

УДК: 542.97:66.094.25: 544.478-03: 542.973

ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПУТЕМ ЕГО ХИМИЧЕСКОГО СВЯЗЫВАНИЯ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИСПЕРСНЫХ Ni–Mo–СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2023 г. И. Г. Байгильдин¹, Е. А. Изергина¹, М. Ю. Таланова¹, Э. А. Караханов¹,
А. Л. Максимов^{1,2}, А. В. Вутолкина^{1,*}

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет
119234, Россия, Москва, ул. Ленинские Горы, 1, стр. 3

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва
119991, Россия, Москва, ул. Ленинский пр-т, 29

* E-mail: annavutolkina@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2023

После доработки 18.05.2023

Принята к публикации 12.07.2023

Показана возможность выделения водорода из газовых смесей путем его химического связывания в ходе гидрирования ароматических соединений — жидких органических носителей — с использованием Ni–Mo–сульфидных катализаторов без носителя, полученных *in situ* при диспергировании и последующем высокотемпературном разложении-сульфидировании маслорастворимых предшественников активного компонента в углеводородной среде. Изучены особенности гидрирования нафталина, его монометилзамещенных производных и антрацена при различном соотношении компонентов в составе газовых смесей; показана зависимость конверсии субстрата и селективности по продуктам от температуры, давления и времени процесса, а также присутствия воды в условиях реакции водяного газа. Установлено, что конверсия ароматических соединений и степень насыщения водородом при проведении процесса в атмосфере синтез-газа (соотношение CO:H₂ = 1:1) при температуре 340°C и давлении 5 МПа убывает в ряду антрацен > 2-метилнафталин ~ нафталин >> 1-метилнафталин. При этом на скорость реакции гидрирования влияют стерические затруднения, возникающие при сорбции молекул субстрата ввиду наличия заместителей в бензольном кольце, и структура конформационных изомеров молекул-интермедиатов. Показано, что дисперсные Ni–Mo–сульфидные катализаторы активны в гидрировании 2-метилнафталина и обеспечивают конверсию не менее 90% в соответствующие тетралины (соотношение 6- и 2- изомеров (1.5–1.7):1) в диапазоне температур 320–360°C при содержании в газовой смеси монооксида углерода и метана 25–50 об.% и общем давлении в системе 5 МПа. Установлено, что при проведении процесса в условиях реакции водяного газа (содержание воды 10 мас.%, CO:H₂ = 1:1 при общем давлении в системе 5 МПа) для обеспечения *in situ* регенерации катализатора и перевода в активную сульфидную форму содержание серы (предшественник сульфидирующего агента) должно быть не менее 1.2 мас. % при содержании молибдена 0.06 мас. %.

Ключевые слова: хранение водорода; жидкие органические носители водорода; синтез-газ; ароматические соединения; гидрирование; сульфид молибдена; нанесенные катализаторы; монооксид углерода; реакция водяного газа

DOI: 10.56304/S2414215823010057; EDN: LТОKMZ

В соответствии с целями концепции устойчивого развития, одна из приоритетных задач мировой экономики заключается в обеспечении экологической безопасности в условиях роста энергопо-

требления и ограниченности природных ресурсов [1]. Перспективной альтернативой традиционным отраслям энергетики на углеводородном топливе, полученном переработкой невозобновляемых энер-

гоносителей (нефть, природный газ), может быть энергетика, основанная на использовании водорода в качестве энергоносителя с высокой теплотой сгорания ($120\text{--}140 \text{ МДж}\cdot\text{кг}^{-1}$), что в несколько раз превышает таковую для углеводородных топлив [2, 3]. Развитие водородной энергетики, как одной из отраслей мировой энергетической системы, также может способствовать решению задач по сокращению выбросов в атмосферу парниковых газов, в частности диоксида углерода, токсичных и канцерогенных веществ.

На настоящий момент одной из приоритетных задач остается создание технологий получения чистого водорода, в частности, для его последующего применения в топливных элементах [4, 5]. Вместе с тем, для использования водорода в качестве топлива такие технологии должны сочетать в себе эффективные и безопасные методы его накопления, хранения и транспортировки [2, 5, 6]. Так, ввиду низкой плотности газообразного водорода, количество энергии, запасаемой в единице объема, ограничено, а с точки зрения логистики транспортировка такого топлива на большие расстояния по трубопроводам сопряжена с техническими сложностями, что сильно сужает географию его использования [3, 6]. В качестве альтернативы традиционному трубопроводному транспорту предложены технологии ожижения и компримирования водорода при высоких давлениях или низких температурах [7]. Однако такие подходы, как правило, требуют больших энергозатрат и зачастую не отвечают критериям безопасности [8–11]. В связи с этим все больше внимания уделяется методам транспортировки водорода в связанном виде: различные газовые смеси (синтез-газ, биогаз), метанол, уксусная кислота, борогидриды, аминокислоты, аммиак, нафтеновые углеводороды [12–15]. Последние, называемые жидкими органическими носителями, характеризуются высокой емкостью по водороду (более 7 мас. %) и стабильны при нормальных условиях. Субстраты для их получения — ненасыщенные органические соединения ароматического ряда (бензол, нафталин и их производные, бифенил, дибензил и др.) — коммерчески доступны и относительно недороги с учетом продолжительности рабочего цикла, а также регенерируемы в отличие, например, от борорганических соединений, аммиака, метанола, из которых водород высвобождается практически необратимо [12, 14]. Накопление водорода происходит в результате каталитического гидрирования, поэтому его содержание и плотность зависят от структуры молекул субстрата, а не от внешних условий, что сильно упрощает хранение и делает безопасной транспортировку. Существенно, что при дегидрировании таких соеди-

нений в месте использования выделяется химически чистый водород.

Водородсодержащий газ (смесь H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2O и C_xH_y) получают паровой конверсией углеводородов, автотермическим и углекислотным риформингом или парциальным окислением метана [16, 17]. Диоксид углерода отделяют химическими (реакция водяного газа) или электрохимическими (высокотемпературный и низкотемпературный электролиз CO_2) методами [18, 19], а дальнейшее разделение проводят на короткоцикловых адсорбционных и мембранных установках [20, 21]. Такие технологии многостадийны и требуют значительных энергетических затрат, в том числе на утилизацию примесных газов [3, 11].

С точки зрения экономики, перспективным представляется подход, основанный на использовании промышленных газовых смесей для гидрирования ароматических соединений, что позволяет, минуя стадии дополнительной очистки, выделять чистый водород, пригодный для топливных элементов [20]. При этом ключевым вопросом является выбор каталитической системы, поскольку традиционные нанесенные катализаторы на основе благородных металлов, обладающие высокой активностью и селективностью в гидрировании, крайне чувствительны к присутствию примесных газов, особенно монооксида углерода, который является для них каталитическим ядом [4, 22].

Решением проблем может стать применение каталитических систем на основе сульфидов переходных металлов — основных компонентов катализаторов гидрокрекинга и гидроочистки. Сульфиды $\text{Ni}(\text{Co})\text{--Mo}(\text{W})$ активны в реакции водяного газа ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$), а значит могут быть устойчивы к действию примесных газов, в частности монооксида углерода [23–25]. В этом случае наиболее целесообразно применение катализаторов без носителя — дисперсий наноразмерных сульфидов в углеводородной среде. К преимуществам таких систем помимо высокой удельной площади поверхности активного компонента стоит отнести возможность их *in situ* получения путем высокотемпературного разложения-сульфидирования предшественников в присутствии сульфидирующего агента [26, 27]. Кроме того, дисперсные катализаторы устойчивы к действию воды при высоких температурах [23, 28], в отличие от традиционных аналогов на основе оксида алюминия, для которых контакт с водяным паром приводит к разрушению структуры носителя и необратимой перестройке активного компонента. В этом случае вода может также выступать источником *in situ* водорода, образующегося по реакции водяного газа [24, 25, 28].

Данная работа посвящена исследованию особенностей гидрирования ароматических соединений — жидких органических носителей водорода — в присутствии примесных газов и воды с использованием Ni–Mo-сульфидных катализаторов без носителя, полученных *in situ* при диспергировании и последующем высокотемпературном разложении-сульфидировании маслорастворимых предшественников активного компонента в углеводородной среде. Исследования в рамках данной тематики направлены на создание научных основ энергоэффективных технологий выделения чистого водорода из промышленных газовых смесей для его безопасного хранения и транспортировки.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали следующие реагенты: гексакарбонил молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (98%, кат. номер 199958, «Sigma-Aldrich»); нафтенат никеля $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{NiO}_4$ (Ni 5–12%, кат. номер AA39455A1, «Alfa Aesar»); сера элементарная (х.ч., АО «Химреактив»); 2-метилнафталин (97%, кат. номер M57006, «Sigma-Aldrich»); 1-метилнафталин (95%, кат. номер M56808, «Sigma-Aldrich»); антрацен (97%, кат. номер A89200, «Sigma-Aldrich»); нафталин (х.ч., кат. номер 18090-0025, ООО ТД «Химмед»); толуол (х.ч., кат. номер КА-ВО498208, ООО ТД «Химмед»).

Каталитические эксперименты по гидрированию ароматических соединений проводили в реакторе периодического действия объемом 50 см^3 при перемешивании реакционной смеси на магнитной мешалке (скорость перемешивания 700 rpm). Постоянную температуру автоклава поддерживали с помощью электропечи сопротивления, снабженной термопарой и контроллером температуры.

Формирование частиц активного компонента Ni–Mo-сульфидных катализаторов происходило *in situ* в реакционной среде в ходе высокотемпературного разложения-сульфидирования предшественников активного компонента, в качестве которых были выбраны нефтерастворимые соли — гексакарбонил молибдена и нафтенат никеля. В качестве прекурсора сульфидирующего агента использовали серу. Такой способ позволяет получать катализаторы с высоким содержанием наноразмерных частиц сульфидов [24, 25, 28, 29].

В качестве модельного сырья использовали растворы нафталина, 1-метилнафталина, 2-метилнафталина и антрацена в толуоле (10 мас. %). Общая масса реакционной смеси составляла 5 г. Массу солей металлов рассчитывали исходя из того, чтобы мольное соотношение Mo:субстрат составляло 1:45,

а Ni:Mo в составе катализатора — 1:3 при содержании серы 0.6–1.2 мас. %. Соотношение металла и промотора выбрано на основании результатов предшествующих экспериментов по оценке активности систем различного состава в гидрировании ароматических соединений в условиях реакции водяного газа. Избыток элементарной серы — предшественника сульфидирующего агента — обусловлен необходимостью поддержания катализатора в активной форме в условиях реакционной среды при его контакте с водой. Для оценки активности катализаторов и исследования особенностей химического связывания водорода при гидрировании ароматических соединений помимо водорода использовали смеси газов состава: $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$ (синтез-газ), $\text{H}_2:\text{CH}_4 = 1:1$, $\text{H}_2:\text{CO}:\text{CH}_4 = 1:0.5:0.5$ (мольное) при общем давлении в системе 5 МПа (при 25°C). При проведении экспериментов в условиях реакции водяного газа (система синтез-газ/вода) содержание воды составляло 10 мас. %.

При проведении экспериментов придерживались следующего порядка операций. В автоклав помещали гексакарбонил молибдена ($\text{Mo}(\text{CO})_6$, 20.6 мг), нафтенат никеля ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{NiO}_4$, 20.0 мг), элементарную серу (30.0–60.0 мг), добавляли раствор субстрата (~0.5 г) в толуоле и, в случае проведения процесса в условиях реакции водяного газа, 0.5 мл дистиллированной воды. Автоклав герметизировали, заполняли смесью газов заданного состава до давления 5 МПа (при 25°C). Гидрирование модельного сырья проводили в интервале температур $320\text{--}360^\circ\text{C}$ при интенсивном перемешивании реакционной смеси в течение заданного времени (4–8 ч). По окончании эксперимента автоклав охлаждали до комнатной температуры и разгерметизировали. Жидкие продукты реакции отделяли от катализатора центрифугированием.

Анализ жидких продуктов реакции проводили на газожидкостном хроматографе Кристалл-Люкс 4000 (ООО «Мета-Хром») с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой Petrocol TM (Supelco) $0.25 \text{ мм} \times 50 \text{ м}$ с неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксан и программируемым нагревом. Обработку хроматограмм проводили с использованием программного обеспечения NetChrom. Конверсию ароматических соединений, селективность по продуктам и долю поглощенного водорода (в % от теоретически возможной) рассчитывали по следующим формулам:

$$\text{Конверсия} = \frac{\sum S_{\text{п}}}{\sum S_{\text{п}} + S_{\text{с}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\text{Селективность} = \frac{S_{\text{п}}}{\sum S_{\text{п}}} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Для нафталинов:

$$\begin{aligned} \text{доля поглощенного водорода} &= \\ &= \frac{4S_T + 6S_D}{10(S_H + S_T + S_D)} \cdot 100\%, \end{aligned} \quad (3)$$

Для антрацена:

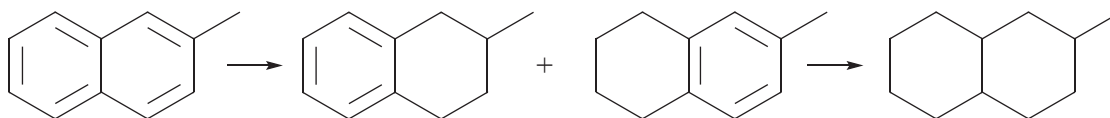
$$\begin{aligned} \text{доля поглощенного водорода} &= \\ &= \frac{2S_{ДГА} + 4S_{ТГА} + 8S_{ОГА} + 14S_{ПГА}}{14(S_{ДГА} + S_{ТГА} + S_{ОГА} + S_{ПГА})} \cdot 100\%, \end{aligned} \quad (4)$$

где $S_{П}$ — площадь пика продукта; S_C — площадь пика субстрата; S_T — площадь пика тетралина; S_D — площадь пика декалина; $S_{ДГА}$ — площадь пика дигидроантрацена; $S_{ТГА}$ — площадь пика тетрагидроан-

трацена; $S_{ОГА}$ — площадь пика октагидроантрацена; $S_{ПГА}$ — площадь пика пергидроантрацена.

Результаты и их обсуждение

Для оценки влияния примесных газов на эффективность связывания водорода в качестве модельного субстрата для гидрирования был выбран 2-метилнафталин, для которого емкость по водороду составляет порядка 6.6 мас. %. Гидрирование 2-метилнафталина протекает последовательно с образованием 2- и 6-метилтетралинов, а затем 2-метилдекалина, причем константа скорости реакции гидрирования тетралинов до декалинов ниже, чем нафталина до декалинов:



Независимо от состава газовой смеси, даже в среде чистого водорода, основными продуктами реакции были 2- и 6-метилтетралины, а декалины образовывались в следовых количествах (рис. 1, а). В среде монооксида углерода и метана, в том числе при их совместном присутствии в газовой смеси, конверсия 2-метилнафталина в тетралины при 340°C за 6 ч достигала >90%. При этом гидрированию преимущественно подвергалось незамещенное аро-

матическое кольцо, о чем свидетельствует соотношение 2- и 6-метилтетралинов, которое, как в среде чистого водорода, так и водородсодержащего газа, составляло 1:(1.5–1.7). Увеличение доли 6-метилтетралина в продуктах было характерно для процессов в среде водорода и его смеси с метаном. Снижение активности наблюдалось лишь в присутствии 10 мас. % воды, когда конверсия уменьшилась до 68%. При этом распределение продуктов сохра-

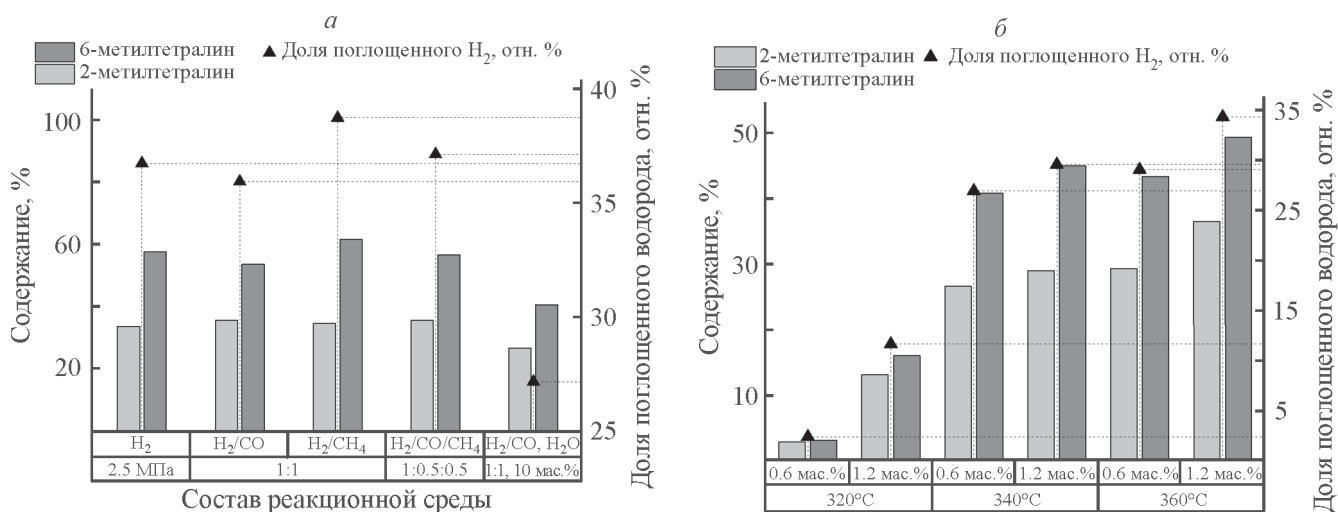


Рис. 1. Распределение продуктов гидрирования 2-метилнафталина и доля поглощенного водорода (от теоретически возможной) в зависимости от состава газовой смеси (а) и содержания серы при проведении процесса в условиях реакции водяного газа в диапазоне температур 320–360°C (б) с использованием Ni–Mo сульфидных катализаторов, образующихся *in situ* из маслорастворимых предшественников.

Условия реакции: $\omega(\text{Mo}) = 0.06$ мас. %, $\text{Mo}:\text{Ni} = 3:1$ (мольн.), 2-метилнафталин:Мо = 45:1 (мольн.), $P = 5$ МПа (25°C), $t = 6$ ч; для (а): $\omega(\text{S}) = 0.6$ мас. %, $T = 340$ °C; для (б): $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$, $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 10$ мас. %.

няется, и на долю 6-метилтетралина приходится порядка 40%. Наблюдаемые закономерности могут быть следствием недостатка серы в системе, выступающей предшественником сульфидирующего агента, который необходим для регенерации активного компонента катализатора и его перехода из оксидной формы в сульфидную или задействованием активных центров, помимо гидрирования, еще и в реакции водяного газа [24, 25, 28]. С увеличением содержания серы в 2 раза (до 1.2 мас. %) конверсия возрастает с 6 до 29% при 320°C (рис. 1, б). С повышением температуры до 340–360°C влияние содержания серы становится менее значимым: разница в значении конверсий составляет 7–13% при сохранении соотношения изомерных тетралинов в продуктах реакции.

В диапазоне температур 320–360°C при содержании серы 0.6 мас. % конверсия 2-метилнафталина за 6 ч в среде синтез-газа ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) выше таковой для гидрирования в условиях реакции водяного газа (рис. 1, б, рис. 2, а). При 320°C в атмосфере синтез-газа степень превращения субстрата достигает 77%, тогда как в присутствии воды не превышает 6%. Интересен тот факт, что при низких температурах (300–320°C) независимо от реакционной среды и содержания серы соотношение 6- и 2-метилтетралинов составляет (1.1–1.2):1. С повышением температуры разница в значении конверсии становится менее существенной: 90% против 67% при 340°C и 95% против 73% при 360°C для среды $\text{CO}:\text{H}_2$ и

($\text{CO}:\text{H}_2$) + H_2O , соответственно, а соотношение 6- и 2-метилтетралинов возрастает до 1.5. При гидрировании в атмосфере синтез-газа и содержании серы 0.6 мас. % степень превращения 2-метилнафталина сравнима с таковой для процесса в условиях реакции водяного газа, но при доле серы 1.2 мас. %, а разница в конверсии не превышает 16% и 9% при 340°C и 360°C соответственно (рис. 1, б, рис. 2, а). Наблюдаемые закономерности свидетельствуют о том, что снижение активности катализаторов при гидрировании в условиях реакции водяного газа, вероятнее всего, связано с отравлением активных центров при контакте с водой, а для регенерации частиц активного компонента содержание серы как предшественника сульфидирующего агента должно быть не менее 1.2 мас. %.

С увеличением времени реакции степень превращения 2-метилнафталина линейно возрастает и при 320°C за 8 ч достигает 87% (рис. 2, б). Отсутствие индукционного периода и резкого роста конверсии в диапазоне 4–8 ч свидетельствует о том, что в условиях реакции *in situ* формирование частиц активного компонента происходит менее чем за 4 ч.

Известно, что для молибден-сульфидных катализаторов, промотированных никелем, активными в реакциях гидрирования являются анионные вакансии (координационно ненасыщенные центры), расположенные на краевых металлических центрах, где происходит планарная сорбция молекул ароматических соединений [25, 29]. В связи с этим, наличие

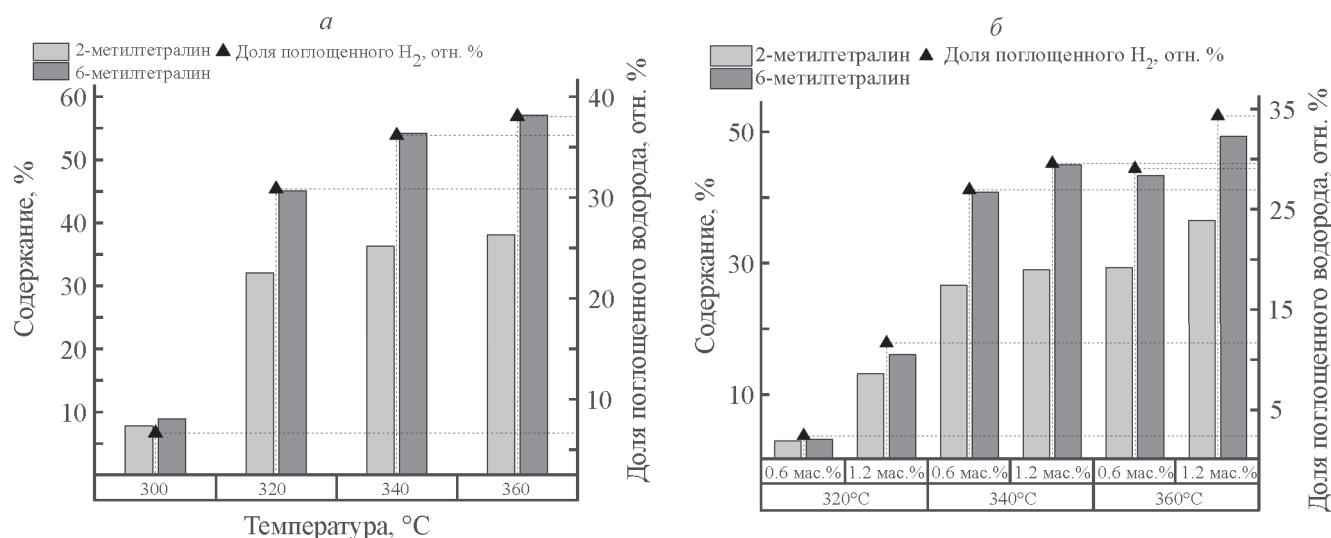


Рис. 2. Распределение продуктов гидрирования 2-метилнафталина и доля поглощенного водорода (от теоретически возможной) в зависимости от температуры (а) и времени (б) при проведении реакции в атмосфере синтез-газа ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) с использованием Ni–Mo-сульфидных катализаторов, образующихся *in situ* из маслорастворимых предшественников.

Условия реакции: $\omega(\text{Mo}) = 0.06$ мас. %, $\text{Mo}:\text{Ni} = 3:1$ (мольн.), $\omega(\text{S}) = 0.6$ мас. %, 2-метилнафталин:Mo = 45:1 (мольн.), $P = 5$ МПа (25°C); для (а): $t = 6$ ч; для (б): $T = 320^\circ\text{C}$.

заместителей в бензольном кольце может влиять на координацию молекул и их участие в каталитическом цикле, а значит, на конверсию субстрата и селективность по продуктам. В ходе экспериментальных исследований по оценке влияния структурных особенностей молекул на их сорбцию на активных центрах и каталитические свойства дисперсных Ni–Mo-сульфидных систем в гидрировании установлено, что конверсия ароматических соединений и степень насыщения водородом при проведении процесса в атмосфере синтез-газа при температуре 340°C и давлении 5 МПа убывает в ряду антрацен > 2-метилнафталин ~ нафталин >> 1-метилнафталин (рис. 3).

Ввиду отсутствия стерических препятствий при сорбции молекул субстрата на активных центрах, гидрирование антрацена протекает с высокими скоростями, а конверсия достигает практически количественных значений при 340°C за 6 ч (рис. 3). Основные продукты реакции – дигидро- и октагидроантрацен, суммарное содержание которых составляет порядка 82%, в то время как на долю тетрагидроантрацена приходится не более 17%, а пергидроантрацен не образуется даже в следовых количествах. В связи с этим, несмотря на высокую конверсию, доля поглощенного водорода от теоретически

возможной составляет 32% и сопоставима с таковой для незамещенного нафталина (33%) и 2-метилнафталина (36%), степень превращения которых — 82% и 90% соответственно. Конверсия 1-метилнафталина не превышает 19%, а превращение, как и в случае 2-метилнафталина, протекает по пути гидрирования незамещенного ароматического кольца: соотношение 1- и 5-метилтетралинов составляет 1:1.7.

Закономерности превращения нафталина в атмосфере чистого водорода и синтез-газа, в том числе в присутствии воды, схожи с таковыми для метилзамещенных изомеров. При наличии в составе газовой смеси монооксида углерода конверсия нафталина составляет 82%, что на 5% ниже по сравнению с экспериментами в среде чистого водорода (рис. 4). Интересен тот факт, что, несмотря на наличие заместителей в ароматическом кольце, конверсия 2-метилнафталина в аналогичных условиях (340°C, 6 ч) выше. Например, при содержании серы 1.2 мас. % в условиях реакции водяного газа (содержание воды 10 мас. %) степень превращения 2-метилнафталина достигает 74%, в то время как для нафталина она не превышает 54% при доле поглощенного водорода (от теоретически возможной) 22% (рис. 1, б,

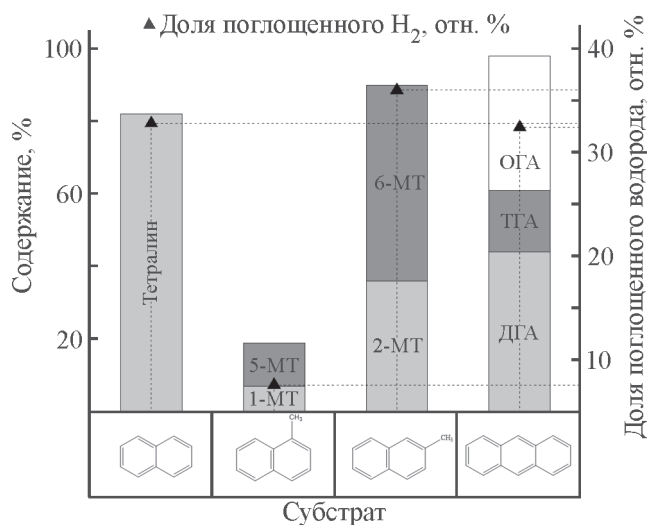


Рис. 3. Распределение продуктов гидрирования ароматических соединений и доля поглощенного водорода (от теоретически возможной) при проведении реакции в атмосфере синтез газа (CO:H₂ = 1:1) с использованием Ni–Mo сульфидных катализаторов, образующихся *in situ* из маслорастворимых предшественников.

Условия реакции: ω(Mo) = 0.06 мас. %, Mo:Ni = 3:1 (мольн.), ω(S) = 0.6 мас. %, субстрат:Мо = 45:1 (мольн.), P = 5 МПа (25°C), T = 340°C, t = 6 ч;
 МТ — метилтетралин, ДГА — дигидроатрацен, ТГА — тетрагидроатрацен, ОГА — октагидроатрацен.

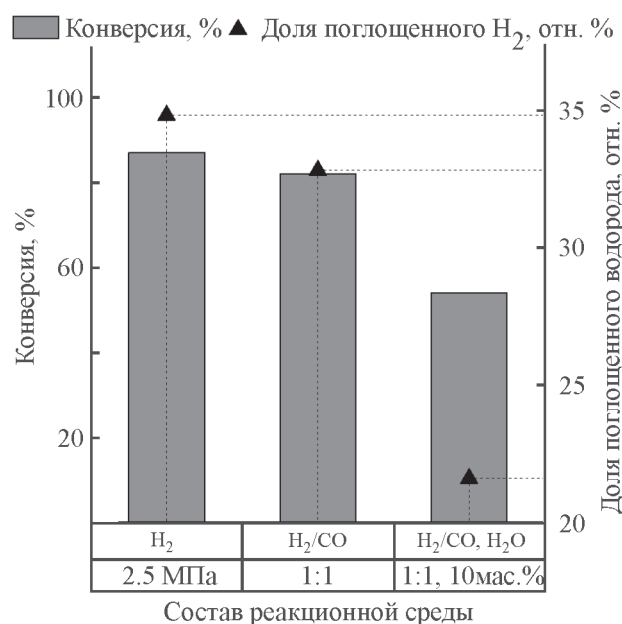


Рис. 4. Зависимость конверсии нафталина и доли поглощенного водорода (от теоретически возможной) от состава газовой смеси и реакционной среды при гидрировании субстрата с использованием Ni–Mo-сульфидных катализаторов, образующихся *in situ* из маслорастворимых предшественников.

Условия реакции: ω(Mo) = 0.06 мас. %, Mo:Ni = 3:1 (мольн.), ω(S) = 1.2 мас. %, нафталин:Мо = 45:1 (мольн.), P = 5 МПа (25°C), T = 340°C, t = 6 ч, ω(H₂O) = 10 мас. %.

рис. 4). Даже при уменьшении содержания серы до 0.6 мас. % конверсия 2-метилнафталина составляет 67%.

Сопоставимые значения степени превращения нафталина и его метилзамещенного производного наблюдаются при гидрировании в атмосфере чистого водорода (87% и 92%, соответственно) и синтез-газа (82% и 90% соответственно) при вдвое меньшем массовом содержании серы в случае реакций с участием 2-метилнафталина. Вероятно, в случае незамещенного нафталина большее влияние на взаимодействие молекул субстрата и водорода, адсорбированных на активных центрах катализатора, оказывают не стерические особенности сорбции (скорость адсорбции/десорбции), а конформационное состояние молекулы бициклического ароматического соединения (наличие конформационных изомеров) [30–32]. Поскольку гидрирование нафталина протекает последовательно по мере насыщения бензольных колец плоской молекулы субстрата водородом, образующиеся циклогексановые фрагменты приводят к уменьшению компланарности молекул полупродуктов и продуктов, в результате чего возникают стерические ограничения и реакция замедляется [30]. При этом, несмотря на наличие в молекуле антрацена трех конденсированных ароматических колец, значение его конверсии сопоставимо со степенью превращения нафталина и 2-метилнафталина за одно и то же время реакции (6 ч). Наличие же конформационных изомеров может также являться причиной отсутствия в продуктах реакции декалинов и пергидроантрацена, поскольку ориентация водорода при узловых атомах углерода молекулы-интермедиата, в особенности для антрацена, определяет условия гидрирования [30, 31].

Заключение

Таким образом, показано, что наличие примесных газов (CO, CO₂, CH₄) практически не влияет на эффективность выделения водорода из газовых смесей при его химическом связывании в ходе гидрирования ароматических соединений — жидких органических носителей — с использованием Ni–Mo-сульфидных катализаторов (без носителя), полученных *in situ* при диспергировании и последующем высокотемпературном разложении-сульфидировании маслорастворимых предшественников активного компонента в углеводородной среде. Установлено, что дисперсные Ni–Mo-сульфидные катализаторы активны в гидрировании 2-метилнафталина и обеспечивают конверсию не менее 90% в соответствующие тетралины (соотношение 6- и 2- изомеров

(1.5–1.7):1) в диапазоне температур 320–360°C при содержании в газовой смеси монооксида углерода и метана 25–50 об. % и общем давлении в системе 5 МПа. Показано, что: в условиях реакции водяного газа (содержание воды 10 мас. %, CO:H₂ = 1:1 при общем давлении в системе 5 МПа) активность сульфидных катализаторов и конверсия модельных субстратов снижается, что связано с отравлением активных центров при контакте с водой; для регенерации частиц активного компонента содержание серы, как предшественника сульфидирующего агента, должно быть не менее 1.2 мас. % при содержании молибдена 0.06 мас. %. Установлено, что конверсия ароматических соединений и степень насыщения водородом при проведении процесса в атмосфере синтез-газа (соотношение CO:H₂ = 1:1) при температуре 340°C и давлении 5 МПа убывает в ряду антрацен > 2-метилнафталин ~ нафталин >> 1-метилнафталин; помимо стерических затруднений при сорбции молекул субстрата (ввиду наличия заместителей в бензольном кольце) на скорость реакции гидрирования влияет структура конформационных изомеров молекул-интермедиатов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания тема № 121031300092-6 «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья».

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором, Э. А. Караханов — членом редакционной коллегии журнала «Наногетерогенный катализ». В остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. Л. Максимов и Э. А. Караханов сформулировали направление исследований, определили концепцию и цель работы; А. В. Вутолкина сформулировала задачи исследования, предложила методы и подходы для решения поставленных задач, составила план проведения экспериментальных исследований, провела критический анализ и оценку результатов каталитических экспериментов, подготовила графический материал для публикации; М. Ю. Таланова подготовила обзор современного состояния исследований, разработала методику хроматографического анализа многокомпонентных смесей (продуктов реакции); И. Г. Байгильдин и

Е. А. Изергина разработали методики экспериментальных исследований, провели каталитические эксперименты, интерпретировали данные хроматографического анализа, систематизировали результаты каталитических экспериментов.

Информация об авторах

Байгильдин Ильнур Галимович, аспирант, техник
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6759-4347>

Изергина Екатерина Алексеевна, студент
ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-6508-1793>

Таланова Марта Юрьевна, к.х.н., с.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1183-7706>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

Максимов Антон Львович, д.х.н., член-корр. РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Вутолкина Анна Викторовна, к.х.н., в.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9014-0909>

Список литературы

1. *Коптюг В. А., Матросов В. М., Левашов В. К.* Новая парадигма развития России в XXI веке. Комплексные исследования проблем устойчивого развития: идеи и результаты. 2-е изд. М.: Academia, Иркутск, РИЦ ГП Облформпечать, 2000. 459 с.
2. *Якубсон К. И.* Перспективы производства и использования водорода как одно из направлений развития низкоуглеродной экономики в Российской Федерации (обзор) // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 12. С. 1675–1695.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820120014>
[*Yakubson K. I.* Prospects for production and use of hydrogen as one of directions of the development of low-carbon economy in the Russian Federation // Russian J. of Appl. Chemistry. 2020. T. 93. N 12. P. 1775–1795. <https://doi.org/10.1134/S1070427220120010>].
3. *Макарян И. А., Седов И. В., Максимов А. Л.* Хранение водорода с использованием жидких органических носителей (обзор) // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 12. С. 1716–1733.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820120038>
[*Makaryan I. A., Sedov I. V., Maksimov A. L.* Hydrogen storage using liquid organic carriers // Russian J. of Appl. Chemistry. V. 2020. 93. N 12. P. 1815–1830. <https://doi.org/10.1134/S1070427220120034>].
4. *Shilov V., Potemkin D., Rogozhnikov V., Snytnikov P.* Recent advances in structured catalytic materials development for conversion of liquid hydrocarbons into synthesis gas for fuel cell power generators // Materials. 2023. V. 16. N 2. A. 599.
<https://doi.org/10.3390/ma16020599>
5. *Staffell I., Scamman D., Abad A. V., Balcombe P., Dodds P. E., Ekins P., Shan N., Ward K. R.* The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. P. 463–491.
<https://doi.org/10.1039/c8ee01157e>
6. *Филиппов С. П., Ярославцев А. Б.* Водородная энергетика: перспективы развития и материалы // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627–643.
<https://doi.org/10.1070/RCR5014>
[*Filippov S. P., Yaroslavtsev A. B.* Hydrogen energy: development prospects and materials // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. N 6. P. 627–643. <https://doi.org/10.1070/RCR5014>].
7. *Yanxing Z., Maoqiong G., Yuan Z., Xueqiang D., Jun S.* Thermodynamics analysis of hydrogen storage based on compressed gaseous hydrogen, liquid hydrogen and cryo-compressed hydrogen // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. N 31. P. 16833–16840.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.207>
8. *Muller K.* Technologies for the storage of hydrogen. Part 1: Hydrogen storage in the narrower sense // Chem. Bio. Eng. 2019. V. 6. N 3. P. 72–80.
<https://doi.org/10.1002/cben.201900009>
9. *Kikuchi Y., Ichikawa T., Sugiyama M., Koyama M.* Battery-assisted low-cost hydrogen production from solar energy: Rational target setting for future technology systems // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. N 3. P. 1451–1465.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.119>
10. *Фатеев В. Н., Алексеева О. К., Коробцев С. В., Серегина Е. А., Фатеева Е. В., Григорьев А. С., Алиев А. Ш.* Проблемы аккумулирования и хранения водорода // Chem. Problems. 2018. V. 16. N 4. P. 453–483.
<https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-4-453-483>].
11. *Mizuno Y., Ishimoto Y., Sakai S., Sakata K.* Economic analysis on international hydrogen energy carrier supply chains // J. Jpn Soc. Energy Resour. 2016. V. 38. N 3. P. 11–17. https://doi.org/10.24778/jjser.38.3_11
12. *Кустов Л. М., Каленчук А. Н., Богдан В. И.* Системы аккумулирования, хранения и выделения водорода // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 9. С. 897–916
[*Kustov L. M., Kalenchuk A. N., Bogdan V. I.* Systems for accumulation, storage and release of hydrogen // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. N 9. P. 897–916. <https://doi.org/10.1070/RCR4940>].
13. *Makepeace J. W., He T., Weidenthaler C., Jensen T. R., Chang F., Vegge T., Ngene P., Kojima Y., de Jongh P. E., Ping Chen P., David W. I. F.* Reversible ammonia-based and liquid organic hydrogen carriers for high density hydrogen storage: Recent progress // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. N 15. P. 7746–7767.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.144>
14. *Aakko-Saksa P. T., Cook C., Kiviaho J., Repo T.* Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy: a review and discussion // J. Power Sources. 2018. V. 396. P. 803–823.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.011>
15. *Borisov V. A., Fedorova Z. A., Temerev V. L., Trenikhin M. V., Svintsitskiy D. A., Muromtsev I. V., Arbuzov A. B., Shigarov A. B., Snytnikov P. V.* Ceria-

- zirconia-supported ruthenium catalysts for hydrogen production by ammonia decomposition // *Energies*. V. 16. N 4. A. 1743. <https://doi.org/10.3390/en16041743>].
16. *Usman M., Wan Daud W. M. A., Abbas H.* Dry reforming of methane: Influence of process parameters — A review // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015. V. 45. P. 710–744. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.026>
 17. *Недоливко В. В., Засыпалов Г. О., Вутолкина А. В., Гуцин П. А., Винокуров В. А., Куликов Л. А., Егызарьянц С. В., Караханов Э. А., Максимов А. Л., Глотов А. П.* Углекислотная конверсия метана (обзор) // *Журн. прикл. химии*. 2020. Т. 93. № 6. С. 763–787. <https://doi.org/10.31857/S0044461820060018> [*Nedolivko V. V., Zasyalov G. O., Vutolkina A. V., Gushchin P. A., Vinokurov V. A., Kulikov L. A., Egazar'yants S. V., Karakhanov E. A., Maksimov A. L., Glotov A. P.* Carbon dioxide reforming of methane // *Russian J. of Appl. Chemistry*. 2020. V. 93. N 6. P. 765–787. <https://doi.org/10.1134/s1070427220060014>].
 18. *Rabinowitz J. A., Kanan M. W.* The future of low-temperature carbon dioxide electrolysis depends on solving one basic problem // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. Article 5231. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19135-8>
 19. *Song Y., Zhang X., Xie K., Wang G., Bao X.* High-temperature CO₂ electrolysis in solid oxide electrolysis cells: developments, challenges, and prospects // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. N 50. A. 1902033. <https://doi.org/10.1002/adma.201902033>
 20. *Jorschick H., Vogl M., Preuster P., Bösmann A., Wasserscheid P.* Hydrogenation of liquid organic hydrogen carrier systems using multicomponent gas mixtures // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 31172–31182. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.018>
 21. *Баженов С. Д., Новицкий Э. Г., Василевский В. П., Грушевенко Е. А., Биенко А. А., Волков А. В.* Термостабильные соли и методы их выделения из алканоламиновых абсорбентов диоксида углерода (обзор) // *Журн. прикл. химии*. 2019. Т. 92. № 8. С. 957–979. <https://doi.org/10.1134/S0044461819080024> [*Bazhenov S. D., Novitskii E. G., Vasilevskii V. P., Grushevenko E. A., Volkov A. V., Bienko A. A.* Heat-stable salts and methods for their removal from alkanolamine carbon dioxide absorbents (review) // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 8. P. 1045–1063. <https://doi.org/10.1134/S1070427219080019>].
 22. *Макарян И. А., Седов И. В.* Катализаторы гидрирования/дегидрирования для систем хранения водорода на основе жидких органических носителей (обзор) // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 5. С. 591–605. <https://doi.org/10.31857/S0028242121050026> [*Makaryan I. A., Sedov I. V.* Hydrogenation/dehydrogenation catalysts for hydrogen storage systems based on liquid organic carriers (a review) // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. N 9. P. 977–988. <https://doi.org/10.1134/S0965544121090085>]
 23. *Vutolkina A. V., Glotov A. P., Zanina A. V., Makhmutov D. F., Maximov A. L., Egazar'yants S. V., Karakhanov E. A.* Mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 supported Ni-Mo sulfide catalysts for HYD and HDS via in situ hydrogen generation through a WGSR // *Catal. Today*. 2019. V. 329. P. 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.030>
 24. *Vutolkina A., Glotov A., Baygildin I., Talanova M., Maximov A., Karakhanov E.* Ni-Mo sulfide nanosized catalysts from water-soluble precursors for hydrogenation of aromatics under water gas shift conditions // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. P. 949–966. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1115>
 25. *Vutolkina A., Baygildin I., Glotov A., Cherednichenko K., Maximov A. L., Karakhanov E.* Dispersed Ni-Mo sulfide catalysts from water-soluble precursors for HDS of BT and DBT via in situ produced H₂ under Water gas shift conditions // *Appl. Catal., B*. 2021. V. 282. A. 119616. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119616>
 26. *Князева М. И., Панюкова Д. И., Кучинская Т. С., Куликов А. Б., Максимов А. Л.* Влияние состава кобальт-молибден содержащих сульфониевых тиосолей на гидрирующую активность сформированных на их основе in situ наноразмерных катализаторов // *Наногетерогенный катализ*. 2019. Т. 4 № 2. С. 96–103. <https://doi.org/10.1134/S2414215819020060> [*Knyazeva M. I., Panyukova D. I., Kuchinskaya T. S., Kulikov A. B., Maximov A. L.* Effect of composition of cobalt-molybdenum-containing sulfonium thiosalts on the hydrogenation activity of nanosized catalysts in situ synthesized on their basis // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 12. P. 1285–1292. <https://doi.org/10.1134/S0965544119120065>].
 27. *Князева М. И., Панюкова Д. И., Максимов А. Л.* Свойства наноразмерного сульфидного кобальт-молибденового катализатора, сформированного in situ из тиосоли сульфония // *Наногетерогенный катализ*. 2019. Т. 4. № 1. С. 23–29. <https://doi.org/10.1134/S2414215819010040> [*Knyazeva M. I., Panyukova D. I., Maximov A. L.* Properties of nanosized cobalt-molybdenum sulfide catalyst formed in situ from sulfonium thiosalt // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. N 5. P. 504–510. <https://doi.org/10.1134/S0965544119050049>].
 28. *Байгильдин И. Г., Караханов Э. А., Максимов А. Л., Вутолкина А. В.* Гидрирование бифенила с использованием синтез-газа для очистки и транспортировки водорода: возможность применения дисперсных каталитических систем на основе сульфидов переходных металлов // *Наногетерогенный катализ*. 2021. Т. 6. № 2. С. 114–121. <https://doi.org/10.56304/S2414215821020027> [*Baigildin I. G., Karakhanov E. A., Maximov A. L., Vutolkina A. V.* Biphenyl hydrogenation with syngas for hydrogen purification and transportation: performance of dispersed catalytic systems based on transition metal sulfides // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. N 10. P. 1131–1137. <https://doi.org/10.1134/s0965544121100078>].

29. *Vutolkina A. V., Baigildin I. G., Glotov A. P., Pimerzin Al. A., Akopyan A. V., Maximov A. L., Karakhanov E. A.* Hydrodeoxygenation of guaiacol via in situ H₂ generated through a water gas shift reaction over dispersed Ni–MoS-catalysts from oil-soluble precursors: tuning the selectivity towards cyclohexene // *Appl. Catal. B.* 2022. V. 312. A. 121403. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121403>
30. *Kalenchuk A. N., Bogdan V. I., Dunaev S. F., Kustov L. M.* Influence of steric factors on reversible reactions of hydrogenation-dehydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons on a Pt/C-catalyst in hydrogen storage systems // *Fuel.* 2020. V. 280. A. 118625. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118625>
31. *Kalenchuk A. N., Koklin A. E., Bogdan V. I., Kustov L. M.* Hydrogenation of naphthalene and anthracene on Pt/C catalysts // *Rus. Chem. Bull.* 2018. V. 67. N 8. P. 1406–1411. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2232-2>
32. *Kalenchuk A. N., Bogdan V. I., Dunaev S. F., Kustov L. M.* Dehydrogenation of polycyclic naphthenes on a Pt/C-catalyst for hydrogen storage in liquid organic hydrogen carriers // *Fuel Proc. Technol.* 2018. V. 169. P. 94–100, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.09.023>
-