуктов реакции. При этом количество растворённых веществ в анализируемых пробах возросло до 0,37% мас. (табл. 9, №2). Объём выделяемого водорода после восьми и двадцати пяти часов экспериментов составил 4,7 л/час и 4,0 л/час, соответственно,

При использовании мембраны без нанесения карбонизированного слоя анализ проб водорода после реакции дегидрирования пергидро-*мета*-терфенила показал, что на хроматограммах наряду с пиками растворителей после 8часового эксперимента присутствуют цис- и транс-изомеры пергидро-метатерфенила и мета-терфенил общим количеством 0,12% мас., а после 25часового опыта дополнительно появляются ещё два полупродукта их превращений друг в друга общим количеством 0,14% мас. При использовании мембраны нанесением карбонизированного слоя общее С количество растворённых веществ в анализируемой пробе не превысило 0,03% мас. (табл. 9) даже после 25-часового эксперимента. В обоих экспериментах объёмы выделяемого водорода после восьми и двадцати пяти часов проведения реакции дегидрирования практически не изменялось по сравнению с экспериментом без использования мембран.

Таким образом, из данных, полученных при анализе продуктов реакции дегидрирования пергидро-*мета*-терфенила, с использованием керамических мембраны, следует, что при сопоставимых объёмах выделяемого водорода применение мембраны с нанесением карбонизованного слоя на наружной поверхности резко понижает прохождение газообразных продуктов реакции вместе с водородом. Следует отметить, что в выделяемом в процессе дегидрирования пергидро-*мета*-терфенила водороде уровень содержания примесей даже ниже, чем в техническом водороде, используемом для гидрирования исходного *мета*-терфенила. Продуктов крекинга и гидрогенолиза при этом не было обнаружено, что видимо, связано с использованием углеродных носителей, которые, как известно, минимизируют протекание гидрогенизационных побочных реакций деструкции циклических углеводородов.

3.2 Гидрирование-дегидрирование полициклических углеводородов на Ptнанесенных на углеродный носитель сибунит катализаторах

Приведенные выше результаты свидетельствуют о принципиальной возможности получения химически чистого водорода при дегидрировании полициклических углеводородов на катализаторе 3Pt/C. Это позволило перейти к следующему итерационному шагу, связанному с комплексным изучением реакций полного гидрирования исследуемых ароматических углеводородов бифенил (бензол, нафталин, антрацен, И терфенил) и сопряжённого (циклогексан, нафтеновых дегидрирования аналогов ИХ декалин, пергидроантарцен, бициклогексил и пергидротерфенил) с целью выбора оптимальной пары субстратов (арен-нафтен) для систем «субстрат-катализатор» для целей хранения водорода и его выделения. При этом следует отметить, что органическая компонента является весьма важной составляющей таких систем, так поведения В каталитических реакциях гидрированиякак ОТ eë дегидрирования зависят характеристики всей системы в целом (цикличность, количество и скорость выделения водорода, скорость насыщения водородом). Вместе с тем исключительной особенностью органической компоненты в химических системах хранения и выделения водорода является двоякий характер субстрата. В зависимости от направления реакции его функцию выполняют два органических соединения (арен-нафтен), различающихся по физическим и химическим свойствам, но в то же время способных к обратимому взаимопревращению друг в друга в процессе реакций гидрирования-дегидрирования с учётом термодинамического равновесия.

Поскольку нафтеновые субстраты для использования в настоящей работе получали самостоятельно, исследование начинали с реакции гидрирования исходных полициклических ароматических соединений с разной степенью конденсации (нафталин, антрацен, бифенил и орто-, мета- и пара-изомеры терфенила). Установленные в процессе полного насыщения закономерности были проанализированы с позиций структуры гидрируемых субстратов. После чего изучали влияние структурных различий на конверсию и способность к выделению водорода при дегидрировании соответствующих насыщенных полициклических аналогов (декалин, пергидроантрацен, бициклогексил и ортомета- и пара-изомеры пергидротерфенила). Обе реакции проводили на экспериментально отобранном катализаторе 3Pt/C, нанесённом на углеродный «сибунит, Сиб» и в некоторых носитель случаях ДЛЯ сравнения продублированы на катализаторе 3Pt/C, нанесённом на активированный уголь «AC, Aldrich».

Как отмечалось выше, несмотря на разную степень конденсации, исследуемые полициклические ароматические соединения обладают термодинамическим их сходством. Вместе с тем условия гидрирования для ароматических углеводородов различаются, причём с повышением конденсации гидрирование последующего ненасыщенного требует каждого цикла использования всё более жёстких условий [238]. Так как поведение ароматических углеводородов катализаторах полициклических на Pt/Сопределяет специфическая стабильность бензольного кольца, настоящее исследование химических систем хранения водорода на основе термодинамически связанных реакций гидрирования и дегидрирования начали с изучения моноциклической системы бензол-циклогексан. Забегая вперёд,

174

отметим, что в качестве основной точки для сравнения субстратов в ключевой реакции дегидрирования брали температуру 320°С, поскольку при более высоких температурах для некоторых субстратов были обнаружены следы продуктов реакций крекинга и гидрогенолиза, что неприемлемо для систем хранения водорода.

3.2.1 Моноциклическая система бензол-циклогексан

3.2.1.1 Гидрирование бензола

На рис. 25 представлены результаты гидрирования бензола на катализаторе 3Pt/Сиб. Видно, что кривая гидрирования бензола на катализаторе Pt/С имеет классический вид реакции первого порядка А (I). В, для которой скорость реакции определяется по наклону касательной к этой кривой. В таблице 10 приводятся значения начальных скоростей (V_I) гидрирования бензола (при X=15%), а также время достижения полной конверсии, полученные на катализаторах 3%Pt/Сиб и 3%Pt/AC (Aldrich) на углеродном носителе Сибунит и активированном угле, соответственно.



Рис. 25. Зависимость концентрации бензола в реакцмии гидрирования от времени реакции ($T=180^{\circ}$ C, P=70 атм H₂)

| | | - | | |
|---------------|------------|--------------|---|---------------------------------------|
| Углеродный | Конвер- | Время | Начальная скорость | Удельная |
| носитель (С) | сия, | полного | гидрирования, | активность, |
| | <i>X</i> % | насыщения, | моль/г(Pt) * ч ⁻¹ (*10 ⁻²) | $A_{\rm g} * 10^{-2} {\rm cek}^{-1}$ |
| | | <i>t</i> мин | | |
| Сиб (сибунит) | 99,90 | 24 | 2526 | 78 |
| AC(Aldrich) | 99,85 | 20 | 2460 | 191 |

Таблица 10. Результаты гидрирования бензола на катализаторах 3 мас. % Pt/C $(T=180^{\circ}\text{C}, P=70 \text{ атм H}_2, \text{соотношение субстрат/катализатор } (V, \text{см}^3) = 10:1)$

Известно, что в процессе гидрирования бензола на Рt-катализаторе задействованной является вся плоскость молекулы (секстетная модель), но дополнительный вклад вносят рёберные контакты (дублетная модель) [164-166]:



Поэтому, исходя из почти двукратного превышения площади поверхности катализатора $S_{\rm БЭТ}$ (см. табл. 7), можно ожидать большой разницы в параметрах гидрирования бензола на катализаторах Pt/C на активированном угле и на углеродном носителе сибуните. Вместо этого, как и в случае *мета*-терфенила, начальная скорость гидрирования бензола, определяемая по углу наклона на кинетических кривых в точке достижения конверсии X=15%, а также время полного гидрирования бензола на обоих катализаторах в пределах ошибки эксперимента не отличаются (табл. 10). Высокой активности катализатора на сибуните, очевидно, способствуют меньшие размеры и большая дисперсность частиц Pt. При этом возможна также блокировка части платины в микропорах

катализатора на основе активированного угля, которая снижает долю доступной поверхности активного металла [57]. Различие катализаторов выражается в более высокой удельной активности катализатора $3Pt/AC [A_g=(MONE[C_6H_6]/MONE[Pt]) * cek^{-1}].$

3.1.2 Дегидрирование циклогексана

Полученный при гидрировании бензола циклогексан с содержанием основного продукта 99,9 мас. % использовали в реакции дегидрирования. Следует отметить, что высокая дисперсность частиц активированного угля (<0,1 мм) в реакции дегидрирования в проточном реакторе стала причиной сильного субстратов сопротивления гидравлического при прохождении через плотноупакованный слой катализатора 3Pt/AC, особенно при низких скоростях подачи (10)мл/ч и ниже). Поскольку гидравлическое сопротивление способствовало неравномерности потока, особенно в случае полициклических нафтеновых субстратов, обладающих большой вязкостью, то для их сравнения в реакции дегидрирования на данном этапе использовали данные, полученные на более удобном для работы в проточном реакторе катализаторе 3Pt/Сиб.

На рис. 26*а* приведены температурные зависимости конверсии циклогексана при его дегидрировании на катализаторе 3Pt/Сиб в проточном реакторе, полученные в диапазоне температур $250-340^{\circ}$ C при объёмной скорости 1 ч⁻¹. На рис. 26*б* приведены данные по дегидрированию циклогексана в условиях стационарных температур 280° C и 300° C, но при разных объёмных скоростях: 0,5, 1,0 и 1,5 ч⁻¹. Сравнение кинетических кривых гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана показывает, что конверсии прямой и обратной реакций изменяются симбатно, что позволяет предположить, что эти реакции проходят на тех же активных центрах платиновых катализаторов.

177



Рис. 26. Дегидрирование циклогексана на 3Pt/Сиб в зависимости от температуры (*a*) (1 – эксперимент, 2 - расчёт) и объёмной скорости подачи (б)

Дегидрирование циклогексана при разных скоростях подачи показало, что оптимальной является объёмная скорость $V_{\rm L} = 1$ ч⁻¹. Уменьшение или увеличение объёмной скорости подачи циклогексана приводит к снижению его конверсии (рис. 266). Вместе с тем видно, что полученные при разных температурах зависимости также меняются симбатно. При объёмной скорости $V_{\rm L} = 1 \, {\rm y}^{-1}$ проводили исследование температурной зависимости конверсии циклогексана в интервале температур 260-340°С. Исследование показало, что конверсия выше 99.5% достигается только при температуре 340°С (рис. 26*a*, кривая 2). В диапазоне температур $300-340^{\circ}$ С экспериментальные данные (в пределах ошибки опыта) почти совпадают с теоретическими значениями концентраций, рассчитанными с помощью программы HSC Chemistry 4.1 (рис. 26а, 2*) [341]. По-видимому, в этом температурном интервале в присутствии катализатора 3Pt/C система близка к равновесию. В соответствии с литературными данными дегидрирование циклогексана на гетерогенных Ptкатализаторах описывается как реакция первого порядка [193-195]. В нашем случае без учета протекания обратной реакции для интервала $T=300-340^{\circ}$ C по

изменению концентрации определяли значения константы скорости реакции дегидрирования циклогексана:

$$k_{\rm d} = 1/t * \ln(C_{\rm o}/(C_{\rm o}-C)),$$
 (5)

где *C*_o – концентрация циклогексана при *t*=0, *C* – текущая концентрация циклогексана (табл. 11).

Линеаризация температурной зависимости в координатах Аррениуса (In $(k_{\rm d}) - 1/T$) позволила по тангенсу угла наклона рассчитать кажущуюся энергию активации (*E*_a). В соответствии с секстетной моделью дегидрирование циклогексана на Pt-катализаторе проходит по плоскостному механизму, обусловленному тем, что энергия хемосорбции циклогексана с катализатором превышает энергию, направленную на сохранение конформации молекулы [159]. Кажущаяся энергия активации для интервала температур 300-340°С, в которой наблюдаются высокие конверсии, важных с точки зрения максимальных количеств водорода, выделяемых системами хранения водорода, составляет $E_a = 27,2$ кДж/моль. Низкое значение кажущейся E_a свидетельствует о том, что в данном диапазоне дегидрирование циклогексана на нанесённом катализаторе 3Pt/Сиб происходит, скорее всего в диффузионной области, для которой характерным является первый порядок реакции.

Таблица 11. Параметры дегидрирования циклогексана на 3Pt/Сиб (P=1 атм, $V_L=1$ ч⁻¹)

| Температура, | Конверсия, | Селективность, | Константа скорости, |
|----------------------------|------------|----------------|------------------------|
| $T^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$ | Х, % | <i>S</i> , % | $k_{ m d},{ m y}^{-1}$ |
| 300 | 81 | 88 | 1,2 |
| 320 | 97 | 100 | 3,5 |
| 340 | 99 | 100 | 4,6 |

С учётом неполной конверсии циклогексана при 320°С коэффициент извлечения водорода по первому циклу для пары бензол-циклогексан оказался меньше единицы и составил 0,994. Скорость и количество выделяемого водорода при дегидрировании циклогексана соответствует теоретически возможному значению (3,6 л/ч), что отвечает ёмкости системы бензол-циклогексан – 7,12% мас.

3.2.2 Системы «субстрат-катализатор» на основе конденсированных полициклических соединений

На рис. 27 приведены температурные зависимости расчётных констант равновесия (K_p) обратимых реакций первого порядка для следующих превращений: нафталин в тетралин (рис. 27, 2); антрацен в 9,10дигидроантрацен (рис. 27, 3) и 1,2,3,4-тетрагидроантрацен (рис. 27, 4); бензол в циклогексан (рис. 27, 1) - рассчитанные с помощью HSC Chemistry® 4.1.



Рис. 27 Температурные зависимости расчётных констант равновесия (K_p) гидрирования бензола в циклогексан (1), нафталина в тетралин (2), антрацена в 9,10-дигидроантрацен (3) и 1,2,3,4-тетрагидроантрацен (4)
Расчётные данные на рис. 27 показывают, что для полного гидрирования полициклических углеводородов с конденсированным типом сочленения ненасыщенных колец требуются более жёсткие условия, по сравнению с гидрированием бензола. Очевидно, что температура 280° С и давление водорода 90 атм не являются оптимальными условиями на стадии гидрирования одного ненасыщенного кольца антрацена, но необходимы для его полного насыщения водородом [156]. Чтобы иметь возможность прямого сравнения би- и трициклических конденсированных ароматических соединений в равных условиях реакции гидрирования нафталина и антрацена изучали при $T=280^{\circ}$ С и P=90 атм H₂.

3.2.2.1 Бициклическая система нафталин-декалин

3.2.2.1.1 Гидрирование нафталина

На рис. 28 приведены экспериментальные кривые, показывающие изменение концентраций продуктов гидрирования нафталина (C₁₀H₈) на катализаторе 3Pt/Сиб в зависимости от времени реакции.



Рис. 28. Зависимость концентрации продуктов гидрирования нафталина от времени реакции

Отличительной особенностью гидрирования бициклического нафталина по сравнению моноциклическим бензолом является образование С **ДВУХ** стерических изомеров – *цис*-декалина и *транс*-декалина (декагидронафталин; $C_{10}H_{18}$). Кривые образования этих двух изомеров (рис. 28, 3) характеризуются наличием «индукционного периода», который указывает на то, что полностью насыщенный продукт образуется не «напрямую», а через промежуточный продукт - тетралин (1,2,3,4-тетрагидронафталин; С₁₀Н₁₂). Действительно, график изменения концентрации тетралина проходит через максимум (рис. 28, 2). В то же время, кривая изменения концентрации нафталина (рис. 28, 1) имеет Sобразный характер, в соответствии с которым концентрация нафталина быстро падает вместе с ростом концентрации тетралина, а затем после достижения максимума на кривой тетралина медленно снижается до нуля.

Общую схему гидрирования нафталина можно представить следующим образом:



Схема 3

Как отмечалось в главе 1, влияние двух соседних колец друг на друга ведёт к искажению их симметрии (рис. 8) и деформации системы π -связей, что способствует неэквивалентности энергетических затрат на гидрирование первого и второго ненасыщенных циклов молекулы нафталина [156,203]. На экспериментальных кривых мы также наблюдаем, что углеводородные циклы в нафталине гидрируются последовательно, а не оба одновременно (рис. 28) - максимум кривой образования тетралина достигается на 15 минуте реакции, тогда как кривая образования декалина выходит на плато на 35 минуте реакции. При этом для полного превращения тетралина в декалин требуется больше

времени, чем для превращения бензола в циклогексан. Замедление реакции, повидимому, связано с нарушением копланарности молекулы тетралина вследствие образования циклогексанового «кресла», которое создаёт стерические затруднения при взаимодействии с катализатором, по сравнению с плоской молекулой бензола, особенно в узловых положениях:



В соответствии с общей схемой реакции, начальная скорость гидрирования одного из ненасыщенных циклов в нафталине (V_1), определяемая по углу наклона на кинетической кривой (рис. 28) в точке достижения конверсии гидрируемого субстрата X=15%, составляет 1116,6 моль/г(Pt)*ч⁻¹ (*10⁻²). Это примерно в два раза меньше, чем начальная скорость гидрирования бензола (табл. 9) на том же катализаторе 3Pt/Сиб. Начальная скорость гидрирования бензоль (табл. 9) на том же катализаторе 3Pt/Сиб. Начальная скорость гидрирования бензоль/г(Pt)*ч⁻¹ (*10⁻²) при образовании *цис*-декалина и 131,4 моль/г(Pt)*ч⁻¹ (*10⁻²) при образовании *цис*-декалина и 131,4 моль/г(Pt)*ч⁻¹ (*10⁻²) при образовании *пранс*-декалина. Соотношение *цис-* и *транс-*изомеров декалина при полном гидрировании нафталина составило 40 и 60 мас. %. Суммарная селективность по двум изомерам декалина превысила 99,5%. Согласно [213, 215] количественное соотношение между образуемыми *цис-* и *транс-*изомерами декалина зависит от того, каким образом ориентирован атом водорода в положении 10 (к поверхности или в сторону от поверхности) в промежуточном полупродукте октагидронафталине (1,9-окталине).

При использовании для гидрирования нафталина катализатора 3Pt/AC форма кривых и количества образуемых изомеров декалина не меняется. Соотношение времени полного гидрирования на двух катализаторах 3Pt/C (Сиб и AC) коррелирует с аналогичным соотношением при гидрировании бензола.

3.2.2.1.2 Дегидрирование цис- и транс-изомеров декалина

Синтезированные образцы смеси цис- и транс-изомеров декалина (40/60 мас. %) были использованы для проведения обратной реакции дегидрирования. В молекуле декалина с двумя сочленёнными циклогексановыми кольцами каждое из колец является по отношению к другому 1,2-дизамещенным (рис. 29). конформационный анализ карбоциклических соединений Известно. ЧТО больших ПО размеру, чем циклогексан, сталкивается с трудностями, обусловленными тем, что вследствие увеличения числа колец неуклонно возрастает число конформаций, которое необходимо рассматривать. В случае декалина *транс*-изомер обладает центром симметрии (посередине расстояния между атомами С9 и С10) и поэтому молекула оптически неактивна. В асимметричной (хиральной) молекуле *цис*-декалина возможна инверсия колец, в результате которой две взаимно превращающиеся конформации кресла зеркально отображают друг друга и являются неразделяемой (±)-парой [156].



Рис. 29 Структурные формулы цис-декалина (а) и транс-декалина (б) [158]

Основным продуктом полного дегидрирования декалина является нафталин (C₁₀H₈). В качестве промежуточного соединения, как и при гидрировании нафталина, образуется один продукт – тетралин (C₁₀H₁₂). Кинетический маршрут реакции дегидрирования декалина можно представить в виде схемы 4:



Схема 4

С использованием компьютерной программы HSC Chemistry[®] 4.1. были рассчитаны температурные зависимости равновесных концентрации продуктов обратимых реакций дегидрирования цис- и транс-декалинов (см. рис. 29). Теоретические кривые температурной зависимости для цис- и транс-декалинов полностью идентичны друг другу. Вместе с тем для достижения равных концентраций значений равновесных продуктов реакции всех при 30, *б*) дегидрировании *транс*-изомера (рис. требуется более высокая температура (~250°С), чем при дегидрировании *цис*-декалина (~230°С) (рис. 30, а). Полное извлечение водорода для обоих изомеров происходит при температуре выше 340°С.



Рис. 30 Температурная зависимость равновесного содержания (*C*) *цис*-декалина (а) и *транс*-декалина (б) и продуктов дегидрирования: *цис*-декалин (1), *транс*-декалин (2), тетралин (3), нафталин (4), водород (5).

На рис. 31 приведена экспериментально полученная на катализаторе 3Pt/Сиб температурная зависимость конверсии цис- и транс-декалинов, а также селективности образующихся продуктов реакции, полученные при дегидрировании декалина в области высоких конверсий (T=300-340°C). Согласно полученным экспериментальным данным, конверсия *цис*-декалина выше таковой *транс*-декалина на всём приведенном температурном диапазоне. В $T=320^{\circ}$ С их величины составляют X=97% и 66%, частности, при соответственно. При повышении температуры конверсии обоих изомеров растут, но в следовых количествах образуются побочные продукты реакций гидрогенолиза. Выход тетралина всём крекинга И BO исследуемом температурном интервале уступает нафталину. Увеличение температуры способствует росту селективности нафталина с S=87% при 300°C до 98% при 340°C.



Рис. 31. Температурная зависимость конверсии (*X*) *цис*-декалина (*1*) и *транс*декалина (2), а также селективности (*S*) по тетралину (*3*) и нафталину (*4*, *4*) в реакции дегидрирования (V_L =1 ч⁻¹; *P*=1 атм); *4* – эксперимент, *4*^{*} - расчёт.

Для данного температурного диапазона 300-340°С теоретическая кривая,

рассчитанная с помощью программы HSC Chemistry 4.1 (рис. 31, 4*), в пределах ошибки эксперимента почти совпадает с экспериментально найденной зависимостью содержания нафталина от температуры. По-видимому, как и в случае дегидрирования циклогексана, в присутствии катализатора 3Pt/Сиб система также достигает состояние, близкое к равновесному. Вместе с тем скорость и количество выделяемого водорода при дегидрировании декалина в этих условиях не превышает 2/3 от теоретически возможного.



Рис. 32. Зависимость конверсии (*X*) *цис*-декалина (*1*) и *транс*-декалина (*2*), а также селективности (*S*) реакции дегидрирования по тетралину (*3*) и нафталину (*4*) от объёмной скорости подачи субстрата ($T=320^{\circ}$ C, P=1 атм)

Для того, чтобы исследовать влияние скорости подачи субстрата на скорость выделяемого водорода, а также на кинетические параметры реакции дегидрирование *цис*- и *транс*-декалинов проводили при разных значениях объёмной скорости подачи реагентов V_L (при $T=320^{\circ}$ C и P=1 атм). Как следует из полученных данных (рис. 32), увеличение объёмной скорости, способствуя уменьшению времени контакта субстрата с катализатором, приводит к тому, что конверсии обоих *цис*- и *транс*-изомеров декалина уменьшаются. При

увеличении объёмной скорости превышение конверсии *цис*-декалина над конверсией *транс*-декалина сохраняется, но понижается селективность по нафталину, что ещё больше снижает количество выделяемого водорода. При понижении объёмной скорости до 0,5 ч⁻¹ все выходные показатели дегидрирования декалинов увеличиваются по сравнению с 1,0 ч⁻¹, но незначительно.

При объёмной скорости подачи 0,5 ч⁻¹ проверяли стабильность работы катализатора 3Pt/Сиб в жидкофазном дегидрировании при постоянных значениях температуры и давления (при $T=320^{\circ}$ С, P=1 атм H₂). После 4 часов проведения реакции конверсия *цис-* и *транс-*декалинов при указанных условиях сохраняется и составляет X~94% и 78%, соответственно, при средних значениях селективности S~95% по нафталину и 5% по тетралину. При этом замечено, что даже в условиях полного вывода всех продуктов реакции катализатор постепенно дезактивируется. Через 8 ч реакции степень превращения декалина при данных условиях понижалась до X~85% для *цис-*изомера и 60% для *транс*изомера, при средних значениях селективности S~79% по нафталину и 21% по тетралину. Вместе с тем анализ газообразных продуктов реакции показал, что в газовой пробе присутствует водород без примесей легких углеводородов и оксидов углерода.

Было проведено исследование влияния давления на конверсию *цис-* и *транс-*декалинов, а также на скорость выделяемого водорода при одинаковых температурах и объёмных скоростях (при $T=320^{\circ}$ C, $V_L=1$ ч⁻¹). Давление в системе создавали подачей субстрата поршневым насосом высокого давления и регулировали с помощью мембранного клапана. Поскольку в ходе реакции дегидрирования увеличивается мольный объём водорода, то повышение давления в системе выше 1 атм приводит к замедлению скорости дегидрирования декалина (рис. 33). При атмосферном давлении конверсии дегидрирования *цис-* и *транс-*изомеров декалинов имеют максимальные

значения, а при увеличении давления они снижаются. Наблюдается локальное повышение конверсии *транс*-изомера декалина при *P*>6 атм, но по абсолютной величине во всех анализируемых точках (как и при изменении других параметров реакции) конверсия *транс*-декалина заметно уступает конверсии *цис*-декалина. Селективность по нафталину при атмосферном давлении максимальна, а при увеличении давления снижается.



Рис. 33. Зависимость конверсии (*X*) *цис*-декалина (1) и *транс*-декалина (2), а также селективности (*S*) по тетралину (3) и нафталину (4) в реакции дегидрирования от давления в реакторе ($T=320^{\circ}$ C, $V_L=1$ ч⁻¹)

Из схемы дегидрирования декалина (см. схему 4) следует, что реакция может одновременно протекать по нескольким маршрутам, в частности, включающим взаимную изомеризацию *цис*- и *транс*-декалинов (I), образование промежуточного продукта тетралина из *цис*-декалина (II) и *транс*-декалина (III), а также превращение тетралина в нафталин (IV). В таблице 12 приведены тепловые эффекты образования продуктов реакции при дегидрировании *цис*- и *транс*-декалинов. Термодинамические данные для реакции дегидрирования декалина, рассчитанные с помощью компьютерной программы HSC Chemistry[®]

4.1 для каждой стадии (I-IV) в интервале температур 200-400°С, приведены на рис. 34.

Таблица 12. Тепловые эффекты (Δ*H*) образования продуктов реакции при дегидрировании *цис*- и *транс*-изомеров декалина [111]

| Дегидрируемый | Тепловые эффекты образования, (<i>ΔН</i>) кДж/моль | | |
|---------------------|--|----------|--|
| субстрат | нафталин | тетралин | |
| <i>цис</i> -декалин | 320,1 | 195,8 | |
| транс-декалин | 333,4 | 209,2 | |

Сравнение констант равновесия ($K_I - K_{IV}$) свидетельствует о том, что *цис*декалин легче превращается в тетралин (Схема 4, реакция (II)), чем *транс*декалин (см. реакцию (III)). Напротив, в реакции гидрирования превращение тетралина в *транс*-декалин преобладает над превращением тетралина в *цис*декалин во всём исследуемом диапазоне температур, в результате чего количество *транс*-декалина в полученной смеси изомеров превышает количество цис-изомера.



Рис. 34. Температурная зависимость теоретических констант равновесия (*K*) стадий дегидрирования декалина (I) – (IV).

В то же время из данных на рис. 34 следует, что *цис*-декалин легче превращается в *транс*-изомер (см. реакцию (I)), чем *транс*-декалин в *цис*-изомер, что согласуется с экспериментальными и литературными данными [111]. Для $T=320^{\circ}$ С рассчётные значения констант равновесия элементарных реакций имеют следующие значения: $K_I = 10$, $K_{II} = 2947$, $K_{III} = 290$ и $K_{IV} = 18$. Превращение более активного *цис*-изомера в ходе дегидрирования в менее активную *транс*-форму понижает скорость реакции в целом и, в конечном счёте, снижает скорость выделения водорода.

Таким образом, несмотря на то, что реакцию гидрирования нафталина проводили в стационарном режиме, а реакцию дегидрирования декалинов в проточном, в целом, маршруты гидрирования нафталина и дегидрирования декалина совпадают. Наличие *цис*- и *транс*-изомеров декалина делает реакцию дегидрирования более сложной, так как по сравнению с гидрированием она включает большее число маршрутов. Сравнение экспериментальных данных показывает, что оптимальными условиями реакции дегидрирования декалина в проточном реакторе, при которых не обнаруживается образование побочных продуктов, являются атмосферное давление, температура 320°С и объёмная скорость подачи субстрата 1 ч⁻¹. При этих условиях конверсия декалина составляет около 79% (97% по иис-изомеру и 66% по транс-изомеру) при селективности 97% по нафталину и 3% по тетралину. Степень извлечения водорода в данных условиях с учётом дезактивации катализатора соответствует ёмкости по водороду 5,5 мас. %, что явно недостаточно для систем хранения водорода. Неполное извлечение водорода из декалина происходит из-за разной реакционной способности его *цис*- и *транс*-изомеров при одинаковых условиях реакции (табл. 13). Разная скорость дегидрирования цис- и транс-изомеров декалина понижает общую скорость реакции и, в конечном счёте, снижает скорость выделения водорода. С целью сопоставления с дегидрированем циклогексан константу скорости k_d также определяли по уравнению (5).

Кажущаяся энергия активации дегидрирования декалина в интервале температур 300-340°С превышает кажущуюся E_a для гидрирования бензола, и для *цис*-изомера составляет E_a =34,6 кДж/моль, а для *транс*-изомера - E_a =143,8 кДж/моль. Высокое значение кажущейся E_a для *транс*-изомера свидетельствует о том, что в области высоких конверсий дегидрирование исследуемого декалина (особенно *транс*-изомера) при использовании нанесённого катализатора Pt/Сиб происходит в кинетической области. С учётом неполной конверсии обоих изомеров декалина при 320°С суммарный коэффициент извлечения водорода по первому циклу для пары нафталин-декалин не превышает 0,7.

Таблица 13. Параметры дегидрирования декалина на катализаторе 3Pt/Сиб (P=1 атм, $V_L=1$ ч⁻¹)

| Температура, | Конверсия, | Селективность, | Константа скорости, | | | | |
|--------------|------------|----------------|------------------------------|--|--|--|--|
| <i>T</i> °C | Х, % | <i>S</i> , % | $k_{ m d}$, ч ⁻¹ | | | | |
| цис-изомер | | | | | | | |
| 300 | 56 | 87 | 0,7 | | | | |
| 320 97 | | 96 | 3,2 | | | | |
| 340 99 | | 98 | 3,5 | | | | |
| транс-изомер | | | | | | | |
| 300 8 | | 87 | 0,1 | | | | |
| 320 | 66 | 95 | 1,0 | | | | |
| 340 | 75 | 98 | 1,3 | | | | |

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что как минимум в случае конденсированных нафтенов для целей хранения и, особенно, выделения водорода целесообразным является синтез преимущественно более активных *цис*-изомеров селективным гидрированием исходных аренов.

3.2.2.2 Трициклическая система антрацен-пергидроантрацен

3.2.2.1 Гидрирование антрацена

Как отмечалось выше, основной целью реакции гидрирования с точки зрения систем хранения водорода является получение полностью насыщенного продукта, способного к выделению водорода. Согласно [238], несмотря на относительную лёгкость гидрирования антрацена на начальной стадии, для получения полностью гидрогенизированного продукта требуется использовать относительно жёсткие условия процесса. Для определения оптимальных условий получения конечного пергидроантрацена на катализаторе 3Pt/AC был проведён скрининг условий реакции, который начинали с температуры, близкой к точке плавления антрацена ($T=215^{\circ}$ С) и относительно низком давлении водорода (табл. 14).

Таблица 14. Результаты гидрирования антрацена на катализаторе 3Pt/AC (*P*=40 атм H₂)

| | Селективность, S% | | | |
|--|-------------------|------|------|------|
| Температура реакции, Т°С | 215 | | 245 | 280 |
| Время выдержки, <i>t</i> час | 13 | 3 | 8 | 4 |
| Продукты реакции: | | | | |
| 9,10-Дигидроантрацен (С ₁₄ Н ₁₂ , ДГА) | 85,1 | 84,9 | 51,7 | 0,5 |
| 1,2,3,4-Тетрагидроантрацен (С ₁₄ Н ₁₄ , ТГА) | 10,9 | 10,7 | 22,6 | 1,2 |
| Октагидроантрацен (С ₁₄ Н ₁₈ , ОГА), в т. ч. | 2,1 | 2,1 | 24,1 | 93,9 |
| 1,2,3,4,5,6,7,8-ОГА (сим-ОГА), | 1,7 | 1,7 | 20,5 | 84,3 |
| 1,2,3,4,4аа,9,10,10а-ОГА (транс-ОГА) | 0,1 | 0,3 | 1,4 | 4,9 |
| 1,2,3,4,4аа,9,9аа,10-ОГА (цис-ОГА) | 0,3 | 0,3 | 2,2 | 4,7 |
| Пергидроантрацен (С ₁₄ Н ₂₄ , ПГА) | 2,1 | 2,1 | 2,6 | 4,4 |

При данных условиях реакцию сначала проводили в течение 3-4 часов, а затем температуру ступенчато повышали до 280°С. В каждой дискретной точке (*T*= 245°C и 280°C) гидрирование проводили в течение 2-3 часов. Состав и содержание образующихся промежуточных продуктов гидрирования оценивали через каждый час реакции. Учитывая низкий выход конечного пергидроантрацена, на этапе не проводили данном разделение И идентификацию его изомеров. Анализ результатов показал, что давление 40 атм является недостаточным для получения полностью насыщенного продукта. Поскольку общее время гидрирования достаточно большое, то повторное гидрирование проводили при давлении водорода 90 атм по ускоренной схеме, с использованием полученной при *P*=40 атм H₂ смеси (табл. 15).

В табл. 15 изомеры приведены в соответствии с порядком выхода пиков на хроматограммах. Идентификацию пиков проводили на основании анализа масс-спектров по базе данных NIST Mass Spectral Search Programm for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (Version 2.0, 2005). Получающийся по данной схеме продукт полного гидрирования антрацена является смесью пяти изомеров пергидроантрацена (ПГА). Причём, суммарная их селективность превысила 99%. Соединений с неполностью насыщенными бензольными кольцами, таких как гексагидроантрацен ($C_{14}H_{16}$), декагидроантрацен ($C_{14}H_{20}$) и додекагидроантрацен ($C_{14}H_{22}$), среди продуктов реакции не было обнаружено.

Следует отметить, что полученная в ходе реакции смесь продуктов представляла собой прозрачную жидкость, которая при нормальных условиях не кристаллизовалась в течение месяцев, что представляет интерес с точки зрения не менее важной проблемы, связанной с ожижением угля [352-354]. Дополнительное выдерживание образца данной смеси в течение четырёх часов при температуре 280°C и давлении водорода 90 атм приводило к повышению содержания более стабильных *транс-син-транс-* и *цис-анти-цис*-изомеров ПГА, главным образом за счёт снижения содержания менее устойчивых

изомеров.

Таблица 15. Результаты гидрирования антрацена на катализаторе 3Pt/AC (*P*= 90 атм H₂)

| | Селективность, S% | | | |
|--|-------------------|------|------|------|
| Температура реакции, Т°С | 215 245 280 | | | |
| Время выдержки, <i>t</i> час | 4 | 5 | 7 | 4 |
| Продукты реакции: | | | L | |
| 9,10-Дигидроантрацен (С ₁₄ Н ₁₂ , ДГА) | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 1,2,3,4-Тетрагидроантрацен (С ₁₄ Н ₁₄ , ТГА) | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Октагидроантрацен (С ₁₄ Н ₁₈ , ОГА), в т. ч. | 94,6 | 78,5 | 10,5 | 0,1 |
| 1,2,3,4,5,6,7,8-ОГА (сим-ОГА), | 85,2 | 74,3 | 10,2 | 0,1 |
| 1,2,3,4,4аа,9,10,10а-ОГА (транс-ОГА) | 4,8 | 2,1 | 0,0 | 0,0 |
| 1,2,3,4,4аа,9,9аа,10-ОГА (цис-ОГА) | 4,6 | 2,1 | 0,3 | 0,0 |
| Пергидроантрацен (С ₁₄ Н ₂₄ , ПГА), в т. ч. | 5,1 | 21,5 | 89,3 | 99,9 |
| <i>транс-син-транс-</i> ПГА (tst) | 0,6 | 1,7 | 7,2 | 24,3 |
| <i>цис-транс-</i> ПГА (ct) | 0,2 | 0,3 | 0,6 | 1,4 |
| цис-анти-цис-ПГА (сас) | 2,4 | 9,3 | 47,0 | 63,4 |
| <i>цис-син-цис</i> -ПГА (csc) | 1,6 | 8,6 | 26,3 | 4,2 |
| <i>транс-анти-транс-</i> ПГА (tat) | 0,3 | 1,6 | 8,0 | 6,6 |

На рис. 35 представлены обобщённые температурные зависимости гидрирования антрацена и выхода полностью гидрогенизированного продукта при температурах 215°C, 245°C и 280°C и давлениях водорода 40 и 90 атм. Результаты показывают, что изменение давления водорода при данных температурах практически не сказывается на превращении антрацена в полупродукты (рис. 35*a*), тогда как выход полностью насыщенного продукта



при повышении давления заметно возрастает (рис. 35б).

Рис. 35. Зависимость конверсии антрацена (а) и выхода пергидроантрацена (б) от изменения температуры при давлениях водорода 40 и 90 атм

С учётом результатов, полученных в режиме ступенчатого повышения температуры и давления, гидрирование исходного антрацена с целью получения полностью насыщенного продукта использования реакции для В дегидрирования проводили на катализаторе 3Pt/AC в стационарном режиме при температуре 280°С и давлении 90 атм H₂. Результаты гидрирования антрацена в стационарном режиме в присутствии катализаторе 3Pt/AC представлены на рис. 36. Следует отметить, что форма кривой изменения концентрация антрацена $(C_{14}H_{10}, AH)$ (puc. 36, кривая 1) от времени реакции в целом похожа на кривую гидрирования нафталина, однако для достижения 95%-ной конверсии антрацена требуется больше времени, чем для 95%-ной конверсии нафталина. На катализаторе 3Pt/Сиб 95%-ная конверсия антрацена в ДГА и ТГА достигается примерно на 10 мин позже, что коррелирует со временем гидрировании бензола и нафталина на данных катализаторах. Характерные максимумы на кривых накопления и убыли продуктов реакции в зависимости от продолжительности реакции наглядно показывают, что присоединение водорода к антрацену идёт

образование промежуточных продуктов. Исходя из результатов через хроматографического хромато-масс-спектрометрического И анализов, В процессе получения пергидроантрацена ($C_{14}H_{24}$, ПГА) (рис. 36, 5.1-5.5) последовательно образуются такие соединения, как 9,10-дигидроантрацен $(C_{14}H_{12}, ДГА)$ (рис. 36, 2), 1,2,3,4-тетрагидроантрацен ($C_{14}H_{14}, TГА$) (рис. 36, 3) и три изомера октагидроантрацена (С14H18,ОГА) (рис. 36, 4) с разным расположением ненасыщенного кольца - 1,2,3,4,5,6,7,8-ОГА (сим-ОГА; 4.1), 1,2,3,4,4аа,9,10,10а-ОГА (транс-ОГА; 4.2а) и 1,2,3,4,4аа,9,9аа,10-ОГА (цис-ОГА; 4.26). При сопоставлении последовательности образования и убыли «пиков» промежуточных соединений, представленных на рис. 36, наблюдается очевидное распределение экспериментальных кривых ПО степени насыщенности углеводородных циклов антрацена водородом (I-III).



Рис. 36. Зависимости концентрации продуктов гидрирования антрацена от времени реакции (*T*=280°C, *P*=90 атм H₂)

Уменьшение степени наклона кривых концентраций на рис. 36 указывает

скоростей образования на снижение относительных промежуточных соединений по мере насыщения их водородом. Первую группу соединений, в которых содержится один насыщенный цикл (I), образуют 9,10дигидроантрацен и 1,2,3,4-тетрагидроантрацен. Уже после первого часа гидрирования антрацен превращается в данные полупродукты более чем на 95%. Как отмечалось в главе 2, для образования ДГА путём гидрирогенизации атомов С9 и С10 (рис. 9), играющих в центральном кольце антрацена роль реакционных центров, необходимо затратить 48 кДж/моль:



В то же время на гидрирование одного из терминальных циклов антрацена с образованием ТГА необходимо затратить почти в два раза больше энергии (94 кДж/моль):



В результате чего начальная скорость гидрирования антрацена ($V_{\rm I}$ при X=15%) с образованием ДГА составляет 607,9 моль/г(Pt)*ч⁻¹(*10⁻²), что существенно превышает начальную скорость гидрирования антрацена в ТГА (91,2 моль/г(Pt)*ч⁻¹(*10⁻²)). Вместе с тем площадь под экспериментальной кривой, отвечающая количеству образующегося ДГА (рис. 36, 2), только в ~3 раза превышает площадь образующегося ТГА (рис. 36, 3), что не соответствует стехиометрии реакции.



Рис. 37. Зависимость концентрации изомеров октагидроантарцена (a) и пергидроантрацена (δ) , образующихся в ходе гидрирования антрацена, от времени реакции

Группу соединений, содержащих два насыщенных цикла (II), образуют изомеры октагидроантрацена. Исходя из количества ДГА и ТГА, можно было ожидать, что при дальнейшем гидрировании должно происходить образование больших количеств изомеров ОГА с терминальным ненасыщенным циклом. Вместо этого, основным продуктом является 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантранцен (рис. 37а, 1) с центральным (*сим*-) ненасыщенным циклом, тогда как два стерических изомера октагидроанатрацена с терминальным ненасыщенным циклом: 1,2,3,4,4aa,9,9aa,10- и 1,2,3,4,4aa,9,10,10aa-октагидроанатрацен (рис. 37а, 2 и 3) образуются в небольших количествах.

Нарушение стехиометрии реакции, видимо, связано с преимуществом гидрирования ДГА по одной из рёберных С-С связей с последующим образованием ТГА. Необходимые затраты энергии на данную реакцию составляют ~45 кДж/моль, что существенно меньше, чем требуется для гидрирования полного цикла в ДГА с образованием октагидроантрацена (150 кДж/моль). Очевидное энергетическое преимущество способствует

превращению основного количество ДГА в ТГА и лишь относительно небольшой части ДГА - в терминальные изомеры ОГА. И только после этого, практически весь образуемый ТГА превращается в *сим*-изомер ОГА, для перехода в который необходимо затратить ~105 кДж/моль. Это объясняет преобладающее количество *сим*-ОГА в продуктах реакции:



Отсутствие индукционного периода на кривых образования изомеров октагидроантрацена (рис. 37*a*) говорит о том, что все эти процессы идут параллельно друг другу. Нарушение копланарности молекул ДГА и ТГА из-за наличия циклогексанового «кресла» способствуют усилению стерических затруднений при взаимодействии этих соединений с катализатором, по сравнению с плоской молекулой антрацена, вызывающих замедление реакции. Согласно полученным данным, начальная скорость гидрирования V_{Π} с образованием *сим*-ОГА составляет 10,1 моль/г(Pt)*ч⁻¹(*10⁻²), а конверсия 95% для обоих полупродуктов в используемых условиях достигается примерно через 10 часов после начала реакции.



Рис. 38. Температурные зависимости констант равновесия реакций гидрирования антрацена в промежуточные соединения в координатах $\log (K_p) - 1/T$

Значения теоретических констант равновесия (K_p) реакций простых кинетических типов, которые возможны при гидрировании антрацена (рис. 37*a*) и полупродуктов ДГА и ТГА (рис. 37*б*), рассчитанных с помощью компьютерной программы HSC Chemistry[®] 4.1. для температурного интервала 50-500°C, также подтверждают возможность протекания данных реакций (рис. 38).

Группу III составляют конформационные изомеры пергидроантрацена. Окончание индукционного периода кривой образования пергидроантрацена по времени совпадает со снижением содержания изомеров ОГА. Очевидно, что увеличение некопланарности тетралиноподобных структур изомеров ОГА, поразному экранированных циклогексановым «креслом», ещё сильнее затрудняет процесс гидрирования. Начальная скорость гидрирования сим-ОГА (V_{III}) с образованием *цис-анти-цис-*изомера ПГА составляет 0,2 моль/г(Pt)*ч⁻¹(*10⁻²). Вместе с тем возрастает число маршрутов гидрирования, что приводит к образованию пергидроантрацена общего ПЯТИ стерических изомеров стехиметрического состава C₁₄H₂₄ (рис. 37б). Полученный в стационарном режиме (при $T=280^{\circ}$ C, P=90 атм H₂) субстрат по внешнему виду незначительно отличался от субстрата, полученного в дискретном режиме, наличием в прозрачной при комнатной температуре жидкости вкраплений кристаллов белого цвета. Суммарная селективность полученных пяти изомеров ПГА превышала 99,5%. Время полного гидрирования антрацена составило 38 часов. При этом не было обнаружено соединений, образующихся при крекировании углеводородных циклов антрацена.

Таблица 16. Некоторые физико-химические характеристики изомеров пергидроантрацена и их содержание в продукте гидрирования антрацена

| Изомеры [160, 352-354] | | | Температура | | Энтальпия*, | Содер- | |
|------------------------|--|-----------|---------------------------------------|----------------------|----------------------|----------|----------|
| | наименование | структура | | Т _{пл} , °С | T _{кип} ,°C | кДж/моль | жание, |
| | | | | | | | С мас. % |
| А | транс-цисоид-транс (транс-син-транс; tst) | H H H | | 90 | 272-273 | 0 | 9,9 |
| В | транс-цисоид-цис (цис-трансоид-транс; цис-транс; ct) | H H | | 40 | 274-275 | 11,0 | 0,9 |
| С | цис-трансоид-цис (цис-анти-цис; сас) | H H | | 122 | _** | 23,3 | 55,8 |
| Д | цис-цисоид-цис (цис-син-цис; сsc) | H H | | 61 | 282-283 | 34,0 | 23,8 |
| Е | транс-трансоид- транс (транс-анти- транс; tat) | | $\bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc$ | 49-50 | _** | 24,5 | 9,6 |

*-относительно изомера А; **-нет данных.

В таблице 16 приведены состав, структура и некоторые физикохимические характеристики изомеров ПГА. Из этих данных следует, что наиболее стабильным является изомер ПГА, имеющий конфигурацию *трансцисоид-транс* (A, tst). Энтальпии образования других изомеров ПГА относительно конформации (A, tst) выше, два из которых являются нестабильными. В случае *транс-трансоид-транс* изомера ПГА (E, tat) нестабильность обусловлена наличием вынужденной конформации «ванны» центрального циклогексанового цикла. В изомере с конфигурацией *цис-цисоидцис* (D, csc) нестабильность возникает из-за синоксиального метиленового [160]. Наличие кристаллической фазы в образце пергидроантрацена, полученного в стационарных условиях, по-видимому, связано с высоким содержанием наиболее тугоплавкого изомера с конформацией *цис-трансоид-цис* (табл. 16, С).

Сопоставление экспериментальных данных и теоретических расчётов по образованию и убыли промежуточных и конечных продуктов гидрирования антрацена позволяет предположить следующую схему происходящих в процессе реакции превращений:



Схема 5

Из Схемы 5 следует, что количественное соотношение изомеров ПГА в конечной смеси зависит от маршрута, по которому проходит реакция гидрирования антрацена, и которая, в свою очередь, зависит от используемых условий реакции, что подтверждается разным количественным соотношением смеси изомеров ПГА, полученных при гидрировании антрацена в дискретных и стационарных условиях.

3.2.2.2.2 Дегидрирование пергидроантрацена

Дегидрирование пергидроантрацена было проведено в двух режимах: в автоклаве и в проточном реакторе. На рис. 39 приведены результаты дегидрирования смеси изомеров ПГА, полученной при гидрировании антрацена в дискретном режиме (табл. 14): ПГА-5.1 – 24,3 мас. %, ПГА-5.2 – 1,4 мас. %, ПГА-5.3 – 64,5 мас. %, ПГА-5.4 – 4,2 мас. % и ПГА-5.5 – 6,6 мас. %. После

окончания реакции гидрирования полученную смесь из автоклава не выгружали, а использовали для проведения обратной реакции в той же реакционной среде.

Дегидрирование в автоклаве проводили в интервале температур 260-330°С и нормальном давлении. Экспериментальные кривые показывают почти линейное снижение содержания ПГА с одновременным образованием всех трёх промежуточных соединений - ОГА, ТГА и ДГА. При этом среди продуктов реакции не было обнаружено антрацена. Для ОГА и ПГА приведены суммарные количества по всем идентифицированным изомерам. Как следует из данных, приведенных рис. 39, суммарная конверсия по всем изомерам трициклической молекулы пергидроантрацена сравнительно невысока и при температуре 330°С составляет около 30%, тогда как при дегидрировании бициклического декалина, проведенном в аналогичных условиях, конверсия составила более 95%.



Рис. 39. Температурная зависимость концентрации пергидроантрацена и продуктов его дегидрирования, проведенного в автоклаве (P = 1 атм, $V_L = 14^{-1}$)

На рис. 40 приведены температурные зависимости концентраций продуктов реакции дегидрирования в проточном реакторе смеси изомеров ПГА, полученной гидрированием антрацена в автоклаве в стационарном режиме

(**T*=280°С, *P*=90 атм H₂): ПГА-5.1^{*} - 9,9 мас. %, ПГА-5.2^{*} - 0,9 мас. %, ПГА-5.3^{*} - 55,8 мас. %, ПГА-5.4^{*} - 23,8 мас. % и ПГА-5.5^{*} - 9,6 мас. %. Приведенные температурные зависимости также учитывают суммарное количество всех изомеров ОГА и ПГА. Из полученных данных видно, что при дегидрировании ПГА в проточном реакторе при температурах 300-360°С основными продуктами являются антрацен и изомеры ОГА, среди которых присутствуют только *цис*-и транс-ОГА. При этом не обнаружен сим-изомер ОГА. Конверсия ПГА происходит за счёт менее стабильных изомеров ПГА-5.2 – ПГА-5.5, тогда как количество *транс-иисоид-транс-изомера* (ПГА-5.1) в исследуемой области температур остаётся неизменным и даже несколько увеличивается. Кажущаяся энергия активации реакции дегидрирования менее стабильных изомеров для интервала 260-340°C составляет 19,5 кДж/моль. Вместе с тем полное превращение *транс-цисоид-транс*-изомера ПГА в исходный антрацен, как и при дегидрировании *транс*-декалина в нафталин, смещено в область высоких температур, что неприемлемо для систем хранения водорода. Константа скорости данного процесса при $T=320^{\circ}$ C составляет 0,8 ч⁻¹, что ниже, чем при дегидрировании транс-декалина.



Рис. 40. Температурные зависимости концентрации продуктов реакции дегидрирования смеси изомеров ПГА в проточном реакторе (P=1 атм, $V_L=1$ ч⁻¹)

Низкое содержание ДГА и ТГА на фоне большой концентрации антрацена и ОГА свидетельствует об отсутствии выраженной последовательности при дегидрировании изомеров ПГА по насыщенным углеводородным циклам (I), (II) и (III), которая соблюдалась при гидрировании антрацена. Распределение по продуктам реакций, приведенной на рис. 39 и 40, свидетельствует о большей эффективности реакции дегидрирования ПГА, проведенной в проточном реакторе.

В целом для системы антрацен-пергидроантрацен характерно снижение скорости гидрирования и дегидрирования при завершении реакций. Выбор реакционных условий (P, T) гидрирования антрацена влияет на количественное соотношение изомеров ПГА в конечном продукте. При этом более низкие температуры способствуют образованию менее стабильных конформеров ПГА. Конечное соотношение образуемых в реакции более реакционноспособных изомеров и стабильного *транс-цисоид-транс*-изомера ПГА, в конечном счёте, обратной оказывает влияние температурные условия реакции на дегидрирования. С учётом длительности гидрирования, а также смещения температуры дегидрирования *транс-цисоид-транс*-изомера ПГА в область более высоких температур коэффициент извлечения водорода по первому циклу для пары антрацен-пергидроантрацен самый низкий и не превышает 0,1.

3.2.2.3 Краткие выводы по скринингу систем на основе конденсированных полициклических соединений

Таким образом, сопоставление полученных экспериментальных данных показывает, что гидрирование исследуемых соединений с конденсированной структурой, по сути, представляет собой комбинацию реакций гидрирования каждого ненасыщенного цикла в молекулах нафталина и антрацена, значения оптимальных условий проведения каждой из них различаются. Как следует из литературных данных, энергии адсорбции на атом Pt(111) для исследуемых

субстратов в более прочной мостовой конформации возрастают в ряду нафталин < бензол < антрацен. С учётом общего числа атомов платины, участвующих В реализации соответствующих мостовых конформаций, увеличение энергий адсорбции на молекулу соотвествует следующему ряду: бензол < нафталин << антрацен. Сопоставление полученных в настоящей работе экспериментальных данных с теоретическими расчётами показывает корреляцию времени достижения полного гидрирования бензола, нафталина и антрацена с полными энергиями адсорбции соответствующих молекул в конформации поверхности Pt(111). мостовой на Данные ПО энергии стабилизации показывают, что устойчивость конденсированных соединений в реакциях гидрирования понижается от бензола к антрацену, а реакционная способность повышается. Однако, можно говорить о применимости данного правила только при гидрировании первого ненасыщенного цикла. При дальнейшем гидрировании данных систем зависимость менее явная и больше связана со стерическими факторами. При этом узловые атомы углерода существенно замедляют реакцию гидрирования даже одного ненасыщенного цикла в конденсированных углеводородах, не говоря о полном насыщении молекулы водородом. Подобная тенденция наблюдается и при проведении обратной реакции дегидрирования конденсированных нафтеновых молекул по отношению к циклогексану. Дегидрирование циклогексана не вызывает больших затруднений ни как самостоятельная реакция, ни как циклическая. Дегидрирование цис- и транс-изомеров декалина при равных условиях идёт с разной скоростью, что влияет на общую конверсию декалина и, соответственно, на объёмы выделяемого водорода. В связи с чем перспективы использования пары нафталин-декалин как основы химической системы хранения и выделения водорода выглядят слабо и не могут быть однозначно рекомендованы к практическому применению, несмотря на широкую сырьевую базу. Полученные экспериментальные данные также подтверждают, что система антраценпергидроантрацен не представляет практического интереса как система хранения и выделения водорода. Однако наблюдаемая нами способность продуктов полного гидрирования антрацена в течение длительного времени находиться в жидком состоянии свидетельствует о перспективах метода при ожижении твёрдых топлив.

3.3 Системы «субстрат-катализатор» на основе линейно-сочленённых полициклических углеводородов

3.3.1 Бициклическая система бифенил-бициклогескил

3.3.1.1 Гидрирование бифенила

В отличие от ароматических углеводородов с конденсированной системой сопряжения ненасыщенных циклов в линейно-сочленённой молекуле бифенила бензольные кольца соединяются через простую С-С⁷ связь и обладают относительной автономностью [238]. Графическое изображение структуры бифенила представлено на рис. 41:



Рис. 41. Изображение структуры бифенила с величинами длин связей [255,257]

Длины каркасных С-С связей почти такие же, как и С-С связи в бензоле, но из-за взаимного влияния обоих колец валентный угол замещённого атома углерода уменьшается до 117,9°, а длина С₁-С₁' связи - до 1,48 Å [256]. В твёрдом состоянии молекула является плоской и сохраняет высокую симметрию. В газовой фазе в наиболее стабильной конформации, в которой атомы соседних фенильных групп испытывают наименьшее межмолекулярное отталкивание, кольца повернуты на 45° по отношению друг к другу [255,257]. Это создаёт стерические затруднения при гидрировании одного из двух колец бифенила, по сравнению с плоской молекулой бициклического нафталина.

На рис. 42 приведены результаты, полученные при гидрировании бифенила на катализаторе 3Pt/Сиб. Как и в случае нафталина, гидрирование бифенила ($C_{12}H_{10}$) проходит с образованием одного промежуточного продукта - циклогексилбензола ($C_{12}H_{16}$). Продуктом полного гидрирования бифенила является бициклогексил ($C_{12}H_{22}$). Других жидких продуктов обнаружено не было. Общая схема реакция гидрирования бифенила соответствует схеме, представленной на стр. 95 литературного обзора.



Рис. 42 Зависимость концентраций продуктов гидрирования бифенила от времени ($T = 180^{\circ}$ C; P = 70 атм).

Как следует из данных на рис. 42, при гидрировании бифенила кривая образования и убыли промежуточного циклогексилбенизола, в отличие от бициклического нафталина, не имеет строго выраженного максимума. Вместе с

тем время полного исчезновения циклогексилбенизола фактически совпадает со временем полного превращения исходного бифенила, и оба процесса происходят одновременно. Следует заметить, что взаимодействие бензольных колец в бифениле не только вызывает стерические затруднения, но и приводит к повышению энергии стабилизации молекулы до 330 кДж/моль. Это может означать, что в отличие от бициклического нафталина, для гидрирования одного бензольного кольца бифенила нужно затратить 180 кДж/моль, что больше, чем энергия стабилизации молекулы бензола. Это приводит к тому, что насыщение водородом на 70% первого бензольного кольца бифенила происходит через 12 минут от начала гидрирования, что также больше, чем у бензола. Вместе с этим, бифенила 99,5% в конверсия бициклогексил ПО нашим данным, С селективностью 99.9% в используемых условиях достигается через 40 минут от начала реакции, что меньше, чем у нафталина.

Расчёт показывает, что начальная скорость гидрирования одного из колец бифенила ($V_{\rm I}$) составляет 706,7 моль/г(Pt)*ч⁻¹ (*10⁻²), что меньше, чем у нафталина, но больше, чем у антрацена. При этом начальная скорость гидрирования второго кольца в молекуле циклогексилбензола ($V_{\rm II}$) равна 176,7 моль/г(Pt)*ч⁻¹ (*10⁻²), т. е. выше, чем в тетралине при гидрировании нафталина, при том, что условия гидрирования бифенила гораздо мягче.

3.3.1.2 Дегидрирование бициклогексила

Известно, что для реализации плоскостного механизма дегидрирования моно- и полизамещённых соединений циклогексана необходимо, чтобы все заместители находились по одну сторону плоскости кольца [156]. Молекула бициклогексила состоит из двух циклогексановых колец, соединённых между собой простой С-С связью (рис. 43). В бициклогексиле оба циклогексановых кольца существуют в конформации «кресло» [257] и находятся преимущественно в *гош-* и *анти-*положениях по отношении друг к другу [355].

Вместе с тем низкий энергетический барьер внутреннего вращения вокруг оси связи С-С способствует свободной конвертации молекулы между *гош-* и *анти-*положениями, в результате чего бициклогексил фактически образует единую структуру, в которой отсутствуют торсионные напряжения. В результате чего углы и длины связей циклогексановых колец в молекуле бициклогексила остаются близкими к циклогексану:



Рис. 43. Схематическое изображение молекулы бициклогексила

Результаты дегидрирования полученного нами образца бициклогексила в интервале 300-340°C при нормальном давлении и скорости подачи 1 ч⁻¹ на катализаторе 3Pt/Cuб приведены на рис. 44.



Рис. 44. Температурная зависимость конверсии бициклогексила и селективности продуктов реакции дегидрирования на катализаторе 3Pt/Сиб

Сопоставление экспериментальных данных указывает на симбатный характер изменения температурных зависимостей конверсии дегидрирования бициклогексила циклогексана. Причём конверсия дегидрирования И 99.9% бициклогексила при селективности конечного бифенила 99.0% достигается при 320°C, тогда как для циклогексана близкие показатели получаются при 340°С. Примечательно, что коэффициент извлечения водорода системой бифенил-бициклогексил по первому циклу оказался близким к единице (*K*_c=0,999), что является максимальным показателем для всех исследованных субстратов.

Таблица 16. Параметры дегидрирования бициклогексила на катализаторе $3Pt/Cub (P=1 \text{ атм}, V_L=1 \text{ ч}^{-1})$

| Температура, | Конверсия, | Селективность, | Константа скорости, |
|--------------|------------|----------------|------------------------|
| <i>T</i> °C | Х, % | <i>S</i> , % | $k_{ m d},{ m y}^{-1}$ |
| 300 | 70 | 42 | 0,3 |
| 320 | 100 | 99 | 4,6 |
| 340 | 100 | 100 | 6,9 |

Расчёт константы скорости также проводили по уравнению (5). Расчёт показал, что при дегидрировании бициклогексила величина k_d при $T=320^{\circ}$ С имеет наибольшее значение среди исследуемых нафтеновых субстратов (табл. 16). Кажущаяся энергия активации дегидрирования бициклогексила в интервале температур ($T=300-340^{\circ}$ С) ниже кажущейся E_a бензола и составляет $E_a=24,2$ кДж/моль, что свидетельствует о том, что в данном диапазоне дегидрирование бициклогексила на нанесённом катализаторе 3Pt/Сиб происходит, скорее всего в диффузионной области, для которой характерным является первый порядок реакции.

3.3.2 Трициклическая система терфенил-пергидротерфенил

Среди изомеров терфенила орто-терфенил (о-С₁₈H₁₄) имеет самую низкую температуру кипения (см. п. 3.1), но которая существенно выше, чем температура реакции дегидрирования. При использовании высоко кипящих органических субстратов последующая реактивная дистилляция не является необходимой. В условиях, когда органический субстрат в процессе реакции находится В жидком состоянии, водород извлекается ИЗ молекул пергидротерфенила более эффективно, чем в перегретом состоянии на традиционных катализаторах дегидрирования. Существенный выигрыш в энергии по сравнению с другими субстратами обуславливает повышенный интерес к системам хранения водорода на основе изомеров терфенила.

3.3.2.1 Влияние структурных особенностей *орто-*, *мета-* и *пара-*изомеров терфенила на реакцию гидрирования

По аналогии с бифенилом молекулу терфенила можно представить, как бензол, в котором два атома водорода замещены на две фенильные группы. Терфенил имеет *орто-*, *мета-* и *пара-*изомеры, схематические структурные формулы которых представлены на рис. 45.



Рис. 45. Структурные формулы *орто-* (*a*), *мета-* (*б*) и *пара-* (*в*) изомеров терфенила.

Общую схему гидрирования изомеров терфенила можно предствить следующим образом:



Схема 6

Конечным продуктом гидрирования каждого из изомеров терфенила $(C_{18}H_{14}; F)$ являются соответствующие изомеры пергидротерфенила $(C_{18}H_{32}; L)$. Число промежуточных продуктов реакции, по сравнению с гидрированием бифенила, увеличивается. В ходе реакции могут образовываться частично гидрированные соединения с одним насыщенным циклом $(C_{18}H_{20}; I)$ - дифенилциклогексан (*K*) и циклогексилбифенил (*G*) - и с двумя насыщенными циклами $(C_{18}H_{26}; II)$ – ди- и бициклогексилбензолы (*H* и *M*).

пара-терфенила Температура плавления существенно превышает температуры плавления орто- и мета-изомеров терфенила (см. п. 3.1). Для того, чтобы сравнить поведение трёх изомеров равных условиях В первоначально для гидрирования использовали смесь орто-, мета- и параизомеров терфенила марки Santowax-R следующего состава: 11,03% мас. о-C₁₈H₁₄, 59,22% мас. *m*-C₁₈H₁₄ и 29,75% мас. *p*-C₁₈H₁₄. На рис. 46-48 приведены результаты гидрирования смеси терфенилов Santowax-R при $T=180^{\circ}$ C и P=70атм H₂. Следует отметить, что в результате полного гидрирования была получена смесь насыщенных изомеров пергидротерфенила следующего состава: 12,53% мас. *о*-С₁₈Н₃₂, 61,41% мас. *m*-С₁₈Н₃₂ и 27,06% мас. *p*-С₁₈Н₃₂. По аналогии

с трициклическим антраценом все полученные продукты реакции гидрирования изомеров терфенила по степени насыщения ненасыщенных циклов были разделены на три группы. В соответствии со Схемой 6 в первой группе (I) объединены соединения K и G с одним циклогексановым циклом; во второй группе (II) объединены соединения H и M с двумя циклогексановыми циклами. Стерические *цис-* и *транс-*изомеры пергидротерфенила отнесены к третьей группе (III).

Отличительной чертой терфенила является наличие внутримолекулярных взаимодействий между фенильными заместителями, по-разному влияющих на геометрию молекул *орто-*, *мета-* и *пара-*изомеров. В *пара-*терфениле все кольца расположены на одной оси и в наиболее стабильной конформации углы между центральным и терминальным циклами в молекуле *пара-*терфенила в газовой фазе составляют 42° и 43° , соответственно. Вместе с тем влияние двух терминальных фенильных групп в *пара-*терфениле приводит к отклонению плоскости центрального цикла на $\pm 20^{\circ}$ относительно плоскости молекулярной оси, что не приводит к изменению длин связей и валентных углов, но отличает его от бифенила [327,356]. Графически структура *пара-*терфенила может быть представлена следующим образом:



Представление *пара*-терфенила как замещённой молекулы бифенила $(E_{\Im C}=330 \text{ кДж/моль})$ показывает, что, несмотря на U-образную геометрию молекулы, с точки зрения энергии стабилизации для гидрирования фенильного заместителя требуется ~151 кДж/моль, что меньше, чем для гидрирования центрального цикла. В подтверждение этого, из данных на рис. 46 следует, что гидрирование *пара*-терфенила идёт строго по терминальным циклам.



Рис. 46. Зависимость концентрации *пара*-терфенила и продуктов его гидрирования от времени реакции в смеси изомеров Santowax-R

B промежуточных образуются качестве продуктов только циклогексилбифенил (G) и дициклогексанфенилен (H). Расчёт начальной скорости гидрирования одного из терминальных циклов в *пара*-терфениле (V_I) в точке достижения конверсии X=15% для процесса F (I). G составляет 58,3 моль/г(Pt)*ч⁻¹ (*10⁻²), что на порядок меньше, чем у антрацена. Возрастание образовании циклогексанового стерических затруднений при кольца способствует повышению требуемой энергии, как и в бифениле, до 180 кДж/моль, и понижению начальной скорости гидрирования (V_{II}) для процесса G (II) *H* до 9,2 моль/г(Pt)*ч⁻¹ (*10⁻²). Вместе с тем начальная скорость гидрирования (V_{III}) последнего ненасыщенного цикла в *пара*-терфениле в *транс*- и *иис*-изомер составляет 5,3 и 4,6 моль/г(Pt)*ч⁻¹(*10⁻²), соответственно, что заметно выше, чем V_{III} при гидрировании антрацена. Общее возрастание приводит увеличению общего стерических затруднений к времени гидрирования по сравнению с бифенилом - конверсия *пара*-терфенила 99,5% в равных условиях достигается через 5 часов от начала реакции. Селективность
по пергидро-*пара*-терфенилу составила 99,6%. При этом наблюдается примерно равное соотношение образуемых *цис*- и *транс*-форм пергидро-*пара*-терфенила.

В молекуле орто-терфенила терминальные фенильные группы расположены ближе, чем в других изомерах терфенила, что способствует усилению внутримолекулярного взаимодействия между ними. Это не оказывает влияния на изменение длин связей, по сравнению с бифенилом, но приводит к увеличению углов между центральным и терминальными циклами по сравнению с *пара*-терфенилом [327]. В газообразном состоянии углы составляют 53° , а в твёрдом веществе - 42° и 62° , соответственно. Вместе с тем валентные углы соответствующих замещённых атомов углерода в твёрдом состоянии равны 123,6° и 123,0°, а в газообразном – 122,9° [357,358]. При этом плоскость центрального ненасыщенного цикла отклоняется на 2,5° от общей плоскости. Графическая схема структуры орто-терфенила может быть представлена следующим образом:



На рис. 47 показана зависимость концентрации *орто*-терфенила и продуктов его гидрирования от времени реакции. Результаты показывают, что характер кинетических кривых гидрирования *орто*-терфенила отличается от соответствующих кривых, полученных для *пара*-терфенила. Начало образования продуктов гидрирования наблюдается спустя 4 часа после начала реакции. Этот сдвиг, видимо, связан с задержкой стадии инициирования реакции гидрирования из-за очевидных стерических затруднений в молекуле

орто-терфенила. Как и в случае *пара*-изомера, в орто-терфениле гидрирование идёт в основном по терминальным циклам. Однако, в данном случае наряду с циклогексилбифенилом (G) и дициклогексан-фениленом (H) в незначительных количествах образуются бициклогексилбензол (М) и следовые количества дифенилциклогексана (К), что свидетельствует о большей доступности центральных ненасыщенных циклов. Соответственно, на кинетических кривых мы наблюдаем уширение пиков, по сравнению с гидрированием паратерфенила. Начальная скорость гидрирования одного из терминальных циклов в *орто*-терфениле (V_1) для процесса $F \stackrel{(I)}{\longrightarrow} G$ намного ниже, чем у *пара*-терфенила и составляет 10,2 моль/г(Pt)*ч⁻¹ (*10⁻²). По мере насыщения водородом действие внутримолекулярных сил между фенильными группами понижается, но скорость гидрирования $(V_{\rm II})$ по-прежнему заметно уступает скорости гидрирогенизации (V_{II}) *пара*-терфенила и для процесса G (II) H составляет 2,6 моль/г(Pt)*ч⁻¹ (*10⁻²), а для процесса $H \xrightarrow{(III)} L$, соответственно, $V_{III} = 3,1$ и 1,0 моль/г(Pt)*ч⁻¹(*10⁻²) при образовании *транс*- и *цис*-изомеров.



Рис. 47. Зависимость концентрации *орто*-терфенила и продуктов его гидрирования от времени реакции в смеси изомеров Santowax-R

Согласно полученным данным, конверсия *орто*-терфенила 99,5% в ходе эксперимента достигается через 8 часов от начала реакции. При этом селективность пергидро-*орто*-терфенила составила 99%. Соотношение *цис*- и *транс*-форм в *орто*-изомере пергидротерфенила составляет ~ 1/3.

По характеру расположения ненасыщенных циклов *мета-*изомер терфенила занимает промежуточное положение между *орто-* и *пара-*изомерами и имеет наименьшую степень искажения среди трёх изомеров [327]. Углы между центральным и терминальными ненасыщенными циклами в молекуле *мета-*терфенила, находящейся в газовой фазе, даже меньше, чем в *пара-*терфениле, и составляют 35° и 38°, соответственно. Схематически структуру *мета-*терфенила можно представить следующим образом:



Вместе с тем доступность центрального цикла в *мета*-терфениле выше, чем в *пара*-изомере, и в гидрировании наряду с терминальными продуктами циклогексил-бифенилом (G) и дициклогексан-фениленом (H) в незначительных количествах образуется бициклогексил-бензол (M) (рис. 48). Из-за стерических затруднений начальная скорость гидрирования (V_1) терминальных циклов F ^(II). *G* у *мета*-терфенила ниже, чем у *пара*-изомера, но выше, чем у *орто*-изомера и составляет 21,2 моль/г(Pt)*ч⁻¹ (*10⁻²). По мере насыщения водородом скорость гидрирования (V_{II}) *мета*-терфенила становится сопоставимой со скоростью гидрирования (V_{II}) *пара*-терфенила и для процесса G ^(III). *H* составляет 9,7 моль/г(Pt)*ч⁻¹ (*10⁻²), а для процесса H ^(IIII) $L - V_{III} = 5,3$ и 3,9 моль/г(Pt)*ч⁻¹(*10⁻²) при образовании *транс*- и *цис*-изомеров, соответственно. Конверсия *мета*терфенила 99,5% в используемых условиях достигается через 6 часов от начала реакции при селективности по пергидро-*мета*-терфенилу 99,9%. Соотношение *цис*- и *транс*-форм в *мета*-изомере пергидротерфенила составила ~ 1/4.



Рис. 48. Зависимость концентрации *мета*-терфенила и продуктов его гидрирования в смеси изомеров Santowax-R от времени реакции

Низкая конверсия *орто*-терфенила в конечный продукт по сравнению с *мета-* и *пара-*изомерами в том числе, связана с протеканием реакций взаимной изомеризации *орто-*терфенила в производные *мета-* и *пара-*терефнила (рис. 49).



Рис. 49. Рассчитанные энтальпии изомеризации (кДж/моль) между *орто-*, *мета-* и *пара-*изомера терфенила [327].

В соответствии с полученными данными по гидрированию изомеров терфенила время полного насыщения первого ненасыщенного цикла, а также молекул терфенила в целом убывает в ряду: *орто*-терфенил > *мета*-терфенил > *пара*-терфенил. По реакционной способности в реакции гидрирования, оцениваемой по времени достижения 70% конверсии, исследованные нами линейно-сочленённые субстраты можно расположить в следующем порядке: бензол < бифенил << *пара*-терфенил < *мета*-терфенил < *орто*-терфенил.

3.3.2.2 Влияние структурных особенностей *орто-*, *мета-* и *пара-*изомеров пергидротерфенила на реакцию дегидрирования

Полученный при гидрировании смеси орто-, мета- и пара-изомеров терфенила марки Santowax-R полностью гидрогенизированный продукт использовали в обратной реакции. Состав смеси орто-, мета- и пара-изомеров пергидротерфенила выглядит следующим образом: 12,53% мас. *о*-С₁₈H₃₂, 61,41% мас. *m*-C₁₈H₃₂ и 27,06% мас. *p*-C₁₈H₃₂. При этом каждый из изомеров пергидротерфенила транс-конфомеры, имеет цис-И количественные соотношения и температуры плавления которых приведены в табл. 17. Большие различия в температурах плавления объясняются относительной жёсткостью структур *транс*-изомеров и более гибкой формой *цис*-изомеров [357].

Таблица 17. Состав и температуры плавления стерических изомеров пергидротерфенила

| | | Цис- | Транс- | | |
|------------------------------|------|----------------------------------|--------|----------------------------------|--|
| | С, % | <i>T</i> _{пл} .°С [257] | С, % | <i>T</i> _{пл} .°С [257] | |
| Пергидро-о-терфенил | 25 | 16-19 | 75 | 47 | |
| Пергидро- <i>т</i> -терфенил | 20 | 20-25 | 80 | 62 | |
| Пергидро- <i>р</i> -терфенил | 55 | 48 | 45 | 164 | |

Так как реакции гидрирования и дегидрирования изомеров терфенила и пергидротерфенила термодинамически связаны между собой, то маршруты дегидрирования *орто-*, *мета-* и *пара-*изомеров пергидротерфенила можно представить в виде схемы, которая по сути представляет зеркальное отражение Схемы 6 (см. стр. 214):



На рис. 50 приведены температурные зависимости конверсий (а) и равновесных концентраций (б) исходных орто-, мета- и пара-изомеров пергидротерфенила и конечных изомерных терфенилов при дегидрировании смеси указанных изомеров в интервале температур 260-340°C ($V_{\rm L}$ =1 ч⁻¹, P=1 атм). Приведенные данные показывают, что полученные температурные зависимости конверсии дегидрирования пергидро-*мета*-терфенила (рис. 50a, 2) и пергидро-*пара*-терфенила (рис. 50а, 3) имеют классический вид и с увеличением температуры меняются симбатно по отношению друг к другу. Профиль кривой изменения конверсии дегидрирования пергидро-ортотерфенила (рис. 50a, 1) отличается от таковой для *мета-* и *пара-*изомеров. При температурах меньше 280°С конверсия дегидрирования пергидро-ортотерфенила значительно превышает конверсии для *мета-* и *пара-*изомеров, но при температурах выше 300°С уступает двум другим изомерам. При этом рост концентраций продуктов полного дегидрирования для мета- и пара-изомеров пергидротерфенила при повышении температуры реакции до 320°С коррелирует со снижением их содержания в исходной смеси (рис. 50б). В случае пергидро*орто*-терфенила представляет интерес понижении концентрации продукта полного дегидрирования *орто*-терфенила при температурах выше 320°С.



Рис. 50. Температурная зависимость конверсии (а; *X*%) и равновесных концентраций (б; *C*%) исходных *орто-*, *мета-* и *пара-*пергидротерфенилов и конечных изомерных терфенилов при дегидрировании смеси изомеров (V_L =1 ч⁻¹, *P*=1 атм)

Очевидно, что как и при гидрировании соответствующих ненасыщенных поведении аналогов, различие В opmo-, мета-И пара-изомеров пергидротерфенила в реакции дегидрирования связано с различием их структуры, так как, помимо разного расположения углеводородных циклов, каждый из изомеров имеет *цис-* и *транс-*конфомеры. Поскольку однозначно оценить различие в структурах молекул данных соединений довольно сложно, представляет интерес их сравнение со структурой составляющих их фрагментов [257]. Так, молекулу пергидро-*пара*-терфенила можно представить в виде замещённой молекулы бициклогексила, в которой в качестве заместителя выступает третье циклогексановое кольцо.

Сопоставление ЯМР- и ИК-спектров свидетельствует, что в *транс*пергидро-*пара*-терфениле, как и в бициклогексиле все циклогексановые кольца находятся в конформации «кресло» [257]. Возникновение центральной линии, как и в случае *цис*-изомера 1,4-*ди-терт*-бутил-циклогексана, в *цис*-пергидро*пара*-терфениле обусловлено *твист*-конформацией центрального циклогексанового кольца, в результате которой молекула обладает V-образной структурой. Вместе с тем подвижность концевых циклогексиловых групп в *цис*пергидро-*пара*-терфениле выше, чем подвижность *терт*-бутиловой группы в 1,4-*ди-терт*-бутил-циклогексане [358]. Схематическое изображение молекул (*а*) *цис*- и (*б*) *транс*-изомеров пергидро-*пара*-тефенила можно представить следующим образом:



51 приведены температурные зависимости конверсий На рис. И селективностей продуктов дегидрирования пергидро-*пара*-терфенила в составе исследуемой смеси насыщенных изомеров в интервале температур 260-340°С. Средние значения С-С связей циклогексановых колец в пергидро-паратерфениле составляют 1,527 A, а валентные углы (С-С-С) – 112,0° [359]. Незначительное сглаживание размеров по сравнению с циклогексаном придаёт молекуле *транс*-пергидро-*пара*-терфенила большую жёсткость. В *цис*-пергидропара-терфениле терминальные циклогексановые кольца являются более подвижными, в результате чего молекула имеет несколько конформаций, свободно 51, конвертирующихся друг в друга. Как видно рис. ИЗ дегидрирование *цис*- и *транс*-изомеров пергидро-*пара*-терфенила фактически проходит строго ПО терминальным циклогексановым кольцам через образование бициклогексил-бензола (рис. 51, 3), а затем дифенил-циклогексана (рис. 51, 5) с центральным циклогексановым кольцом. Причём *цис*-изомер с Vобразной структурой проявляет большую реакционную способность по сравнению с более плоским *транс*-изомером. При температурах 260-280°C наблюдается превышение конверсии дегидрирования более тугоплавкого *транс*-изомера (рис. 51, 16) по сравнению с *цис*-изомером (рис. 51, 1*a*), что, повидимому, связано со смещением равновесия в сторону перехода *транс*изомера пергидро-*пара*-терфенила в *цис*-форму. Коэффициент извлечения водорода парой *пара*-терфенил/пергидро-*пара*-терфенил суммарно по *цис*- и *транс*-изомерам при температуре дегидрирования 320°C составил 0,93.



Рис. 51. Температурные зависимости изменения конверсии и селективности продуктов дегидрирования пергидро-*пара*-терфенила в смеси изомеров (P=1 атм, $V_L=1$ ч⁻¹)

Расчёт константы скорости дегидрирования пергидро-*пара*-терфенила по уравнению (5) показал, что величина k_d при $T=320^{\circ}$ С имеет наибольшее значение среди констант скоростей, относящихся к превращениям изомеров пергидротерфенила (табл. 18). Кажущаяся энергия активации дегидрирования

пергидро-*пара*-терфенила в интервале температур 300-340°С ниже кажущейся *E*_a бициклогексила и составляет 10,6 кДж/моль.

Таблица 18. Параметры дегидрирования пергидро-*пара*-терфенила на катализаторе 3Pt/Сиб (*P*=1 атм, *V*_L=1 ч⁻¹)

| Температура, | Конверсия, | Селективность, | Константа скорости, |
|----------------------------|------------|----------------|------------------------|
| $T^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$ | Х, % | <i>S</i> , % | $k_{ m d},{ m y}^{-1}$ |
| | ųı | ис-изомер | |
| 300 | 94 | 65 | 0,9 |
| 320 | 95 | 92 | 3,0 |
| 340 | 99 | 92 | 3,2 |
| | mp | анс-изомер | |
| 300 | 84 | 65 | 0,8 |
| 320 | 94 | 90 | 2,7 |
| 340 | 98 | 92 | 3,2 |

Пергидро-*мета*-терфенил (1,3-ди-циклогексил-циклогексан) отличается от *пара*-изомера существенно более низкими температурами плавления *цис*- и, особенно, *транс*-конформаций (см. табл. 17), что свидетельствует о большей внутренней подвижности циклогексиловых терминальных групп. Вместе с тем ЯМР- и ИК-спектры *цис*- и *транс*-изомеров пергидро-*мета*-терфенила [257] в значительной степени идентичны соответствующим спектрам *цис*- и *транс*изомеров пергидро-*мета*-терфенила.

Это означает, что в *цис*-изомере пергидро-*мета*-терфенила центральное циклогексановое кольцо, как и *пара*-изомере, имеет *твист*-конформацию. Все остальные циклогексановые кольца, в том числе в *транс*-конформации, находятся в конфигурации «кресло». По аналогии с *пара*-изомером

схематические изображения (*a*) *цис*- и (*б*) *транс*-изомеров пергидро-*мета*тефенила выглядят следующим образом:



На рис. 52 приведены температурные зависимости изменения концентрации полупродуктов реакции дегидрирования смеси *орто-*, *мета-* и *пара-*изомеров пергидротерфенила в сравнении с результатами дегидрирования образца пергидро-*мета-*терфенила с содержанием основного вещества 99,9%.



Рис. 52. Температурная зависимость изменения концентрации полупродуктов дегидрирования реакции смеси пара-изомеров opmo-, мета-И пергидротерфенила *(a)* по сравнению с результатами дегидрирования индивидуального образца пергидро-*мета*-терфенила (б) (V_L =1 ч⁻¹, P=1 атм)

Из данных рис. 52 следует, что профили кривых дегидрирования индивидуального образца пергидро-*мета*-терфенила принципиально не отличаются характера температурных зависимостей равновесных ОТ концентраций дегидрирования мета-изомера в смеси орто-, мета- и парапергидротерфенила. Дегидрирование изомеров цис-И транс-изомеров пергидро-мета-терфенила как и дегидрирование цис- и транс-изомеров пергидро-*пара*-терфенила проходит преимущественно ПО терминальным циклогексановым кольцам. Большая гибкость обоих стерических изомеров пергидро-мета-терфенила приводит к повышению выхода дициклогексанфенилена (рис. 526, 4), что видимо, обусловлено большей доступностью иис-конформации. циклогексанового кольца, особенно центрального В Динамика уменьшения концентраций полупродуктов в процессе реакции дегидрирования исследуемой смеси для мета- и пара-изомеров в целом согласуется с возрастанием выхода продукта полного дегидрирования (рис. 55а). Причём, в отличие от *пара*-изомера, принципиальных различий поведения иис- и транс-форм пергидро-мета-терфенила в реакции дегидрирования не обнаружено. Вместе с тем экспериментальные кривые для иис- и транс-форм пергидро-*мета*-терфенила в интервале температур 300-340°С (рис. 55, 1*a*,б) почти совпадают с приведенными ранее данными для дегидрирования циклогексана (см. рис. 26).

Из данных, приведенных на рис. 52, также следует, что суммарная конверсия дегидрирования индивидуального образца пергидро-*мета*-терфенила по двум *цис*- и *транс*-формам составляет 96%, что выше, чем при дегидрировании пергидро-*мета*-терфенила в смеси изомеров (рис. 52а) и даже превышает относительную конверсию дегидрирования пергидро-*пара*-терфенила. Селективность образования конечного *мета*-терфенила также выше, чем при дегидрировании в смеси. Продуктов крекинга и гидрогенолиза обнаружено не было, но при температурах выше 320°C наблюдается

образование следовых количеств производных *пара*-изомеров терфенила разной степени насыщенности, общая концентрация которых при 340°C возрастает до 1%.

В соответствии с расчётом, константа скорости при дегидрировании пергидро-*мета*-терфенила (табл. 19) при *T*=320°С в целом ниже, чем при дегидрировании пергидро-*пара*-терфенила. Кажущаяся энергия активации дегидрирования пергидро-*мета*-терфенила в интервале температур 300-340°С превышает кажущуюся *E*_a пергидро-*пара*-терфенила и составляет 18,2 кДж/моль. Коэффициент извлечения водорода парой *мета*-терфенил/пергидро-*мета*-терфенил при температур дегидрирования 320°С составил 0,91, что ниже, чем у *пара*-изомеров.

| Таблица | 19. | Параметры | дегидрирования | пергидро- <i>мета</i> -терфенила | на |
|-----------|--------|-------------------------|---|----------------------------------|----|
| катализат | ope 31 | Pt/Сиб (<i>P</i> =1 ат | $V_{\rm M}, V_{\rm L} = 1 \ {\rm y}^{-1}$ | | |

| Температура, | Конверсия, | Селективность, | Константа скорости, | |
|--------------|------------|----------------|--------------------------|--|
| <i>T</i> °C | <i>X</i> % | <i>S</i> % | $k_{ m d} \ { m y}^{-1}$ | |
| | ųı | ис-изомер | | |
| 300 | 87 | 60 | 0,7 | |
| 320 | 97 | 97 | 2,8 | |
| 340 | 98 | 97 | 3,0 | |
| транс-изомер | | | | |
| 300 | 86 | 60 | 0,7 | |
| 320 | 96 | 97 | 2,8 | |
| 340 | 98 | 97 | 3,0 | |

Цис- и *транс-*конформации пергидро-*орто-*терфенила (1,2-дициклогексил-циклогексан) являются самыми легкоплавкими из трёх изомеров пергидротерфенила (см. табл. 17). Про этом ЯМР- и ИК-спектры его *цис*изомера почти соответствуют аналогичным спектрам *цис*-конформаций *мета-* и *пара-*изомеров пергидротерфенила, в то время как на ЯМР-спектре *транс*пергидро-*орто-*терфенила, как и в *цис-*изомере, наблюдается образование дополнительной линии., присутствие которой не зависит от температуры [257].

Близкое соответствие ЯМР-спектров транс-конформаций иис-И пергидро-орто-терфенила свидетельствует о том, что в отличие от пара-и мета-пергидротерфенилов, в обоих стерических изомерах пергидро-ортотерфенила центральные циклогексановые кольца находятся В твистконформации. Следует отметить, что данные ЯМР-спектроскопии, полученные для орто-, мета- и пара-изомеров пергидротерфенила, подтверждаются результатами ИК-спектроскопии [257]. Схематическое изображение цис- (а) и *транс*-изомеров (б) пергидро-*орто*-терфенила может быть представлено в следующем виде:



Поскольку в смеси *орто-*, *мета-* и *пара-*изомеров пергидротерфенила, полученных нами гидрированием смеси Santowax-R, концентрация *орто-*изомера невелика, то для сравнения проводили отдельные исследования реакции дегидрирования индивидуального образца пергидро-*орто-*терфенила с содержанием основного вещества 99% (рис. 53).



Рис. 53. Температурная зависимость конверсии и селективности при дегидрировании пергидро-*орто*-терфенила (V_L=1 ч⁻¹, *P*=1 атм)

Как и в случае *мета-* и *пара-*изомеров, дегидрирование *цис-* и *транс*форм пергидро-орто-терфенила преимущественно также проходит ПО терминальным циклогексановым кольцам. Вместе с тем большая доступность центральных циклогексановых колец в обеих конформациях пергидро-ортотерфенила приводит к повышению выхода дициклогексан-фенилена (рис. 53, 4) и к образованию небольших количеств циклогексил-бифенила (рис. 53, 6). Расчёт показывает, что константа скорости при дегидрировании пергидро-ортотерфенила (табл. 20) при $T=320^{\circ}$ С ниже, чем при дегидрировании пергидромета-терфенила. Кажущаяся энергия активации дегидрирования пергидро*орто*-терфенила в интервале температур 300-340°С даже ниже кажущейся энергии активации пергидро-*пара*-терфенила и составляет 10,3 кДж/моль.

| Температура, | Конверсия. | Селективность. | Константа скорости. | |
|--|--------------|----------------|---------------------------|--|
| The state of the s | | 7 •/ | , -1 | |
| T ^o C | <i>X</i> , % | <i>S</i> , % | $k_{\rm d}, {\rm H}^{-1}$ | |
| | ųı | ис-изомер | | |
| 300 | 85 | 54 | 1,0 | |
| 320 | 84 | 41 | 0,8 | |
| 340 | 82 | 40 | 0,7 | |
| транс-изомер | | | | |
| 300 | 79 | 54 | 0,5 | |
| 320 | 81 | 41 | 0,7 | |
| 340 | 82 | 40 | 0,7 | |

Таблица 20. Параметры дегидрирования пергидро-*орто*-терфенила на 3Pt/Сиб (*P*=1 атм, *V*_L=1 ч⁻¹)

Вместе с тем при дегидрировании пергидро-*орто*-терфенила обращает на себя внимание низкая селективность конечного *орто*-терфенила (*S*<40%). Интересно отметить, что вместе с целевыми продуктами наблюдается образование полупродуктов дегидрирования пергидро-*орто*-терфенила в производные соединения *мета-* и *пара-*изомеров (рис. 53, 7). Обобщённую схему процесса можно представить следующим образом:



Схема 7

Состав образуемых продуктов реакции дегидрирования при температуре 320°С приведен на рис. 54. Особенностью процесса дегидрирования пергидо-*орто*-

терфенила, помимо реакций внутренней изомеризации в производные *мета-* и *пара-*соединения, является реакция конденсации с образованием производных пергидротрифенилена (С₁₈H₁₂₋₃₀) с разной степенью насыщенности.



Основные продукты дегидрирования пергидро-о-терфенила

Рис. 54. Изомерный состав продуктов реакции дегидрирования исходного пергидо-*орто*-терфенила ($T = 320^{\circ}$ C, $V_L = 1 \text{ ч}^{-1}$, P = 1 атм)

С учётом конкурентых реакций коэффициент извлечения водорода 1-го цикла в паре *орто*-терфенил - пергидро-*орто*-терфенил не превысил 0,4. При пергидро-орто-терфенила дегидрировании образующиеся продукты внутримолекулярной изомеризации и конденсации являются самостоятельными носителями водорода с содержанием болне 7% мас. Н₂ и их образование не оказывало заметного влияния на скорость и количество выделяемого водорода в процессе первого цикла гидрирование-дегидрирование. Ниже приводятся данные, посвящённые влиянию реакций изомеризации на способность исследуемых нафтеновых субстратов, имеющих стерические изомеры, к максимальному выделению водорода.

3.4 Влияние процессов изомеризации *орто-, мета-* и *пара-*изомеров пергидротерфенила на реакцию дегидрирования

На рис. 55 приведены обобщённые температурные зависимости уровня извлекаемого водорода (в % от теоретически возможного) от конверсии при дегидрировании *цис-* и *транс-*изомеров декалина и *орто-, мета-* и *пара-*изомеров пергидротерфенила. Из приведенных данных следует, что количество выделяемого водорода при дегидрировании стерических изомеров декалина в значительной степени коррелирует с величинами их суммарной конверсии (рис. 55а, *3*). В случае изомеров пергидротерфенила зависимость не столь явная (рис. 55б, *4*), а уровень извлечения водорода заметно больше, чем для декалина, несмотря на практически равные значения ёмкости данных субстратов (7,26 и 7,25% мас., соответственно).



Рис. 55. Температурные зависимости изменения конверсии и степени выделения водорода при дегидрировании декалина (а) и *орто-, мета- и пара-*изомеров пергидротерфенила (б) (V_L =1 ч⁻¹, P=1 атм)

Согласно приведенным в главе 3 экспериментальным данным, полученные показатели извлечения водорода из нафтеновых субстратов с

разной степенью конденсации во-многом связаны с разным поведением их стерических изомеров. С учётом всех образующихся продуктов И полупродуктов реакции дегидрирования би- и трициклических нафтенов описать формальные кинетические уравнения для концентраций каждого из компонентов довольно сложно. Часто эту задачу существенно облегчает использование упрощённой схемы. В частности, каталитические реакции дегидрирования-гидрирования исследуемых полициклических субстратов представляют собой многостадийный процесс, общая схема которого может быть описана простым упавнением: А-H_{2n}↔ А + H_{2n}. Однако, при таком простом подходе вполне могут быть искажены реальные концентрационные зависимости. Поэтому для оценки поведения стерических изомеров в реакциях дегидрирования использовали компьютерную программу для математического моделирования кинетики сложных реакций KINET 0.8 [360], которая позволяет одновременно интегрировать до 20 элементарных стадий и 15 участвующих веществ, решение дифференциальных уравнений которых оптимизируются программой до достижения наилучшего соглассования между рассчитанными и Для экспериментальными данными. оценки возможности взаимного превращения цис- и транс-изомеров, а также взаимной изомеризации орто-, мета- и пара-изомеров пергидротерфенила друг в друга использовали оптимизированные схемы реакций. Маршруты дегидрирования декалина (см. Схему 4 на стр. 190) условно были разбиты на ряд одновременно проходящих элементарных реакций, и с использованием экспериментально полученных концентраций всех образуемых соединений, включая водород, выраженных в грамм/л*час, определяли константу равновесия *K*_I реакции взаимного превращения *цис*- и *транс*-изомеров декалина (I: *cis*-C₁₀H₁₈↔*trans*-C₁₀H₁₈) как соотношение $K_{\rm I} = (k_{\rm I}/(k_{\rm I}))$ прямого и обратного процесса с учётом образования тетралина и нафталина из *цис*-декалина [*цис*- $C_{10}H_{18} \leftrightarrow (\sum (C_{10}H_{12}+C_{10}H_8+H_2)]$ и *транс*-декалина [*транс*- $C_{10}H_{18} \leftrightarrow (\sum (C_{10}H_{12}+C_{10}H_8+H_2)].$

Маршруты дегидрирования *орто-, мета- и пара-*изомеров пергидротерфенила представляли следующим образом:



По аналогии с декалином, для *орто-, мета- и пара-*изомеров пергидротерфенила в соответствии со Схемой 8 рассчитывали константы скорости прямой прямых (k_i) и обратных (k_i) реакций: взаимных (μuc -*i*- $C_{18}H_{32} \leftrightarrow mpanc$ -*i*- $C_{18}H_{32}$) превращений, а также дегидрирования μuc -изомера [μuc -*i*- $C_{18}H_{32} \leftrightarrow \sum$ (*i*- $C_{18}H_{26}$ +*i*- $C_{18}H_{20}$ +*i*- $C_{18}H_{14}$ + H_2)] и *транс*-изомера [mpanc-*i*- $C_{18}H_{32} \leftrightarrow \sum$ (*i*- $C_{18}H_{26}$ +*i*- $C_{18}H_{14}$ + H_2)]. С использованием рассчитанных (k_i) и обратных (k_i) определяли константы равновесия (K_i) следующих реакций: μuc -*o*- $C_{18}H_{32} \leftrightarrow mpanc-$ *o* $-<math>C_{18}H_{32}$ (K_{II}); μuc -*m*- $C_{18}H_{32} \leftrightarrow mpanc-$ *o* $-<math>C_{18}H_{32}$ (K_{II}); μuc -*m*- $C_{18}H_{32} \leftrightarrow mpanc-C_{18}H_{32}$ (K_{III}); (μuc -*p*- $C_{18}H_{32} \leftrightarrow mpanc-$ *o* $-<math>C_{18}H_{32}$ (K_{III}); σ - $C_{18}H_{32} \leftrightarrow mpanc-$ *o* $-<math>C_{18}H_{32}$ (K_{VI}); σ - $C_{18}H_{32} \leftrightarrow mpanc-$ *o* $-<math>C_{18}H_{32}$ (K_{VI})). Константы равновесия взаимного превращения μuc - и *транс*-конформаций (I, II, III и IV), а также взаимной изомеризации *орто-*, *мета-* и *пара* изомеров пергидротерфенила (V, VI и VII), рассчитанные на основании экспериментальных данных для интервала температур 280-340°C, приведены в таблице 21.

Полученные значения констант равновесия (K_{I-IV}) свидетельствуют, что для исследуемых полициклических нафтенов с разной степенью и формой конденсации в ходе реакции дегидрирования характерны переходы *цис*изомеров в более стабильные *транс*-изомеры. В случае декалина дополнительное образование *транс*-изомера из *цис*-изомера в ходе реакции способствует замедлению общей скорости реакции, поскольку *транс*-декалин значительно хуже дегидрируется по сравнению с *цис*-декалином (см. рис. 31-33), что, в конечном счёте, негативным образом сказывается на объёмах выделения водорода.

| Константа равновесия, Кр | Температура реакции дегидрирования, Т°С | | | | |
|--------------------------|---|------|-------|-------|--|
| | 280 | 300 | 320 | 340 | |
| К _I (декалин) | - | 1,85 | 9,98 | 7,51 | |
| K _{II} | 3,08 | 7,02 | 19,95 | 24,00 | |
| K _{III} | 1,78 | 3,09 | 8,58 | 10,31 | |
| K _{IV} | 1,74 | 2,27 | 2,33 | 2,32 | |
| K_V | 2,48 | 2,69 | 1,96 | 1,84 | |
| K _{VI} | 2,04 | 2,50 | 1,35 | 1,30 | |
| K _{VII} | 0,59 | 1,10 | 0,93 | 0,90 | |

Таблица 21. Константы равновесия элементарных реакций (I-VII)

В случае изомеров пергидротерфенила, то пергидро-*орто*-терфенил и пергидро-*мета*-терфенил показывают даже большую склонность к *цис-транс*переходам, чем декалин. Вместе с тем сопоставление с экспериментальными данными показывает, что в отличие от конденсированного декалина в линейносочленённых молекулах пергидротерфенила различия в структурах *цис-* и *транс*-конфомеров не оказывают принципиального влияния на реакционную способность в реакции дегидрирования, особенно в области высоких температур. Более существенное влияние на поведение *орто-, мета- и пара* изомеров пергидротерфенила оказывают реакции взаимной изомеризации, особенно в случае пергидро-*орто*-терфенила, который проявляет способность к переходу как в *мета-*, так и в *пара*-изомер ($K_V - K_V$). При этом пергидро-*пара*- терфенил из трёх изомеров проявляет наибольшую устойчивость к реакциям изомеризации (К_{VII}), что может служить одной из причин его более высокой реакционной способности в реакции дегидрирования по сравнению с *мета*-и, особенно, с орто-изомерами. Вместе с тем, сопоставление расчётных значений K_{V-VII} данными по выделению водорода (рис. 55) показывает, С ЧТО дегидрирование образуемых при изомеризации пергидро-орто-терфенила *мета- и пара* изомеров пергидротерфенила происходит даже более эффективно, чем дегидрирование исходного орто-изомера. Поэтому результирующее влияние на выделение водорода в первом цикле гидрирование-дегидрирование не так велико, как при дегидрировании декалина. Ниже проводится сравнение гидрирования орто-терфенила результатов реакций И дегидрирования пергидро-орто-терфенила, полученные в нескольких циклах.

3.5 Влияние процессов изомеризации на цикличность реакций гидрирования-дегидрирования *орто*-изомеров терфенила/пергидротерфенила

В таблице 22 приведены результаты первого цикла гидрирования исходного *орто*-терфенила (образец $N \ge 1$) в автоклаве PARR-5500 с использованием катализаторов 3Pt/C на разных углеродных носителях. Реакцию проводили в течение *t*=10 часов, что заведомо больше, чем при комплексном исследовании изомеров терфенила (см. рис. 47).

В данных условиях на катализаторе 3Pt/Сиб уже на этой стадии, помимо частично гидрированных форм пергидро-*орто*-терфенила, наблюдается образование следовых количеств продуктов гидрогенолиза С₁₂, а также орто-изомеров терфенила продуктов изомеризации В мета-изомерные соединения. С учётом этого, для первого цикла при дегидрировании использовали образец пергидро-*орто*-терфенила (табл. 22, №2) без примесей побочных соединений. Образец разделяли на две части, одну из которых (№2.1) оставляли без изменения и использовали для дегидрирования в автоклаве. Вторую часть (№2.2) после тщательного отделения от катализатора 3Pt/AC использовали для проведения реакции дегидрирования в проточном реакторе.

Таблица 22. Активность катализаторов 3Pt/C в реакции гидрирования *орто*терфенила ($T=180^{\circ}$ C, P=70 атм, объёмное соотношение субстрат:катализатор = 10:1)

| Носитель | | Селективность, S, % | | | | | |
|---------------|--------------|---|--|-----------------------|-------------------|--|--|
| | <i>X</i> , % | <i>o</i> -C ₁₈ H ₃₂ | <i>o</i> -C ₁₈ H ₂₀₋₂₆ | $M - C_{18}H_{14-32}$ | $C_{12}H_{10-22}$ | | |
| Сиб (Сибунит) | 99,90 | >97 | >1 | >1 | <1 | | |
| AC(Aldrich) | 99,85 | >99 | <1 | 0 | 0 | | |

Дегидрирование образца $N \ge 2.1$ в автоклаве осуществляли в периодическом режиме в интервале температур 260-290°С со скоростью вращения 500 мин⁻¹. В условиях высокой изотермичности и быстрого тепло- и массопереноса в автоклаве конверсия дегидрирования пергидро-*орто*-терфенила выше 99% была достигнута уже при температуре 290°С, но селективность по целевому *орто*терфенилу оказалась низкой и не превысила *S*=18%. Остальное количество составили полугидрированные формы *o*-C₁₈H₂₀₋₂₆. Вместе с тем, при данной температуре на катализаторе 3Pt/AC наблюдалось образование продуктов изомеризации в *мета*-терфенил (*S*=0,33%) и конденсации в производные трифенилена (*S*=0,48%), выход которых растёт при повышении температуры.

Дегидрирование в проточном реакторе образца №2.2 проводили на катализаторе 3Pt/Сиб в интервале температур 260-340°С. Следует отметить, что в проточных условиях суммарная конверсия пергидро-*орто*-терфенила по *цис*-и *транс*-изомерам выше 60% была достигнута только после температуры 310°С и превысила 95% только при температуре 320°С (рис. 56). Селективность по целевому *орто*-терфенилу, как и при дегидрировании в автоклаве,

незначительно превышает S=20% даже при повышении температуры до 340° C. В температурном интервале $300-340^{\circ}$ C суммарное содержание всех производных соединений *мета*-терфенила остаются примерно на одном уровне, тогда как концентрация продуктов конденсации имеет максимум при 320° C (S=7%) и понижается с повышением температуры.



Рис. 56. Температурная зависимость изменения конверсии и селективности при дегидрировании пергидро-*орто*-терфенила ($N_22.2$) ($V_L = 1 \ y^{-1}$, $P = 1 \ atm$)

Полученные по итогам двух способов дегидрирования образцы были тщательно перемешаны и общая реакционная масса (M23) помещена в автоклав для 2-го цикла гидрирования. Составы полученной смеси M23, а также других исследуемых соединений приведены в таблице 23. Следует отметить, что в отличие от производных соединений *орто*-изомера с разной степенью насыщенности (*o*-C₁₈H₁₄₋₃₂) и аналогичных соединений *мета*-терфенила (*м*-C₁₈H₁₄₋₃₂), представленных в виде набора из нескольких полупродуктов, состав прозводных трифенилена (C₁₈H₁₂) представляет собственно только сам продукт полного дегидрирования трифенилен.

| Компонент | Содержание, % | | | | | |
|---|---------------|--------------|------|------------|--|--|
| | Nº1 | N <u>°</u> 2 | №3 | <u>№</u> 4 | | |
| 1.1 <i>цис</i> -(<i>o</i> -C ₁₈ H ₃₂) | 0,0 | 25,4 | 7,4 | 18,1 | | |
| 1.2 транс-(о-С ₁₈ Н ₃₂) | 0,0 | 74,6 | 22,0 | 54,2 | | |
| $1.3 \text{ o-C}_{18} \text{H}_{14}$ | 100,0 | 0,0 | 25,6 | 16,5 | | |
| 1.4 <i>o</i> -C ₁₈ H ₂₀₋₂₆ | 0,0 | 0,0 | 34,5 | 0,6 | | |
| 2.1 цис-(м-С ₁₈ Н ₃₂) | 0,0 | 0,0 | 0,2 | 0,7 | | |
| 2.2 <i>транс-(м-</i> С ₁₈ Н ₃₂) | 0,0 | 0,0 | 0,7 | 3,1 | | |
| 2.3 <i>м</i> -С ₁₈ Н ₁₄ | 0,0 | 0,0 | 2,7 | 0,1 | | |
| 2.4 м-С ₁₈ Н ₂₀₋₂₆ | 0,0 | 0,0 | 0,8 | 0,5 | | |
| 3.1 C ₁₈ H ₁₂ | 0,0 | 0,0 | 6,0 | <0,1 | | |
| 3.2 C ₁₈ H ₂₄ | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 6,1 | | |
| 3.3 C ₁₈ H ₃₀ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | <0,1 | | |

Таблица 23. Состав исследуемых образцов (№№1-4)

Второй цикл гидрирования с использованием смеси $N \ge 3$, как и в первом цикле проводили на катализаторе 3Pt/AC в течение 10 часов. Следует отметить, что скорость поглощения водорода, которую оценивали по показаниям манометра автоклава, во втором цикле оказалась ниже. При этом из данных табл. 23 видно, что возврата к исходному *орто*-терфенилу ($N \ge 1$), как это должно происходить в обратимых реакциях, после второго цикла гидрирования не происходит. Вместе с тем, несмотря на полную конверсию трифенилена, полностью насыщенного пергидротрифенилена ($C_{18}H_{30}$) при гидрировании в используемых реакционных условиях не образуется – основным продуктом является додекагидротрифенилен ($C_{18}H_{24}$) с центральным ненасыщенным кольцом.

Полученную смесь продуктов (№4) повторно очищали от катализатора

3Pt/AC и использовали во втором цикле реакции дегидрирования в проточном реакторе в интервале температур 280-320°C. Как и в первом цикле, реакцию проводили на катализаторе 3Pt/Cuб (рис. 57).



Рис. 57. Температурная зависимость изменения конверсии и селективности при дегидрировании пергидро-*орто*-терфенила (N_24) ($V_L = 1 \ y^{-1}$, $P = 1 \ atm$)

Сравнение данных на рис. 56 и рис. 57 показывает, что температурные зависимости дегидрировании пергидро-*орто*-терфенила при 1-м цикле (№2.2) и 2-м цикле (N_{24}) существенно отличаются между собой, поскольку образующиеся соединения мета-терфенила и трифенилена ведут себя как независимые продукты. При этом дальнейшего накопления продуктов изомеризации орто-терфенила в мета-терфенил и трифенилен не наблюдается. трифенилена С₁₈Н₁₂ при температуре 320°C Селективность конечного превышает 95% при конверсии исходного додекагидротрифенилена C₁₈H₂₄ Интересно, что образование трифенилена происходит 99%. выше без образования промежуточных соединений, тогда как распределение продуктов и полупродуктов орто- и мета-изомеров стремится к равномерному.



Рис. 58. Объём выделяемого водорода в реакции дегидрирования пергидроорто-терфенила ($V_L = 1 \text{ y}^{-1}$, P = 1 атм, t=1 час)

Расчетное значение скорости выделения водорода (v_{H2}) при полном дегидрировании пергидро-*орто*-терфенила (а также каждого из изомеров пергидротерфенила) при объемной скорости подачи $V_L = 1 \, \text{ч}^{-1}$ составило $v_{H2} = 8,13 \times 10^{-2} \, \text{дм}^3$ /мин (или 4,88 л*ч⁻¹), что соответствует содержанию водорода в используемом субстрате 7,26% мас. Выделившееся в первом цикле дегидрирования количество водорода меньше, но соответствует теоретически возможному значению с учётом всех образующихся продуктов реакции (рис. 58).

Из полученных данных можно заключить, что выделение водорода при дегидрировании пергидро-*орто*-терфенила (№2.2) в первом цикле происходит неравномерно и по объёму превышает количество выделяемого водорода во 2-м цикле при дегидрировании образца №4. Однако экстраполяция показывает, что объёмы выделяемого водорода по отношению к теоретически возможному значению для обоих циклов являются сопоставимыми. Вместе с тем, наличие конкурентных изомерных превращений в процессе дегидрирования пергидро*орто*-терфенила снижает конверсию и селективность реакции и, в конечном счете, влияют на скорость выделения водорода, что хорошо видно при сравнении результатов дегидрировании пергидро-*орто*-терфенила и пергидро*мета*-терфенила на катализаторе 3Pt/Сиб, в том числе в общей смеси изомеров пергидротерфенила (рис. 59).



Рис. 59. Зависимость скорости выделения водорода (v_{H2}) при дегидрировании пергидро-*мета*-терфенила (1), пергидро-*орто*-терфенила (2) и смеси изомеров пергидротерфенила (3) от времени ($T = 320^{\circ}$ C, $V_L = 1 \text{ ч}^{-1}$, P = 1 атм)

Данные, приведенные на рис. 59 показывают, что скорость выделения водорода при дегидрировании пергидро-*мета*-терфенила при температуре 320° C в течение 5 ч реакции превышает $v_{H2} > 8,0 \times 10^{-2}$ дм³/мин, что соответствует более 98% от расчётного значения максимальной скорости. Тогда как при дегидрировании пергидро-*орто*-терфенила, в том числе в смеси трех изомеров, скорость выделения водорода в течение данного периода времени заметно ниже, причём понижается с течением времени. Высокие параметры по выделяемому водороду при дегидрировании пергидро-*мета*-терфенила обусловлены высокой скоростью его превращения в целевой *мета*-терфенил, по сравнению с образованием полупродуктов.

На основании рассчитанных концентраций продуктов реакции оценивали кажущиеся константы скорости реакции дегидрирования пергидро-ортотерфенила в первом и втором цикле. В качестве начальных параметров использовали исходные концентрации реагентов в образцах №2 и №4. Расчёт показал, что при температуре 320°С кажущаяся константа скорости 1-го цикла дегидрирования пергидро-орто-терфенила в 3,4 раза превышает кажущуюся константу скорости реакции 2-го цикла дегидрирования, что соответствует полученным экспериментальным данным. При этом сравнительная оценка соединений орто-терфенила, мета-терфенила независимых групп И трифенилена показала, что при данной температуре кажущаяся константа скорости дегидрирования додекагидротрифенилена превышает кажущиеся константы скорости дегидрирования пергидро-орто-терфенила и пергидромета-тефренила в 2,8 и 4,4 раза, соответственно. Вместе с тем полного гидрирования трифенилена с получением пергидротрифенилена достигнуто не было. Поэтому, если учесть неполную конверсию, то коэффициент цикличности пары трифенилен-пергидротрифенилен оказывается ниже, чем у пара- и метаизомеров терфенила.

3.6 Влияние стерических факторов на реакции гидрированиядегидрирования полициклических углеводородов в аспекте хранения водорода

Как отмечалось в главе 1, при разработке эффективных химических систем хранения и выделения водорода недостаточно знаний энтальпий гидрирования и дегидрирования соответствующих субстратов. Обобщая

приведенные в главе 3 экспериментальные данные, следует также сказать, что недостаточным является знания структуры полициклических углеводородов.

На рис. 60 приведены кинетические кривые гидрирования исследуемых полициклических ароматических углеводородов с разной степенью конденсации на катализаторе 3Pt/Сиб для первого часа проведения реакции.



Рис. 60. Зависимость конверсии гидрирования бензола, нафталина, бифенила, антрацена, *орто-*, *мета-* и *пара-*изомеров терфенила от времени (*t*=60 мин)

Из данных на рис. 60 следует, что на сравниваемом этапе реакции гидрирования кривые изменения конверсии от времени для бензола, нафталина, бифенила и антрацена в пределах ошибки эксперимента вплоть до 10 мин проведения реакции практически не отличаются друг от друга. Вместе с тем начальные скорости гидрирования ($V_{\rm Hav}$), рассчитанные по углу наклона кинетических кривых в точке достижения субстратами конверсии X=15%, различаются (табл. 24 и 25). Из-за большой разницы в молекулярной массе при равных объёмных отношениях начальные скорости реакций гидрирования бензола в 2-4 раза превышают начальные скорости гидрирования нафталина, бифенила и антрацена. В то же время профили кинетических кривых

гидрирования трициклических изомеров терфенила на данном этапе реакции заметно отличаются от данных нафтеновых субстратов.

Таблица 24. Начальные скорости образования продуктов гидрирования линейно-сочленённых полициклических ароматических углеводородов на разных стадиях реакции (*T*=180°C, *P*=70 атм, *X*=15%)

| Гидрируемый субстрат | Скорость гидрирования, моль/г(Pt) * ч ⁻¹ (*10 ⁻²) | | | | |
|----------------------|--|-------|------------------|--|--|
| | V_{I} | VII | V _{III} | | |
| Бензол | 2525,8 | - | - | | |
| Бифенил | 706,7 | 176,7 | - | | |
| пара-Терфенил | 58,3 | 9,2 | 5,3 транс- | | |
| | | | 4,6 <i>цис</i> - | | |
| мета-Терфенил | 21,2 | 9,7 | 5,3 транс- | | |
| | | | 3,9 цис- | | |
| орто-Терфенил | 10,2 | 2,6 | 3,1 транс- | | |
| | | | 1,0 цис- | | |

Таблица 25. Начальные скорости образования продуктов гидрирования конденсированных полициклических ароматических углеводородов на разных стадиях реакции (*T*=280°C, *P*=90 атм, *X*=15%)

| Гидрируемый субстрат | Скорость гидрирования, моль/г(Pt) * ч ⁻¹ (*10 ⁻²) | | | | | |
|----------------------|--|--------------|-------------------|--|--|--|
| | V_{I} | $V_{ m II}$ | $V_{ m III}$ | | | |
| Нафталин | 1116,6 | 117,5 цис- | - | | | |
| | | 131,4 транс- | | | | |
| Антрацен | 607,9* | 10,1 сим- | 0,2 | | | |
| | 91,2** | | транс-син-транс - | | | |

*9,10-дигидроантрацен; **1,2,3,4-тетрагидроантрацен

Поскольку гидрирования исследуемых бициклических соединений проходит с образованием только одного промежуточного продукта, то схемы реакций, используемые для расчёта начальной скорости образования соединений с одним ($V_{\rm I}$) и двумя ($V_{\rm II}$) насыщенными кольцами, в случае гидрирования нафталина и бифенила совпадают с маршрутами реакций, приведенными в данной главе: А (I) В (II) С. В случае трициклических углеводородов число промежуточных продуктов на каждой стадии возрастает, но согласно полученным данным реакция орто-, мета- и пара-изомеров терфенила проходит преимущественно по терминальным кольцам. Поэтому в упрощённом виде схему гидрирования каждого из трёх изомеров терфенила можно представить как: $F \stackrel{(II)}{\longrightarrow} G \stackrel{(III)}{\longrightarrow} H \stackrel{(IIII)}{\longrightarrow} L$.

При гидрировании антрацена основными продуктами реакции на стадии I являются 9,10-дигидроантрацен (C₁₄H₁₂) и 1,2,3,4-тетрагидроантрацен (C₁₄H₁₄), на стадии II - *сим*- и *цис*- и *транс*-изомеры октагидроантрацена (C₁₄H₁₈) и на стадии III - пергидроантрацен (C₁₄H₂₄). Поэтому для расчёта использовали следующую схему реакции:



В соответствии с упрощёнными схемами, на стадии насыщения одного кольца (I) скорости гидрирования термодинамически более устойчивых молекул бифенила и изомеров терфенила уступают начальной скорости гидрирования нафталина и антрацена с конденсированной формой сочленения колец, структура которых способствует дестабилизации ароматической системы *π*-связей. Вместе с этим скорости гидрировании бициклических молекул нафталина и бифенила с образованием промежуточного тетралина и

циклогексилбензола, соответственно, превышают скорости гидрирования исследуемых трициклических соединений с образованием 9,10дигидроантрацена и циклогексилбензола. По мере насыщения водородом скорости образования продуктов (II) и (III) при гидрировании всех исследуемых полициклических ароматических углеводородов заметно понижаются.

Следует заметить, что величины стандартных энтальпий образования (ΔH°) исследуемых полициклических ароматических углеводородов с разной степенью конденсации почти линейно возрастают с ростом числа образующих их структуру углеродных единиц (см. табл. 3). Для изомеров терфенила линейность нарушается. У *орто*-терфенила и *мета*-терфенила значения ΔH° составляют 182,5+3,6 кДж/моль и 161,3+3,8кДж/моль, соответственно, что выше, чем у пара-терфенила (158,8+3,4 кДж/моль). Нарушение линейности, повидимому, связано с влиянием внутримолекулярного взаимодействия на термодинамическую стабильность данных соединений [327]. Сопоставление ΔH° с данными табл. 24 показывает также, что для бензола, нафталина, бифенила и антрацена наблюдается корреляция между стандартными энтальпиями образования и приведёнными скоростями образования (1/V_I) промежуточных продуктов реакции (I) с одним насыщенным кольцом (рис. 61). Несмотря на примерный паритет термодинамической устойчивости молекулы пара-терфенила по отношению к бифенилу, для него и других трициклических молекул орто- и мета-изомеров терфенила корреляция с начальной скоростью отсутствует 1/V_I, что видимо, обусловлено усилением влияния стерических затруднений на процесс гидрирования. Отсутствие подобной диспропорции у конденсированных молекул нафталина и антрацена на данной стадии реакции видимо, связано с повышенной реакционной способностью центральных атомов С9 и С10 в антрацене. Вместе с тем начальная скорость гидрирования антрацена ниже, чем можно было бы ожидать, поскольку дестабилизация ароматической системы должна приводить к обратному результату. Данный эффект видимо,

связан с возрастанием стерических затруднений из-за образования большого количества некопланарных промежуточных продуктов реакции по сравнению с нафталином.



Рис. 61. Зависимость изменения стандартных энтальпий образования (ΔH°) и скорости гидрирования ($1/V_{\rm I}$) исходных субстратов от числа атомов углерода

В процессе дальнейшего гидрировании исследуемых полициклических ароматических субстратов корреляция скоростей образования соединений с двумя (II) и тремя (III) насыщенными кольцами с их значениями ΔH° нарушается ещё сильнее, что может свидетельствовать об изменении характера гидрирования промежуточных продуктов реакции по сравнению с исходными субстратами, связанном с уменьшением эффекта дестабилизации системы π -связей у непрореагировавших бензольных колец после появления в структуре циклогексановых колец. Другим следствием образования циклогексановых колец является усиление стерических факторов из-за некопланарности структур полупродуктов, что способствует понижению доступности узловых атомов углерода, особенно в конденсированных соединениях. Следует отметить также,

что при образовании полностью гидрогенизированных продуктов наблюдается преимущество образования более стабильных *транс*-изомеров.

Важной особенностью образования цистранс-изомеров И У исследуемыых полициклических нафтенов является не только увеличение числа, но и несовпадение маршрутов при проведении обратной реакции дегидрирования по сравнению с прямой реакцией гидрирования. Вместе с тем, как и при гидрировании соответствующих аренов, принципиальных различий между профилями температурных зависимостей конверсии дегидрирования полученных нафтеновых субстратов не наблюдается (рис. 62). Исключение составляет кривая дегидрирования пергидро-орто-терфенила, для которого в процессе реакции обнаружено образование продуктов конденсации в частично гидрированных производных трифенилена.



Рис. 62. Температурные зависимости конверсии в реакции дегидрирования полициклических нафтенов: а) циклогексан, бициклогексил, *цис-* и *транс-*изомеры декалина; б) пергидроантрацен и *орто-*, *мета-* и *пара-*изомеры пергидротерфенила

Симбатный характер изменения температурных зависимостей конверсии исследуемых нафтеновых субстратов с кинетическими кривыми гидрирования исходных полициклических аренов (см. рис. 60) свидетельствует о сходстве

механизмов прямой и обратной реакций на катализаторе 3Pt/Сиб. Для композитных систем хранения водорода на основе каталитических реакций гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов одним из основных критериев эффективности является выделение максимальных количеств водорода без примесей, что возможно только в области высоких конверсий. Выбор температуры 320°C для оценки и сравнения эффективности исследуемых полициклических нафтенов обоснован необходимостью достижения высокой конверсии и тем, что при более высоких температурах для некоторых субстратов были обнаружены следы продуктов реакции крекинга.

Таблица 26. Параметры дегидрирования полициклических нафтенов с разной степенью конденсации ($T=320^{\circ}$ C, P=1 атм, $V_{L}=1$ ч⁻¹)

| | <i>X</i> , % | <i>S</i> , % | $k_{\rm d},{\rm y}^{-1}$ | E _a , | lnA |
|--|--------------|--------------|--------------------------|------------------|-----|
| | | | | кДж/моль | |
| Циклогексан | 97 | 100 | 3,5 | 27,2 | 228 |
| Декалин цис- | 97 | 96 | 3,2 | 34,6 | 167 |
| транс- | 66 | 95 | 1,1 | 143,8 | 3 |
| Пергидроантрацен* | 54 | 19 | 0,8 | 19,5 | -69 |
| Бициклогексил | 99 | 99 | 4,6 | 24,2 | 311 |
| Пергидро- <i>пара</i> -терфенил <i>цис</i> - | 98 | 97 | 3,0 | 10,6 | 512 |
| транс- | 96 | 92 | 2,7 | | |
| Пергидро-мета-терфенил цис- | 97 | 97 | 2,8 | 18,2 | 280 |
| транс- | 97 | 97 | 2,8 | | |
| Пергидро-орто-терфенил цис- | 84 | 41 | 0,8 | 10,3 | 289 |
| транс- | 81 | 41 | 0,7 | | |

*для цис-анти-цис-изомера

Экспериментальные данные при $T=320^{\circ}$ С свидетельствуют, что по конверсии (X) и селективности по конечному продукту (S) исследуемые
линейно-сочленённые нафтеновые субстраты имеют преимущество в реакции дегидрирования над конденсированными нафтенами, что видимо, обусловлено низкой реакционной способностью *транс*-изомеров у конденсированных соединений (табл. 26).

Согласно приведенным в настоящей главе экспериментальным данным, расчётные температурные зависимости образования бензола и нафталина при дегидрировании соответственно циклогексана и декалина в пределах ошибки эксперимента близко совпадают с экспериментальными кривыми. Это свидетельствует, что на катализаторе 3Pt/Сиб исследуемые нафтеновые субстраты с разной степенью конденсации находятся в состоянии близком к равновесию (*K*_p~1). С учётом того, что конверсии дегидрирования для большей части исследуемых нафтеновых субстратов близки к максимальному значению и при отсутствии обратной реакции во всех случаях для прямого сравнения с дегидрированием циклогексана использовали схематическое представление реакций А (I) В. Поскольку объективно разработанных критериев для сравнения столь разных субстратов нет, а экспериментальные кривые для большей части из них на начальном этапе выглядят как кривые первого порядка, для формального сравнения использовали кинетику первого порядка: $k_{\rm d} = 1/t$ * $\ln(C_{o}/(C_{o}-C))$, где C_{o} – концентрация нафтена при t=0, C – текущая концентрация нафтена. Это согласуется с литературными данными, так как первый порядок по углеводородным субстратам обнаружен в случае дегидрирования циклогексана метилциклогексана [189-195]. На основе данных приближений И ЛЛЯ исследуемых нафтеновых субстратов тажкже изучали Аррениусовскую зависимость $\ln (k_d)$ от обратной абсолютной температуры для диапазонов *T*=300-340°С. Линеаризация зависимостей позволила по тангенсу углов наклона рассчитать кажущиеся энергии активации E_a и соответствующие ИМ предэкспоненциальные множители А (см. табл. 26).

Расчёт показывает, что для линейно-сочленённых соединений кажущиеся энергии активации предэкспоненциальные снижаются, a множители увеличиваются с увеличением числа колец в соединениях, подлежащих Низкие дегидрированию. значения кажущихся энергии активации свидетельствует о том, что в области высоких конверсий при T=300-340°C дегидрирование исследуемых полициклических нафтенов на нанесённом катализаторе 3Pt/Сиб происходит в диффузионной области, для которой характерным является первый порядок реакции. Исключение составляет *транс*декалин и, в гораздо меньшей степени, *цис*-декалин с конденсированным типом сочленения циклогексановых колец.

Следует кажущаяся энергия отметить, что низкая активации пергидроантрацена обусловлена относительно быстрой конверсией в целевые продукты реакции иис-анти-иис-изомера. После его полного превращения число маршрутов реакции сокращается, И дегидрирование наиболее стабильного транс-син-транс-пергидроантрацена, как и транс-декалина, смещается в область высоких температур, что способствует образованию продуктов реакции крекинга и неприемлемо для систем хранения водорода.

В отличие от конденсированных соединений в ряду линейно-сочленённых нафтенов циклогексан – бициклогексил – пергидро-*пара*-терфенил наблюдается линейная зависимость между кажущимися энергиями активации E_a и предэкспоненциальными множителями (lnA) (рис. 63). Параметры для цисдекалина, которого процесс дегидрирования протекает не ДЛЯ менее эффективно, также близки к представленной корреляционной зависимости. При пергидро-орто-терфенила пергидро-мета-терфенила дегидрировании И симбатный характер изменения зависимостей E_a и lnA нарушается, также как корреляция стандартных энтальпий образования (ΔH°) и начальных скорости (1/V_I) при гидрировании орто- и мета-изомеров терфенила (см. рис. 60). В данном случае основной причиной являются конкурентные процессы, такие как

254

реакции взаимной изомеризации, а для *орто*-изомера ещё и конденсации в производные трифенилена, которые влияют на энергию активации и, соответственно на характер зависимостей E_a и lnA [361]. В случае других конденсированных соединений зависимость между энергией активации и предэкспонентой отсутствует. Очевидно, что причина этого эффекта заключается в различном поведении стерических изомеров.



Рис. 63. Зависимость между предэкспоненциальными множителями и кажущимися энергиями активации

Таким образом, анализ скоростей реакций гидрирования полициклических ароматических субстратов с разной степенью конденсации (бензол, нафталин, антрацен, бифенил, орто-, мета- и пара-терфенил), а также дегидрирования соответствующих полициклические нафтены (циклогексан, декалин, пергидроантрацен, бициклогексил, opmo-, пара-изомеры мета-И пергидротерфенила) демонстрируют, С линейночто углеводороды сочленёнными циклами С6 являются лучшими кандидатами для использования «субстрат-катализатор» ПО сравнению с соединениями В системах С Проведённое сопоставление конденсированными циклами. полученных

экспериментальных данных показывает, что скорость каталитического гидрирования исследуемых ароматических субстратов на начальной стадии процесса определяется их термодинамической стабильностью и энергией дестабилизации сопряженной ароматической системы. По мере того, как субстрат все больше и больше насыщается водородом на более поздних стадиях процесса гидрирования, роль стерических факторов возрастает. Среди стерических факторов критической является низкая доступность узловых атомов углерода в конденсированных системах.

Для обратной особенности реакции кинетики каталитического конфигурацией определяются структурой, дегидрирования И степенью В нафтенов. конденсации исследуемых полициклических случае нафтенов целесообразным конденсированных является синтез преимущественно более активных *цис*-изомеров селективным гидрированием исходных аренов, поскольку различное поведение стерических изомеров ведёт к уменьшению скорости дегидрирования и объёмов водорода, подаваемого на топливный элемент по сравнению с аналогами с линейно-сочленёнными циклами С6. Основываясь на лучших целевых показателях (конверсия, селективность, коэффициент извлечения водорода и т.д.) в реакциях обратимого C6 гидрирования-дегидрирования среди исследуемых полициклических пара бифенил-бициклогексил была выбрана В углеводородов качестве кандидата для применения в системах хранения водорода. Достигнутый для данной пары результат соответствуют ёмкости по водороду 7,2% мас., что при требовании в 6,5% мас. допускает работу катализатора на уровне 90%-ной конверсии. С учётом трудностей, которые существуют при доведении реакции до 100%-ной конверсии, при гидрировании это позволяет снизить время обработки системы водородом, а при дегидрировании - температуру реакции, что является важным для целей хранения водорода.

256

Глава 4. Физико-химическое исследование формирования высокоселективных модифицированных низкопроцентных Pt/C катализаторов дегидрирования бициклогексила

4.1 Функционализация поверхности углеродного носителя «сибунита»

В системе «субстрат-катализатор», разрабатываемой для целей хранения водорода и его выделения, наряду с высокой значимостью органической составляющей, активный компонент выполняет, возможно, даже более важную функцию, поскольку без катализатора невозможна полная реализация потенциала субстрата как носителя водорода. Катализатор 3Pt/C, в принципе, обладает достаточно высокой активностью и селективностью по отношению к реакции дегидрирования, что позволяет максимально полно использовать ёмкость бициклогексила как компонента «субстратвысокую системы катализатор». Вместе с этим концентрация платины 3 мас. % является слишком высокой, чтобы рассчитывать на широкое применение. В то же время снижение концентрации активного компонента катализаторов способствует их более быстрой дезактивации в процессе дегидрирования (табл. 27).

Использование в качестве носителя для Pt-катализаторов углеродных материалов с нейтральной или слабощелочной поверхностью в целом способствует минимизации протекания гидрогенизационных побочных реакций деструкции циклических углеводородов. Кроме того, развитая пористая поверхность облегчает доступ реагента к активному металлу. Однако высокая работает химическая инертность усиление потенциала не на стабилизированного на их поверхности металла. Решением данной проблемы может быть повышение эффективности катализаторов дегидрирования с благородного большей оптимальным содержанием металла 3a счёт функционализации поверхности сибунита.

Таблица 27. Активность нанесённых катализаторов Pt/C в реакции дегидрирования бициклогексила ($T=320^{\circ}$ C, P=1 атм, $V_{L}=2,8$ ч⁻¹) до (Сиб) и после окисления носителя сибунита (Сиб_{ох})

| N⁰ | Катализатор | Конверсия, | Селектив | ность, S% | TOF, |
|----|-------------------------|---------------------------|----------------|----------------|---|
| | | <i>X</i> % (<u>+</u> 5%) | $C_{12}H_{16}$ | $C_{12}H_{22}$ | $(\text{mmol}(\text{H}_2)/\text{g}_{\text{Pt}}*\min)$ |
| 1 | 3,0Pt/Сиб | 79 | 28 | 72 | 42 |
| 2 | 3,0Pt/Сиб _{ох} | 84 | 29 | 71 | 47 |
| 3 | 0,5Pt/Сиб | 63 | 39 | 61 | 184 |
| 4 | 0,5Pt/Сиб _{ох} | 73 | 16 | 84 | 238 |
| 5 | 0,3Pt/Сиб | 57 | 25 | 75 | 287 |
| 6 | 0,3Pt/Сиб _{ох} | 64 | 21 | 79 | 359 |
| 7 | 0,1Pt/Сиб | 26 | 42 | 58 | 855 |
| 8 | 0,1Pt/Сиб _{ох} | 55 | 32 | 68 | 1012 |

Особенностью современных наноструктурированных углеродных носителей, таких как сибунит или углеродные нанотрубки, является возможность управления химией поверхности путем её модификации, что в отличие от обычных активированных углей позволяет создавать желаемую микроструктуру таковых носителей [362-364]. Наиболее широко применяемым методом для функционализации современных углеродных носителей является их окисление азотной кислотой. Данный вид обработки приводит к частичному разрушению верхних слоёв с образованием дефектов и кислородсодержащих функциональных групп, способствующих закреплению металла на поверхности. С другой стороны, избыточное воздействие азотной кислотой с целью закрепления всего количества металла сильно нарушает структуру носителя, вплоть до его разрушения [365,366]. С учётом этого функционализацию сибунита проводили в сравнении с углеродными нанотрубками (УНТ),

стойкость к трансформации у химически инертной и жёсткой структуры которых выше.



Рис. 64. Микрофотографии ПЭМ УНТ до (а) и после (б) окисления азотной кислотой

В соответствии с данными анализа ПЭМ, неокисленные УНТ имеют полую цилиндрическую структуру с преимущественно ровными краями (рис. 64), в то время как для окисленных углеродных нанотрубок (УНТ_{ох}) характерны многочисленные разрывы внешних стенок и волнистый рельеф поверхности [362].

Таблица 28. Структурные характеристики углеродных нанотрубок и углеродного носителя «сибунит» до и после окисления

| Носитель | $S_{ m yd}$, м $^2/\Gamma$ | <i>R</i> _{пор} , нм | $V_{ m oбщ},{ m cm}^3/{ m r}$ |
|--------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| УНТ | 192 | 18,8 | 0,19 |
| VHT _{ox} | 212 | 1,9 | 0,82 |
| Сиб | 360 | 3,8 | 0,55 |
| Сиб _{ох} | 240 | 4,2 | 0,45 |

Анализ показывает, что наблюдаемые разрывы внешних стенок в УНТ_{ох} не приводят к существенному увеличению удельной поверхности, тогда как общий объём пор в УНТ_{окс} резко возрос по сравнению с неокисленными УНТ (табл. 28). Рост обусловлен открытием внутренних каналов в процессе окисления [366]. При этом увеличилось количество микропор, а объём мезопор и средний радиус пор в УНТ_{окс}, наоборот, уменьшились.

Пористый углеродный материал марки «сибунит» представляет собой углерод-углеродный композиционный материал, получаемый путем матричного синтеза, в ходе которого частицы сажи являются наполнителем, а пироуглерод служит матрицей. Частицы наполнителя сгорают при активации, а полости внутри пиролитической матрицы соответствуют размеру частиц наполнителя. Типичный образец сибунита имеет средний размер пор 20-50 нм. Таким образом, неокисленный углеродный носитель сибунит (Сиб) (рис. 65а) представляет собой глобулярную систему, состоящую из наноразмерных частиц, которые связываются между собой пиролитическим углеродом [367].



Рис. 65. Микрофотографии ПЭМ сибунита до (а) и после (б) окисления азотной кислотой

Поры в таких системах представляют собой полости между пиролитической матрицы. Изображения ПЭМ окисленного носителя Сиб_{ох} свидетельствуют об эрозии поверхности структуры матрицы (рис. 65*6*), что характерно для обработки азотной кислотой.



Рис. 66. Распределение по размерам пор сибунита до (*a*, Сиб) и после окисления (*б*, Сиб_{ох})

По данным хемосорбции СО при окислении сибунита вследствие разрушения стенок пор происходит уменьшение площади поверхности и общего объёма пор (табл. 27). Но при этом количество и размер больших пор возрастает (рис. 66), что важно для снижения диффузионных ограничений при дегидрировании больших молекул, таких как бициклогексил.

4.2 Дегидрирование бициклогексила на нанесённых катализаторах Pt/C на основе окисленных углеродных носителей сибунит и УНТ

Для реакции дегидрирования использовали по два катализатора на нейтральном - 3Pt/Сиб и 0,5Pt/Сиб и на окисленном сибунитовом носителе - 3Pt/Сиб_{ох} и 0,5Pt/Сиб_{ох}. Два сравнения использовали два катализатора на окисленных углеродных нанотрубках - 3Pt/УНТ_{ох} и 0,5Pt/УНТ_{ох}. В таблице 29

приведены характеристики и экспериментальные данные по дегидрированию бициклогексила на данных катализаторах.

Таблица 29. Характеристики катализаторов Pt/C на основе углеродных носителей сибунит и УНТ и результаты дегидрирования бициклогексила $(T=320^{\circ}\text{C}, P=1 \text{ атм}, V_{L}=2,2 \text{ ч}^{-1})$ с их использованием

| Катализатор | Размер частиц, <i>R</i> _{Pt} нм | Дисперс- ность Pt, <i>D</i> % | Конверсия, X(%) (<u>+</u> 5) | Селектив- ность, S (%) | ТОF, ммоль(H ₂)/ гр(Pt)*мин |
|-------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|---|
| 3Pt/Сиб | 2,3 | 49 | 79 | 72 | 42 |
| 3Pt/Сиб _{ох} | 2,8 | 41 | 84 | 71 | 47 |
| 0,5Pt/Сиб | 3,3 | 34 | 63 | 63 | 184 |
| 0,5Pt/Сиб _{ох} | 1,8 | 63 | 73 | 84 | 238 |
| 3Pt/YHT _{ox} | 4-5 | 26 | 79 | 68 | 41 |
| 0,5Pt/YHT _{ox} | 1,3 | 26 | 72 | 64 | 230 |

Как видно из данных Таблицы 29, с учетом погрешности каталитического эксперимента +5% полученные значения конверсии бициклогексила и селективности по бифенилу на катализаторах 0,5Pt/УНТ_{ох} и 3Pt/УНТ_{ох} близки. В случае катализаторов на сибуните 0,5Pt/Сиб / 3Pt/Сиб и 0,5Pt/Сиб_{ох} / 3Pt/Сиб_{ох}, соответственно, разница при меньшем и большем содержании благородного металла более существенная. В целом, конверсия И селективность катализаторов на окисленном сибуните выше, чем на окисленных углеродных нанотрубках. Кроме того, активность обоих катализаторов 3Pt/Сиб_{ох}, а также количество и скорость выделяемого водорода в течение 5-10 часов не снижалась, что свидетельствует об устойчивости сформированных кластеров к дезактивации в условиях протекания реакции дегидрировании бициклогексила. В тоже время, в случае катализаторов Pt/УНТ_{ох}, особенно при большем

содержании благородного металла, выделение водорода происходило неравномерно, что видимо, связано с проблемой компактизации углеродных нанотрубок. Во всех случаях удельная активность катализаторов, определяемая как среднее значение отношения молей выделившегося водорода к числу моль Pt, на катализаторах с меньшим содержанием платины в течение 4 часов проведения реакции более, чем в 5 раз превышает удельную активность катализаторов с большим содержанием платины. Скорость подачи (V_L) бициклогексила брали выше оптимальной, чтобы конверсия заведомо не достигала максимальных значений.

| Катацизатор | Pt (%) | | C (%) | | | | | |
|-------------------------|--------|-----------|-------------|-------------|-----|-----|-------|--|
| Катализатор | Pt^0 | Pt^{+4} | $C-C(sp^2)$ | $C-C(sp^3)$ | С-О | C=O | O=C-O | |
| 0,5Pt/YHT _{ox} | 88,1 | 11,9 | 90,8 | 5,4 | 1,1 | 0 | 2,7 | |
| 3Pt/YHT _{ox} | 84,9 | 15,1 | 91,8 | 4,6 | 0,8 | 0 | 2,8 | |
| 3Pt/Сиб _{ох} | 96,4 | 3,6 | 86,5 | 8,2 | 2,7 | 0,2 | 2,4 | |
| 3Pt/Сиб | 96,7 | 3,3 | 98,7 | 0 | 0 | 0 | 1,3 | |

Таблица 30. Pt и C атомы в разных химических состояниях по данным РФЭС

Согласно данным РФЭС, платина в обоих катализаторах Pt/YHT_{ox} в основном, присутствует в форме Pt^0 (табл. 30). В спектре C1s-электронов углерода можно выделить два состояния (рис. 67). Основная часть атомов углерода на поверхности обоих катализаторов находится в sp^2 гибридизации (284 эВ). Вместе с тем, около 5% от общего числа атомов углерода - sp^3 гибридизованные (289 эВ), что свидетельствует об образовании разрывов С - С сетки на поверхности углеродных нанотрубок в результате окисления, которые способствуют образованию концевых групп С - О (~4%).



Рис. 67. C1s РФЭ-спектры исследованных образцов катализаторов Pt/C на углеродных нанотрубках и сибуните до и после окисления

По данным хемосорбции CO, разница между удельной площадью поверхности активного металла в катализаторах $0,5Pt/УHT_{ox}$ и $3Pt/УHT_{ox}$ фактически пропорциональна их концентрации и составляет $0,486 \text{ m}^2/\text{г}$ и $2,570 \text{ m}^2/\text{г}$, соответственно, тогда как дисперсность и размер частиц кластеров Pt в пределах ошибки измерений совпадает (см. табл. 29).

ПЭМ-изображения (рис. 68 a, δ) показывают, что активный компонент в катализаторах с меньшим и большим содержанием платины распределяется как на поверхности, так и внутри каналов углеродных нанотрубок. При большем увеличении катализатора 3Pt/УНТ_{ох} видно, что внутри каналов трубок находится значительная часть платины (рис. 68*c*).

Поскольку кинетические радиусы молекул циклогексана и бензола составляют по 0,67 и 0,66 нм [368], соответственно, то сопоставление геометрии бициклических молекул с данными табл. 28 показывает, что размеры дегидрируемого бициклогексила и образующихся продуктов реакции (циклогексилбензол и бифенил) близко соотносятся со средним размером пор в

264

окисленных углеродных нанотрубках ($R_{nop}=1,9$ нм). Вместе с тем известно, что диффузионные ограничения для молекул субстрата, по размерам сравнимых со средним диаметром пор катализатора, определяют неэффективную работу части активного компонента, расположенного внутри порового пространства [57]. Как следует из данных ПЭМ анализа значительная часть платины в катализаторе 3Pt/УНТ_{ох} как раз находится в микропорах УНТ_{ох} (рис. 68с), что обуславливает протекание реакции дегидрирования бициклогексила в основном на платине, диспергированной на поверхности углеродных нанотрубок. Это объясняет сравнимые значения конверсии бициклогексила на катализаторах с разным содержанием платины.



Рис. 68. ПЭМ-изображения катализаторов 0,5Pt/УНТ_{ох} (a) и 3Pt/УНТ_{ох} (δ ,c)

ПЭМ-микрофотографии катализаторов 3Pt/С на основе окисленного и необработанного сибунита приведены на рис. 69. В соответствии с данными ПЭМ анализа, мелкие частицы платины в обоих катализаторах равномерно распределяются на внешней поверхности пироуглеродной матрицы. В случае катализатора на окисленном сибуните видно, что отдельные частицы платины находятся внутри порового пространства пироуглеродной матрицы, но в отличие от катализаторов на углеродных нанотрубках, не являются запертыми в них.



Рис. 69. ПЭМ-изображения катализаторов 3Pt/Сиб (а) и 3Pt/Сиб_{ох} (б)

В соответствии с данными РФЭС, оба катализатора Рt/С на сибуните в основном содержат частицы металлической платины (табл. 30), количество которых выше, чем в катализаторах на углеродных нанотрубках. Отметим, что более подробному описанию состояния платины в этом и других катализаторах, нанесённых на сибунит, будет посвящена отдельная глава ниже. Содержание атомов углерода на поверхности в sp^3 -гибридизации (~8%) и концевых кислородсодержащих групп (>5%) в катализаторе 3Pt/Сиб_{ох} также выше, чем в 3Pt/УНТ_{ох} (см. рис. 67). Кислород на поверхности присутствует в виде карбокси (O=C–O), фенольных (C-O) и карбонильных (C=O) групп. По данным хемосорбции СО независимо от концентрации платины дисперсность

катализаторов Pt/C на сибуните выше, а средний размер частиц платины ниже, чем у катализаторов на углеродных нанотрубках.

Следует обратить внимание, что катализаторы Pt/Cuб_{ох} длительное время сохраняли первоначальную активность в дегидрировании бициклогексила. По всей видимости, формирование разрывов С - С матричной сетки сибунита с образованием концевых групп С - О в результате окисления способствует гидрофилизации сибунита и прочному закреплению кластеров активного компонента катализатора на поверхности по сравнению с нейтральным носителем. Более высокая концентрация функциональных групп, вероятно, способствовала более равномерному распределению Pt на поверхности Pt/Cuб_{окс} катализаторов, что увеличивало конверсию при дегидрировании бициклогексила. Кроме того, более высокая гидрофилизации степень гидрофобной поверхности углеродных носителей способствует более эффективному извлечению водорода при более низком содержании благородного металла. Вместе с этим в катализаторах Pt/Сиб различие размеров каталитических пор и молекулы дегидрируемого бициклогексила достаточно велико, чтобы обеспечить высокую вероятность попадания молекулы на активный металл. Следует отметить при этом, что эффект гидрофилизации сибунита, окисленного обработкой азотной кислотой, имеет определенные ограничения, так как при длительном кипении пироуглеродная матрица разрушается.

Следует также отметить, что снижение концентрации активного металла способствует пропорциональному понижению конверсии (см. табл. 27). При том, что визуально количество частиц Pt в катализаторе с минимальным содержанием платины (0,1% мас.), хоть и понижается, но, как и в катализаторах Pt/Сиб большей концентрацией С платины, по-прежнему равномерно распределяется по поверхности носителя. Вполне очевидно, что, несмотря на существенный удельной (TOF), рост активности простое снижение

267

концентрации платины не может служить основным способом понижения содержания благородных металлов в каталитических системах хранения водорода.

4.3 Дегидрирование бициклогексила на двухкомпонентных катализаторах PtNi/C и PtCr/C

В литературе описаны реакции, в которых присутствие второго металла в PtM-катализаторах способствует смещению химического равновесия в сторону образования конечных продуктов по сравнению с однокомпонентным катализатором [177]. В качестве второго компонента (М) могут использоваться *d*-металлы, повышающие активность катализатора в гидрогенизационных процессах: железо, никель, кобальт, хром, ванадий, марганец и другие металлы Увеличение [369-373]. каталитической активности разных В случаях объясняется по-разному и может происходить из-за изменения размеров наночастиц, увеличения активной поверхности или электронных эффектов [374, 375]. Известно, например, что атомы переходных металлов легче окисляются с образованием поверхностных оксидов, тем самым, препятствуя образованию оксидных групп на поверхности платины. При этом наличие оксидов и аморфных фаз переходного металла между наночастицами Pt затрудняет их агломерацию и может изменять характер распределения активного компонента на поверхности катализаторов. В свою очередь, взаимодействие электронных оболочек платины и переходного металла ведёт к снижению электронной плотности на 5*d*-орбиталях платины, что способствует усилению адсорбции реагирующих молекул на катализаторе [57]. Вместе с тем, с учётом сложности определения механизма реакции на катализаторах с двумя и большим числом металлов с низким содержанием Pt, представляет интерес вначале оценить активность в одной и той же реакции однокомпонентных катализаторов на основе второго металла (М).

Вследствие высокой активности в гидрогенизационных процессах, иногда сопоставимой с активностью благородных металлов, широкой доступности и относительно низкой цены наиболее распространённым *d*-металлом, используемым в биметаллических катализаторах, является никель [347,373]. В частности, при дегидрировании циклогексана высокую эффективность показали Ni-Pt/AC катализаторы с содержанием платины 0,5 мас. % [177].

В таблице 31 приведены полученные данные по дегидрированию бициклогексила на Ni/Cuб_{ox} с разным содержанием никеля.

Таблица 31. Активность катализаторов Ni/C (сибунит) в реакции дегидрирования бициклогексила ($T=320^{\circ}$ C, P=1 атм, $V_{L}=2,2$ ч⁻¹)

| N⁰ | Катализатор | Конверсия, | Селективность, S% | | TOF, |
|----|------------------------|---------------------------|-------------------|----------------|---|
| | | <i>X</i> % (<u>+</u> 5%) | $C_{12}H_{16}$ | $C_{12}H_{22}$ | $(\text{mmol}(\text{H}_2)/\text{g}_{\text{Me}} * \min)$ |
| 1 | 3Ni/Сиб _{ох} | 4 | 65 | 35 | 27 |
| 2 | 10Ni/Сиб _{ох} | 25 | 27 | 73 | 10 |
| 3 | 20Ni/Сиб _{ох} | 13 | 37 | 63 | 5 |

Из данных табл. 27 и 31 следует, что по конверсии и удельной активности (TOF) однокомпонентные катализаторы Ni/Cuб_{ох} даже при гораздо большей концентрации активного металла сильно уступают однокомпонентным катализаторам Pt/Cuб_{ох}. Бициклогексил практически не дегидрируется на катализаторе 3Ni/Cuб_{ох}. При повышении концентрации никеля до 10% мас. происходит рост конверсии бициклогексила и селективности по бифенилу. При этом селективность повышается почти до уровня катализаторов Pt/Cuб (см. табл. 27), но дальнейшее повышение содержания концентрации никеля вновь приводит к снижению конверсии. Наряду с этим, на Ni-катализаторах с содержанием никеля 10 и 20% мас. обнаружены следовые концентрации продуктов реакции крекинга, что неприемлемо для систем хранения водорода.

На рис. 70 приведены гистограммы распределения частиц по размерам в однокомпонентных катализаторах 3Ni/Сиб_{ох} (*a*), 10Ni/Сиб_{ох} (*б*) и 20Ni/Сиб_{ох} (*в*), полученных на основе анализа ПЭМ-микрофотографий.



Рис. 70. Распределение частиц по размерам в катализаторах 3Ni/Сиб_{ох} (а), 10Ni/Сиб_{ох} (б) и 20Ni/Сиб_{ох} (в)

Из приведенных на рис. 70 данных следует, что в катализаторах с содержанием никеля 3 и 20% мас. наряду с небольшими кластерами присутствуют крупные кластеры. Метод EDX показывает, что атомы никеля преимущественно агломерируются в частицы, которые представляют собой

металлическое ядро, частично или полностью покрытое оксидной оболочкой (рис. 71).



Рис. 71. Микрофотографии металлических частиц в катализаторе 3Ni/Сиб_{ох} (ав), частично или полностью покрытых оксидной оболочкой

Дисперсность по данным хемосорбции СО для катализатора 10Ni/Сибох составляет $D \sim 7\%$, а d_{Ni} даже выше, чем в катализаторах $3Ni/Cu\delta_{ox}$ и $20Ni/Cu\delta_{ox}$. Более высокой активности 10Ni/Сиб_{ох} в реакции дегидрирования, видимо, способствует равномерное распределение по размерам частиц кластеров Ni. Следует сказать при этом, что дисперсность по хемосорбции СО в катализаторе 3Ni/Сиб_{ох} оказалась завышена, а размер частиц Ni занижен, видимо из-за образования тетракарбонила никеля Ni(CO)₄, что не позволило напрямую сравнить результаты двух методов. Тем не менее вполне очевидно, что средний размер частиц кластеров никеля в катализаторах Ni/C заметно превышает средний размер частиц платины в Pt/C катализаторах (см. табл. 29), что в совокупности низкой дисперсностью никеля обуславливает разную С активность Pt- и Ni-катализаторов в реакции дегидрирования бициклогексила.

В присутствии небольших добавок платины (0,1% мас.) содержание продуктов крекинга в пробах уменьшается, но конверсия дегидрирования бициклогексила на двухкомпонентных катализаторах $PtNi/Cu\delta_{ox}$ по-прежнему заметно ниже, чем на однокомпонентном катализаторе 0,1Pt/Cu δ_{ox} (*X*=55%),

особенно при последовательном нанесении металлов (табл. 32, 1). При совместном нанесении никеля и платины (табл. 32, 3), как и при увеличении концентрации платины или никеля, результаты улучшаются, но недостаточно, чтобы превысить показатель катализатора 0,1Pt/Сиб_{ох}.

Таблица 32. Активность катализаторов Pt-Ni/C (сибунит) в реакции дегидрирования бициклогексила ($T=320^{\circ}$ C, P=1 атм, $V_{L}=2,2$ ч⁻¹)

| N⁰ | Катализатор | Конверсия, | Селективность, S% | | TOF, |
|----|--------------------------------|-------------------|---------------------------------|----------------|-----------------------|
| | | X% (<u>+</u> 5%) | C ₁₂ H ₁₆ | $C_{12}H_{22}$ | $(mmol(H_2)/g_{Me} *$ |
| | | | | | min) |
| 1 | 0,1Pt/3Ni/Сиб _{ох} | 9 | 27 | 73 | 34 |
| 2 | 0,1Pt/10Ni/Сиб _{ох} | 15 | 37 | 63 | 10 |
| 3 | (0,1Pt-3Ni)/Сиб _{ох} | 23 | 54 | 46 | 28 |
| 4 | (0,1Pt-10Ni)/Сиб _{ох} | 40 | 38 | 62 | 10 |
| 5 | 0,5Pt/3Ni/Сиб _{ох} | 31 | 47 | 53 | 26 |

Известна способность хрома (III) оказывать стабилизирующее действие на платину и никель в бинарных системах. В случае никеля в одних реакциях стабилизирующий эффект связывают с образованием в бинарной системе Ni-Cr кристаллитов со структурой шпинели NiCr₂O₄ [376], в других – с частичным сплавлением никеля и хрома [377]. В катализаторе PtCr/Al₂O₃ повышение дегидрирующей способности по сравнению с Pt/Al₂O₃ связывают с существованием изолированных ионов Cr³⁺, которые в процессе восстановления создают условия для стабилизации более мелких наночастиц Pt [314]. Известно также, что на активность Ni-содержащих катализаторов сильное влияние оказывает температурный режим, при котором проводится его восстановление. Поскольку не до конца восстановленные оксиды никеля часто бывают более активными по сравнению с полностью восстановленными [378].

В таблице 33 приведены данные по дегидрированию бициклогексила на NiCr/Сиб_{ох} катализаторах, при приготовлении которых использовали разные режимы восстановления. Но, несмотря на это, дегидрирующая способность двухкомпонентных катализаторов NiCr/Cиб_{ох}, как и Ni/Cиб_{ох}, в отношении бициклогексила осталась низкой, в том числе при изменении порядка нанесения металлов. При дегидрировании бициклогексила на Cr-катализаторах конверсия на однокомпонентном катализаторе 1,5Cr/Сиб_{ох} не превысила результаты, полученные на катализаторах Ni/C. Вместе с тем, на двухкомпонентном катализаторе 0,1Pt/1,5Cr/Сиб_{ох} конверсия выше, чем на двухкомпомпонентных системах Pt-Ni/C (см. табл. 32). Видимо, в отличие от никеля, влияние хрома в отношении платины является более выраженным [314]. Следует отметить, что подобное соотношение в активности PtCr/C и PtNi/C катализаторов вне зависимости от температурных режимов восстановления катализаторов наблюдали в реакции электроокисления метанола [379,380].

Таблица 33. Активность катализаторов Cr-Ni/C и Cr/C (сибунит) в реакции дегидрирования бициклогексила ($T=320^{\circ}$ C, P=1 атм, $V_{L}=2,2$ ч⁻¹)

| N⁰ | Состав катализатора | Конверсия, | Селективность, S% | |
|----|-------------------------------|------------|-------------------|----------------|
| | | <i>X</i> % | $C_{12}H_{16}$ | $C_{12}H_{22}$ |
| 1 | 1,5Cr/3Ni/Сиб _{ох} | 2 | 53 | 47 |
| 2 | 3Ni/1,5Cr/Сиб _{ох} | 2 | 52 | 48 |
| 3 | (3Ni-1,5Cr)/Сиб _{ох} | 3 | 51 | 49 |
| 4 | 1,5Cr/Сиб _{ох} | 5 | 40 | 60 |
| 5 | 0,1Pt/1,5Cr/Сиб _{ох} | 31 | 33 | 67 |

4.4 Дегидрирование бициклогексила на трёхкомпонентных катализаторах PtNiCr/C

Сопоставление полученных выше результатов наглядно свидетельствует, что в рассматриваемых катализаторах дегидрирования бициклогексила замена активной платины на менее дорогие металлы малоэффективна и не приводит к требуемому результату. При этом вызывает интерес эффект влияния хрома на платину. Например, понижение степени окисленности поверхности платины в трёхкомпонентных катализаторах PtNiCr приводит к синергетическому эффекту в реакции электроокисления метанола по сравнению с монометаллическим катализатором Pt/C вследствие стабилизирующего влияния бинарной системы Ni-Cr на платину [376,377]. Добавки Mn и Co также влияют на свойства Ni в бинарных системах Ni-Mn и Ni-Co, но эффект выражен в меньшей степени [379,380]. В трёхкомпонентной системе PtNi₃Cr отмечено присутствие сложных многофазных сплавов на основе кристаллитов Ni, на рентгенограммах которых отсутствуют пики сверхрешетки под малыми углами, характерные при образовании упорядоченных интерметаллидов [381]. При этом обнаружены слабые отражения оксида хрома.

При дегидрировании бициклогексила на трёхкомпонентных катализаторах PtNiCr/Сиб_{ох} происходит увеличение конверсии по сравнению с двухкомпонентными катализаторами (табл. 34). Эффект сохраняется и разных соотношениях металлов, но при концентрации Pt (0,1 мас. %) контролируемые значения X и S превосходят показатели, полученные на однокомпонентном катализаторе 0,1Pt/C (см. табл. 27), в среднем на 15-35% в зависимости от порядка нанесения никеля и хрома. Удельная активность таких систем приближается К удельной активности В реакции дегидрирования моноциклических углеводородов (циклогексан, металициклогексан) на катализаторах 3,82% мас. Pt/AC с гораздо большим содержанием платины (1800 и 1700 mmol(H_2)/ g_{Pt} * min, соответственно) и существенно превосходит ТОГ для

декалина (460 mmol(H_2)/ g_{Pt} * min) [111]. На катализаторах с большей концентрацией платины, несмотря на варьирование состава по никелю или хрому, подобного эффекта не наблюдается.

Таблица 34. Активность PtNiCr/Cиб_{ох} катализаторов в реакции дегидрирования бициклогексила ($T=320^{\circ}$ C, P=1 атм, $V_{L}=2,8$ ч⁻¹)

| N⁰ | Состав катализатора | Конверсия, | Селективность, | | TOF, |
|----|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------|----------------------|
| | | <i>X</i> % (<u>+</u> 5%) | <i>S</i> % | 6 | $(mmol(H_2)/g_{Pt})$ |
| | | | C ₁₂ H ₁₆ | $C_{12}H_{10}$ | * min) |
| 1 | 0,7Pt/(3Ni-1,5Cr)/Сиб _{ох} | 45 | 40 | 60 | 138 |
| 2 | 0,5Pt/(3Ni-1,5Cr)/Сиб _{ох} | 47 | 34 | 66 | 200 |
| 3 | 0,5Pt/(3Ni-3Cr)/Сиб _{ох} | 45 | 35 | 65 | 199 |
| 4 | 0,3Pt/(3Ni-1,5Cr)/Сиб _{ох} | 39 | 33 | 67 | 335 |
| 5 | 0,3Pt/(10Ni-1,5Cr)/Сиб _{ох} | 59 | 19 | 81 | 363 |
| 6 | 0,1Pt/3Ni/1,5Cr/Сиб _{ох} | 62 | 16 | 84 | 1108 |
| 7 | 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Сиб _{ох} | 73 | 11 | 89 | 1139 |
| 8 | 0,1Pt/(3Ni-1,5Cr)/Сиб _{ох} | 72 | 8 | 92 | 1157 |

Ключевыми факторами, позволяющими оценить разное поведение катализаторов, является понимание роли входящих в них металлов в реакциях на границе металл-носитель, которые, как известно, складываются из нескольких составляющих: 1) влияние на морфологию нанесённых частиц; 2) заряжение частиц металла; 3) образование новых активных центров на границе металл-носитель [374,375]. Поскольку эффект в наибольшей степени проявился при содержании Pt 0,1% мас., то данные катализаторы дополнительно изучали методами физико-химического анализа.

4.5 Исследование физико-химических свойств Pt-, Ni- и Cr-содержащих катализаторов, нанесённых на окисленный сибунит

4.5.1 Исследование катализаторов методами электроннной микроскопии

На ПЭМ микрофотографиях окисленного углеродного носителя сибунита перед нанесением металлов методом рентгеновского энергетического дисперсионного микроанализа (EDX) детектируются только сигналы углерода и кислорода (рис. 72).



Рис. 72. ПЭМ-изображение (а) и EDX (б) окисленного сибунита Сибох

Кислороду на спектрах EDX окисленного сибунита соответствуют два рефлекса – основной O1 (при энергии 0,26 keV) и вспомогательный O2 (0,54 keV). Интенсивность основного сигнала I_{O1} составляет около 29% от суммарной интенсивности рефлексов двух элементов (С и О), а вспомогательного I_{O2} только ~3%. Рефлексы углерода также разделяются на основные (C1 при 0,21 эВ; I_{C1} ~26% и C3 при 8,0 keV; I_{C3} ~34%) и вспомогательные (C2 - 0,89 keV; I_{C2} ~3% и C4 – 8,9 keV; I_{C4} ~5%). Прямой зависимости между высотой рефлексов

углерода С1, С2 и С4 и кислорода (О1 и О2) нет, тогда как при повышении интенсивности высокоэнергетического рефлекса углерода (I_{C3}) интенсивность основного рефлекса кислорода (I_{O1}) понижается, и наоборот.

В однокомпонентном катализаторе 0,1Pt/Сибох присутствие платины на поверхности окисленного сибунита не приводит к существенному изменению интенсивности рефлексов углерода С1, С2 и С4 на спектре EDX, в то же время величина рефлекса C3 заметно снижается (IC3~6%), по сравнению с исходным носителем. Платина при этом детектируется в виде четырёх слабоинтенсивных рефлексов, соотношение между которыми выглядит следующим образом - Pt1 (1,59 keV; I_{Pt1}~5%), Pt2 (2,04 keV; I_{Pt2}~55%), Pt3 (8,24 keV; I_{Pt3}~5%) и Pt4 (9,4 keV; I_{Pt4}~35%). Понижение интенсивности рефлекса углерода С3, скорее всего, обусловлено взаимодействием платины атомов углерода в состоянии sp^3 гибридизации (-Pt-C-). С учётом указанной выше флуктуации с рефлексом кислорода О1, основные рефлексы углерода С1 и С3, по-видимому, отражают присутствующие на поверхности носителя атомы углерода в состоянии sp²- и sp^3 -гибридизации, а вспомогательные рефлексы C2 и C4 - связи атомов углерода наибольшей кислородсодержащими группами С концентрацией (карбоксильными и фенильными) (см. табл. 30). Соответственно, различия в энергиях выхода рефлексов платины и их интенсивностях обусловлено различием форм и степени координации Pt с кислородсодержащими группами на функционализированной поверхности окисленного сибунита (-Pt-O-C- и др.).

Размер и дисперсность частиц металла обычно рассматривают как одни из основных параметров, влияющих на активность и селективность наноразмерных катализаторов. Принято считать, что наиболее эффективным является катализатор, который при одинаковой загрузке платины на 1 см² геометрической поверхности каталитического слоя способен обеспечить протекание нужной реакции с наибольшей скоростью. В условиях, когда масса платины постоянна, снижение размера наночастиц Рt ведет к увеличению реальной площади поверхности катализатора, что ведёт к увеличению его активности и более рациональному использованию драгоценного металла. Однако, часто при уменьшении размера наночастиц ниже некоторого значения снижение удельной каталитической активности начинает превалировать над увеличением площади реакционной поверхности, что способствует снижению скорости реакции.



Рис. 73. Металлические частицы в образце 0,1Pt/Сиб_{ох} и данные EDX для нее: а) частица с линейным размером 10 нм; б) частицы с линейным размером 1-2 нм и 5 нм и данные EDX для них

Как микрофотогрпфий отмечалось выше, анализ электронных высокого разрешения (ПЭМ BP) исследованных однокомпонентных Pt/C при катализаторов разных концентрациях платины показывает Pt равномерное распределение частиц ПО поверхности носителя. Дифракционная картина на электрограммах размыта вследствие того, что

частицы металла находятся в высокодисперсном состоянии. Средние размеры частиц платины, полученные с помощью ПЭМ анализа и хемосорбции СО для катализаторов с концентрацией Pt 0,1 и 0,5% мас., в пределах ошибки опыта не отличаются и составляют $d_{cp(Pt)} \sim 1,7$ и 1,8 нм, соответственно, при дисперсности выше 60%. При этом присутствуют единичные частицы с размерами около 10 нм (рис. 73). Вместе с этим вследствие высокой дисперсности нанесенной платины и ее низкой концентрации, дифракционной картины от образцов данных катализаторов получить не удалось. При этом на некоторых микрофотографиях частицы катализаторов размером до 5 нм вообще не показывают наличие металла, а элементный состав областей, содержащих эти кислорода. Подобное частицы, показывает только наличие поведение обусловлено предположительно может быть покрытием поверхности высокодисперсных частиц металла на этих участках атомами кислорода.



Рис. 74. Микрофотография поверхности 3Pt/Сиб_{ох}: в темнопольном изображении (А); формирование кристаллической фазы (В) и дифракционная картина с выделенной кристаллической области (С)

При повышении концентрации на изображениях образцов катализатора 3Pt/Сиб_{ох} обнаруживаются признаки формирования

кристаллической фазы (рис. 74). При этом в катализаторе 3Pt/Сиб_{ох}. средние размеры частиц Pt несколько больше, чем в катализаторах с концентрацией 0,1 и 0,5 мас. % (см. табл. 29). С использованием некоторых микрофотографий ПЭМ ВР, где по нормали удалось измерить расстояния между соседними параллельными атомными плоскостями, определяли параметры кристаллической решетки. Полученные таким образом средние значения межплоскостного расстояния для исследуемого катализатора 3Pt/Сиб_{ох} составили 0,393 нм, что соотносится с межплоскостным расстоянием 0,392 нм для плоскости (100) для неокисленной платины Pt⁰ (пространственная группа Fm-3m, Z=4 [382]) и близко к расстоянию 0,3949 нм для плоскости (011) для смешанного оксида платины Pt_3O_4 (пространственная группа Pm-3n, Z=2 [383].

В двухкомпонентном катализаторе 0,1Pt/3Ni/Cuб_{ох} нанесение платины не на сибунит, а на систему 3Ni/Cuб_{ох}, также не приводит к существенному изменению в интенсивностях рефлексов углерода C1-C4 и кислорода O1-O2 по сравнению с EDX однокомпонентного катализатора 0,1Pt/Cuб_{ох}. Картирование частиц поверхности катализатора 0,1Pt/3Ni/Cuб_{ох} по элементам показывает, что основная часть атомов никеля преимущественно агломерируются в частицы, локализуясь в нескольких сегментах, расположение которых совпадает с участками с высокой концентрацией кислорода, что, по-видимому, отвечает частицам с окисленным никелем (рис. 75).

Другая часть никеля и вся платина равномерно распределяется по поверхности углеродного носителя. Это означает, что помимо поверхности носителя часть платины располагается поверх кластеров никеля. Об этом же говорит существенное уменьшение усреднённого суммарного размера частиц двух металлов (Pt+Ni) на поверхности двухкомпонентного катализатора 0,1Pt/3Ni/Cuб_{ox}, которое по данным электронной микроскопии составляет ~3,8 нм. При том, что характерный размер металлических частиц составляет порядка 10-20 нм. Очевидно, что столь сильное снижение $d_{cp(Ni+Pt)}$ по отношению к

однокомпонентному никелевому катализатору ($d_{cp(Ni)}\sim15,9$ нм; см. рис. 70) обусловлено вкладом относительно небольшого количества крупных частиц Ni (сигнал при 7,4 keV) в совокупности с множеством более мелких частиц платины.



Рис. 75. Картирование поверхности катализатора 0,1Pt/3Ni/Сиб_{ох} по элементам (O, C, Ni и Pt)

Анализ микрофотографий ПЭМ ВР катализатора 0,1Pt/3Ni/Сиб_{ох} с атомным разрешением показывает, что на всех частицах, содержащих никель, разрешается пространственная решётка, плоскости которой располагаются под разными углами по отношению друг к другу (рис. 76а).



Рис. 76. Микрофотографии ПЭМ ВР катализаторов 0,1Pt/3Ni/Сиб_{ох} (а) и 3Ni/1,5Cr/Сиб_{ох} (б)

Рассчитанные по нормали межплоскостные расстояния отвечают металлическим платине и никелю, их твердым растворам Pt_xNi_{1-x} , а также оксиду NiO. Среднее значение межплоскостного расстояния никеля в исследуемом катализаторе 0,1Pt/3Ni/Cuб_{ox} составило 0,2091 нм, что ближе к значению, известному для рефлекса (111) никеля (PDF 4-850, d = 0,204 нм). Вместе с этим в системе 0,1Pt/3Ni/Cuб_{ox} к оксидной форме платины Pt₃O₄ можно отнести одно из межплоскостных расстояний в исследованном образце 0,248 нм, что близко к наиболее интенсивной линии дифрактограммы, отвечающей расстоянию 0,250 нм для плоскости (012) [383]. При этом межплоскостные расстояния, отвечающие рефлексу (111) металлической

платины (PDF 4-802, *d* = 0,227 нм) представлены больше. Это означает, что по сравнению с однокомпонентным платиновым катализатором, в системе 0,1Pt/3Ni/Cuб_{ox} наблюдается появление кристаллической фазы металлической платины на поверхности носителя.

Сопоставление результатов анализа EDX разных участков на микрофотографиях катализатора 0,1Pt/3Ni/Cuб_{ох} показывает, что при равномерном распределении платины интенсивность рефлекса Pt1 (1,59 keV; сектор 003) заметно превосходит величины рефлексов Pt2, Pt3 и Pt4. Вместе с этим под влиянием никеля на некоторых участках поверхности катализатора происходит образование отдельных крупных частиц платины (рис. 77, сектор 13 и 14).



Рис. 77. EDX и ПЭМ-изображение катализатора 0,1Pt/3Ni/Сиб_{ох} в тёмном поле

Интересно, что в более крупных кластерах платины с диаметром $d_{cp(Pt)} \sim 40$ нм преобладает вклад от рефлекса Pt2 (8,24 keV; сектор 013), а в меньших по размеру ($d_{cp(Pt)} \sim 20$ нм) – вклад от рефлекса Pt3 (2,04 keV; сектор 014). Из-за образования отдельных крупных кластеров средний размер частиц Pt по

сравнению с однокомпонентным катализатором 0,1Pt/Сиб_{ох} увеличился и составил 2,2 нм. Также можно отметить, что на ПЭМ-изображениях катализатора 0,1Pt/3Ni/Сиб_{ох}, сделанных на тёмном поле, при повышении контрастности светлых участков и роста их числа суммарная интенсивность рефлексов платины по отношению к никелю повышается, возможно, из-за образования металлической нанооболочки Pt на поверхности Ni.

Характерно, что увеличение средних размеров частиц Pt до 2,2 нм в двухкомпонентном катализаторе 0,1Pt/3Ni/Cuб_{ox} приводит к понижению конверсии, по сравнению с однокомпонентным катализатором 0,1Pt/Cuб_{ox}, где $d_{\rm Pt}$ =1,8 нм (см. табл. 27 и 32). Вместе с тем в двухкомпонентном катализаторе 0,5Pt/3Ni/Cuб_{ox} конверсия снижается по отношению к соответствующему однокомпонентному катализатору даже при меньших размерах частиц Pt ($d_{\rm Pt}$ =1,4 нм) и большей их дисперсности (D=76%), чем в катализаторе 0,5Pt/Cuб_{ox}, где $d_{\rm Pt}$ =1,8 нм и D=64% (см. табл. 29).

В двухкомпонентном катализаторе $3Ni/1,5Cr/Cuб_{ox}$ без платины метод EDX также подтвердждает наличие только двух металлов - никеля и хрома. При этом усреднённые размеры частиц по двум металлам (Ni и Cr) составили ~11,3 нм (рис. 78). Локальное изменение контраста на ПЭМ-изображениях, сделанных на тёмном поле, в совокупности с результатами элементного анализа для нескольких участков с разными размерами частиц показало, что часть Ni находится в виде отдельных крупных частиц на поверхности углеродного носителя, а Cr либо равномерно распределен по поверхности носителя, либо в виде более мелких частиц располагается поверх никеля (рис. 78, сектор 002). В первом случае на EDX преобладают рефлексы Cr2 при 5,4 keV, а во втором – рефлексы Cr1 при 0,6 keV. Средние размеры частиц никеля и хрома составляют $d_{cp(Cr)} \sim 20-30$ нм и $d_{cp(Cr)} \sim 3-5$ нм, соответственно.



Рис. 78. ПЭМ-изображение (а), EDX (б) и распределение частиц Ni и Cr по размерам (в) в двухкомпонентном катализаторе 3Ni/1,5Cr/Cиб_{ox}

В системе (3Ni-1,5Cr)/Сиб_{ох} образуются металлические частицы размером до 50 нм (рис. 79), которые, согласно данным ЭДС, содержат атомы металлов Ni и Cr и их твердые растворы Cr_xNi_{1-x} в разном соотношении. По сравнению с катализатором 0,1Pt/3Ni/Сиб_{ох} в составе поверхностной фазы количество металлического (неокисленного) никеля уменьшается, преобладают оксидные фазы. По межплоскостным расстояниям были идентифицированы оксиды: NiO,

 Cr_2O_3 , Ni Cr_2O_4 со структурой шпинели и Ni CrO_4 со структурой рутила. Также обнаружено образование поверхностных карбидов хрома.



Рис. 79. Катализатор (3Ni-1,5Cr)/C: микрофотография в темном поле (A); поверхностные фазы: б) металлическая фаза; в) карбидная фаза; г) металлическая/карбидная фаза в оксидной оболочке

Сравнение показывает, что при некоторм сходстве в распределении частиц с катализатором 0,1Pt/3Ni/Cuб_{ox} усреднённый размер частиц по двум металлам (Ni и Cr) в двухкомпонентных катализаторах NiCr/C (см. табл. 33) в пределах ошибки эксперимента ненамного превышает размеры частиц никеля в однокомпонентных катализаторах Ni/C, что, по-видимому, не способствует увеличению их активности в реакции дегидрирования бициклогексила.

На всех микрофотографиях ПЭМ ВР катализатора 3Ni/1,5Cr/Сиб_{ох} разрешается кристаллическая решётка (см. рис. 76б). Полученное по фотографиям ПЭМ с атомным разрешением среднее значение межплоскостного расстояния составило 0,2124 нм, что больше, чем в катализаторе 0,1Pt/3Ni/Сиб_{ох} без хрома.



Рис. 80. ПЭМ-изображение (а) и EDX (б) трёхкомпонентного катализатора 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Cuб_{ox}

В трёхкомпонентных PtNiCr-катализаторах также наблюдается наложение частиц одних металлов на другие (рис. 80). В катализаторе 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Cиб_{ох} образуются крупные частицы до 30 нм (рис. 80), фазовый состав которых близок к двойным системам (3Ni-1,5Cr)/Cиб_{ох} и 0,1Pt/3Ni/Cиб_{ох}. Частицы катализатора находятся как в виде металлов, так и в виде твердых растворов замещения Cr_xNi_{1-x} , Pt_xNi_{1-x} и оксидов (Pt₃O₄, PtO₂, NiO, Cr₂O₃, NiCr₂O₄, Cr₃O). Определенные межплоскостные расстояния позволяют идентифицировать также карбиды хрома (Cr₂₃C₆, Cr₃C₂). Расширенные данные по поверхностным фазам, обнаруженным в исследуемых одно-, двух- и трёхкомпонентных катализаторах методом электронной дифракции, приведены в табл. 35.

| Катализатор, мас. % | Поверхнос- тная фаза | Простран- ственная группа | Межплос- костные расстояния в образце, нм Эксп. Табл. | | Индексы плоскости | Номер карточки в базе данных [384] |
|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---|-------|----------------------|--|
| 3Pt/Сиб _{ох} | Pt | Fm-3m | 0,393 | 0,392 | 100 | 4334349 |
| | Pt ₃ O ₄ | Fm-3n | 0,393 | 0,395 | 011 | 1008965 |
| 0,1Pt/3Ni/Сиб _{ох} | Ni _{0.92} Pt _{0.08} | Fm-3m | 0,216 | 0,216 | 111 | 1523344 |
| | NiPt | Fm-3m | 0,219 | 0,219 | 111 | 1529610 |
| | | | 0,206 | 0,206 | | 1556010 |
| | NiO | C2/m | 0,241 | 0,240 | -111 | 1522025 |
| | | R-3m | 0,209 | 0,209 | 012 | 1526380 |
| | Ni | Fm-3m | 0,204 | 0,204 | 111 | 4320489 |
| | PtO ₂ | Pnnm | 0,260 | 0,258 | 110 | 1530633 |
| | Pt ₃ O ₄ | Fm-3n | 0,250 | 0,250 | 011 | 1008965 |
| 0,1Pt/1,5Cr/Сиб _{ох} | Cr | Fm-3m | 0,365 | 0,368 | 100 | 1535885 |
| | Cr ₃ C ₂ | Pnma | 0.211 | 0,211 | 113 | 7222489 |
| | | | 0,211 | 0,212 | 105 | |
| | Pt _{3.4} O ₄ | Fm-3n | 0,404 | 0,397 | 011 | 2002332 |
| (3Ni-1,5Cr)/Сиб _{ох} | Cr | Fm-3m | 0,208 | 0,208 | 111 | 1535885 |
| | CrNi ₃ | Fm-3 | 0,205 | 0,205 | 111 | 1525114 |
| | Cr _{0.4} Ni _{0.6} | Fm-3m | 0,207 | 0,207 | 111 | 1523948 |
| | | | 0,210 | 0,211 | 113 | 7222489 |
| | Cr_3C_2 | Pnma | | 0,212 | 105 | |
| | | | 0,224 | 0,224 | 203 | |
| | Cr_2O_2 | R-3c | 0,264 | 0,266 | -114 | 9016327 |
| | Cr_2O_3 | N-30 | 0,216 | 0,217 | -123 | |
| | NiCrO ₄ | Cmcm | 0,204 | 0,204 | 202 | 1008105 |

Таблица 35. Идентификация фазового состава катализаторов (по набору межплоскостных расстояний на микрофотографиях ПЭМ ВР)
| | | | 0,206 | 0,206 | 044 | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|----------------------|-------|-------|-----|---------|
| (3Ni-1,5Cr)/Сиб _{ох} | NiCr ₂ O ₄ | I4 ₁ /amd | 0,213 | 0,213 | 042 | 1536758 |
| | | | 0,204 | 0,204 | 204 | |
| | | Fd-3m | 0,208 | 0,208 | 004 | 2009226 |
| | NiO | R-3m | 0,209 | 0,209 | 012 | 1526380 |
| | Cr ₃ O | Pm-3n | 0,186 | 0,186 | 112 | 1528029 |
| 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Сиб _{ох} | Cr | Fm-3m | 0,214 | 0,213 | 111 | 9008467 |
| | CrNi ₃ | Fm-3m | 0,178 | 0,178 | 200 | 1525114 |
| | CrNi | Fm-3m | 0,207 | 0,207 | 111 | 1525375 |
| | Cr _{0.4} Ni _{0.6} | Fm-3m | 0,179 | 0,179 | 200 | 1523948 |
| | | | 0,206 | 0,207 | 111 | |
| | Cr ₂₃ C ₆ | Fm-3m | 0,150 | 0,149 | 117 | 2107332 |
| | Cr ₃ C ₂ | Pnma | 0,189 | 0,188 | 044 | 7222489 |
| | | | 0,224 | 0,224 | 203 | |
| | Pt ₃ O ₄ | Fm-3n | 0,228 | 0,228 | 112 | 1008965 |
| | | | 0,278 | 0,279 | 002 | |
| | PtO ₂ | Pnnm | 0,224 | 0,224 | 200 | 1530633 |
| | NiO | R-3m | 0,209 | 0,209 | 012 | 1526380 |
| | NiCrO ₄ | Cmcm | 0,204 | 0,204 | 202 | 1008105 |
| | | | 0,214 | 0,214 | 221 | 1 |
| | NiCr ₂ O ₄ | I4 ₁ /amd | 0,212 | 0,213 | 042 | 1536758 |
| | | Fd-3m | 0,251 | 0,252 | 113 | 2009226 |

Анализ микрофотографий ПЭМ ВР катализатора 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Cuб_{ох} показывает, что усреднённые размеры частиц по трём металлам (Pt, Ni и Cr) составляют ~6,2 нм, что меньше, чем в NiCr-системах без платины. При этом средние размеры кластеров Ni и Cr в данном катализаторе практически не отличаются от двухкомпонентного катализатора $3Ni/1,5Cr/Cuб_{ox}$ и составляют те же $d_{cp(Ni)}$ ~10-30 нм и $d_{cp(Cr)}$ ~3-5 нм. В двух других трёхкомпонентных катализаторах 0,1Pt($3Ni-1,5Cr/Cuб_{ox}$ и 0,1Pt/ $3Ni/1,5Cr/Cuб_{ox}$ в пределах ошибки

опыта ситуация с размерами частиц никеля и хрома приницпиально не меняется. Что касается Pt, то на всех ПЭМ-изображениях трёхкомпонентных PtNiCr-катализаторов платина в виде мелких частиц равномерно распределена по поверхности носителя, а также поверх более крупных частиц никеля и (или) хрома. Это затрудняет точную идентификацию платины трёхкомпонентных PtNiCr-катализаторов методом ПЭМ. Однако по данным хемосорбции СО средние размеры частиц Pt в катализаторах 0,1Pt(3Ni-1,5Cr)/Сиб_{ох} И 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Сиб_{ох} составляют 1,34 и 1,01 нм при дисперсности 79% и 86%, соответственно, что несколько ниже, чем в однокомпонентном катализаторе 0,1Pt/Сиб_{ох}. При сопоставлении спектров EDX для разных участков на микрофотографиях 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Сиб_{ох} катализатора видно, ЧТО интенсивность рефлекса Pt3 (8,24 keV), превышает интенсивность пиков Ni (~7,4 keV) и Cr2 (~5,4 keV). Вместе с этим на ПЭМ-изображениях наблюдается повышение контрастности светлых пятен на частицах никеля и хрома, сделанных на тёмном поле, что может быть связано с образованием металлической нанооболочки Pt на поверхности Ni и Cr.

Как 0.1Pt/3Ni/Сиб_{ох} И В двухкомпонентном катализаторе кристаллическая решётка на микрофотографиях ПЭМ ВР катализатора 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Сиб_{ох} разрешается только на относительно крупных частицах, содержащих никель. Рассчитанное трёхкомпонентного для данного катализатора среднее значение межплоскостного расстояния составило 0,2134 нм, что в пределах ошибки эксперимента близко соответствует полученному таким же образом межплоскостному расстоянию в двухкомпонентном NiCrкатализаторе без платины. Интересно, что в обоих случаях полученные значения превосходят величину d в катализаторе 0,1Pt/3Ni/Сиб_{ох} без хрома. Это означает, что присутствие хрома способствует увеличению межплоскостного расстояния в ГЦК решётке никеля, что характерно при образовании твёрдого раствора замещения хрома в никеле. Вместе с тем очевидно, что добавление хрома в качестве третьего компонента способствует стабилизации и уменьшению средних размеров частиц Pt в трёхкомпонентных катализаторах PtNiCr/C. В частности, в катализаторах 0,5Pt/(3Ni-1,5Cr)/Сиб_{ох} и 0,5Pt/(3Ni-3Cr)/Сиб_{ох} с разным содержанием хрома соотношения между d_{Pt} и *D* составляют 1,52 нм / 70% и 1,42 нм / 64%, соответственно. При концентрации платины 0,1% мас. размеры частиц Pt в катализаторе 0,1Pt(3Ni-1,5Cr)/Сиб_{ох} равны d_{Pt} = 1,34 нм при дисперсности *D* = 79%.

Малые размеры и высокая дисперсность частиц платины очевидным образом коррелирует с резким повышением конверсии трёхкомпонентных PtNiCr/C с разной катализаторов концентрацией Pt по сравнению С двухкомпонентными Pt-катализаторами, но не объясняет различное ИХ поведение по отношению К соответствующим однокомпонентным катализаторам Pt/C. (рис. 81).



Рис. 81. Конверсии дегидрирования бициклогексила (а) и средние размеры частиц Рt (б) в одно-, двух- и трёхкомпонентных катализаторах с содержанием Рt 0,1 и 0,5% мас.

С целью уточнения параметров структуры поверхности трёхкомпонентного катализатора 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Сиб_{ох} некоторые случайным образом выбранные участки (1, 2 и 3) были изучены методом дифракции

электронов (рис. 82).



Рис. 82. ПЭМ и электронные дифракционные изображения кристаллитов (1, 2 и 3) на поверхности катализатора 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Cuб_{ox}

Значения межплоскостных расстояний (d) ПО данным метода дифракции электронов приведены в таблице 36. Из приведенных в табл. 36 данных следует, что электронограммы участков 1 и 2 отличаются от электронограммы участка 3. На электронограммах двух участков (1 и 2) семейства рефлексов, наблюдаются которым отвечают значения межплоскостных расстояний – $0,215 \pm 0,010$ нм и $0,187 \pm 0,010$ нм для участка 1 и 0,209 ± 0,006 нм и 0,179 ± 0,002 нм для участка 2, соответственно. Для кристаллита 3 среднее значение межплоскостного расстояния выше и составило $0,24 \pm 0,03$ нм.

Таблица 36. Межплоскостные расстояния в кристаллитах 1, 2 и 3 в катализаторе 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Cuб_{ох} по данным дифракции электронов

| Рефлекс | Межплоскостное | Обратное расстояние, | Угол, град | |
|--------------|-------------------------|----------------------|------------|--|
| | расстояние, <i>d</i> нм | 1/d | | |
| Кристаллит 1 | | | | |
| 1 | 0,2039 | 4,905 | 0,00 | |
| 2 | 0,2107 | 4,747 | 177,86 | |
| 3 | 0,2290 | 4,366 | 68,60 | |
| 4 | 0,2156 | 4,639 | 107,98 | |
| 5 | 0,1803 | 5,545 | 52,20 | |
| 6 | 0,1941 | 5,153 | 127,41 | |
| Кристаллит 2 | | | | |
| 1 | 0,2039 | 4,904 | 0,00 | |
| 2 | 0,2149 | 4,653 | 177,56 | |
| 3 | 0,2027 | 4,933 | 68,86 | |
| 4 | 0,2156 | 4,637 | 109,97 | |
| 5 | 0,1805 | 5,541 | 54,13 | |
| 6 | 0,1781 | 5,615 | 123,21 | |
| Кристаллит 3 | | | | |
| 1 | 0,2517 | 3,974 | 0,00 | |
| 2 | 0,2783 | 3,594 | 178,67 | |
| 3 | 0,2239 | 4,466 | 129,97 | |
| 4 | 0,2046 | 4,887 | 46,83 | |

Сопоставление с рассчитанными выше значениями межплоскостных расстояний в катализаторах 0,1Pt/3Ni/C (0,204 нм) и 1,5Cr/3Ni/C (0,2124 нм) показывает, что электронограмма участка 1 принадлежат семейству рефлексов

(111) и (200) твердого раствора хрома в никеле (d(111) = 0,215 ± 0,010 нм и d(200) = 0,187 ± 0,010 нм), а участка 2 - семейству рефлексов (111) и (200) никеля (d(111) = 0,209 ± 0,006 нм и d(200) = 0,179 ± 0,002 нм). Для кристаллита 3 среднее значение межплоскостного расстояния (d = 0,24 ± 0,03 нм) близко к значению, известному для рефлекса (111) платины (PDF 4-802, d = 0,227 нм).

На основании данных, полученных методом электронной микроскопии высокого разрешения можно полагать, что на поверхности более крупных частиц никеля в PtNiCr-катализаторе располагаются частицы твердого раствора замещения хрома в никеле, в то время как частицы платины кристаллизуются отдельно от твердого раствора Ni-Cr. Присутствие хрома способствует увеличению в NiCr- и PtCrNi-катализаторах межплоскостного расстояния и периода кристаллической решетки d(111), которые для металлов с ГЦК структурой связаны простым соотношением [385]:

$$a = d \cdot \sqrt{3} \tag{6}$$

В соответствии с рассчитанными параметрами ГЦК решётки, кристаллографическая структура Ni-Cr в катализаторе 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Cиб_{ох} показана на рис. 83.



Рис. 83. Кристаллографическая структура фазы Ni-Cr в катализаторе 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Cиб_{ох}



Рис. 84. Катализатор 0,1Pt/Ni/Cuб_{ox} до (а) и после (б) восстановления водородом

Интересно, что на микрофотографиях ПЭМ катализатора 0,1Pt/3Ni/Сиб_{ох} до и после восстановления водородом при одинаковом распределении металлических частиц по размерам образцы после восстановительного гидрирования обладает большей дисперсностью (рис. 84). При этом элементный анализ показывает, что в состав металлических частиц входят оба металла.



Рис. 85. Микрофотография и дифракционная картина поверхности катализатора 0,1Pt/1,5Cr/Сиб_{ох}

При модифицировании платины хромом вместо никеля образуемый двухкомпонентный катализатор 0,1Pt/1,5Cr/Сиб_{ох} после восстановления содержит мелкодисперсные металлические частицы размером до 5 нм, дифракционная картина указывает на аморфность образца (рис. 85). Вместе с этим поверхностная структура катализатора 0,1Pt/1,5Cr/С напоминает структуру однокомпонентного платинового катализатора (см. рис. 74).



Рис. 86. Микроструктура катализаторов 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Сиб_{ох} (вверху) и 0,1Pt/(3Ni-1,5Cr)/Сиб_{ох} (внизу)

В трёхкомпонентных катализаторах фазовый состав до и после восстановления также одинаковый, но частицы восстановленного катализатора более однородны по размеру и по форме и преимущественно содержат неокисленные формы никеля и платины (рис. 86). Дифракционная картина указывает на аморфность образцов. Катализатор 0,1Pt/(3Ni-1,5Cr)/Сиб_{ох}, полученный совместным нанесением солей никеля и хрома на носитель, после восстановления в поверхностной фазе более представлен хромом, оксидами металлов и карбидами хрома. Это означает, что в тройных системах происходит взаимное влияние компонентов друг на друга: в присутствии никеля увеличивается доля металлической платины, в присутствии хрома металлическая платина переходит в активную форму.

В целом после восстановительного гидрирования наблюдается увеличение дисперсности и уменьшение кристалличности металлических частиц во всех исследуемых системах.

4.5.2 Исследование катализаторов методом РФЭС

Не менее важным параметром, оказывающим влияние на активность и селективность наноразмерных катализаторов, является зарядовое состояние металлов. Как показано выше, C1s РФЭ-спектры образцов окисленного сибунита и всех исследуемых катализаторов на его основе до восстановления в водороде идентичны со спектрами этих же образов после процедуры восстановления. В обоих случаях спектры наблюдаются в виде интенсивной ассиметричной линии с энергией связи 284,4 эВ, характерной для sp^2 -углерода и слабоинтенсивной широкой линии с энергией связи около 285,2 эВ, характерной для углерода в sp^3 -состоянии. Вместе с углеродом на поверхности окисленного сибунита присутствуют кислородсодержащие группы (C-O, 3-4%; C=O, 0-1% и O=C-O 3-4%), а на РФЭ-спектрах исследуемых катализаторов ещё и фотоэлектронные линии Pt 4f, Ni2p и Cr2p. Отсутствие фотоэлектронных линий хлора и азота в спектрах исследуемых катализаторов свидетельствует о полном разложении прекурсоров платины, никеля и хрома в процессе прокаливания в инертной атмосфере при приготовлении катализаторов.

В табл. 37 приведены энергии связи, а также рассчитанные по спектрам РФЭС высокого разрешения значения взаимных концентраций Ni и Pt на

| Таблица | 37. | Соотношение | элементов | В | различных | степенях | окисления | на |
|----------|-------|---------------|-------------|-----|--------------|------------|------------|-----|
| поверхно | сти и | исследованных | образцов пе | epe | д восстановл | ением по ; | данным РФЗ | ЭC. |

| Катализатор | | Pt 4 | Ni2p | | | | | | | |
|------------------------------------|------|------|---------------|----|------|----|---------------|----|---------------|----|
| | Ε, | С, | <i>Е</i> , эВ | С, | Ε, | С, | <i>Е</i> , эВ | С, | <i>Е</i> , эВ | С, |
| | эВ | % | | % | эВ | % | | % | | % |
| 3Pt/Сиб _{ох} | - | - | 71,9 | 97 | 74,3 | 3 | - | - | - | - |
| 0,1Pt/3Ni/Сиб _{ох} | 71,1 | 93 | 71,9 | <1 | 74,3 | 7 | 852,7 | 11 | 854,6 | 89 |
| (3Ni-1,5Cr)/Сиб _{ох} | - | - | - | - | - | - | 852,4 | 27 | 855,4 | 73 |
| (3Ni-3Cr)/Сиб _{ох} | - | - | - | - | - | - | 852,7 | 8 | 855,4 | 92 |
| 1,5Cr/3Ni/Сиб _{ох} | - | - | - | - | - | - | 852,7 | 18 | 854,8 | 82 |
| 0,1Pt(3Ni-1,5Cr)/Сиб _{ох} | 71,1 | 70 | 71,9 | 7 | 74,3 | 23 | 852,7 | 10 | 854,6 | 90 |
| 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Сиб _{ох} | 71,1 | 60 | 71,9 | 33 | 74,3 | 7 | 852,7 | 5 | 855,4 | 95 |

В соответствии с данными табл. 37 в спектре 4f-электронов платины в образце однокомпонентного катализатора 3Pt/Сиб_{ох} перед предварительным восстановлением в H₂ выделяются два состояния Pt (рис. 87). Основной дуплет ассиметричных линий компоненты Pt 4f_{7/2} с энергией связи 71,9 эВ характеризует электронодефицитные частицы металлической платины Pt^{δ+} [386]. Разница в энергии связи компоненты Pt 4f_{7/2} по сравнению с объемной металлической платиной (71,1 эВ) может быть отнесена к изменению электронной структуры наночастицы, вызванному переходом от массивного металла к малой частице, состоящей из небольшого числа атомов (Pt⁰ – $\delta e = Pt^{\delta+}$). Образование электронодефицитных наночастиц Pt^{\delta+} сопровождается реокислением Pt⁰. Большое содержание частиц Pt^{\delta+} в однокомпонентном

катализаторе 3Pt/C (97%), по-видимому, обусловлено сильным взаимодействием платины с поверхностью сибунита [387].



Рис. 87. РФЭС спектр Pt 4f электронов в катализаторе 3Pt/Сиб_{ох} перед восстановлением в H₂

Второе состояние платины в спектрах характеризуют сателлиты с энергией связи компоненты $Pt4f_{7/2}$ около 74,3 эВ, что свидетельствует о наличии на поверхности данного катализатора окисленных форм платины. Из-за большого разброса значений энергий связи, приведенных в литературе для оксидов Pt, их точная идентификация затрудняется, но экспериментально полученное значение является близким для платины в степени окисления Pt^{4+} в диоксиде (PtO_2 ; 74,9 эВ) или гидроксиде платины ($Pt(OH)_4$; 74,6 эВ) [337,388]. Разница с данными энергиями связи указывает на то, что в исследуемом образце электронодефицитные частицы платины $Pt^{\delta++}$ координированы с четырьмя атомами кислорода фунциональных групп на поверхности окисленного сибунита.



Рис. 88. РФЭ-спектры Pt 4f и Cr 3s электронов исследованных образцов после восстановления в H₂.

В отличие от катализатора Pt/C, в исследуемых двухкомпонентных PtNi- и PtCrNi-катализаторах, трёхкомпонентных преимущественно наблюдается компонента Pt 4f_{7/2} с энергией связи равной 71,1 эВ (рис. 88), что соответствует эталонной металлической платине [386]. Сопоставление с данными табл. 37 Pt^0 показывает, что содержание на поверхности трёхкомпонентных катализаторах ниже, чем в двухкомпонентном катализаторе 0,1Pt/3Ni/Сиб_{ох} без хрома. Общее снижение содержания электронно-дефицитной платины Pt^{δ^+} по сравнению с однокомпонентным катализатором 3Pt/Сиб_{ох}, по-видимому,

означает, что при добавлении второго и третьего компонентов степень взаимодействия платины с функционализированной поверхностью сибунита понижается, а электронодефицитная платина Pt^{δ^+} в присутствии Ni и NiCrсистем в значительной степени восстанавливается до металлического состояния $(Pt^{\delta^+} + \delta e = Pt^0)$ даже без обработки в водороде.



Рис. 89. РФЭ-спектры Ni 2р электронов исследованных образцов катализаторов перед восстановлением в H₂

Относительно состояния никеля следует отметить, что в районе наиболее информативного дублета никеля (Ni 2p электронов) двух- и трехкомпонентных катализаторов, несмотря на разное время съёмки Ni2p РФЭС спектры исследуемых Ni-катализаторов перед восстановлением в H₂ похожи между собой (рис. 89). В спектрах всех образцов исследуемых Ni-катализаторов преимущественно наблюдается компонента Ni2p_{3/2} с энергией связи в интервале от 854,6 эВ до 855,4 эВ с интенсивным *shake-up* сателлитом, который является характерным для двухвалентного никеля в различных соединениях [389]. Со стороны низких энергий в Ni2p спектрах наблюдается плечо с энергией связи около 852,7 эВ, что указывает на присутствие металлического никеля.

Наличие относительно большого количества Ni^0 на поверхности исследуемых катализаторов означает, что уже в процессе прокаливания катализаторов при их приготовлении происходит частичное восстановление оксида никеля даже без обработки в водороде, по-видимому, за счёт взаимодействия NiO с углеродом носителя, протекающего на границе фаз оксида и углерода сибунита (2NiO +C \longrightarrow 2Ni +CO₂). Что касается линий Ni в области более высокой энергии, то их точная идентификация, как и в случае окисленной платины, осложняется большим разбросом значений энергий, известных для оксидов никеля.

Известно, что в случае NiO основной пик наблюдается расщепленным с энергией связи более интенсивной и более узкой компоненты в пределах 854,1– 854,4 эВ [390]. В случае гидроксида никеля Ni(OH)₂ [391] основной пик наблюдается симметричным (без расщепления) и при энергии связи около 856,0 эВ. Различие экспериментальной энергии связи с литературными данными указывает на то, что в образцах исследуемых Ni-катализаторов присутствуют электронно-дефицитные частицы никеля Ni^{$\delta++$}, по-разному координированных атомами кислорода фунциональных групп на поверхности окисленного сибунита. Разница в энергии связи Ni 2р электронов второй компоненты по сравнению с NiO и Ni(OH)₂ может быть связано с частичным восстановлением Ni²⁺, которое происходит в присутствии хрома.

Вместе с этим следует отметить, что на поверхности двухкомпонентных NiCr-катализаторов без платины содержание металлического никеля Ni⁰ выше, чем в двухкомпонентном PtNi-катализаторе без хрома. Однако при увеличении концентрации Cr содержание Ni⁰ на поверхности катализатора (3Ni-3Cr)/C понижается, как и при добавлении платины к Ni-Cr системам.



Рис. 90. РФЭ-спектр Cr 2р электронов исследованных образцов перед восстановлением в H₂

На рис. 90 показаны спектры РФЭС Сг 2р электронов некоторых исследованных катализаторов перед восстановлением в водороде. Спектры всех хромсодержащих катализаторов представлены в виде дублета с плохо выраженной структурой и с энергией связи Сг 2р_{3/2} компоненты около 576,8 эВ. Такая энергия связи несколько ниже энергии 577,0 эВ, которя является типичной для трехвалентных соединений хрома [392]. Разница в энергии связи может быть обусловлена частичным восстановлением оксида хрома, протекающего на границе фаз оксида и углерода сибунита в процессе

прокаливания образцов катализаторов при 500° С даже в отсутствии водорода (2CrO +C \longrightarrow 2Cr + CO₂). Очевидно, что вероятность данного процесса зависит от действия никеля и платины.

| Таблица | 38. | Соотношение | элементов | В | различных | степенях | окисления | на |
|----------|-------|---------------|-------------|-----|--------------|------------|------------|----|
| поверхно | сти і | исследованных | образцов по | осл | е восстановл | ения по да | анным РФЭС | C. |

| Катализатор | | Pt 4 | 4f | Ni2p | | | | |
|------------------------------------|---------------|------|---------------|------|---------------|------|---------------|------|
| | <i>Е</i> , эВ | С, % |
| 0,1Pt/Сиб _{ох} | 71,3 | 21 | 72,0 | 79 | - | - | - | - |
| 0,1Pt/3Ni/Сиб _{ох} | 71,2 | 91 | 72,0 | 9 | 852,7 | 32 | 855,8 | 68 |
| 3Ni/Сиб _{ох} | - | - | - | - | 852,7 | 53 | 855,8 | 47 |
| 0,1 Pt/1,5Cr/Сиб _{ох} | 71,2 | 13 | 72,0 | 87 | - | - | - | - |
| 0,1Pt(3Ni-1,5Cr)/Сиб _{ох} | 71,3 | 49 | 72,0 | 51 | 852,7 | 38 | 855,8 | 62 |
| 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Сиб _{ох} | 71,3 | 33 | 72,0 | 67 | 852,7 | 39 | 855,8 | 61 |

После восстановления исследуемых катализаторов в H_2 зарядовое состояние металлов в них меняется (табл. 38). Так, на спектрах РФЭС 4fэлектронов платины всех исследуемых Pt-катализаторов полностью исчезают сателлиты с большой энергией связи, координированных с кислородом фунциональных групп, присутствующих на поверхности окисленного сибунита. В однокомпонентном катализаторе 0,1Pt/Сиб_{ох} большое количество электроннодефицитных частиц металлической платины Pt^{δ+} восстанавливается до металлического состояния Pt⁰ (71,2 эB; 21%). При этом содержание электронодефицитных частиц Pt^{$\delta+$} даже после восстановления в H₂ сохраняется достаточно высоким (72,0 эB; 79%).

В отношении никеля восстановление в H₂ также приводит к строгому разделению на два компонента, один из которых с энергией связи Ni2p

элетронов 852,7 эВ отвечает металиическому никелю (рис. 91). Вторая компонента с энергией связи 855,8 эВ с интенсивным *shake-up* сателлитом с учётом проведенной восстановительной обработки вряд ли соответствует гидроксиду никеля $Ni(OH)_2$, и скорее всего, принадлежит электронодефицитным частицам никеля $Ni^{\delta+}$, по-разному координированных с кислородом фунциональных групп на поверхности окисленного сибунита.



Рис. 91. РФЭ-спектры Ni2p электронов исследованных образцов катализаторов после восстановления в H₂

При нанесении Pt (0,1% мас.) не на сибунит, а на систему 3Ni/C, на поверхности образуемого двухкомпонентного катализатора 0.1Pt/3Ni/C содержание металлической платины Pt⁰ резко возрастает по сравнению с катализатором Pt/C и доходит до 91% от общего её количества. Напротив, Ni^0 никеля металлического понижается, по содержание сравнению С

однокомпонентным катализатором 3Ni/C. В результате никелевым взаимодействия двух металлов с разными окислительно-восстановительными свойствами (см. табл. 4) происходит селективное окисление Ni⁰ с образованием катионов Ni^{δ^+} и с величиной E_{ce} около 855,8 эВ. Энергия выхода электронов у никеля (W=4,91-5,01 eV) меньше, чем у платины (5,30-5,55eV) [349], и Ni легче отдаёт *s*-электроны, что при совместном присутствии Pt и Ni, по-видимому, способствует протеканию процессов восстановления электронодефицитной платины и окисления металлического никеля ($Pt^{\delta_+} + \delta e = Pt^0$; $Ni^0 - \delta e = Ni^{\delta_+}$). Поскольку количество Pt⁰ в образцах катализатора 0,1Pt/3Ni/C перед и после восстановительной обработки примерно равно, то, по-видимому, подобное взаимодействие между никелем и платиной при прокаливании образцов катализаторов происходит и без присутствия водорода.

Интересно, что при нанесении такого же количества Pt (0,1% мас.) на подложку 1,5Cr/C содержание электронодефицитных частиц металлической платины $Pt^{\delta+}$ на поверхности катализатора 0,1Pt/1,5Cr/C (87%) даже превышает их содержание в однокомпонентном катализаторе 0,1Pt/C. Несмотря на большее различие в работе выхода электронов Cr, по сравнению с Ni, присутствие Cr_2O_3 вместо металла приводит к реокислению платины Pt⁰. На фоне увеличения степени электронодефицитности платины доля металлической платины Pt⁰ составляет только 13%. Это означает, что в отличие от никеля присутствие хрома не способствует восстановлению Pt^{δ_+} до металлического состояния в двухкомпонентных катализаторах PtCr/C даже после восстановительной обработки. Об этом же говорят данные РФЭС анализа трёхкомпонентных катализаторов. На спектрах РФЭС трёхкомпонентных катализаторов PtCrNi/C Pt^0 , и понижении доли металлической платины ЭТО проявляется В количества электронодефицитных соответственно, повышении частиц металлической платины $Pt^{\delta+}$, по сравнению с катализатором 0,1Pt/3Ni/C без хрома. Причём концентрация платины в металлическом состоянии Pt⁰ зависит от от порядка нанесения никеля и хрома в CrNi/C системах. Реокисление Pt⁰ происходит более интенсивно в катализаторе 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/C, в котором размер $d_{(Pt)}$ является наименьшим среди трёхкомпонентных катализаторов с Pt 0,1% мас. (~1,01 нм при дисперсности 86%).

Из данных табл. 38 видно также, что в присутствии платины в трёхкомпонентных PtCrNi/C катализаторах содержания Ni⁰ на их поверхности увеличивается, по сравнению с двухкомпонентными катализаторами без платины. При этом в отличие от Pt⁰, содержание металлического никеля не зависит от порядка нанесения никеля и хрома в CrNi/C системах и равно 39% в катализаторе 0,1Pt/(3Ni-1,5Cr)/C и 38% в катализаторе 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/C.

Сг2р РФЭС спектры образцов всех исследуемых катализаторов после восстановления в водороде также наблюдаются в виде дублета широких линий с плохо выраженной структурой и с энергией связи компоненты Cr2p_{3/2} равной 577,0 эВ, которая является типичной для трехвалентных соединений хрома [392]. Следов металлического хрома в данных образцах не обнаруживается даже с учётом восстановительной обработки на РФЭ-спектрах, по-видимому, из-за его низкого содержания в катализаторах. Кроме того, метод РФЭС даёт информацию о толщине слоя до 30 Å и металлический хром не может быть обнаружен по причине того, что вследствие миграции он может находиться в объёме образца, а не на поверхности, например, в порах носителя.

4.5.3 Исследование катализаторов методом ТПВ

Учитывая сложность анализа катализаторов с двумя и тремя металлами при их низком содержании, вначале были изучено поведение в ходе термопрограммируемого восстановления в водороде (ТПВ) однокомпонентных катализаторов. Исследование углеродного носителя показало, что «сибунит» не является нейтральным к действию водорода и проявляет способность к реакции гидрогенизации (C + $2H_2 \longrightarrow CH_4$), которая обусловлена диссоциативной активацией водорода [393]. На профиле ТПВ видно, что метанирование сибунита происходит в широком температурном диапазоне ($T=350-850^{\circ}$ C) с максимумом при $T=680^{\circ}$ C (рис. 92).



Рис. 92. Профили ТПВ катализаторов 0,1Pt/Сиб_{ох} и 3Pt/Сиб_{ох} в сравнении с носителем Сиб_{ох}

При нанесении платины на сибунит на ТПВ катализатора 3Pt/Сибох наблюдаются два пика. Относительно небольшой пик с максимумом при 250-270°С предположительно относится к восстановлению окисленной платины до металла (Pt⁰) [394]. Наиболее интенсивный широкий пик с максимумом при 510°С соответствует процессам, происходящим при взаимодействии платины с носителем. Интересно, что по сравнению с процессом гидрогенизации углерода сибунита максимум пика на ТПВ катализатора 3Pt/Сиб_{ох} сильно смещается в сторону низких температур (*T*=510°C). Это видимо, вызвано каталитическим эффектом металла [395], который на РФЭ-спектрах выражается в образовании большого числа высокодисперсных электронодефицитных частиц металлической платины $Pt^{\delta_{+}}$, стабилизированных сильным взаимодействием с функционализированной поверхностью окисленного сибунита. Происходящий при этом процесс переноса электронов от частиц платины к углероду носителя, по-видимому, способствует замедлению или даже блокированию реакции метанирования сибунита. Последнее важно с точки зрения чистоты выделяемого водорода композитными системами хранения.

При концентрации платины (0,1% мас.) пик при 250°С на профиле ТПВ катализатора 0,1Pt/Сиб_{ох} не проявляется, по-видимому, из-за низкой скорости процесса восстановления платины при малой концентрации металла. При этом небольшие флуктуации, наблюдаемые в области минусовых температур, свидетельствуют о восстановлении малого количества Pt в ходе предварительно Максимум наиболее прокаливания катализатора. интенсивного пика соответствует температуре 610° С, что находится ближе, но также не совпадает с реакции гидрогенизации углеродного носителя. Более пиком высокая температура выхода второго максимума на кривых ТПВ катализатора 0,1Pt/Сибох коррелирует со снижением содержания электронодефицитных частиц Pt⁶⁺ на его поверхности (см. табл. 38). По-видимому, при малом содержании металла, составляющие большинство на поверхности катализатора высокодисперсные электронодефицитные частицы Рt⁶⁺ стабилизированы взаимодействием с функциональными группами сильным окисленного сибунита, и их восстановление происходит практически одновременно с Это позволяет сделать вывод о том, что восстановлением носителя. функциональные группы играют роль электроноакцепторных центров углеродного носителя, взаимодействие с которыми приводит к уменьшению электронной плотности на наночастице Pt.

В отличие от эталонного NiO, восстановление которого до металла происходит в интервале температур от 300 до 400°С и на ТПВ представлено в виде острого пика с высокой интенсивностью с максимумом около 350°С (NiO + $H_2 \longrightarrow Ni + H_2O$) [396,397], на кривой ТПВ однокомпонентного катализатора 3Ni/Cuб_{ох} присутствуют три пика (рис. 93). Первый из них расположен в интервале температур от 180 до 200°С и обладает относительно небольшой интенсивностью. Скорее всего, данный пик относится к процессу восстановления остатков метагидроксида никеля (NiOOH), протекающему по реакции: $2NiOOH + H_2 \longrightarrow 2NiO + 2H_2O$.



Рис. 93. Профиль ТПВ катализатора 3Ni/Сиб_{ох} в сравнении с NiO и носителем Сиб_{ох}

Второй и третий пики при 330°С и 540°С, соотвественно, связаны с процессами, происходящими при взаимодействии оксида никеля С поверхностью углеродного носителя, интенсивность и температура выхода которых зависит от размеров частиц NiO [397]. Поскольку по данным РФЭС содержание металлического никеля Ni⁰ на поверхности исследуемых Niкатализаторов после восстановленной обработки заметно возрастает (см. табл. 37 и 38), то с учётом эталонного образца NiO, пик при 330°С предположительно также соответствует восстановлению в водороде оксида никеля до металла. Слабая его интенсивность может быть связана с низкой скоростью процесса восстановления частиц большого размера по сравнению с эталонным NiO. С Ni^0 равного количества металлического никеля учётом примерно И электронодефицитнх частиц $Ni^{\delta^{++}}$ на поверхности катализатора $3Ni/Cи\delta_{ox}$ после восстановительной обработки, образование широкого пика с максимумом при 540° C скорее всего обусловлено процессами восстановления остатков оксида никеля, находящихся в порах носителя, а также взаимодействия частиц Ni^{δ^{++}} с функционализированной поверхностью окисленного сибунита. Существенная разница в температурах выхода максимумов процессов гидрогенизации углеродного носителя с третьим максимумом на TПВ катализатора 3Ni/Cuб_{ох}, как и в случае катализаторов Pt/Cuб_{ох}, также свидетельствует о блокировании реакции метанирования углерода «сибунита».



Рис. 94. Профили ТПВ катализаторов 0,5Pt/3Ni/Сиб_{ох} и 1,5Cr/Сиб_{ох}

На рис. 94 показаны примеры профилей ТПВ однокомпонентного катализатора 1,5Сг/Сиб_{ох} в сравнении с двухкомпонентным катализатором NiPt/C без хрома. Профиль ТПВ катализатора 1,5Сг/Сиб_{ох} отличает существенно меньшая интенсивность пиков по сравнению с катализаторами Pt/Сиб_{ох} и Ni/Cиб_{ох}, что свидетельствует о низкой скорости процессов восстановления хрома по сравнению с Pt- и Ni-катализаторами. На катализаторе Cr/SBA-15 Silica восстановление хрома происходит при $T=350^{\circ}$ С за один раз [397,398]. На ТПВ катализатора 1,5Сг/Сиб_{ох} наблюдаются три слабо выраженных пика, два из

которых при $T=265^{\circ}$ C и 390°C, видимо, связаны с образованием Cr₂O₃ и его восстановлением до оксида хрома (II) [399,400]. Третий пик при $T=610^{\circ}$ C, повидимому, соответствует взаимодействию оксида хрома (II) с углеродом носителя, в процессе которой возможно образование металлического хрома (2CrO +C \longrightarrow 2Cr + CO₂).

Ввиду слабого сигнала ТПВ в диапазоне *T*=250-270°C на катализаторе 0,1 Pt/Сиб_{ох} (см. рис. 94) для сравнения NiPt-систем использовали двухкомпонентный катализатор 0,5Pt/3Ni/Сиб_{ох} большим с заведомо содержанием Pt. Интересно, что при добавлении второго металла характеры кривых ТПВ двухкомпонентных катализаторов с платиной и без платины заметно различаются как между собой, так и по сравнению с ТПВ однокомпонентных катализаторов. Так, в катализаторе 0,5Pt/3Ni/Сиб_{ох}, где частицы Ni и Pt заметно различаются по размерам, процессы восстановления никеля и платины до металлов на кривых ТПВ также разделяются. Причём, в присутствии платины температура восстановления никеля (*T*=320°C) до металла понижается, по сравнению с катализатором 3Ni/Сиб_{ох}. Вместе с этим на профиле ТПВ двухкомпонентного катализатора NiPt/C практически исчезает пик, отвечающий взаимодействию металлов с углеродным носителем. Видимо, это происходит из-за блокирования электронных переходов от платины и от никеля к сибуниту, обусловленного возникновением возможно более сильного электронного взаимодействия между никелем и платиной, что соответствует данными РФЭС.

На рис. 95 показаны примеры профилей ТПВ для двухкомпонентных NiCr-катализаторов без платины с разным порядком нанесения металлов, а также трёхкомпонентного катализатора PtNiCr/C. В NiCr-системах с примерно равными размерами частиц Ni и Cr на профилях ТПВ наблюдается наложение нескольких процессов, происходящих в широком интервале температур (T=300-800°C). При этом в отличие от PtNi-систем, при совместном присутствии никеля

и хрома высокотемпературные пики на кривых ТПВ двухкомпонентных катализаторов NiCr/C без платины не исчезают, но их интенсивность заметно снижается, по сравнению с однокомпонентным катализатором 3Ni/Cuб_{ox}.



Рис. 95. Профили ТПВ катализаторов (3Ni-1,5Cr)/Сиб_{ох}, 1,5Cr/3Ni/Сиб_{ох} и 0,1Pt/(3Ni-1,5Cr)/Сиб_{ох}

В табл. 39 указаны температуры выхода пиков, отвечающих разным процессам, происходящим при восстановлении в водороде двухкомпонентных катализаторов NiCr/Cuбox, а также этих же катализаторов после нанесения платины. Сопоставление данных табл. 39 показывает, что температуры выходов низкотемпературного и высокотемпературного пиков на TПВ катализаторов NiCr/Cuб_{ox} не зависит от порядка нанесения металлов и снижаются по отношению к 3Ni/Cuб_{ox} и особенно сильно по отношению к 1,5Cr/Cuб_{ox}. Указанные эффекты в наибольшей степени выражены в системах (3Ni-1,5Cr)/Cuб_{ox} и 1,5Cr/ЗNi/Cuб_{ox}, в которых хром в процессе приготовления наносили совместно с никелем или после него.

Интересно, что в отношении пика в интервале 300-450°C ситуация с выходом его максимума на ТПВ двухкомпонентных катализаторов NiCr/Cuб_{ox} по отношению к однокомпонентным катализаторам различается. По отношению

к 1,5Cr/Сиб_{ох} температура выхода пика, связанного с восстановлением хрома, как и температуры выходов низкотемпературного и высокотемпературного пиков на ТПВ катализаторов NiCr/Cиб_{ох} понижаются.

| Катализатор | Температурные диапазоны ТПВ, Т°С | | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------------------------|---------|---------|--|--|--|--|--|
| | 50-270 | 300-450 | 450-650 | | | | | |
| 3Ni/Сиб _{ох} | 180 | 350 | 540 | | | | | |
| 1,5Cr/Сиб _{ох} | 265 | 390 | 610 | | | | | |
| (3Ni-1,5Cr)/Сиб _{ох} | 170 | 390 | 515 | | | | | |
| 1,5Cr/3Ni/Сиб _{ох} | 165 | 369 | 511 | | | | | |
| 3Ni/1,5Cr/Сиб _{ох} | 170 | 370 | 531 | | | | | |
| 0,1Pt/(3Ni-1,5Cr)/Сиб _{ох} | 171 | 337 | 539 | | | | | |
| 0,1Pt/3Ni/1,5Cr/Сиб _{ох} | 182 | 346 | 543 | | | | | |
| 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Сиб _{ох} | 166 | 337 | 539 | | | | | |

Таблица 39. Температуры максимумов пиков ТПВ

Напротив, по отношению к катализатору $3Ni/Cud_{ox}$ данные табл. 39 отражают повышение температуры выхода пика, связанного с восстановлением никеля, что, видимо, свидетельствует о замедлении процесса восстановления никеля в исследуемых двухкомпонентных катализаторах NiCr/C в присутствии хрома. С учётом данного замедления, понижение температуры выхода трёх пиков на TПВ катализаторов NiCr/C не может быть отнесено к процессам восстановления никеля и, по-видимому, обусловлено ускорением процессов трансформации и восстановления оксидов хрома в присутствии никеля, что говорит о возможности образования небольших количеств хрома при прокаливании катализаторов при $T=500^{\circ}$ С в процессе их приготовления.

При добавлении платины к NiCr-системам на кривых ТПВ образуемых трёхкомпонентных PtNiCr-катализаторов качественно наблюдается та же

картина, что и на двухкомпонентных катализаторах. Расположение пиков и их интенсивность на ТПВ PtNiCr-катализаторов принципиально не меняется, но температура пика, отвечающего процессу восстановления никеля до металла, понижается, а температура процесса взаимодействия никеля и платины с наоборот, Наблюдаемые углеродом носителя, повышается. изменения свидетельствуют TOM, происходящие процессы 0 ЧТО связаны С взаимодействием между никелем и хромом, а также об очевидном влиянии платины на процессы восстановления никеля. Сопоставление показывает, что температуры восстановления NiO тем ниже, чем меньше размер частиц платины PtNiCr-катализаторах. Условный В ряд активности исследованных трёхкомпонентных катализаторов в процессах ДВУХ данных выглядит следующим образом: Pt/Cr/Ni/C > Pt/(Ni-Cr)/C > Pt/Ni/Cr/C. Интересно, что наибольшую активность В обоих процессах проявляет катализатор 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Сиб_{ох}, нанесённый на подложку 1,5Cr/3Ni/Сиб_{ох}. Корреляция между процессами по данным ТПВ и РФЭС свидетельствует о том, что в целом состав и состояние металлов на поверхности и в объёме исследуемых катализаторов идентичны.

4.5.4 Исследование катализаторов методом магнитометрии

Для выяснения эффектов взаимодействия немагнитных металлов с ферромагнитными проведено детальное исследование механизма формирования активной фазы Pt-Ni-Cr/C катализаторов методом магнитометрии [338]. При прокаливании нанесенных на углеродный носитель соответствующих солей металлов происходит ряд топохимических реакций разложения, окислениявосстановления, сегрегации. Анализ происходящих процессов при синтезе Ni-Cr композита на сибуните с последующим нанесением Pt методом *in situ* магнитометрии показал наличие у всех исследуемых образцов Ni-содержащих катализаторов ферромагнитных свойств даже в отсутствии внешнего поля. Это означает, что уже в процессе прокаливания при $T=500^{\circ}$ С в инертной среде при приготовлении катализатора происходит частичное восстановление оксида никеля, по-видимому, за счёт взаимодействия NiO с углеродом носителя, протекающего на границе фаз оксида и углерода сибунита.

| Катализатор | Концентраци | Размер | Темпера- | |
|-------------------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|----------------------------|
| | Ni, | <i>C</i> _m мас.% | частиц | тура |
| | исходный | после обработки | Ni, | Кюри, |
| | | H_2 | <i>d</i> нм | $T_{\rm K}^{\rm o}{\rm C}$ |
| 3Ni/Сиб _{ох} | 0,3 | 1 | - | 350 |
| 1,5Cr/3Ni/Сиб _{ох} | 2,6 | 3 | - | 350 |
| 3Ni/1,5Cr/Сиб _{ох} | 0,7 | 1 | - | 350 |
| (3Ni-1,5Cr)/Сиб _{ох} | 2,2 | 2,5 | 7-16 | 328 |
| 0,1Pt/3Ni/1,5Cr/Сиб _{ох} | 0 | 0,7 | 5-12 | 342 |
| 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Сиб _{ох} | 1,5 | 2,2 | 6-17 | 323 |
| 0,1Pt/(3Ni-1,5Cr)/Сиб _{ох} | 0,9 | 1,5 | 7-12 | 343 |

Таблица 40. Данные магнитометрии PtNiCr/C катализаторов.

В таблице 40 приведены данные магнитометрии PtNiCr/C катализаторов, включая массовое содержание ферромагнитного никеля в исследуемых катализаторах до и после восстановления в водороде в режиме линейного нагрева до 400°С. Из приведенных данных видно, что при общем содержании никеля 3% масс. в однокомпонентном катализаторе 3Ni/Сиб_{ох} концентрация ферромагнитного Ni в нём составляет только 0,3% мас. Наличие оксида Cr_2O_3 , образующегося В результате термолиза нитрата хрома, способствует Ni ферромагнитного повышению содержания В соответствующих двухкомпонентных катализаторах NiCr/Сибох, по-видимому, за счёт ускорения процесса восстановления NiO в присутствии хрома. Интересно, что данный эффект в наибольшей степени выражен для катализаторов Cr/Ni/C и (NiCr)/C, в которых хром занимает доминирующее положение по отношению к никелю. Напротив, при добавлении платины к NiCr-системам массовая доля ферромагнитного никеля в трёхкомпонентных катализаторах снижается.



Рис. 96. Зависимость намагниченности от температуры для Pt-Ni-Cr/C катализаторов.

Из температурных зависимостей намагниченности, полученных В процессе восстановления и охлаждения восстановленных катализаторов в токе водорода, для каждого из исследуемых Ni-катализаторов рассчитывали температуру Кюри (T_K). Значение T_K определялось как точка пересечения касательной к линейному участку зависимости намагниченности OT температуры с осью абсцисс (рис. 96). Сравнение полученных данных показало, что после восстановления в двухкомпонентных NiCr- и трёхкомпонентных PtNiCr-катализаторах величины $T_{\rm K}$ ниже, чем в однокомпонентном катализаторе 3Ni/Cuб_{ox}. Интересно, что снижение $T_{\rm K}$ наиболее сильно проявляется в катализаторе 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Cuб_{ox}, на котором достигнута наиболее высокая конверсия и селективность в реакции дегидрирования бициклогексила (см. табл. 34). Из литературы известно, что температура Кюри понижается в случае растворения немагнитных элементов в ферромагнетных металлах, которое для бинарных никелевых систем подчиняется закону [401]:

$$T_{\rm cn} = T_{\rm Ni} - a \cdot v \cdot \Delta \theta, \tag{7}$$

где T_{cn} – температура Кюри сплава, T_{Ni} – температура Кюри Ni, *a* - атомный процент (ат. %) примеси, *v* – валентность атома примеси, $\Delta\theta$ – снижение точки Кюри (для никеля $\Delta\theta$ составляет 10-11°C).

Как было показано выше с помощью метода ПЭМ с атомным разрешением, в исследованных катализаторах снижение $T_{\rm K}$ может быть вызвано замещением атомов никеля в кристаллической решетке атомами хрома. В соответствии с данным уравнением для наиболее активного трёхкомпонентного компонентного катализатора 0,1Pt/1,5Cr/3NiCuб_{ox} соответствующее снижение температуры Кюри эквивалентно образованию твёрдого раствора, в котором концентрация примесей хрома составляет ~1,2% ат.

Для четырёх катализаторов с пониженными температурами Кюри методом магнитной гранулометрии определяли средние размеры частиц никеля $(d_{cp} (Ni))$ (см. табл. 40). Расчёт проводили с помощью уравнения Ланжевена как среднее для приближений слабого и сильного поля [402]. Уравнение Ланжевена (8) представляет собой функцию намагниченности (*I*) ансамбля из N сферических ферромагнитных частиц, обладающих объёмом *V* в присутствии внешнего магнитного поля H:

$$I(H) = M_s NV * L(MsVH/kT)$$
(8)

где M_s –самопроизвольная (спонтанная) намагниченность единицы объёма, зависящая от природы исследуемого вещества; T – температура; *k* – константа Больцмана; L(x) – функция Ланжевена: L(x)=cth(x) – 1/x.

В малом поле наклон кривой намагниченности (размагничивания) определяется влиянием крупных частиц, диаметр которых выражается посредством следующей зависимости: $d_1 = [(I/H) * (18kT / \pi \rho I_s^2]^{1/3}$. В сильном поле примущественный вклад в изменение намагниченности вносят малые частицы, так как крупные частицы ферромагнетика уже достигли насыщения намагниченности: $d_2 = [6kT / (I_s - I) \pi \rho H]^{1/3}$. Следует отметить, что M_s является функцией объёма, однако для диаметров больше, чем 2,5 нм практически не изменяется с ростом объёма, что в большинстве нанесённых катализаторов на основе металлов-ферромагнетиков позволяет пренебречь этой функциональной зависимостью [402].

Сравнение диаметров частиц (см. табл. 40) катализаторов (3Ni-1,5Cr)/Сиб_{ох} и 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Сиб_{ох}, для которых наблюдается наиболее сильное смещение температуры Кюри, показывает также наболее широкое распределение по размерам частиц. При этом увеличение начальных наклонов кривых намагничивания в ряду катализаторов 3Ni/Сиб_{ох}, 0,1Pt(3Ni-1,5Cr)/Сиб_{ох}, (3Ni-1,5Cr)/Сиб_{ох} и 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Сиб_{ох} на рис. 97 указывает на повышение вклада в распределение более крупных частиц никеля. Небольшой гистерезис в случае катализатора 3Ni/Сиб_{ох} указывает на наличие сравнительно крупных частиц.



Рис. 97 Петли гистерезиса намагничивания Pt-Ni-Cr/C катализаторов.

Самостоятельный интерес представляет зависимость степени восстановления Ni от последовательности нанесения Cr и Ni на сибунит. Как следует из данных, приведенных в табл. 40, предварительное нанесение Ni на носитель при последующем нанесении Cr приводит к росту степени восстановления Ni почти в 9 раз по отношению к катализатору Ni/C уже при прокаливании в токе инертного газа. Напротив, при предварительном нанесении Cr относительная степень восстановления Ni возрастает только в два раза. Последний эффект, по-видимому, обусловлен уменьшением площади контакта оксида никеля NiO с сибунитом, поскольку между NiO и подложкой расположен оксид хрома Cr_2O_3 . При совместном нанесении Cr и Ni также наблюдается существенный рост степени восстановления никеля.

4.5.5 Исследование катализаторов методом рентгенофазового анализа

Оценку структурных параметров исследуемых катализаторов проводили с помощью рентгенофазового анализа. На рис. 98 приведены рентгенограммы образцов исследуемых одно-, двух- и трёхкомпонентных Ni-содержащих катализаторов, прокалённых при 500°C в токе азота.



Рис. 98. Дифрактограммы углеродного носителя Сиб_{ох} и Ni-катализаторов: * - рефлекс носителя; 1 - C; 2 - Ni/C; 3 - (Cr-Ni)/C; 4 - Cr/Ni/C; 5 - Pt/Cr/Ni/C; 6 - Pt/Ni/Cr/C.

Сравнение показывает, ЧТО вне зависимости OT числа металлов дифрактограммы прокалённых образцов всех исследуемых ДВУХ-И трёхкомпонентных Ni-содержащих катализаторов не имеют принципиальных отличий от дифрактограммы однокомпонентного катализатора 3Ni/Сибох. На дифрактограмме каждого из них присутствуют по три диффузионных в области углов $2\theta \approx 26$, 44 и 52° . Максимумы, соответствующие углам $2\theta = 25.7$ и 43.4° , принадлежат углеродному носителю – сибуниту. Вместе с этим наиболее интенсивный рефлекс (111) платины ($2\theta = 31,27^{\circ}$; PDF 4-802) накладывается на первый пик углеродного носителя и при низком содержании Pt и ее высокодисперного состояния в исследуемых катализаторах на дифрактограммах не проявляется.

однокомпонентном катализаторе 3Ni/C и B BO всех остальных исследуемых NiCr- и PtNiCr-катализаторах максимумы пиков при $2\theta = 44 - 45^{\circ}$ и 52° принадлежат металлическому никелю И соответствуют кристаллографическим плоскостям (111) и (200) ГЦК-решётки Ni [403] (20 = 44,505° и 51,86°; PDF 4-850). Кроме небольших рефлексов (111) и (200) металлического никеля в основном наблюдаются диффузионные рентгеновские линии, что говорит о преимущественном присутствии в исследуемых PtCrNiкатализаторах рентгеноаморфных частиц оксидов никеля и хрома. Примесных фаз со структурой шпинели обнаруженоне было [404]. Не отмечалось также присутствие известной фазы CrNi₂ [405]. При этом наиболее интенсивный рефлекс хрома (110) (2 θ = 44,371°, PDF 6-694) перекрывается с рефлексом (111) никеля. Это означает, что при одновременном присутствии в катализаторе металлического никеля и хрома неизбежно должно возникать смещение линии (111) никеля. Однако изменений на дифрактограммах не происходит, что говорит об отсутствии металлического хрома или его очень малого количества.

В целом данные РФА показывают, что основной вклад в объемную фазу катализаторов вносят частицы никеля: максимумы всех катализаторов находятся в тех же интервалах, что и для катализатора 3Ni/C (рис. 98). В то же время на фоне общей идентичности линий на дифрактограммах двух- и трёхкомпонентных катализаторов наблюдается небольшое расширение и

смещение максимумов рефлексов 111 (Ni) и 200 (Ni) в сторону меньших углов. Поскольку примесных фаз при этом обнаружено не было, а положение данных рефлексов никеля не совпадает с рефлексами металлического хрома, то смещение можно объяснить только уширением межплоскостного расстояния (*d*) в ГЦК решетке никеля в результате образования твердого раствора замещения хрома в никеле. Оценка увеличения периода кристаллической решетки Ni на основании смещения рефлексов 111 и 200 приведена в таблице 41.

| Катали- | Данные РФА | | | Рассчитан | Среднее | Сг (ат.%) в |
|------------|------------|----------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------------------------|
| затор | Угол | Индекс | Межплос- | ный | значение | твёрдом |
| | 20,° | рефлекса | костное | период для | периода, | растворе |
| | | hkl | расстояние, | индекса, | $d_{ m cp}$ нм | Cr _x Ni _{1-x} |
| | | | $d_{ m hkl}$ нм | $d_{ m hkl}$ нм | | |
| Ni/C | 44,4 | 111 | 0,2040 | 0,3534 | 0,3525 | 0 |
| | 52,0 | 200 | 0,1759 | 0,3517 | | |
| (Cr-Ni)/C | 44,4 | 111 | 0,2040 | 0,3534 | 0,3530 | 3 |
| | 51,8 | 200 | 0,1765 | 0,3530 | | |
| Cr/Ni/C | 44,45 | 111 | 0,2038 | 0,3530 | 0,3528 | 2 |
| | 51,85 | 200 | 0,1763 | 0,3527 | | |
| Pt/Ni/Cr/C | 44,45 | 111 | 0,2038 | 0,3530 | 0,3526 | 1 |
| | 51,9 | 200 | 0,1762 | 0,3523 | | |
| Pt/Cr/Ni/C | 44,25 | 111 | 0,2047 | 0,3545 | 0,3541 | 10 |
| | 51,7 | 200 | 0,1777 | 0,3536 | | |

Таблица 41. Параметры ГЦК-решётки Ni для разных катализаторов.

В соответствии с правилом аддитивности Вегарда для малых концентраций [336] существует зависимость между периодом кристаллической

решётки и концентрацией отдельных его элементов при образовании твёрдых растворов с участием двух и большим числом металлов с похожей структурой решётки:

$$a_{Cr-Ni} = (1-x) a_{Ni} + x a_{Cr}$$
 (9)

где *a*_i - период решетки компонента, *x*_i - атомная доля компонента, входящего в твердый раствор.

Для хрома известна ГЦК-модификация с параметром решетки 0,3680 нм [382]. В соответствии с соотношением (9) увеличение параметра ГЦК-решетки никеля (см. табл. 41) соответствует образованию твердых растворов замещения Cr_xNi_{1-x} с содержанием хрома от 1 до 10% ат., что в целом согласуется с данными магнитометрии. Различия в оценке, по-видимому, связаны с неравномерностью распределения образуемых твердых растворов в объёме катализаторов. При этом существует корреляция между данными РФА и катализатора Pt/Cr/Ni/C, магнитометрии: для который характеризуется Кюри, наибольшим понижением температуры происходит наибольшее увеличение параметра решетки (с 0,3525 до 0,3541 нм). Для систем, для которых температура Кюри изменялась в меньшей степени, характерно небольшое изменение параметра решетки никеля. Увеличение параметра решетки никеля, сопровождающееся уменьшением $T_{\rm K}$, можно объяснить образованием твердых растворов Cr_xNi_{1-x}, образованных замещением.

Данные ПЭМ позволяют наглядно наблюдать образование твердых растворов замещения Cr_xNi_{1-x} на поверхности катализаторов Ni-Cr/C и Pt/Ni/Cr/C, что проявляется в увеличении межплоскостных расстояний *d*111 и *d*200 ГЦК-решетки Ni, рассчитанных по микрофотографиям ПЭМ с атомным разрешением (рис. 99) и подтверждённых методом дифракции электронов.


Рис. 99. ПЭМ-фотографии катализатора Cr-Ni/C: (а) данные ЭДС о составе металлических частиц на поверхности катализатора; (б) Микрофотография поверхности катализатора Cr-Ni/C; (c,d) Микрофотографии поверхности металлических частиц Cr_xNi_{1-x}, выбраны плоскости (111) и (200).

триметаллических систем PtNiCr/C в реакции дегидрирования бициклогексила

Известно, что каталитическая активность в той или иной реакции определяется большим количеством факторов, каждый из которых часто завуалирован другими побочными эффектами. Поэтому достаточно редко наблюдается функциональная связь активности с определёнными свойствами. В настоящей работе полученные данные показывают, что в однокомпонентных системах Pt/C металл находится в высокодисперсном состоянии (D>60%), преимущественно в форме электронодефицитной платины Pt^{δ+}. В катализаторе 0,1Pt/C соотношение Pt^{δ+}/Pt⁰ составляет 21/79. Признаки формирования кристаллической фазы на носителе обнаруживаются только на некоторых участках катализатора с большей концентрацией Pt (3 мас. %). В катализаторах с низкой концентрацией Pt размытость дифракционной картины указывают на аморфное состояние малых частиц платины ($d_{(Pt)}$ до 2 нм), которое препятствует агрегации наночастиц при формировании каталитически активных слоев.

Вместе с этим при исследовании модельной пары субстратов метатерфенил/пергидро-мета-терфенил конверсия при дегидрировании нафтена на катализаторе Pt/C была выше, чем на Pt/Al_2O_3 , даже при большей дисперсности Поскольку последнего. считается, что на оксиде алюминия электронодефицитная платина Pt^{δ_+} образуется с большей вероятностью [344], то полученные в работе данные, по-видимому, указывают на особую специфику и сибунита, который не взаимодействия платины является обычным углеродным носителем. В данном случае функциональные группы окисленного сибунита выступают в роли электроноакцепторных центров, взаимодействие с которыми приводит к уменьшению электронной плотности на наночастице Pt и к стабилизации частиц Pt^{δ_+} на поверхности однокомпонентных систем Pt/C, что оказывает положительное влияние на её активность в реакции дегидрирования бициклогексила. Примерная схема дегидрирования бициклогексила на катализаторе 0,1Pt/Сиб_{ох} показана на рис. 100*а*.



Рис. 100. Схема дегидрирования бициклогексила на катализаторах 0,1Pt/Сиб_{ох} (*a*) и 0,1Pt/3Ni/Сиб_{ох} (*б*)

Нанесение платины не на сибунит, а на систему 3Ni/С приводит к образуемом уменьшению активности платины В двухкомпонентном катализаторе 0,1Pt/3Ni/C в реакции дегидрирования бициклогексила (см. табл. 32). При взаимодействии двух металлов с разными окислительновосстановительными свойствами поверхность двухкомпонентного катализатора 0.1Pt/3Ni/C характеризуется образованием отдельных крупных частиц Pt и твердых растворов Pt_xNi_{1-x} (см. табл. 35). Агломерация металла приводит к резкому уменьшению положительного заряда на наночастицах $Pt (Pt^{\delta_+}/Pt^0 =$ 9/91), что коррелирует с увеличением доли кристаллической фазы платины на микрофотографиях ПЭМ ВР. Возможно также, что присутствующий на поверхности оксид никеля обволакивает поверхность платины, закрывая часть активных центров. Сильное взаимодействие между никелем и платиной способствует переносу электронной плотности от платины к никелю и ведёт к блокированию взаимодействия металл-носитель. Образуемые при этом твердые растворы Pt_xNi_{1-x} создают геометрические затруднения для эффективного размещения атомов платины на поверхности катализатора. Увеличение средних размеров частиц металла (рис. 1006) и изменение состава биметаллической наночастицы негативно влияет на ее каталитические свойства, что сопровождается резким падением конверсии дегидрирования бициклогексила, по сравнению с катализатором 0,1Pt/C.

Напротив, поверхность системы Pt-Cr характеризуется увеличенной степенью электронодефицитности платины Pt^{$\delta+$} (Pt^{$\delta+$}/Pt⁰ = 87/13) по сравнению с катализатором 0,1Pt/C, при том, что энергия выхода электрона из хрома ниже, чем из никеля (см. табл. 4). Реокисление платины Pt⁰, видимо, происходит при её взаимодействии с оксидом хрома. Однако, несмотря на большее содержание Pt^{$\delta+$}, чем в катализаторе 0,1Pt/C, конверсия бициклогексила в реакции дегидрирования ниже, чем на платинированном сибуните (см. табл. 33). Это может быть связано с недостаточной стабилизацией частиц Pt^{$\delta+$} при нанесении платины на оксидированную поверхность подложки 1,5Cr/C, по сравнению с нанесением на углеродный носитель. В то же время более высокая конверсия в сравнении с катализатором 0,1Pt/3Ni/C может быть связана с большим вкладом дисперсности, чем со спецификой электронных свойств наночастиц Pt.

В тройных PtCrNi-системах негативное влияние никеля на платину, по сравнению с PtNi-ситемами, блокируется благодаря сильному взаимодействию Ni и Cr, в результате которого образуются твердые растворы замещения хрома в никеле Cr_xNi_{1-x} . Образование высокостабильных Cr_xNi_{1-x} сплавов [405] ингибирует образование сплава Pt_xNi_{1-x} , тем существенно затрудняя процессы дезактивации частиц платины сплавообразованием с никелем и их агломерации. Это повышает стабильность действия катализатора в тройных системах Pt/Cr/Ni/C. Известно также, что движущей силой многих процессов, проходящих на поверхности, является стремление системы минимизировать поверхностную свободную энергию. Так, при наличии примесей в системе её свободная энергия понижается благодаря сегрегации таковых ближе к

поверхности, а не в объём [406]. При дегидрировании бициклогексила на трёхкомпонентных катализаторах PtCrNi/C повышение его конверсии и селективности по бифенилу по сравнению с катализатором 0,1Pt/С происходит на фоне снижения размеров частиц ($d_{(Pt)} < 1,5$ нм) и повышения их дисперсности (D>80%). Это указывает на то, что вледствие поверхностной сегрегации Ni-Cr твёрдый раствор замещения формирует на поверхности на поверхности тройных PtCrNi-систем локальные области, В которых интенсивность электронных переносов от платины к никелю ниже, чем в катализаторах без хрома. Уменьшение поверхностной энергии способствует более свободному распределению частиц платины и повышению их дисперсности, что открывают для частиц платины больше свободы для участия в реакции дегидрирования (рис. 101).



Рис. 101. Схема дегидрирования бициклогексила на катализаторе 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/Cuб_{ox}

С другой стороны известно, что максимальная скорость реакции возможна при оптимальной силе адсорбционного взаимодействия, которая зависит от природы и энергии взаимодействия металлической частицы с носителем. Если адсорбция реагирующих молекул слишком велика, то образуемые адсорбаты могут стать неактивными для последующей реакции, даже если их поверхностная концентрация будет высокой. При слабой адсорбции может быть мала концентрация активных частиц. В данном случае более высокая конверсия дегидрирования бициклогексила на трёхкомпонентных катализаторах по сравнению с одно- и двухкомпонентными катализаторами достигается при большем соотношении содержания электронодефицитной неокисленной и платины ($Pt^{\delta+}/Pt^0$) в тройных системах. Эффект усилен в случае нанесения хрома поверх никеля в катализаторе 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/C ($Pt^{\delta+}/Pt^0$ = 67/33). В катализаторе 0,1Pt(3Ni-1,5Cr)/C, полученном первичной пропиткой носителяя смешанными растворами солей никеля и хрома, соотношение $Pt^{\delta+}/Pt^0$ ближе к паритетному (49/51). Поскольку значительная часть поверхности катализатора является свободной от твёрдого раствора Ni-Cr, то с учётом терминального характера дегидрирования бициклогексила это может говорить о специфике влияния электронных свойств наночастиц Pt на изменение адсорбционных характеристик металла на начальной и последующих стадиях реакции.

Обобщая приведённые данные, следует сказать, что повышение конверсии бициклогексила и селективности по бифенилу в реакции дегидрирования на трёхкомпонентных катализаторах обусловлено ростом активности платины на оксидированных CrNi-участках поверхности и в области локальных скоплений Cr-Ni твёрдых растворов. На свободной от Cr-Ni твёрдых растворов высокая активность катализаторов зависит от морфологии и дисперсности (размера частиц) металлов, а также от их электронных свойств.

Таким образом, в данной работе с использованием современных инструментальных подходов к синтезу новых химических систем аккумуляции (накопления), хранения и генерации химически чистого водорода впервые определены и изучены закономерности, связывающие кинетические свойства со структурой молекул и морфологией катализаторов в каталитических реакциях гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов. На основании этого исследования предложен масштабируемый подход прогнозирования и практического обоснования выбора функционально активных компонентов системы «субстрат-катализатор» для целей хранения и выделения водорода. Выработаны экспериментальные подходы к дизайну каталитических систем с содержанием благородных металлов, способных селективно низким И эффективно проводить реакции поглощения и выделения максимально химически чистого водорода, которые могут быть использованы в других областях гидрогенизационного катализа, материаловедении, устройствах хранения энергии, демонстрируя большую активность по сравнению с известными катализаторами.

ВЫВОДЫ

1. Систематически исследованы гетерогенно-каталитические процессы полного гидрирования моно-, би- и трикарбоциклических ароматических углеводородов с разной степенью конденсации И исчерпывающего дегидрирования их нафтеновых аналогов в качестве субстратов для хранения водорода с ёмкостью по H₂ (количеству водорода, обратимо поглощаемого при выделяемого дегидрировании) выше 7,1% гидрировании И при мас. Установлены закономерности протекания этих процессов в зависимости от структуры субстратов. Впервые для целей хранения и выделения химически чистого водорода детально исследованы трициклические системы на основе терфенила/пергидротерфенила opmo-, мета-И пара-изомеров И антрацена/пергидроантрацена.

2. Для каждого из исследованных моно-, би- и трициклических соединений установлены маршруты реакций, предложены оптимизированные их схемы, рассчитаны начальные скорости гидрирования, константы скорости и кажущиеся энергии активации дегидрирования, включая реакции Показано, промежуточных продуктов. что скорость каталитического гидрирования исследованных ароматических субстратов на начальной стадии

331

процесса определяется их термодинамической стабильностью и энергией дестабилизации сопряженной ароматической системы. На более поздних стадиях существенной является роль стерических факторов, прежде всего низкая доступность узловых атомов углерода в конденсированных системах.

3. Для обратной реакции дегидрирования нафтеновых соединений показано влияние конкурентных процессов, включая конденсацию и взаимную изомеризацию структурных и конформационных изомеров, на кинетику каталитического дегидрирования и в целом на цикличность обратимых реакций. Показано, что из-за особенностей структуры соединения с линейносочленёнными циклами С6 имеют преимущество для целей хранения водорода и его выделения над конденсированными соединениями. Продемонстрирована целесообразность использования для выделения водорода преимущественно более активных в дегидрировании *цис*-изомеров, которые могут быть получены селективным гидрированием исходных аренов.

4. Для широкого круга объектов, включая разные углеродные и оксидные носители, активные (Pt, Pd) и модифицирующие металлы (Ni, Cr и др.), способных изменить электронное состояние активных металлических наночастиц, впервые проведено сравнительное исследование их влияния на возможность достижения конверсии и селективности не менее 95% за один реакций гидрирования-дегидрирования би-И ЦИКЛ трициклическими углеводородами (бифенил/бициклогексил и мета-терфенил/пергидро-метатерфенил). Обосновано преимущество сибунита и систем Pt/C способностью обеспечить эти критерии при отсутствии образования побочных продуктов реакции (крекинг, гидрогенолиз), которые ведут к деградации субстратов в многократных циклах гидрирования-дегидрирования. Показано стабилизирующее действие функциональных групп окисленного сибунита как электроноакцепторных центров, которых контакт С наночастицами

332

электронодефицитной платины (Pt^{δ+}) приводит к повышению их дисперсности и подавлению агломерации.

5. Впервые предложен и использован подход к повышению скорости выделения водорода в реакции дегидрирования бициклогексила на нанесенных металлических катализаторах с низким содержанием платины, основанный на увеличении электронной плотности на частицах Pt путём введения не одного, а двух модифицирующих металлов, обладающих работой выхода электронов более низкой, чем у платины. На стадии газофазной термообработки при синтезе катализаторов Cr-Ni/C и Pt-Cr-Ni/C сформирован термодинамически стабильный Ni-Cr твёрдый раствор, контакт с которым позволяет избежать процесса сплавообразования платины с модифицирующими металлами, ингибирующего активность наночастиц Pt. Формирование Ni-Cr твёрдого раствора подтверждено магнитными *in-situ* измерениями, методом РФА и методом ПЭМ ВР. Показано, что максимальная активность в реакции дегидрирования бициклогексила достигается на нанесённых на окисленный сибунит тройных Pt-Cr-Ni-системах с концентрацией Pt (0,1 мас. %) при примерно паритетном соотношении содержания в них неокисленной и электронодефицитной платины ($Pt^{0}/Pt^{\delta+}$).

6. На основе разработанных методологических подходов к прогнозированию и практическому обоснованию определения компонентов системы «субстрат-катализатор», впервые углеводородная пара бифенилбициклогексил предложена в качестве основы для хранения химически связанного водорода и его выделения. Для данной системы разработан эффективный катализатор 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/C (Сиб_{ох}), способный обеспечить в реакции дегидрирования конверсию бициклогексила и селективность по бифенилу не менее 95% за один цикл гидрирования-дегидрирования без образования побочных продуктов реакций крекинга и гидрогенолиза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Зелинский Н.Д. Избранные труды. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1941. 663 с.
- 2. Ипатьев В.Н. Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях: 1900-1933. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1936. 774 с.
- Song C., Ma X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization // Appl. Catal. B: Env. – 2003. - V. 41. P. 207–238.
- 4. Дуплякин В.К. Современные проблемы российской нефтепереработки и отдельные задачи ее развития // Рос. хим. ж. 2008. Т. 51. С. 11-22.
- Pawelec B., Navarro R.M., Campos-Martin J. M., Fierro J.L.G. Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review // Catal. Sci. Tech. - 2011. – V. 1. – P. 23-42.
- 6. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // Catal. Today. 2003. V. 86. P. 211–263.
- Van der Berg J.P., Lucien J.P., Germaine G., Thielemans G.L.B. Deep desulphurization and aromatic saturation for automotive gasoil manufacturing // Fuel Proc. Tech. - 1993. - V. 35. - P. 119-136.
- 8. DOE Hydrogen Program, <u>www.hydrogen.energy.gov</u>.
- Wolf J. Liquid-Hudrogen Technology for Vehicles // MRS Bulletin. 2002. -V. 9. - P. 684-687.
- 10. Irani R.S. Hydrogen Storage: High-Pressure Gas Containment // MRS Bulletin.
 2002. V. 9. P. 680-682.
- Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Методы хранения водорода и возможности использования металлогидридов // Альтернативная энергетика и экология. 2005. Т. 12. С. 14-37.

- Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Водородсодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства // Успехи химии. – 2001. Т. 70. С.149-166.
- 13. Sung J.S., Choo K.Y., Kim T.H., Tarasov A.L., Tkachenko O.P., Kustov L.M. A new hydrogen storage system based on efficient reversible catalytic hydrogenation- dehydrogenation of terphenyl // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. - V. 33. - P. 2721-2728.
- 14. Богдан В.И., Кустов Л.М., Кустов А.Л., Тарасов А.Л. Каталитический композитный материал для хранения водорода и способ хранения водорода в каталитических системах на основе гидрированиядегидрирования органических соединений. Патент РФ №2281154 (заявка № 2004113393 - приоритет от 30.04.2004).
- 15. Cooper B.H., Donnis B.B.L. Aromatic saturation of distillates: An overview // Appl. Catal. A: Gen. 1996. V. 137. P. 203-223.
- Stanislaus A., Cooper B.H. Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review // Catal. Reviews: Science and Eng. - 1994. - V. 36. - P.75-123.
- Mackay D., Shiu W.Y., Ma K-Ch., Lee S.Ch. Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. – 2nd ed. by Donald Mackay et al. - N.Y.: Taylor & Francis Group, 2006. - 925 P.
- Гамбург Д.Ю., Семёнов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнова Л.Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справочник. Под ред. Д.Ю. Гамбурга и Н.Ф. Дубовкина. - М.: Химия, 1989. - 672 С.
- 19. Федоров А.А. Каменева В.В. Основы электроснабжения промышленных предприятий. М.: Изд-во. Энергоатомиздат, 1984. 472 С.
- 20. Кузык Б.Н., Яковец Ю.В. Россия: стратегия перехода к водородной энергетике. М.: Ин-т эконом. стратегий, 2007. 398 С.

- 21. Tour J.M., Kittrell C., Colvin V.L. Green carbon as a bridge to renewable energy // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 871-874.
- Shafiee S., Topal E. When will fossil fuel reserves be diminished? // Energy Policy. – 2009. - V. 37. - P. 181-189.
- 23. Цитович В.Н. Электрические свойства плазмы. М.: Знание, 1973. 64 С.
- 24. Пиблс П. Физическая космология. М.: Мир, 1975. 312 С.
- Чернин А.Д. Темная энергия и всемирное антитяготение // Успехи Физ. Наук. – 2008. - Т.178. - С. 267–300.
- 26. Кобелев В.Н., Милованов А.Г. Средства выведения космических аппаратов. М.: РЕСТАРТ, 2009. 530 С.
- 27. Balat M., Balat H. Resent trends in global production and utilization of bioethanol fuel // Appl. Energy. – 2009. - V. 86. - P. 2273-2282.
- Dresselhaus M.S., Thomas I.L. Alternative energy technologies // Nature. –
 2001. V. 414. P. 332-337.
- 29. Dunn S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system // Int. J. Hydrogen Energy. 2002. V. 27. P. 235-264.
- 30. Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W., Mathe M., Liao S. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review // Int. J. Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42. – P. 289-311.
- Von Helmolt R., Eberle U. Fuel cell vehicles: status 2007 // J. Power Sour. –
 2007. V. 165. P. 833-843.
- Zuttel A. Hydrogen storage methods // Naturwissenschaften. 2004. V. 91. -P.157-172.
- 33.Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана // Рос. Хим. Журнал. -2000. - Т. 44. - С. 19-33.
- 34. Шварц А.Л., Брук Л.Г. Конверсия метана в технологические газы. М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2012. - 32 С.

- 35. Ефимов Н.Н., Федорова Н.В., Миргородский А.И., Коломийцева А.М. Газификация органических топлив и биомасс // Успехи совр. естествознания. -2007. - Т. 1. - С. 15-21.
- 36. Словецкий Д.И., Чистов Е.М. Кинетика каталитических реакций при извлечении чистого водорода из синтез-газов конверсии углеводородов мембранами из палладиевых сплавов. В сб.: Труды III Международного симпозиума по водородной энергетике. - М.: МЭИ, 2009. - С. 144-148.
- Словецкий Д.И., Чистов Е.М. Каталитические процессы на мембранных сплавах. Диспропорционирование СО // Кинетика и катализ. – 2010. - Т. 51. - С. 1-11.
- 38. Кулешов Н.В., Фатеев В.Н., Терентьев А.А. Электролиз воды как основа водородной энергетики. В сб.: Труды III Международного симпозиума по водородной энергетике. - М.: МЭИ, 2009. - С. 122-124.
- 39. Баготский В.С., Осетрова Н.В., Скудин А.М. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы // Электрохимия. - 2003. - Т. 39. - С. 919–934.
- 40. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. - 2012. - Т. 81. - С.191- 220.
- 41. Ball M., Wietschel M. The future of hydrogen opportunities and challenges // Int. J. Hydrogen Energy. - 2009. – V. 34. - P. 615-627.
- 42. Celorrio J., Florez-Montano R., Moliner E., Pastor M.J. Fuel cell performance of Pt electrocatalysts supported on carbon nano-coils // Int. J. Hydrogen Energy. - 2014. -V.39. - P. 5371-5377.
- 43. Chalk S.G., Miller J.F. Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems // J. Power Sources. 2006. V. 159. P. 73-80.

- 44. Ross D.K. Hydrogen storage: the major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars // Vacuum. – 2006. - V. 80. - P.1084-1089.
- 45. Hellman H.L., Van den Hoed R. Characteristing fuel cell technology: challenges of the commercialisation process // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 305-315.
- 46. Иванчев С.С., Мякин С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // Успехи химии. 2010. Т. 79. С. 117-133.
- 47. Aardahl C.L., Rassat S.D. Overview of systems considerations for on-board chemical hydrogen storage // Int. J. Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – P. 6676-83.
- 48. Satyapal S., Petrovic J., Read C., Thomas G., Ordaz G. The U.S. department of energy's national hydrogen storage project: progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements // Catal. Today. – 2007. – V. 120. – P. 246-256.
- 49. Schlapbach L., Zuttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // Nature. – 2001. - V. 414. - P. 353-358.
- 50. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М.: Химия, 1976. 432 С.
- Zuttel A. Materials for hydrogen storage // Materials Today. 2003. V. 9. P.24-33.
- 52. Чабак А.Ф., Ульянов А.И. Проблемы хранения и использования водорода // Вестник машиностроения. - 2007. – Т. 4. - С.48-52.
- 53. Жеваго Н.К., Глебов В.И., Денисов Э.И., Коробцев С.В., Чабак А.Ф. Микрокапиллярные ёмкости для хранения водорода // Альтернативная энергия и экология. – 2012. - Т. 9. - С.106-115.

- 54. Stroman R.O., Schuette M.W., Swider-Lyons K., Rodgers J.A., Edwards D.J. Liquid hydrogen fuel system design and demonstration in a small long endurance air vehicle // Int. J. Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – P. 11279-11290.
- 55. Van den Berg A.W.C., Arean C.O. Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives // Chem. Comm. 2008. V. 6. P. 668-681.
- 56. Benard P., Chahine R. Modeling of adsorption storage of hydrogen on activated carbons // Int. J. Hydrogen Energy. – 2001. - V. 26. – P. 849–855.
- 57. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИВЦ «Академкнига, 2004. 680 С.
- Langmi H.W., Walton A., Al-Mamouri M.M., Johnson S.R. Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and Rho // J. Alloys Compd. - 2003. - V. 356-357. - P.710-715.
- 59. Scarano D., Bordiga S., Lamberty C., Ricchiardi G., Bertarione S., Spoto G. Hydrogen adsorption and spill-over effects on H–Y and Pd-containing Y zeolites // Appl. Catal. A: Gen. – 2006. - V. 307. - P. 3-12.
- Young K.S. Advanced composites storage containment for hydrogen // Int. J. Hydrogen Energy. – 1992. - V. 17. - P. 505-507.
- Lim K.L., Kazemian H., Yakob Z., Daud W.R.W. Solid-state materials and methods for hydrogen storage: a critical review // Chem. Eng. Tech. – 2010. – V. 33. – P. 213-226.
- 62. Durbin D.J., Malardier-Jugroot. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications // Int. J. Hydrogen Energy. - 2013. – V. 38. – P. 14595-14617.
- 63. Jena P. Materials for hydrogen storage: past, present and future // J. Phys. Chem. Lett. 2011. V. 2. P. 206-211.
- 64. Su D.S., Centi G. A perspective on carbon materials for future energy applications // J. Energy Chem. 2013. V. 22. P. 151-173.

- 65. Tarasov B.P., Maehlen J.P., Lototsky M.V., Muradyan V.E., Yartys V.A. Hydrogen sorption properties of arc generated single-wall carbon nanotubes // J. Alloys Compd. 2003. V. 256-357. P. 510-514.
- 66. David E. An overview of advanced materials for hydrogen storage // J. Mat. Prof. Tech. 2005. V. 162. P. 169-177.
- 67. Marella M., Tomaselli M. Synthesis of carbon nanofibers and measurements of hydrogen storage // Carbon. 2006. V. 44. P. 1404-1413.
- Patrick J.W., Arenillas A., Shi W., Snape C.E. Activation of carbon nanofibres for hydrogen storage // Carbon. – 2006. - V. 44. – P. 1376-1385.
- Hirscher M., Becher M., Haluska M., von Zeppelin F., Chen X., Dettlaff-Weglikowska U., Roth S. Are carbon nanostructures an efficient hydrogen storage medium? // J. Alloys Compd. – 2003. - V. 356-357. - P. 433-437.
- 70. Poirier E., Chaine R., Bernard P., Cassement D., Lafi L., Melanson E., Bose T.K., Desilets S. Storage of hydrogen on single-walled carbon nanotubes and other carbon structures // Appl. Phys. A: Mater. 2004. V. 78. P. 961-967.
- 71. Tibbets G.G., Meisner G.P., Olk C.H. Hydrogen Storage Capacity of Carbon Nano-Tubes, Filaments, and Vapor-Grown Fibers // Carbon. 2001. V. 39. P. 2291-2301.
- 72. Hirscher M., Becher M., Haluska M., Quintel A., Skakalova V., Choi Y.-M. Hydrogen storage in carbon nanostructures // J. Alloys Compd. 2002. V. 330-332. P. 654-658.
- Heine T., Zechkov L., Seifert G. Hydrogen storage by physisorption on nanostructured graphite platelets // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2004. – V. 6. – P. 980-984.
- 74. Hirscher M., Becher M. Hydrogen storage in carbon nanotubes // J. Nanosci. Nanotech. – 2003. - V. 3. - P. 3-17.
- Panella B., Hirsher M.J. Nanostructures with high surface area for hydrogen storage // J. Alloys Compd. – 2005. - V. 404-406. - P. 399-401.

- 76. Hou P.X., Xu S.T., Ying Z., Yang Q.H., Liu C., Cheng H.M. Hydrogen adsorption-desorption behavior of multi-walled carbon nanotubes with different diameters // Carbon. - 2003. - V. 41. - P. 2471-2476.
- 77. Исаева В.И., Кустов Л.М. Металлорганические каркасы новые материалы для хранения водорода // Рос. Хим. Журнал. – 2006. - Т. L. - С. 56-72.
- 78. Rosi N.L., Eckert J., Eddaoudi M., Vodak D.T., Kim J.O., O'Keeffe M., Yaghi
 O.M. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks // Science.
 2003. V. 300. P. 1127-1129.
- 79. Furukawa H., Ko N., Go Y.B., Aratani N., Choi S.B., Choi E. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks // Science. 2010. V. 29. P. 424-428.
- 80. Farha O.K., Eryazici I., Jeong N.C., Hauser B.G., Wilmer C.E., Sarjeant A.A. Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit? // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 34. – P. 15016-15021.
- 81. Suh M.P., Park H.J., Prasad T.K., Lim D.W. Hydrogen storage in metalorganic frameworks // Chem. Rev. – 2012. - V. 112. – P. 782-835.
- 82. Felderhoff M., Weidenthaler C., von Helmolt R., Eberle U. Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2007. – V. 9. – P. 2643-2653.
- 83. Reardon H., Hanlon J.M., Hughes R.W., Godula-Jopek A., Mandal T.K., Gregory D.H. Emerging concepts in solid-state hydrogen storage: the role of nanomaterials design // Energy Environ Sci. – 2012. – V. 5. – P. 5951-5979.
- 84. Bhatia S.K., Myers A.L. Optimum conditions for hydrogen storage // Langmuir. – 2006. – V. 22. – P. 1688-1700.
- 85. Zuttel A., Sudan P., Mauron P., Kiyobayashi T., Emmenegger C., Schlapbach
 L. Hydrogen storage in carbon nanostructures // Int. J. Hydrogen Energy. 2002. V. 27. P. 203-212.

- 86. Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W., Mathe M., Liao S. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solution: A critical review // Int. J. Hydrogen Energy. -2017. – V. 42. – P. 289-311.
- 87. Yoon M., Yang S.Y., Wang E., Zhang Z.Y. Charged fullerenes as high-capacity hydrogen storage media // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 2578-2583.
- 88. Talyzin A.V. Fulleranes by Direct Reaction with Hydrogen Gas at Elevated Conditions // Fulleranes. – 2010. - V. 2. - P. 85-103.
- 89. Zhou J., Wang Q., Sun Q., Jena P., Chen X.S. Electric field enhanced hydrogen storage on polarisable materials substrates // Proc. Nation. Acad. Scie. – 2010. – V. 107. – P. 2801-2806.
- 90. Obolensky M.A., Basteev A.V., Bazyma L.A. Hydrogen storage in irradiated low-dimensional structures // Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostructure. – 2011. V. 19. –P. 133-136.
- 91. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблемы хранения водорода и перспективы использования гидридов металлов для аккумулирования водорода // Рос. Хим. Журнал. – 2006. - Т. 50. - С. 34-49.
- 92. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // J. Alloys Compd. 1999. V. 293-295. P. 877-888.
- 93. Holmlid B.L. Experimental observation of an atomic hydrogen material with H–H bond distance of 150 pm suggesting metallic hydrogen // J. Phys. Condens. Matter. -2004. – V. 16. - P. 7017-7023.
- 94. Vajo J.J., Skeith S.L., Mertens F. Reversible storage of hydrogen in destabilized LiBH₄ // J. Phys. Chem. B. – 2005. - V. 109. - P. 3719-3722.
- 95. Grochala W., Edwards P.P. Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen // Chem. Rev. – 2004. -V. 104. - P. 1283-1315.

- 96. Mazzolai G. Some physical aspects of hydrogen behavior in the H-storage bcc alloys Ti₃₅V_xCr_{65-x}, Ti₄₀V_xMn_{50-x}Cr₁₀ and Ti_xCr_{97.5-x}Mo_{2.5} // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 7116-7121.
- 97.Bogdanovic B., Brand R., Marjanovic A., Schwickard M., Tolle J. Metal-doped sodium aluminum hydrides as potential new hydrogen storage materials // J. Alloys Compd. – 2000. - V. 302. - P. 36-58.
- 98.Zaluski L., Zaluska A., Ström-Olsen J.O. Hydrogenation Properties of Complex Alkali Metal Hydrides Fabricated by Mechano-Chemical Synthesis // J. Alloys Compd. – 1999. - V. 290. - P. 71-78.
- 99.Zuttel A., Wenger P., Rentsch S., Sudan P. LiBH₄ a new hydrogen storage material // J. Power Sources. 2003. V. 118. P. 1-7.
- 100. Soloveichik G.L., Gao Y., Rijssenbeek J.R., Andrus M., Kniajanski S., Bowman R.C.Jr., Hwang S-J., Zhao J-C. Magnesium borohydride as a hydrogen storage material: Properties and dehydrogenation pathway of unsolvated Mg(BH₄) // Int. J. Hydrogen Energy. – 2009. - V. 34. - P. 916-928.
- Hwang S-J., Bowman R.C.Jr., Reiter J.W., Rijssenbeek J.R., Soloveichik G.L., Zhao J-C. NMR Confirmation for Formation of [B₁₂H₁₂]²⁻ Complexes during Hydrogen Desorption from Metal Borohydrides // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 3164-3169.
- Li H-W., Yan Y., Orimo S-I., Züttel A., Jensen C.M. Recent Progress in Metal Borohydrides for Hydrogen Storage // Energies. – 2011. - V. 4. - P. 185-214.
- 103. Gutowska A., Li L., Shin Y., Wang C.M., Li X.S., Linehan J.C. Nanoscaffold mediates hydrogen release and the reactivity of ammonia borane // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. - V. 44. - P. 3578-82.
- 104. Devarakonda M.N., Brooks K.P., Rönnebro E., Rassat S.D. Systems modeling, simulation and material operating requirements for chemical hydride

based hydrogen storage // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. - V. 37. - P. 2779-2793.

- 105. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: ВШ, 2001. 743С.
- 106. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. - М.: Химия, 1990. - 272 С.
- 107. Yuranov I., Autissier N., Sordakis K., Dalebrook A.F., Grasemann M., Orava V., Cendula P., Gubler L., Layrenczy G. Hydrogen Production from Formic Acid and Its Use in Polymer Electrolyte Fuel Cells // ACS Sustaninable Chemistry & Engineering. - 2018. – V. 6. – P. 1-22.
- 108. Grasemann M., Layrenczy G. Formic Acid as a Hydrogen Source Recent Development and Future Trends // Energy Env. Scie. – 2012. – V. 5. – P. 8171.
- 109. Taube M., Rippin D., Cresswell D., Knecht W. A system of hydrogenpowered vehicles with liquid organic hydrides // Int. J. Hydrogen Energy. – 1983. - V. 8. - P. 213-225.
- Saito Y. Powerful _{H2} supply from organic hydride and its circulation system for hydrogen transportation // Catal. Catal. 2005. V. 47. P. 137-139.
- 111. Biniwale R.B., Rayalu S., Devotta S., Ichikawa M. Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 360-365.
- 112. Bourane A., Elanany M., Pham T.V., Katikaneni S.P. An overview of organic liquid phase hydrogen carriers. Review Article // Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. – P. 23075-23091.
- Usman M.R. Kinetics of Methylcyclohexane Dehydrogenation and Reactor Simulation for "On-board" Hydrogen Storage. Ph.D. Thesis. – M.: University of Manchester, 2008. - 299 P.

- 114. Taube M., Rippin D.W.T., Knecht W., Hakimifard D., Milisavljevic B., Grünenfelde N. A Prototype Truck Powered by Hydrogen from Organic Liquid Hydrides // Int. J. Hydrogen Energy. - 1985. – V.10. – P. 595-599.
- 115. Klvana D., Touzani A., Chaouki J., Bélanger G. Dehydrogenation of Methylcyclohexane in a Reactor Coupled to a Hydrogen Engine // Int. J. Hydrogen Energy. - 1991. – V. 16. – P. 55-60.
- 116. Chaouki J., Klvana D. Influence of the Deactivation of an Industrial Pt-Sn/Al₂O₃ Catalyst on the Performance of the Dehydrogenation Reactor // Chem. Eng. Sci. -1994. – V. 49. – P. 4639-4646.
- 117. Chaouki J., Touzani A., Klvana D., Bournonville J.P., Bélanger G., Déshydrogénation du Méthylcyclohexane sur le Catalyseur Industriel Pt-Sn/Al₂O₃ // Rev. de L'Inst. Fran. Pét. 1988. V. 43. P. 874-881.
- 118. Chaouki J., Klvana D., Pontier T., Belanger G. Modélisation de la Désactivation du Catalyseur Pt-Sn/Al₂O₃ lors de la Déshydrogénation du Méthylcyclohexane // J. Chem. Eng. – 1991. – V. 46. – P. 109-118.
- Touzani A., Klvana D., Bélanger G. Dehydrogenation of Methylcyclohexane on the Industrial Catalyst: Kinetic Study // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1984. – V. 19. – P. 357-364.
- 120. Itoh N., Shindo Y., Haraya K. and Hakuta T. A Membrane Reactor using Microporous Glass for Shifting Equilibrium of Cyclohexane Dehydrogenation // J. Chem. Eng. Japan. – 1988. – V. 21. – P. 399-404.
- 121. Ali J.K., Baiker A. Dehydrogenation of Methylcyclohexane to Toluene in a Pilot-Scale Membrane Reactor // Appl. Catal. A: Gen. – 1997. – V. 155. – P. 41-57.
- 122. Ferreira-Aparicio P., Rodrígues-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. Pure Hydrogen Production from Methylcyclohexane using a New High Performance Membrane Reactor // Chem. Comm. - 2002. V. 10. – P. 2082-2083.

- 123. Gora A., Tanaka D.A.P., Mizukami F. and Suzuki T.M. Lower Temperature Dehydrogenation of Methylcyclohexane by Membrane-Assisted Equilibrium Shift // Chem. Lett. – 2006. – V. 35. – P. 1372-1373.
- 124. Tschudin S.D., Shido T., Prins R. and Wokaun A. Characterisation of Catalysts Used in Wall Reactors for the Catalytic Dehydrogenation of Methylcyclohexane // J. Catal. – 1999. – V. 181. – P. 113-123.
- Gretz J., Basel J.P., Ulmann O., Wendt H. The 100 MW Euro-Quebec Hydro-Hydrogen pilot project // Int. J. Hydrogen Energy. – 1990. - V. 15. - P. 419-424.
- 126. Drolet B., Gretz J., Kluyskens D., Sandmann F., Wurster R. The Euro-Quebec hydro-hydrogen pilot project [EQHHPP]: demonstration phase // Int. J. Hydrogen Energy. – 1996. - V. 21. - P. 305-316.
- Wang B., Froment G.F., Goodman W.D. CO-free hydrogen production via dehydrogenation of a Jet A hydrocarbon mixture // J. Catal. 2008. V. 253. P. 239-243.
- 128. Lucarelli C., Albonetti S., Vaccari A., Resini C., Taillades G., Roziere J., Liew Kan-Ern, Ohnesorge A., Wolff C., Gabellini I., Wails D. On-board H₂ generation by catalytic dehydrogenation of hydrocarbon mixtures or fuels // Catal. Today. – 2011. - V. 175. - P.504-508.
- 129. Магерамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. Б.: Бакы Университети, 2009. 344 С.
- 130. Walsh M. Motor Vehicle Pollution Control // Platinum Met. Rev. 2000.
 V. 44. P. 22-30.
- Brown L.F. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles // Int. J. Hydrogen Energy. – 2001. - V. 26. - P.381-397.
- Resini C., Lucarelli C., Taillades-Jacquin M., Liew Kan-Ern, Gabellini I.,
 Albonetti S., Wails D., Rozie`re J., Vaccari A., Jones D. PteSn/γ-Al₂O₃ and

PteSneNa/ γ -Al₂O₃ catalysts for hydrogen production by dehydrogenation of Jet A-1 fuel: Characterisation and preliminary activity tests // Int. J. Hydrogen Energy. – 2011. - V. 36. - P. 5972-5982.

- 133. Hodoshima S., Arai H., Takaiwa S., Saito Y. Catalytic decalin dehydrogenation/naphthalene hydrogenation pair as a hydrogen source for fuelcell vehicle // Int. J. Hydrogen Energy. – 2003. – V. 28. – P. 1255-1262.
- 134. Hodoshima S., Hiroshi A., Yasukazu S. Liquid-film-type catalytic decalin dehydrogeno-aromatization for long-term storage and long-distance transportation of hydrogen // Int. J. Hydrogen Energy. – 2003. – V. 28. – P. 197-204.
- 135. Hodoshima S., Nagata H., Yasukazu S. Efficient hydrogen supply from tetralin with superheated liquid-film-type catalysis for operating fuel cells // Appl. Catal. A: Gen. – 2005. – V. 292. – P. 90-96.
- 136. Hodoshima S., Takaiwa S., Shono A., Satoh K., Saito Y. hydrogen storage by decalin/naphthalene pair & hydrogen supply to fuel cell by use of superheated liquid film type cataysis // Appl. Catal. A: Gen. – 2005. – V. 283. – P. 235-242.
- 137. Spadaccini L.J., Sobel D.R., Huang H. Deposit Formation and Mitigation in Aircraft Fuels // J. Eng. Gas Turbines and Power. – 2001. - V. 123. - P. 741-746.
- 138. Deraz N.M., Alarifi A., Shaban S.A. Removal of sulfur from commercial kerosene using nanocrystalline NiFe₂O₄ based sorbents // J. Saudi Chem. Soc. – 2010. – V. 14. – P. 357-362.
- Potapenko O.V., Doronin V.P., Sorokina T.P., Talsi V.P., Likholobov V.A. Transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions // Appl. Catal. B: Env. 2012. V. 117-118. P. 177-184.
- 140. Kustov L.M., Tarasov A.L., Sung J., Godovsky D.Yu. Hydrogen storage materials. Focus Article // Mend. Comm. – 2014. - V. 24. – P. 1-8.

- 141. Pez G.P., Scott A.R., Cooper A.C., Cheng H. Hydrogen storage by reversible hydrogenation of π -conjugated substrates. US patent 7,101,530. Air Products and Chemicals, Inc, 2005. 42 P.
- Moores A., Poyatos M., Luo Y., Crabtree R.H. Catalysed low temperature H₂ release from nitrogen heterocycles // New J. Chem. 2006. V. 30. P. 1675-1678.
- 143. Wang Z.H., Tonks I., Bell J., Jensen C.M. Dehydrogenation of Nethylperhydrocarbazole catalyzed by PCP pincer iridium complexes: Evaluation of a homogenous hydrogen storage system // J. Organomet. Chem. – 2009. - V. 694. - P. 2854-2857.
- 144. Dean D., Davis B., Jessop P.G. The effect of temperature, catalyst and sterics on the rate of N-heterocycle dehydrogenation for hydrogen storage // New J. Chem. – 2011. - V. 35. - P. 417-422.
- 145. Clot E., Eisenstein O., Crabtree R.H. Computational structure-activity relationships in H-2 storage: how placement of N atoms affects release temperatures in organic liquid storage materials // Chem. Comm. – 2007. – V. 10. - P. 2231-2233.
- 146. Eblagon K.M., Tam K., Kerry Yu. K.M., Zhao S., Gong X-Q., He H. Study of catalytic sites on ruthenium for hydrogenation of N-ethylcarbazole: implications of hydrogen storage via reversible catalytic hydrogenation // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114. – P. 9720-9730.
- 147. Kua J., Goddard W.A. Chemisorption of Organics on Platinum. Chemisorption of C2Hx and CHx on Pt (111) // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102. – P. 9481-9491.
- 148. Morin C., Simon D., Sautet P. Trends in the chemisorption of aromatic molecules on a Pt (111) surface: Benzene, naphthalene, and anthracene from first principles calculations // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – P. 12084-12091.

- 149. Saeys M., Reyniers M.F., Neurock M., Marin G.B. An Initio Reaction Path Analayis of Benzene Hydrogenation to Cyclohexane on Pt(111) // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – P. 2064-2073.
- Bilic J.R., Reimers N.S., Hush R.C., Hoft M.J. Ford, Adsorption of benzene on copper, silver and gold surfaces // J. Chem. Theory Comput. – 2006. – V. 2. – P. 1093-1105.
- 151. France C.B., Frame F.A., Parkinson B.A. Multiple two-dimensional structures formed at monolayer and submonolayer coverages of p-sexiphenyl on the Au(111) surface // Langmuir. - 2006. – V. 22. – P. 7507-7511.
- Hamers R.J., Coulter S.K., Ellison M.D. Cycloaddition chemistry of organic molecules with semiconductor surfaces // Acc. Chem. Res. – 2000. – V. 33. – 617-624.
- 153. Xu Q.-M., Ma H., Tucker N., Bardecker J.A., Jen K-J. Controlled assembly of large π-conjugated n-type molecules on Au(111) // Nanotechnology. -2007. – V. 18. – P. 335302-9.
- Hoeben F.J.M., Jonkheijm P., Meijer E.W., Schenning A.P.H.J. About supramolecular assemblies of π-conjugated systems // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 1491-1546.
- Гаммет JI. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. – 534 С.
- 156. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химию. Ростов: Изд-во РГУ, 1966. 470 С.
- 157. Березин Д.Б., Березин Б.Д. Курс современной органической химии. М.: ВШ, 1999. 756 С.
- 158. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974. 1015С.
- 159. Рахимов А.И., Мирошниченко А.В. Циклоалканы. Волгоград: Изво ВГТУ, 2011. 31 С.

- 160. Eliel E.L., Wilen S.H., Doyle M.P. Basic Organic Stereochemistry. -N.Y.: Willey-Interscience, 2001. - 703 P.
- 161. Maria G., Marin A., Wyss C., Muller S., Newson E. Modelling and scale up of the kinetics with deactivation of methylcyclohexane dehydrogenation for hydrogen energy storage // Chem. Eng. Sci. – 1996. – V. 51. - P.2891–2896.
- 162. Gupta M., Hagen C., Kaska W. C., Cramer R. E., Jensen C. M. Catalytic dehydrogenation of cycloalkanes to arenes by a dihydrio Iridium P-C-P pincer complex // J. Am. Chem. Soc. - 1997. – V. 119. – P. 840–841.
- 163. Jensen C. M., Gross K. J. Development of catalytically enhanced sodium aluminum hydride as a hydrogen-storage material //Appl. Phys. A. 2001. V. 72. P. 213-219.
- 164. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. Часть І. Структурные факторы в катализе. - М.: Изд-во МГУ, 1963. – 104 С.
- 165. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. Часть II.
 Энергетические факторы в катализе. М.: Изд-во МГУ, 1964. 244 С.
- 166. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 С.
- 167. Yolcular S., Olgun O. Ni/Al₂O₃ catalysts and their activity in dehydrogenation of methylcyclohexane for hydrogen production // Catal. Today. – 2008. - V. 138. - P. 198-202.
- Kariya N., Fukuoka A., Utagawa T., Sakuramoto M., Got Y., Ichikawa M. Efficient hydrogen production using cyclohexane and decalin by pulse-spray mode reactor with Pt catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 247. P. 247-259.
- 169. Kariya N., Fukuoka A., Ichikawa M. Efficient evolution of hydrogen from liquid cycloalkanes over Pt-containing catalysts supported on active carbons under "wet-dry multiphase conditions" // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 233. P. 91-102.

- 170. Biniwale R.B., Nobuko K., Masaru I. Dehydrogenation of cyclohexane over Ni based catalysts supported on activated carbon using spray pulsed reactor and enhancement in activity by addition of a small amount of Pt // Catal. Lett. – 2005. – V. 105. – P. 83-87.
- 171. Coughlan B., Keane M.A. The catalytic dehydrogenation of cyclohexane and methylcyclohexane over nickel loaded zeolites // Catal. Lett. 1990. V.
 5. P. 89-100.
- 172. Corma A., Mocholi F., Orchilles V., Koermer G.S., Madon R.J. Methylcyclohexane and methylcyclohexene cracking over zeolite Y catalyst // Appl. Catal. A: Gen. – 1991. - V. 67. - P. 307-324.
- 173. García de la Banda J.F., Corma A., Melo F.V. Dehydrogenation of Methylcyclohexane on a PtNaY Catalyst. Study of Kinetics and Deactivation, // Appl. Catal. A: Gen. – 1986. – V. 26. – P. 103-121.
- 174. Itoh N., Tamura E., Hara S., Takahashi T., Shono A., Satoh K. Hydrogen recovery from cyclohexane as a chemical hydrogen carrier using a palladium membrane reactor // Catal.Today. – 2003. – V. 82. – P. 119-125.
- 175. Akamatsu K., Ohta Y., Sugawara T., Hattori T., Nakao S. Production of hydrogen by dehydrogenation of cyclohexane in high-pressure (1-8 atm) membrane reactors using amorphous silica membranes with controlled pore sizes // Ind. Eng. Chem. Res. – 2008. – V. 47. – P. 9842-9848.
- 176. Kluksdahl H.E. Reforming a Sulfur-Free Naphtha with a Platinum-Rhenium Catalyst. - US Patent 3415737, 1968.
- 177. Shukla A.A., Karmakar S., Biniwale R.B. Hydrogen delivery through liquid organic hydrides: Considerations for a potential technology // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 3719-3726.
- 178. Gleichweit Ch. Dehydrogenation of Liquid Organic Hydrogen Carriers on Model Catalyst Surfaces. Ph.D. Thesis. – Nürnberg: Friedrich-Alexander Universität Erlangen, (2015). - 54 P.

- 179. Rautanen P., Aittamaa J., Krause A.O.I. Solvent Effect in Liquid-Phase Hydrogenation of Toluene // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 4032-4039.
- Karanth N., Hughes R. The Kinetics of the Catalytic Hydrogenation of Toluene // J. Appl. Chem. Biotech. – 1972. – V. 23. – P. 817-827.
- Kehoe J., Butt J. Kinetics of Benzene Hydrogenation by Supported Nickel at Low Temperature // J. Appl. Chem. Biotech. – 1972. – V. 22. – P. 23-30.
- Lindfors L.P., Salmi T., Smeds S. Kinetics of Toluene Hydrogenation on Ni/Al₂O₃ Catalyst // Chem. Eng. Sci. – 1993. – V. 48. – P. 3813-3828.
- 183. Van Meerten R., de Graaf T., Coenen J. Gas Phase Hydrogenation on a Nickel-Silica Catalyst. III. Low-Field Magnetization Measurements on Hydrogen, Benzene, Cyclohexene and Cyclohexane Adsorption, and Benzene Hydrogenation // J. Catal. -1977. - V. 46. – P. 1-12.
- 184. Mirodatos C. Benzene Hydrogenation: An Isotopic Transient Study // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 481-487.
- 185. Lindfors L., Salmi T. Kinetics of Toluene Hydrogenation on a Ni/Al₂O₃
 // Ind. Eng. Chem. Res. -1993. V. 32. P. 34-42.
- 186. Smeds S., Murzin D., Salmi T. On the Kinetic Coupling and Mechanism of the Hydrogenation of the Aromatic Ring // React. Kinet. Catal. Lett. 1998. V. 63. P. 47-51.
- Boudart M. Thermodynamic and Kinetic Coupling of Chain and Catalytic Reactions // J. Phys. Chem. – 1983. – V. 87. – P. 2786-2789.
- 188. Калечиц И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. - М.: Химия, 1973. - 336 С.
- 189. Saeys M., Reyniers M.F., Thybaut J.W., Neurock M., Marin G.B. First-Principles Based Kinetic Model for the Hydrogenation of Toluene // J. Catal. -2005. – V. 236. – P. 129-138.

- 190. Parker D.H., Pettiette-Hall C.L., Li Y., McIver Jr., Hemminger J.C. Kinetic Study of the Initial Stages of Dehydrogenation of Cyclohexane on the Pt(111) Surface // J. Phys. Chem. – 1992. – V. 96. – P. 1888-1894.
- 191. Pettiette-Hall C.L., Land D.P., McIver R.T. and Hemminger J.C. Identification of Multiple Steps in the Dehydrogenation of Cyclic C6 Hydrocarbons to Benzene on Pt(111) // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 2755-2756.
- 192. Gland J.L., Baron K., Somorjai G.A. Low-Energy Electron Diffraction. Work Function Charge and Mass Spectrometric Studies of Chemisorption and Dehydrogenation of Cyclohexane, Cyclohexene and 1,3-Cyclohexadiene on the Pt(111) Surface // J. Catal. – 1975. – V. 36. – P. 305-312.
- 193. Blakely D.W., Somorjai G.A. The Dehydrogenation and Hydrogenolysis of Cyclohexane and Cyclohexene on Stepped (High Miller Index) Platinum Surfaces // J. Catal. – 1976. – V. 42. - P.181-196.
- 194. Smith C.E., Biberian J.P. and Somorjai, G.A. The Effect of Strogly Bound Oxygen on the Dehydrogenation and Hydrogenation Activity and Selectivity of Platinum Single Crystal Surfaces // J. Catal. – 1979. – V. 57. – P. 426-443.
- 195. Herz R.K., Gillispie W.D., Petersen E.E. and Somorjai G.A. The Structure Sensitivity of Cyclohexane Dehydrogenation and Hydrogenolysis Catalyzed by Platinum Single Crystals at Atmospheric Pressure // J. Catal. – 1981. – V. 67. – P. 371-386.
- Cusumano J.A., Dembinski G.W. and Sinfelt J.H. Chemisorption and Catalytic Properties of Supported Platinum // J. Catal. - 1966. – V. 5. – P. 471-475.
- 197. Maatman R.W., Mahaffy P., Hoekstra P. and Addink C. The Preparation of Pt-Alumnina Catalyst and Its Role in Cyclohexane Dehydrogenation // J. Catal. - 1971. – V. 23. - P. 105-117.

- 198. Campbell C.T., Campbell J.M., Dalton P.J., Henn F.C., Rodriguez J.A. and Seimanides S.G. Probing Ensemble Effects in Surface Reactions. 1. Site-Size Requirements for the Dehydrogenation of Cyclic Hydrocarbons on Pt(111) Revealed by Bismuth Site Blocking // J. Phys. Chem. – 1989. – V. 93. – P. 806-814.
- 199. Campbell J.M., Seimanides S.G. and Campbell C.T. Probing Ensemble Effects in Surface Reactions. 2. Benzene Adsorption on Clean and Bismuth-Covered Pt(111) // J. Phys. Chem. - 1989. – V. 93. – P. 815-826
- 200. Rodriguez J.A. and Campbell C.T. Probing Ensemble Effects in Surface Reactions.
 3. Cyclohexane Adsorption on Clean and Bismuth-Covered Pt(111) // J. Phys. Chem. -1989. V. 93. P. 826-835.
- 201. Henn F.C., Dalton P.J. and Campbell C.T. Probing Ensemble Effects in Surface Reactions. 4. Cyclopentene Adsorption on Clean and Bismuth-Covered Pt(111) // J. Phys. Chem. - 1989. – V. 93, - P. 836-846.
- 202. Шабаров Ю.С. Органическая химия. Циклические соединения: Учебник для вузов, ч. 2. - М.: Химия, 1994. - 848 С.
- 203. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Т. 1. М.: Мир, 1978. – 842 С.
- Rautanen P.A. Liquid Phase Hydrogenation of Aromatic Compounds on Nickel Catalyst. Ph.D. Thesis. – Espoo: Helsinki University of Technology, 2002. - 56 P.
- 205. Rautanen P.A., Lylykangas M.S., Aittamaa J.R., Krause A.O.I. Liquid-Phase Hydrogenation of Naphthalene on Ni/Al₂O₃ // Stud. Surf. Sci. Catal. 2001. V. 133. P. 309-316.
- 206. Rautanen P. A., Aittamaa J.R., Krause A.O.I. Liquid-Phase Hydrogenation of Tetralin on Ni/Al₂O₃ // Chem. Eng. Sci. – 2001. – V. 56. – P. 1247-1254.

- 207. Van Meerten R.Z.C., Verhaak A.C.M., Coenen J.N.R. Gas-Phase Benzene Hydrogenation on a Nickel-Silica Catalyst // J. Catal. – 1976. – V. 44. – P. 217-225.
- 208. Prasad K.H.V., Prasad K.B.S., Mallikarjunan M.M., Vaidyeswaran R. Self-Poisoning and Rate Multiplicity in Hydrogenation of Benzene // J. Catal. -1983. – V. 84. – P. 65-73.
- 209. Tjandra S., Zaera F. A Surface Science Study of the Hydrogenation and Dehydrogenation Steps in the Interconversion of C6 Cyclic Hydrocarbons on Ni(100) // J. Catal. – 1996. – V. 164. – P. 82-93.
- Che M., Bennett C.O. The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals // Adv. Catal. – 1989. – V. 36. – P. 55-160.
- 211. Deshmukh R.R., Lee J.W., Shin U.S., Lee J.Y., Song C.E. Hydrogenation of Arenes by Dual Activation: Reduction of Substrates Ranging from Benzene to C₆₀ Fullerene under Ambient Conditions // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 8615-8617.
- 212. Li P., Huang Y.-L., Chen D., Zhu J., Zhao T.-J., Zhou X.-G. CNFssupported Pt catalyst for hydrogen evolution from decalin // Catal. Comm. -2009. – V. 10. – P. 815–818.
- Weitkamp A.W. Deuteriation and Deuterogenation of Naphthalene and Two Octalins // J. Catal. – 1966. - V. 6. – P. 431-457.
- 214. Weitkamp A.W. Stereochemistry and Mechanism of Hydrogenation of Naphthalenes on Transition Metal Catalysts and Conformational Analysis of the Products // Adv. Catal. – 1968. – V. 18. – P. 1-100.
- 215. Shinohara C., Kawakami S., Moriya T., Hayashi H., Hodoshima S., Saito Y. Local structure around platinum in Pt/C catalysts employed for liquid-phase dehydrogenation of decalin in the liquid-film state under reactive distillation conditions // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 266. P. 251-255.

- 216. Wang Y., Shah N., Huggins F.E., Huffman G.P. Hydrogen production by catalytic dehydrogenation of tetralin and decalin over stacked cone carbon nanotube-supported Pt catalysts // Energy Fuels. – 2006. - V. 20. - P. 2612-2615.
- 217. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1984. – 376С.
- Sebastia'n D., Alegre C., Calvillo L., Pe'rez M., Moliner R., J. La'zaro M. Carbon supports for the catalytic dehydrogenation of liquid organic hydrides as hydrogen storage and delivery system // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 4109-4115.
- Rodriguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis // Carbon. 1998. V. 36. P. 159–175.
- 220. Qian W., Shirai H., Ifuku M., Ishihara A., Kabe T. Reactions of tetralin with tritiated molecular hydrogen on Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, and Pt-Pd/Al₂O₃ catalysts // Energy Fuels. – 2000. - V. 14. - P. 1205–1211.
- Okada Y., Imagawa K., Shimura M. Hydrogen storage and transportation system in large-scale e SPERA hydrogen system // Fuel Cell Tech. 2014. V. 14. P. 36-40.
- 222. Okada Y., Imagawa K., Kawai H. Safety of H₂ storage and transportation technology of H₂ energy in large-scale // Petrotech. 2015. V. 38. P. 660-664.
- 223. Okada Y., Shimura M. Development of large-scale H₂ storage and transportation technology with Liquid Organic Carrier (LOHC) // Fuel Cell. 2012. V. 11. P. 56-63.
- 224. Lazaro M.P., Bordeje E.G., Sebastian D., Lazaro M.J., Moliner R. In situ hydrogen generation from cycloalkanes using a Pt/CNF catalyst // Catal. Today. – 2006. – V. 138. – P. 203-209.

- 225. Sebastian D., Bordeje E.G., Calvillo L., Lazaro M.J., Moliner R. Hydrogen storage by decalin dehydrogenation/naphthalene hydrogenation pair over platinum catalysts supported on activated carbon // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. - V. 33. – P. 1329-1334.
- 226. De Jong K.P., Geus J.W. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications // Catal. Rev.: Scie. Eng. 2000. V. 42. P. 481-510.
- 227. Serp P., Corrias M., Kalck P. Carbon Nanotubes and Nanofibers in Catalysis // App. Catal. A: Gen. 2003. V. 253. P. 337-358.
- Bessel C.A., Laubernds K., Rodriguez N.M., Baker R.T.K. Graphite Nanofibers as an Electrode for Fuel Cell // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105. – P. 1115-1118.
- 229. Zhou Q., Li P., Wang X., Zhou X., Yang D., Chen D. Preparation of CNF-supported Pt catalysts for hydrogen evolution from decalin // Mat. Chem. Phys. – 2011. – V. 126. – P. 41–45.
- 230. Lee G., Jeong Y., Kim B.-G., Han J.S., Jeong H., Na H.B., Jung J.C. Hydrogen production by catalytic decalin dehydrogenation over carbonsupported platinum catalyst: Effect of catalyst preparation method // Catal. Comm. – 2015. – V. 67. – P. 40–44.
- 231. Nanzhe J.K.S., Rao R., Jin M.-J., Park S.-E. Effect of hydrogen spillover in decalin dehydrogenation over supported Pt catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 425-426. P. 62-67.
- 232. Kobayashi I., Yamamoto K., Kameyama H. A propposal of a spray pulse operation for liquid film dehydrogenation // Chem. Eng. Sci. 1999. V. 54 P. 1319-1323.
- 233. Roumanie M., Meille V., Pijolet C., Tournier G., Bellefon C.D., Pouteau P. Design and fabrication of a structured catalytic reactor at micrometer scale: example of methylcyclohexane dehydrogenation // Catal. Today. 2005. V. 110. P. 164-170.

- 234. Newson E., Haueter T.H., Hottinger P., von Roth F., Scherer G.W.H., Schucan T.H. Seasonal Storage of Hydrogen in Stationary Systems with Liquid Organic Hydrides // Int. J. Hydrogen Energy. – 1998. - V. 23. - P. 905-909.
- 235. Oda K., Akamatsu K., Sugawara T., Kikuchi R., Segawa A., Nakao S. Dehydrogenation of methylcyclohexane to produce high purity hydrogen using membrane reactors with amorphous silica membrane // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 11287-11293.
- 236. Brown L.F. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles // Int. J. Hydrogen Energy. – 2001. - V. 26. - P. 381–397.
- 237. Rahimpour M.R. Enhancement of hydrogen production in a novel fluidized-bed membrane reactor for naphtha reforming // Int. J. Hydrogen Energy. – 2009. - V. 34. - P. 2235-2251.
- 238. Nishimura S. Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis. N.Y.: Johnwilley & Sons, Inc., 2001. 737 P.
- 239. Lu C.-M., Lin Y.-M., Wang I. Naphthalene hydrogenation over Pt/TiO₂–
 ZrO₂ and the behavior of strong metal–support interaction (SMSI) // Appl. Cat.
 A: Gen. 2000. V. 198. P. 223–234.
- 240. Donk S.V., Janssen A.H., Bitter J.H., de Jong K.P. Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts // Cat. Rev. – 2003. - V. 45. - P. 297–319.
- 241. Sun L.B., Wei X.Y., Liu X.Q., Zong Z.M., Li W., Kou J.H. Selective hydrogen transfer to anthracene and its derivatives over an activated carbon // Energy Fuels. - 2009. - V. 23. - P. 4877–4882.
- 242. Pinilla J.L., Garcia A.B., Philippot K., Lara P., Garcia-Suarez E.J., Millan M. Carbon-supported Pd nanoparticles as catalysts for anthracene hydrogenation // Fuel. – 2014. – V. 116. – P. 729–735.

- 243. Sahle-Demessie E., Devulapelli V.G., Hassa A.A. Hydrogenation of anthracene in supercritical carbon dioxide solvent using Ni supported on Hbzeolite Catalysts // Catalysts. – 2012. – V. 2. – P. 85-100.
- 244. Abu-Rezig R., Avnir D., Moloslavski I., Schumann H., Blum J. Entrapment of metallic palladium and a rodium (I) complex in silica sol-gel matrix. Formation of a highly active recyclable arene hydrogenation catalyst // J. Mol. Catal. A: Chemical. – 2002. – V. 12. – P. 179-185.
- 245. Park I.S., Kwon M.S., Kang K.Y., Lee J.S., Park J. Rhodium and Iridium Nanoparticles Entrapped in Aluminum Oxyhydroxide Nanofibers: Catalysts for Hydrogenations of Arenes and Ketones at Room Temperature with Hydrogen Balloon // Adv. Synth. Catal. – 2007. - V. 349. - P. 2039-2047.
- 246. Jacinto M.J., Santos O.H.C.F., Landers R., Kiyohara P., Rossi L.M. On the catalytic hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons into less toxic compounds by a facile recoverable catalyst // Appl. Catal. B: Env. – 2009. - V. 90. - P. 688-692.
- 247. Bresó-Femenia E., Chaudret B., Castillón S. Selective catalytic hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons promoted by ruthenium Nanoparticles // Catal. Sci. Tech. – 2015. - V. 5. - P. 2741-2751.
- 248. Kogan V., Aizenshtata Z., Neumann R. Preferential catalytic hydrogenation of aromatic compounds versus ketones with a palladium substituted polyoxometalate as pre-catalyst // New J. Chem. – 2002. - V. 26. -P. 272–274.
- Zhang Z.G., Yoshida T. Behavior of hydrogen transfer in the hydrogenation of anthracene over activated carbon // Energy Fuels. 2001. V. 15. P. 708–713.
- 250. Ma Y.M., Wei X.Y., Zhou X., Cai K.Y., Peng Y.L., Xie R.L. Microwave-assisted hydrogen transfer to anthracene and phenanthrene over Pd/C // Energy Fuels. -2009. - V. 23. - P. 638–645.

- 251. Morin C., Simon D., Sautet P. Trends in the Chemisorption of Aromatic Molecules on a Pt (111) Surface: Benzene, Naphthalene and Anthracene from First Principles Calculations // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – P. 12084-12091.
- 252. Mittendorfer F., Thomazeay C., Raybaud P., Toulhouat H. Adsorption of Unsaturated Hydrocarbons on Pd (111) and Pt (111): A DFT Study // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 12287-12295.
- 253. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: МГГУ, 2003. 550 С.
- 254. Charbonneau G.P., Delugeard Y. Structural transition in polyphenyls. III.
 Crystal structure of biphenyl at 110K // Acta. Cryst. B. 1976. V. 32. P. 1420-1423.
- 255. Castano P., van Herk D., Kreutzer M. T., Moulijn J. A., Makkee M. Kinetic and deactivation modelling of biphenyl liquid-phase hydrogenation over bimetallic Pt–Pd catalyst // Appl. Catal. B: Env. 2009. -. V. 88. P. 213-223.
- 256. Звонкова З. В. Структурная химия замещённых бензола // Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 907-927.
- Brugel W., Kuss E., Pollmann T., Stegemeyer H. Zur konfigurationsanalys der tercyclohexyle // J. Molec. Struct. – 1967. – V. 1. – P. 61-78.
- Lin S., Vannice M. Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Pt Catalysts. I. Benzene Hydrogenation // J. Catal. – 1993. – V. 143.
 – P. 539-553.
- 259. Lin S., Vannice M. Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Pt Catalysts. I. Toluene Hydrogenation // J. Catal. – 1993. – V. 143.
 – P. 554-562.
- 260. Poondi D., Vannice M. Competitive Hydrogenation of Benzene and Toluene on Palladium and Platinum Catalysts // J. Catal. – 1996. – V. 161. – P. 742-751.
- 261. Temkin M., Murzin D., Kulkova N., Mechanism of the Liquid-Phase Hydrogenation of the Benzene Ring // Kinet. Katal. 1989. V. 30. P. 637-643.
- 262. Smeds S., Murzin D., Salmi T. Kinetics of Ethylbenzene Hydrogenation on Ni/Al₂O₃ // Appl. Catal. A: Gen. – 1995. – V. 125. P. 271-291.
- 263. Smeds S., Murzin D., SalmiT. Kinetics of m-Xylene Hydrogenation on Ni/Al₂O₃ // Appl. Catal. A: Gen. – 1996. – V. 141. – P. 207-228.
- 264. Sinfelt J.H., Hurwitz H., Shulman R.A. Kinetics of Methylcyclohexane over Pt-Al₂O₃ // J. Phys. Chem. - 1960. – V. 64. – P. 1559-1562.
- 265. Sinfelt J.H., Rohre J.C. Kinetics of the Catalytic Isomerization-Dehydroisomerization of Methylcyclopentane // J. Phys. Chem. -1961.- V. 65. – P. 978-981.
- 266. Sinfelt J.H. The Turnover Fequency of Methylcyclohexane Dehydrogenation to Toluene on a Pt Reforming Catalyst // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2000. – V. 163. – P. 123–128.
- 267. Keulemans A.I.M., Voge H.H. Reactivities of Naphthenes over a Platinum Reforming Catalyst by a Gas Chromatographic Technique // J. Phys. Chem. – 1959. – V. 63. – P. 476-480.
- 268. Trapnell B.M.W. Balandin's Contribution to Heterogeneous Catalysis //
 Adv. Catal. 1951. V. 3. P. 1-25.
- 269. Touzani A., Klvana D., Bélanger G. Dehydrogenation of Methylcyclohexane on the Industrial Catalyst: Kinetic Study // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1984. – V. 19. – P. 357-364.

- 270. Tsakiris D.E. Catalytic Production of Hydrogen from Liquid Organic Hydride, Ph.D. Thesis. Manchester: The University of Manchester, 2007. 300 P.
- 271. Alhumaidan F., Cresswell D., Garforth A. Hydrogen storage in liquid organic hydride: Producing hydrogen catalytically from methylcyclohexane // Energy Fuels. – 2011. - V. 25. - P. 4217–4234.
- 272. Horiuti I., Polanyi M. Exchange Reactions of Hydrogen on Metallic Catalysts // Trans. Faraday Soc. – 1934. – V. 30. – P. 1164-1172.
- 273. Van Trimpont P.A., Marin G.B., Froment G.F. Activities and Selectivities for Reforming Reactions on Un-Sulfided and Sulfided Commercial Platinum and Platinum-Rhenium Catalysts // Appl. Catal. A: Gen. – 1985. – V. 17. – P. 161-173.
- 274. Jouthimurugesan K., Bhatia S., Srivastava R.D. Kinetics of dehydrogenation of methylcyclohexane over a platinum–rhenium–alumina catalyst in the presence of added hydrogen // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1985. V. 24. P. 433-438.
- 275. Pacheco M.A., Petersen E.E. On a General Correlation for Catalyst Fouling // J. Catal. - 1984. – V. 86. – 75-83.
- 276. Pacheco M.A., Petersen E.E. Reaction Kinetics of Methylcyclohexane Dehydrogenation over a Sulfided Pt + Re/Al₂O₃ Reforming Catalyst // J. Catal.
 - 1982. – V. 96. – P. 507-516.
- Z77. Jossens L.W., Petersen E.E. A Novel Reactor System That Permits the Direct Determination of Deactivation Kinetics for a Heterogeneous Catalyst // J. Catal. 1982. V. 73. P. 366-376.
- Jossens L.W., Petersen E.E. Fouling of a Platinum Reforming Catalyst Accompanying the Dehydrogenation of Methyl Cyclohexane // J. Catal. - 1982.
 - V. 73. - P. 377-386.

- Jossens L.W., Petersen E.E. Fouling of a Platinum-Rhenium Reforming Catalyst Using Model Reforming Reactions // J. Catal. - 1982. – V. 76. – P. 265-273.
- 280. Okada Y., Sasaki E., Watanabe E., Hyodo S., Nishijima H. Development of dehydrogenation catalyst for hydrogen generation in organic chemical hydride method // Int. J. Hydrogen Energy. – 2006. - V. 31. – P. 1348-56.
- 281. Sterba M.J., Haensel V. Catalytic Reforming // Ind. Eng. Chem. Prod.
 Res. Dev. 1976. V. 15. P. 2-17.
- 282. Coughlin R.W., Hasan A., Kawakami K. Activity, Yield Patters, and Coking Behavior of Pt and PtRe Catalysts during Dehydrogenation of Methylcyclohexane: II. Influence of Sulfur // J. Catal. - 1984. – V. 88a. – P. 163-176.
- 283. Coughlin R.W., Kawakami K., Hasan A. Activity, Yield Patters, and Coking Behavior of Pt and PtRe Catalysts during Dehydrogenation of Methylcyclohexane: I. In the Absence of Sulfur // J. Catal. - 1984. – V. 88b. – P. 150-162.
- Schildhauer T.H., Newson E., Müller S. The Equilibrium Constant for Methylcyclohexane-Toluene System // J. Catal. – 2001. – V. 198. – P. 355-358.
- 285. Chai M-R., Kawakami K. Kinetic Model and Simulation for Catalyst Deactivation During Dehydrogenation of Methylcyclohexane over Commercial Pt-, PtRe- and Presulfided PtRe-Al₂O₃ Catalysts // J. Chem. Tech. Biotech. – 1990. – V. 51. - P 335-345.
- 286. Zhang L., Xu G., An Y., Chen C.P., Wang Q. Dehydrogenation of methylcyclohexane under multiphase reaction conditions // Int. J. Hydrogen Energy. – 2006. - V. 31. - P. 2250-2255.
- 287. Dalai A.K., Bakhsh N.N. Carbon Monoxide Hydrogenation over Cobalt Catalyst in a Tube-Wall Reactor: Part 1 Experimental Studies // Can. J. Chem. Eng. – 1992. – V. 70. – P. 269-277.

- 288. Akyurtlu J.F., Stewart W.E. Competitive Hydrogenation of Benzene and Toluene and Dehydrogenation of the Corresponding Naphthenes over Platinum Wire // J. Catal. - 1978. – V. 51. – P. 101-107.
- 289. Belatel H., Kandan A.H., Khorafi F.A. Catalytic reactions of methylcyclohexane (MCH) on partially reduced MoO₃ // Appl. Catal. A: Gen. – 2004. – V. 275. – P. 141-147.
- Boufaden N., Akkaria R., Pawelec B., Fierro J.L.G., Zina M.S., Ghorbel A. Dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene over partially reduced silica-supported Pt-Mo catalysts // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 420. P. 96–106.
- 291. Shukla A.A., Gosavi P.V., Pande J.V., Kumar V.P., Chary K.V.R., Biniwale R.B. Efficient hydrogen supply through catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt/metal oxide catalysts // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35. – P. 4020-4026.
- 292. Steinrück H. P., Fuhrmann T., Papp C., Tränkenschuh B., Denecke R. A Detailed Analysis of Vibrational Excitations in X-Ray Photoelectron Spectra of Adsorbed Small Hydrocarbons // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 125. - P. 204706-204706(8).
- 293. Johnson A. L., Muetterties E. L., Stöhr J. Orientation of Complex Molecules Chemisorbed on Metal Surfaces: Near-Edge XRay Absorption Studies // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – V. 105. – P. 7183–7185.
- 294. Domagala M. E., Campbell C. T. Identification of Adsorbed Benzyl on Pt (111) Using D2-Btpds // Langmuir. – 1994. – V. 10. – P. 2636–2639.
- 295. Yang M., Chou K. C., Somorjai G. A. The Structures and Reactions of Linear and Cyclic C6 Hydrocarbons Adsorbed on the Pt (111) Crystal Surface Studied by Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy: Pressure, Temperature, and H₂ Coadsorption Effects // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – P. 14766–14779.

- 296. Zhang R. Integrated X-Ray Photoelectron Spectroscopy and DFT Characterization of Benzene Adsorption on Pt (111), Pt (355) and Pt (322) Surfaces // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – V. 15. – P. 20662–20671.
- 297. Gleichweit C., Amende M., Höfert O., Xu T., Späth F., Brückner N., Wasserscheid P., Libuda J., Steinrück H.-P., Papp C. Surface Reactions of Dicyclohexylmethane on Pt (111) // J. Phys. Chem. C. – 2015. – V. 119. – P. 20299-20311.
- 298. Hitchcock A. P., Newbury D. C., Ishii I., Stöhr J., Horsley J. A., Redwing R. D., Johnson A. L., Sette F. Carbon K-Shell Excitation of Gaseous and Condensed Cyclic Hydrocarbons: C3h6, C4h8, C5h8, C5h10, C6h10, C6h12, and C8h8 // J. Chem. Phys. – 1986. – V. 85. – P. 4849-4862.
- 299. Püttner, R., Kolczewski C., Martins M., Schlachter A. S., Snell G., Sant'Anna M., Viefhaus J., Hermann K., Kaindl G. The C 1s NEXAFS Spectrum of Benzene Below Threshold: Rydberg or Valence Character of the Unoccupied Σ-Type Orbitals // Chem. Phys. Lett. – 2004. – V. 393. – P. 361–366.
- 300. Amende M., Gleichweit C., Xu T., Hofert O., Koch M., Wasserscheid P., Steinruck H.-P., Papp Ch., Libuda J. Dicyclohexylmethane as a Liquid Organic Hydrogen Carrier: A Model Study on the Dehydrogenation Mechanism over Pd (111) // Catal. Lett. – 2016. – V. 146. – P. 851–860.
- 301. Stöhr J. NEXAFS Spectroscopy. Berlin: Springer, 1992. P.158.
- 302. Abon M., Bertolini J. C., Billy J., Massardier J., Tardy B. Adsorption States of Benzene and Toluene on Pt (111) - a Vibrational Eels, Delta-Phi, Aes and Tds Study // Surf. Sci. – 1985. – V. 162. – P. 395–401.
- 303. Bruckner N., Obesser K., Bosmann A., Teichmann D., Arlt W., Dungs J. Evaluation of industrially applied Heat-Transfer Fluids as Liquid Organic Hydrogen Carrier systems // ChemSusChem. – 2014. – V. 7. – P. 229-235.

- 304. Geburtig D., Preuster P., Bosmann A., Muller K., Wasserscheid P. Chemical utilization of hydrogen from fluctuating energy sources - Catalytic transfer hydrogenation from charged Liquid Organic Hydrogen Carrier systems // Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. – P. 1010-1017.
- 305. Muller K., Stark K., Emel'yanenko V.N., Varfolomeev M.A., Zaitsau D.H., Shoifet E., Schick Ch., Verevkin S.P., Arlt W. Liquid Organic Hydrogen Carriers: Thermophysical and Thermochemical Studies of Benzyl- and Dibenzyl-toluene Derivatives // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 7967–7976.
- 306. Teichmann D., Arlt W., Wasserscheid P., Freymann R. A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC) // Energy Env. Sci. - 2011. – V. 4. – P. 2767–2773.
- 307. Teichmann D., Arlt W., Wasserscheid P. Liquid Organic Hydrogen Carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – P. 18118-18132.
- 308. Gleichweit C., Amende M., Schernich S., Zhao W., Lorenz M. P. A., Höfert O., Brückner N., Wasserscheid P., Libuda J., Steinrück H.-P., Papp C. Dehydrogenation of Dodecahydro-N-ethylcarbazole on Pt (111) // ChemSusChem. – 2013. – V. 6. – P. 974-977.
- 309. Amende M., Schernich S., Sobota M., Nikiforidis I., Hieringer W., Assenbaum D., Gleichweit C., Drescher H.-J., Papp C., Steinrück H.-P., Görling A., Wasserscheid P., Laurin M., Libuda J. Dehydrogenation Mechanism of Liquid Organic Hydrogen Carriers: Dodecahydro-Nethylcarbazole on Pd(111) // Chem. A European J. – 2013. – V. 19. – P. 10854-10865.
- Brückner N., Obesser K., Bösmann A., Teichmann D., Arlt W., Dungs J.,Wasserscheid P. Evaluation of Industrially Applied Heat-Transfer Fluids as

Liquid Organic Hydrogen Carrier Systems // ChemSusChem. – 2014. – V. 7. – P. 229-235.

- 311. Amende M., Gleichweit C., Werner K., Schernich S., Zhao W., Lorenz M. P. A., Höfert O., Papp C., Koch M., Wasserscheid P., Laurin M., Steinrück H.-P., Libuda J. Model Catalytic Studies of Liquid Organic Hydrogen Carriers: Dehydrogenation and Decomposition Mechanisms of Dodecahydro-N-ethylcarbazole on Pt (111) // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 657-665.
- 312. Amende M., Gleichweit C., Schernich S., Höfert O., Lorenz M. P. A., Zhao W., Koch M., Obesser K., Papp C., Wasserscheid P., Steinrück H.-P., Libuda J. Size and Structure Effects Controlling the Stability of the Liquid Organic Hydrogen Carrier Dodecahydro-N-ethylcarbazole during Dehydrogenation over Pt Model Catalysts // J. Phys. Chem. Lett. -2014. – V. 5. – P. 1498-1504.
- 313. Amende M., Schernich S., Sobota M., Nikiforidis I., Hieringer W., Assenbaum D., Gleichweit C., Drescher H.-J., Papp C., Steinrück H.-P., Görling A., Wasserscheid P., Laurin M., Libuda J. // Chem. A European J. – 2013. – V. 19. – P. 10854-10865.
- 314. Kustov L.M., Tarasov A.L., Tkachenko O.P. Mono and Bimetallic Pt-(M)/Al₂O₃ Catalysts for Dehydrogenation of Perhydro-N-ethylcarbazole as Second Stage of Hydrogen Storage // Catal. Lett. – 2018. – V. 148. – P. 1472-1477.
- 315. Cui Y., Kwok S., Bucholtz A., Davis B., Whitney R.A., Jessop P.G. The effect of substitution on the utility of piperidines and octahydroindoles for reversible hydrogen storage // New J. Chem. - 2008. – V. 32. – P. 1027-1037.
- 316. Cooper A.C., Campbell K.M., Pez G.P. An Integrated Hydrogen Storage and Delivery Approach Using Organic Liquid-Phase Carriers. - Lyon France: WHEC 16 / 13-16 June 2006. – 12 P.

- 317. Eberle U., Felderhoff M., Schuth F. Chemical and physical solutions for hydrogen storage // Ang. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 6608-6630.
- 318. Sotoodeh F., Zhao L., Smith K.J. Kinetics of H₂ recovery from dodecahydro-N-ethylcarbazole over a supported Pd catalyst // Appl. Catal. A: Gen. – 2009. – V. 362. – P. 155-162.
- 319. Sotoodeh F., Smith K.J. Kinetics of hydrogen uptake and release from heteroaromatic compounds for hydrogen storage // Ind. Eng. Chem. 2010. V. 49. P. 1018-1026.
- 320. Crawford P., Burch R., Hardacre C., Hindle K., Hu P., Kalirai B. Understanding the dehydrogenation mechanism of tetrahydrocarbazole over palladium using a combined experimental and density functional theory approach // J. Phys. Chem. – 2007. – V. 111. – P. 6434-6439.
- 321. Hindle K., Burch R., Crawford P., Hardacre C., Hu P., Kalirai B. Dramatic liquid-phase dehydrogenation rate enhancements using gas-phase hydrogen acceptors // J. Catal. – 2007. – V. 251. – P. 338-344.
- 322. Sotoodeh F., Huber B.J.M., Smith K.J. Dehydrogenation kinetics and catalysis of organic heteroaromatics for hydrogen storage // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – P. 2715-2722.
- Gleichweit C. Dehydrogenation of Liquid Organic Hydrogen Carriers on Model Catalysrt Surfaces. Ph.D. Thesis. – Nurnberg: University of Nurnberg, 2015. - 60 P.
- 324. Yang M., Han C., Ni G., Wu J., Cheng H. Temperature controlled threestage catalytic dehydrogenation and cycle performance of perhydro-9ethylcarbazole // Int. J. Hydrogen Energy. - 2012. – V. 37. – P. 12839-12845.
- 325. Yang M., Dong Y., Fei S., Ke H., Cheng H. A comparative study of catalytic dehydrogenation of perhydro-N-ethylcarbazole over noble metal catalysts // Int. J. Hydrogen Energy. - 2014. – V. 39. – P. 18976-18983.

- 326. Stracke M.P., Ebeling G., Cataluna R., Dupont J. Hydrogenstorage materials based on imidazolium ionic liquid // Energy Fuels. – 2007. – V. 21. – P. 1695-1698.
- 327. Ribeiro da Silva M.A.V., Santos L.M.N.B.F., Spencer S., Lima L.M. Standard molar enthalpies of formation and of sublimation of the terphenyl isomers // J. Chem. Thermodynamics. - 2008. - V. 40. - P. 375-384.
- 328. Allison Th.C., Donald R., Burgess Jr.D.R. First-Principles Prediction of Enthalpies of Formation for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Derivatives // J. Phys. Chem. A. – 2015. – V. 119. – P. 11329–11365.
- 329. Alberty R. A., Reif A. K. Standard Chemical Thermodynamic Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Isomer Groups I. Benzene Series // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1988. – V. 17. – P. 241–253.
- 330. Blanquart G., Pitsch H. Thermochemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) from G3MP2B3 Calculations // J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 111. – P. 6510–6520.
- 331. Rayne S., Forest K. A G4MP2 theoretical study on the gas phase enthalpies of formation for xarious polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and other C_{10} through C_{20} unsaturated hydrocarbons // Nat. Proc. – 2011. http://dx.doi.org/ 10.1038/npre.2011.6450.1.
- 332. Клар Э. Полициклические углеводороды. Т. 2. М.: Химия, 1971. –
 456 С.
- 333. Зелинский Н.Д., Турова-Поляк М.Б. Подготовка катализаторов по методике Зелинского – Туровой-Поляк // Собрание трудов академика Зелинского Н.Д. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. - Т. 3.
- 334. Кашин А.С., Анаников В.П. Формирование наноразмерных покрытий и наночастиц металлов путем магнетронного распыления и их исследование методом сканирующей электронной микроскопии // Изв. АН Сер. Хим. – 2011. – Т. 12. – С. 2551-2556.

- 335. Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П. Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – С. 648 - 685.
- 336. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfullung der Atom // Z. Phys. - 1921. - V. 5. - P. 17–24.
- 337. Saveleva V.A., Papaefthimiou V., Daletou M.K., Doh W.H., Ulhaq-Bouillet C., Diebold M. Operando Near Ambient Pressure XPS (NAP-XPS) Study of the Pt Electrochemical Oxidation in H₂O and H₂O/O₂ Ambients // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 15930-15940.
- 338. Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В. Магнитометрические методы исследования нанесённых катализаторов // Успехи химии. 2011.
 Т. 80. С. 605-632.
- 339. Клячко-Гурвич А.Л. Упрощённый метод определения поверхности по адсорбции воздуха // Изв. АН СССР. отд. хим. наук. – 1961. – Т. 10. – С. 1884-1886.
- Webb P.A., Orr C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. 1stEdition. Norcross (USA): Micromeritics Instrument, 1997.
- 341. Stakheev A. Yu., Gabrielsson P., Gekas I., Teleguina N. S., Bragina G. O., Tolkachev N. N., Baeva G. N. Combined XPS and TPR study of sulfur removal from a Pt/BaO/Al₂O₃ NOx storage reduction catalyst // Topics in Catalysis. 2007. V. 42–43. P. 143-147.
- 342. Thompsett D. Catalysts for the proton exchange membrane fuel cell, in: handbook of fuel cells. fundamentals, technology and applications // Sohn. Wiley & Sons Ltd., New York. - 2003. - V. 3. - P. 6-23.

- 343. Antolini E. Carbon supported Pt75M25 (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells // J. Electroanalyt. Chem. 2005. V. 580. P. 145–154.
- 344. Sachtler, W.M.H., Stakheev, A.Yu. Electron-deficient palladium clusters and bifunctional sites in zeolites // Catal. Today. 1992. V. 12. P. 283-295.
- 345. Yuan W. Fabrication and evaluation of Pt–Fe alloys as methanol tolerant cathode materials for direct methanol fuel cells // J. Power Sources. 2006. V. 163. P. 323–329.
- 346. Salgado J. R. C. Carbon supported Pt70Co30 electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells // J. Power Sources. – 2005. – V. 141. – P. 13–18.
- 347. Xiong L., Manthiram A. Effect of atomic ordering on the catalytic activity of carbon supported PtM (M = Fe, Co, Ni, and Cu) alloys for oxygen reduction in PEMFCs // J. Electrochem. Soc. - 2005. – V. 152. – P. 697-703.
- 348. Тарасевич М.Р., Богдановская В.А. Механизм коррозии наноразмерных многокомпонентных катодных катализаторов и формирование core-shell структур // Int. Sci. J. for Alternative Energy and Ecology. – 2009. – Т. 12. – С. 24-57.
- 349. Open database <u>www.dpva.ru</u>
- 350. <u>http://naukovedenie.ru/PDF/131EVN316.pdf</u> [Oleshko, V.S.; Pigovkin, I.S. Rapid determination of the surface energy of metal parts aviation technology. Naukovedenie. 2016. T. 8. C. 1-15].
- 351. Карнаухов А. П. АДСОРБЦИЯ. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб.предприятие РАН, 1999. 470 С.
- 352. Clarke R.L. The preparation of *trans-anti-trans*-perhydroanthracene // J.
 Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 965-968.
- 353. Cook J.W., McGinnis N.A., Mitchell S. Hydroanthracene and hydrophenanthrene. Part II // J. Am. Chem. Soc. (resumed). 1944. P. 286-293.

- Allinger N.L., Wuesthoff. M.T. Conformational Analysis. LXXIII. The Perhydroanthracenes. An Equilibration Study // J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 2051–2053.
- 355. Horn A., Klaebof P., Myrvold B.O., Nielsen C.J. The conformations, phase transitions and vibrational spectra of Bicyclohexyl // Spectrochim. Acta. – 1986. – V. 42A (IO). – P. 1141 -1154.
- 356. Baudour J. L., Delugeard Y., Caileau H. Transition structurale dans les polyphényles. I. Structure cristalline de la phase basse température du pterphényle à 113 K // Acta. Cryst. B. – 1976. – V. 32. – P. 150-154.
- 357. Kazanski B.A., Liberman A.L., Tiunkina N.I. The deviation stereoisomeric of 1,4-ditert-butyl-cyclohexanes of Auvers-Skeet rule // Dokl. AN SSSR. – 1960. – V. 134. – P. 93-95.
- 358. Feltkamp H., Franklin N.C. Conformational Analysis of Cyclohexane Derivatives by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy // Angew. Chem. Internal Ed. - 1965. – V. 4. – P. 774-783.
- 359. Sasvari K., Parkanyi L. Crystal and Molecular Structure of p-Tercyclohexane-1 (Isomeric form 1 of 1,4-Dicyclohexylcyclohexane), C18H32
 // Acta Crystallogr. – 1976. – V. B32. – P. 1059-1065.
- 360. Абраменков А.В. Практикум по физической химии, под ред.
 В.В.Лунина, Е.П.Агеева. М.: Академия, 2012. 76 С.
- Murzin D.Yu. On Apparent Activation Energy of Structure Sensitive Heterogeneous Catalytic Reactions // Catal. Letters. – 2019. – V. 149. – 1455-1463.
- 362. Motchelaho M. A. M., Xiong H., Moyo M., Jewell L. L., Coville N. J. Effect of acid treatment on the surface of multiwalled carbon nanotubes prepared from Fe–Co supported on CaCO3: Correlation with Fischer–Tropsch catalyst activity // J. Mol. Catal. A: Chem. - 2011. - V. 335. - P. 189-198.

- 363. Surovikin V.F., Surovikin U.V., Cehanovich M.C. New directions in the technology of carbon-carbon materials. Application of carbon-carbon materials // Mend. Comm. – 2007. - V. LI. – P. 111-118.
- 364. Baklanova O.N., Plaksin G.V., Duplyakin V.K. Block carbon products with honeycomb structure: features of production technology, applications // Mend. Comm. – 2007. – V. LI. – P. 119-125.
- 365. Chernyak S.A., Suslova E.V., Ivanov A.S., Egorov A.V., Maslakov K.I., Savilov S.V., Lunin V.V. Co catalysts supported on oxidized CNTs: evolution of structure during prepa-ration, reduction and catalytic test in Fischer-Tropsch synthesis // Appl. Catal. A: Gen. - 2016. - V. 523. - P. 221–229.
- 366. Chernyak S.A., Ivanov A.S., Strokova N.E., Maslakov K.I., Savilov S.V., Lunin V.V. Mechanism of thermal defunctionalization of oxidized carbon nanotubes // J. Phys. Chem. C. - 2016. - V.120. - P. 17465–17474.
- 367. Плаксин. Г.В. Пористые углеродные материалы типа сибунита. Химия в интересах устойчивого развития. - 2001. - Т. 9. - С. 609-620.
- 368. http://profbeckman.narod.ru/MedMemb.files/medmemb5.pdf
- 369. Colon-Mercado H.R., Popov B.N. The stability of Pt-M (M=first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells // J. Power Sources. 2006. V.155. P. 253–263.
- 370. Scott Y.K., Cheng H. Fabrication and evaluation of Pt–Fe alloys as methanol tolerant cathode materials for direct methanol fuel cells // J. Power Sources. - 2006. - V. 163. - P. 323–329.
- 371. Guterman V.E., Belenov S.V., Lastovina T.A., Fokina E.P., Prucakova N.V., Constantinova J.B. Microstructure and electricity activity area of Pt-M/C electocatalysts // Electrochem. 2011. V. 47. P. 997-1004.
- 372. Xiong A.M., Kannan A.M., Manthiram A. Pt-M (M = Fe, Co, Ni, and Cu) Electrocatalysts Synthesized by an Aqueous Route for Proton Exchange Membrane Fuel Cells // Electrochem. Comm. 2002. V. 4. P. 898–903.

- 373. Baglio V., Stassi A., Blasi A.D., D'Urso C., Antonucci V., Arico A.S. Investigation of bimetallic Pt–M/C as DMFC cathode catalysts // Electrochim. Acta. - 2007. - V. 53. - P. 1360-1364.
- 374. Stakheev A.Yu., Kustov L.M. Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s // Appl. Catal. A: Gen. – 1999. – V. 188. – P. 3–35.
- Rodriguez J.A., Goodman D.W. The nature of the Metal-Metal Bond in Bimetallic Surfaces // Science. – 1992. – V. 257. – P. 897-903.
- 376. Rouibah K., Barama A., Benrabaa R., Guerrero-Caballero J., Kane T., Vannier R.-N., Rubbens A., Lofberg A. Dry reforming of methane on nickelchrome, nickel-cobalt and nickel-manganese catalysts // Int. J. Hydrogen Energy. – 2017. – V. 30. – P. 1-10.
- 377. Ting H., Kreidler E., Xiong L., Ding E. Combinatorial screening and nano-synthesis of platinum binary alloys for oxygen electroreduction // J. Power Sources. -2007. - V. 165. – P. 87–91.
- 378. Rayhan U., Kowser Z., Islam Md.N., Redshaw C., Yamato T. A Review on the Recent Advances in the Reductions of Carbon–Carbon/Oxygen Multiple Bonds Including Aromatic Rings Using Raney Ni–Al Alloy or Al Powder in the Presence of Noble Metal Catalysts in Water // Topics Catal. – 2018. – V. 61. – P. 560-574.
- 379. Jeon M.K., McGinn P.J. Composition dependence of ternary PtNiCr/C catalyst activity for methanol electro-oxidation reaction // J. Power Sources. 2009. V. 194. P. 737–745.
- 380. Jeon M.K., Zhang Y., McGinn P.J. Effect of reduction conditions on electrocatalytic activity of a ternary PtNiCr/C catalyst for methanol electrooxidation // Electrochim. Acta. – 2009. – V. 54. – P. 2837–2842.
- 381. Mani P., Srivastava R., Strasser P. Dealloyed binary PtM3 (M= Cu, Co, Ni) and ternary PtNi₃M (M= Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen

reduction reaction: Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells // J. Power Sources. – 2011. – V. 196. – P. 666–673.

- 382. <u>http://crystallography.net/cod/9008480.html</u> [Wyckoff R.W.G. Crystal Structures, Cubic closest packed, ccp, structure. – NY.: Interscience Publishers, Second edition, 1963, 1, P. 7-83]
- 383. <u>http://crystallography.net/cod/1008965.html</u> [Muller O., Roy R. Formation and stability of the platinum and rhodium oxides at high oxygen pressures and the structures of Pt₃O₄, β-PtO₂ and RhO₂ // J. Less Common Metals. 1968. V. 16. P. 129-146.]
- 384. Open crystallographic database. <u>http://crystallography.net/cod/</u>
- 385. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентенографический и электронно-оптический анализ. - М.: МИСИС, 2002. - 360 С.
- 386. Mom R., Frevel L., Velasco-Velez J.J., Pladinec M., Knop-Gericke A., Schlogl R. The oxidation of platinum under wet conditions observed by electrochemical X-ray photoelectron spectroscopy // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – V. 141. – P. 6537-6544.
- 387. Pentsak E.A., Anannikov, V.P. "Pure" method for depositing platinum nanoparticles onto the carbon material from a Pt2dba3 solution // Rus. Chem. Bull. 2014. V. 63. P. 2560-2563.
- 388. Smirnov M.Yu., Vovk E.I., Kalinkin A.V., Simonov P.A., Gerasimov E.Yu., Bukhtiyarov, V. I. Formation of surface platinum oxides in the Interaction of the Pt/Sibunit catalysts with NO2: Estimates of the width of oxide shell from XPS data // Kinet. Catal. 2018. V. 59. P. 663-671.
- 389. Biesinger M.C., Lau L.W., Gerson A.R., Smart R.S. The role of the Auger parameter in XPS studies of nickel metal, halides and oxides // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2012. - V. 14. – P. 2434-2442.

- 390. Chen Y.S., Kang J., Chen B. et al. Microscopic mechanism for unipolar resistive switching behavior of nickel oxide // J. Phys. D Appl. Phys. - 2012. -V. 45. – P. 1-6.
- 391. Mansour A.N. Characterization of beta-Ni(OH)2 by XPS // Surf. Sci. Spectra. - 1994. - V. 3. – P. 239-246.
- Biesinger M.C., Brown C., Mycroft J.R., Davidson R.D., McIntyre N.S.
 X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds // Surf.
 Interface Analysis. 2004. V. 36. P. 1550-1563.
- 393. Цырульников П.Г., Иост К.Н., Шитова Н.Б., Темерев В.Л. Метанирование углеродных носителей рутениевых катализаторов синтеза аммиака. Обзор // Катал. Хим. Нефтехим. Пром. - 2016. - Т. 16. - С. 20-27.
- 394. Subramanian S. Temperature Programmed Reduction of Platinum Group Metals Catalysts // Platinum Metals Rev. – 1992. V. 36. – P. 98-103.
- 395. Goethel P.J., Yang R.T. Mechanism of graphite hydrogenation catalyzed by ruthenium particles // J. Catal. 1988. V. 111. P. 220-226.
- 396. Choi B.K., Park Y.H., Moon D.J., Park N.C., Kim Y.C. Effect of Bimetallic Ni–Cr Catalysts for Steam-CO₂ Reforming of Methane at High Pressure // J. Nanoscie. Nanotech. – 2015. – V. 15. - P. 5259-5265.
- 397. Carrero A., Calles J.A., García-Moreno L., Vizcaíno A.J. Production of Renewable Hydrogen from Glycerol Steam Reforming over Bimetallic Ni-(Cu,Co,Cr) Catalysts Supported on SBA-15 Silica // Catalysts. - 2017. – V. 7. – P. 55-70.
- 398. Wang J.B., Kuo L.-E., Huang T.-J. Study of carbon dioxide reforming of methane over bimetallic Ni-Cr/yttria-doped ceria catalysts // Appl. Catal. A: Gen. – 2003. – V. 249. – P. 93–105.
- 399. Yun D., Baek J., Choi Y., Kim W., Lee H.J., Yi, J. Promotional effect of Ni on a CrOx catalyst supported on silica in the oxidative dehydrogenation of propane with CO2 // ChemCatChem. – 2012. – V. 4. – P. 1952–1959.

- Weckhuysen B. M., Wachs I. E. In situ Raman spectroscopy of supported chromium oxide catalysts reactivity studies with methanol and butan // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 14437-14442.
- 401. Дорфман Ю.Г. Магнитные свойства и строение вещества. М.: ГИТТЛ, 1955. С. 358-365.
- 402. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 С.
- 403. Ellner M., Kolatschek K., Predel B. On the Partial Atomic Volume and the Partial Molar Enthalpy of Aluminium in Some Phases with Cu and Cu₃Au Structures // J. Less-Common. Metals. – 1991. – V. 170. - P. 171-184.
- 404. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений. М.: ВШ, 1989. 192 С.
- 405. Nash P., Singleton M.F., Murray J.L. Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys. OH: ASM International, Materials Park, 1991.
- 406. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2013. 504 С.