# Обзоры

УДК 544.169+544.162+541.68

# Применение углеродных материалов в каталитических системах для гидрирования—дегидрирования жидких органических носителей водорода \*

А. Н. Каленчук, a, b В. И. Богдан, b, a С. Ф. Дунаев, a Л. М. Кустов  $a, b \star$ 

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

<sup>б</sup>Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47. Факс: (499) 137 2935. E-mail: lmkustov@mail.ru

Проведено сравнение углеродных материалов с разными текстурными характеристиками (активированный уголь, углеродные нанотрубки и сибунит) для целей получения, хранения водорода и его выделения в процессах с использованием жидких органических носителей водорода. Сочетание структурных и физико-химических характеристик (функционализация поверхности, регулируемое взаимодействие металл—углерод и относительная химическая инертность) обусловливает преимущества современных углеродных материалов перед оксидами в качестве носителей катализаторов, так как позволяет проводить процессы накопления (гидрирование) и выделения (дегидрирование) водорода без образования продуктов крекинга. Показана перспективность Pt-катализаторов на основе сибунита в данных реакциях.

**Ключевые слова:** углеродные носители катализаторов, гидрирование, дегидрирование, хранение водорода.

# Введение

Углерод всегда имел важное значение в жизни человека. В настоящее время, несмотря на распространение атомной и электроэнергии, большую часть энергии по-прежнему получают и хранят в виде углеродсодержащего сырья

<sup>(</sup>нефть, ~40%; уголь, ~27%; газ, ~23%)<sup>1—3</sup>. В то же время в условиях все возрастающих требований к экологии большой интерес вызывает проблема перехода от ископаемых источников энергии к возобновляемым. В рамках данной тенденции развитие получают технологии, в которых углеродсодержащие материалы служат не только топливом. После специальной обработки углеродные матрицы активно используют как адсорбенты<sup>4—9</sup>. Вследствие разработки современных

<sup>\*</sup> Посвящается академику Российской академии наук М. П. Егорову в связи с его 70-летием.

методов синтеза, способствующих закреплению наночастиц металлов на поверхности углеродных материалов, последние находят широкое применение в качестве носителей для гетерогенного катализа $^{11-16}$ . Примеры подходов к формированию моно- и биметаллических наночастиц на оксидных и углеродных носителях приведены в работах<sup>17-23</sup>. Для целого ряда реакций органических соединений установлено также, что углеродные материалы и сами по себе, и легированные гетероатомами, такими как фтор, сера, азот или кислород, способствуют повышению эффективности каталитических процессов по сравнению с традиционными катализаторами $^{24-30}$ . В частности, материалы на основе модифицированных активированных углей используют как катализаторы в реакциях гидрирования полициклических углеводородов<sup>31</sup>, дегидрирования спиртов<sup>32</sup>, а на основе оксида графита и функционализированного оксида графена — в реакциях окисления<sup>33</sup> или гидрировании олефинов<sup>34</sup>, в реакции Фриделя—Крафтса<sup>35</sup>, полимеризации<sup>36</sup>, а также в реакции раскрытия эпоксидного цикла<sup>37</sup>. Улучшение показателей процессов (конверсия, производительность) во многом достигается за счет способности углеродных материалов обеспечить более эффективную адсорбцию реагента и быструю десорбцию продуктов реакции<sup>38</sup>. Эффективность адсорбции, как правило, определяют текстурные характеристики (размер и форма  $nop^{39}$ ) и наличие специфических адсорбционных центров<sup>40</sup>. Большую роль играет взаимодействие между носителем и металлом (или группой металлов), которое влияет на строение би- или полиметаллическиих наночастиц $^{41-48}$ . Новое направление для реализации возможностей углеродных материалов и катализаторов на их основе дает концепция водородной энергетики, основанная на использовании водорода в качестве основного экологически чистого носителя энергии вместо топлива, производимого из углеводородного сырья $^{41-43}$ .

В представленном обзоре кратко рассмотрены примеры применения углеродных материалов для процессов получения, накопления и хранения водорода, а также его выделения путем дегидрирования жидких органических носителей водорода.

# Производство водорода из метана

В настоящее время наибольшее распространение в промышленности получили процессы производства водорода, основанные на перера-

ботке природного газа, главным компонентом которого является метан. Известны такие методы производства водорода с использованием метана, как паровая конверсия, парциальное окисление, углекислотный риформинг и автотермическая конверсия $^{49-50}$ . Общий набор реакций, протекающих в ходе данных процессов, может быть представлен следующим образом $^{51,52}$ :

паровая конверсия метана

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$$
  
 $(\Delta H_{298} = 206.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}),$  (1)

— «сухая» (углекислотная) конверсия метана

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO + 2 H_2$$

$$(\Delta H_{298} = 247.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}),$$
 (2)

парциальное окисление метана

$$CH_4 + 0.5 O_2 - CO + 2 H_2$$

$$(\Delta H_{298} = -35.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}),$$
 (3)

паровая конверсия СО

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

$$(\Delta H_{298} = -41.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}),$$
 (4)

- крекинг метана

$$CH_4 = C + 2 H_2 (\Delta H_{298} = 75.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}),$$
 (5)

реакция Будуара

2 CO = C + CO<sub>2</sub> (
$$\Delta H_{298} = -172.2 \text{ кДж • моль}^{-1}$$
), (6)

реакция водяного газа

$$(\Delta H_{298} = 131.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}),$$
 (7)

— полное окисление углерода

$$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2 (\Delta H_{298} = -393.7 \text{ кДж • моль}^{-1}), (8)$$

реакция метанирования

$$CO_2 + 4 H_2 - CH_4 + 2 H_2O$$

$$(\Delta H_{298} = -165 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}).$$
 (9)

Как видно из уравнений (1)—(9), все приведенные способы получения водорода из углеводородного сырья способствуют образованию значительных количеств газов  $CO_x$ , что нивелирует преимущества применения водорода в качестве экологически чистого топлива. В отличие от указанных методов, реакция термокаталитического разложения (ТКР) метана <sup>53,54</sup> позволяет производить чистый водород, свободный от газов  $CO_x$ :  $CH_4 = C + 2H_2$ . В качестве катали-

заторов, как правило, служат металлнанесенные системы на основе Fe, Cu, Co, Ni и их сплавов<sup>55-59</sup>. Однако процесс является эндотермическим ( $\Delta H = 75.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  при 298 K (см. лит. 60)) и требует использования температур выше 1200 °C. Вместе с тем получаемый по реакции ТКР углерод способствует дезактивации катализаторов. Регенерацию последних проводят путем сжигания или газификации осажденного углерода. Это, в свою очередь, приводит к образованию большого количества СО2, что, как и в случае способов (1)—(9), также нивелирует преимущества применения полученного по методу ТКР водорода в качестве экологически чистого топлива. Поэтому необходимым условием для крупномасштабного производства чистого водорода по методу ТКР является разработка эффективных катализаторов, способствующих понижению температуры процесса, уменьшению дезактивации и увеличению скорости реакции.

С этой целью для реакции ТКР метана проведено сравнение<sup>61</sup> нескольких видов углеродных материалов с различной структурой (активированный уголь, сажа, углеродные нанотрубки и стеклоуглерод). Оно показало, что скорость разложения метана на ранней стадии реакции зависит от совокупной площади поверхности катализатора. Образующийся в результате взаимодействия углерод покрывает поверхность катализатора, а активность катализатора снижается тем сильнее, чем меньше площадь поверхности. В то же время установлено, что даже после снижения активности катализатора величина конверсии метана практически не меняется. По мнению авторов работы $^{61}$ , это связано с тем, что углерод, образующийся при разложении метана, сам выступает в качестве катализатора. В другой работе $^{62}$  сделан аналогичный вывод о том, что углерод, образующийся при разложении метана, снижает активность, покрывая катализатор, но сам также действует как катализатор, причем независимо от природы используемых углеродных материалов. В частности, применяемые в качестве катализаторов углеродные материалы с разными текстурными характеристиками, такие как активированный уголь, сажа, мезопористый углерод и углеродные нановолокна, обеспечивали конверсию метана на уровне 17% в течение более 600 мин. При этом, вне зависимости от исходных текстурных характеристик углеродного материала, удельная площадь поверхности, которую покрывал образующийся углерод, в каждом случае составляла около 10  $M^2 \cdot \Gamma^{-1}$ . Синтезированный позднее 63 углеродный материал с площадью поверхности  $S_{\rm БЭТ}=2182~{\rm M}^2\cdot {\rm r}^{-1}$  (определена методом Брунауэра—Эммета—Теллера) и объемом пор  $V_{\rm por}=1.82~{\rm cm}^3\cdot {\rm r}^{-1}$  позволил достичь более высоких начальной конверсии метана и устойчивости к дезактивации, чем в случаях описанных ранее материалов. Высказано предположение  $^{63}$ , что эффект связан с иерархической тримодальной структурой данного синтезированного углеродного материала, в которой внутренние мезо- и микропоры обеспечивали большое число активных центров и свободное пространство для осаждения углерода, в то время как интермезопоры служили в качестве пор для транспортировки молекул метана.

Эти и другие данные указывают на важное преимущество катализаторов на основе углеродных материалов в реакции разложения метана, которое дает возможность выбора материалов с необходимыми величинами площади поверхности и пористости при широком выборе из разного рода углеродных структур. Кроме того, углеродные материалы обладают большей устойчивостью к высоким температурам (в отсутствие кислорода) и к примесям серы, чем металлические катализаторы $^{64,65}$ . Однако следует отметить, что получаемый в процессе ТКР углерод не обладает такой же активностью в реакции, как исходный углеродный материал<sup>54</sup>. Кроме того, как и многие металлнанесенные катализаторы, современные углеродные материалы подвержены дезактивации в процессе ТКР и не способны длительное время поддерживать активность катализаторов на их основе.

В то же время показано $^{61}$ , что углерод, синтезированный из некоторых углеводородов, обладает большей активностью при повторном использовании, чем углерод из метана. Авторы работы $^{61}$  составили следующий ряд активности: C(бензол) > C(ацетилен) > C(этилен) > C(пропан) >> С(метан). С учетом высокой активности углеродного материала, полученного из бензола, высказано<sup>61</sup> предположение о возможности экстраполяции положительных каталитических эффектов, достигнутых за счет контролируемого распределения пор по размерам, на другие гетерогенные каталитические процессы, такие, как гидрирование<sup>31</sup> и дегидрирование жидких органических носителей водорода<sup>66</sup> для целей хранения водорода в химически связанном состоянии. С учетом подобного предположения представляет интерес сравнить исходные структурные особенности наиболее часто используемых в катализе углеродных материалов, что в том числе может способствовать анализу возможных причин дезактивации катализаторов и путей их регенерации.

# Описание характеристик некоторых углеродных материалов

В настоящее время существует довольно широкий выбор современных углеродных материалов, которые могут быть изготовлены разными способами. Структуры многих из них близки к графиту, часто они имеют участки, подобные графиту, и состоят преимущественно из sp<sup>2</sup>гибридизованных атомов углерода, характризующихся определенной степенью упорядоченности расположения в пространстве. Наибольшее распространение среди них получили активированные угли (activated carbon; AC), получаемые путем пиролиза в бескислородной среде бурых, каменных или древесных углей, а также органических веществ, богатых углеродом. Структуру АС можно описать как сеть дефектных плоскостей, сшитых случайным образом со свободными междоузлиями между ними, в том числе посредством алифатических мостиковых групп<sup>67</sup>. В отличие от графита, являющегося кристаллическим материалом, плоскости АС беспорядочно сдвинуты как относительно друг друга, так и в направлениях, перпендикулярных плоскости слоев, что обусловливает аморфную структуру АС. При этом образцы АС обладают развитой поверхностью и содержат все виды пор $^{68,69}$ , как это видно из таблицы 1. Для увеличения пористости АС активируют обработкой водяным паром при очень высоких температурах.

В стандартном образце АС средний радиус пор составляет от <1.5 до >50 нм, суммарный объем пор —  $0.2-1.2\,\mathrm{cm^3\cdot r^{-1}}$ . В то же время сложная структура АС не позволяет получать разные образцы с одинаковой пористостью. Это затрудняет достижение контролируемой воспроизводимости каталитических свойств, в том числе вследствие того, что каждому классу пор соответствует свой механизм адсорбции. В микропорах из-за малых их размеров адсорбция протекает

Таблица 1. Классификация пор в активных углях

Тип пор	Линейный размер, $X$ /нм	Удельная поверхность, $S_{yд}/M^2 \cdot r^{-1}$
Микропоры	<2	1000—2000
Мезопоры	2—50	10—500
Макропоры	>50	0.5—2.0

во всем объеме без возникновения адсорбционной пленки на стенках пор. Для количественного описания адсорбции в порах такого размера используется теория заполнения микропор (теория Дубинина). Напротив, в макропорах кривизной поверхности обычно пренебрегают, что позволяет рассматривать поверхность стенок в виде плоскости. В этом случае адсорбция протекает с появлением адсорбционной пленки на поверхности АС и хорошо описывается с помощью уравнения Лэнгмюра. Для мезопор кривизной поверхности пренебречь не удается и на стенках пор получается тонкая полимолекулярная пленка адсорбированного вещества. Последние хорошо смачиваются жидким сорбатом, в результате чего образуется вогнутый мениск жидкости (капиллярная конденсация). Для мезопор процесс адсорбции описывается теориями Поляни и БЭТ.

Очевидные недостатки АС — его слабые эксплуатационные характеристики, такие как прочность на истирание и прочность на раздавливание  $(5-60 \,\mathrm{kr}\cdot\mathrm{cm}^{-2})^{68}$ . С учетом этого относительно недавно были разработаны технологии синтеза трехмерных углеродных материалов, которые обладают существенно более высокими прочностными характеристиками, чем АС, и характеризуются большей упорядоченностью структуры<sup>70</sup>. Катализаторы на их основе проявляют высокую активность и стабильность, часто даже большую, чем катализаторы на основе традиционных оксидных материалов, что достигается благодаря сильному взаимодействию металл—углерод с sp<sup>3</sup>-гибридизованными участками или π-функциональными группами поверхности углеродного носителя<sup>67</sup>. Наиболее известным примером новых углеродных материалов являются углеродные нановолокна и углеродные нанотрубки (УНТ)<sup>71-74</sup>. В углеродных нановолокнах между графитовыми слоями существует сильное взаимодействие, затрудняющее доступ для субстрата к внутренней поверхности материала в процессе реакции. Напротив, наличие полостей внутри УНТ потенциально увеличивает площадь контакта катализатора и субстрата, а большая кривизна графитовых слоев способствует образованию активных sp<sup>3</sup>-подобных связей 75,76. Разделяют одностенные и многослойные УНТ, представляющие собой протяженные цилиндрические углеродные структуры. На примере сорбции водорода метод функционала плотности DFT (Density Functional Theory) показывает, что расчетные величины энергии сорбции  $E_{\text{sorb}}(H_2)$  для внешней и внутренней поверхно-

**Рис. 1.** Кислородсодержащие группы на поверхности углеродных материалов: I — карбоксильные, 2 — лактонные, 3 — фенольные, 4 — карбонильные, 5 — ангидридные, 6 — эфирные, 7 — хинонные.

стей первых из них различаются не сильно и равны 4.7 и 6.0 кДж · (моль  $H_2$ )<sup>-1</sup> соответственно<sup>77</sup>—<sup>79</sup>. Для сравнения: в канавках на поверхности УНТ и в каналах между трубками значения  $E_{\text{sorb}}(H_2)$ выше и составляют 8.6 и 11.5 кДж  $\cdot$  (моль  $H_2$ ) $^{-1}$ . При этом варьирование степени спиральности и диаметра таких УНТ способно оказывать влияние на процессы переноса заряда при нанесении на них металлических наночастиц<sup>67</sup>. Следовательно, многослойные УНТ, составленные из вложенных друг в друга коаксиальных одностенных УНТ, могут служить уникальными подложками для управляемого формирования наноархитектуры гетерогенных катализаторов. Сдерживающим фактором для широкого применения УНТ является отсутствие надежных способов получения чистых материалов, так как в процессе синтеза возможно образование других модификаций углерода, таких как фуллерены, многослойные полиэдрические наночастицы, микрокристаллы графита и аморфного углерода. В зависимости от метода синтеза зачастую содержание самих УНТ не превышает 20-70%, что существенно влияет на экспериментальные данные<sup>77-79</sup>.

Другой пример современных пористых углеродных материалов — сибунит. Он представляет собой глобулярный углерод-углеродный композиционный материал, который состоит из наноразмерных частиц, связанных между собой пиролитическим углеродом<sup>70</sup>. Сибунит получают путем матричного синтеза, одной из стадий ко-

торого является осаждение пироуглерода на поверхности технического углерода (сажи). Частицы наполнителя сгорают при активации, а полости внутри пиролитической матрицы соответствуют размеру частиц наполнителя. Суммарный объем пор в стандартном образце сибунита составляет  $0.2-1.2~{\rm cm}^3 \cdot {\rm r}^{-1}$ , что близко к параметрам АС. В то же время сибунит является преимущественно мезопористым материалом, в котором распределение пор выглядит следующим образом:  $V_{\rm микро}$ ,  $0.01-0.15~{\rm cm}^3 \cdot {\rm r}^{-1}$ ;  $V_{\rm мезо}$ ,  $0.2-0.8~{\rm cm}^3 \cdot {\rm r}^{-1}$ ;  $V_{\rm макро}$ ,  $0.1-1.0~{\rm cm}^3 \cdot {\rm r}^{-1}$ ; средний радиус пор составляет  $4-200~{\rm hm}$ . В то же время средний размер пор типичного образца сибунита равен  $20-50~{\rm hm}$ .

Помимо текстурных характеристик углеродных материалов, не менее важное влияние на каталитические свойства катализаторов на их основе оказывают имеющиеся на поверхности активные центры. В качестве последних, как правило, выступают кислородсодержащие группы, такие как карбоксильные, карбонильные, лактоновые, фенольные, хинонные, эфирные и ангидридные функциональные группы (рис. 1).

Входящие в состав данных функциональных групп атомы кислорода находятся в основном на боковых поверхностях графитовых слоев и в местах дефектов поверхности. При этом группы 1-3 и 5 обладают кислотными свойствами, а карбонильные (4) и эфирные (6) группы или их сочетания — основными свойствами, но сила указанных кислотных и основных групп зависит

**Таблица 2.** Значения энергий связи для разных функциональных групп на поверхности углеродных материалов по данным РФЭС (O1s и C1s)

Поверхностная группа	Энергия связи/эВ		
	Спектр C1s	Спектр O1s	
${\mathrm{C-C}\;(\mathrm{sp^2})}$	284.4—284.6 <sup>83,84</sup>	_	
$C-C(sp^3)$	$285.2 - 285.4^{83}$	_	
Неорганический кислород	_	530.0 <sup>84</sup>	
Фенольные, спиртовые и эфирные группы (—С—О)	286.0—286.3 <sup>84,85</sup>	532.3—532.9 3 <sup>84,85</sup>	
Карбонильные и хинонные группы (—С=О)	287.0—287.6 <sup>84,85</sup>	531.5—531.9 3 <sup>84,85</sup>	
Карбоксильные и сложноэфирные группы (—СОО)	288.5—289.6 <sup>84,85</sup>	533.9 <sup>84</sup>	
Карбонатные группы и адсорбированные СО и СО <sub>2</sub>	$290.5 - 291.2^{85}$	_	
Адсорбированная вода	_	536.0 3 <sup>84</sup>	
$\pi$ — $\pi^0$ -Переход	290.5 <sup>84</sup>	_	

от окружения  $^{80,81}$ . Проявление углеродом основных свойств могут обусловливать также ароматические  $\pi$ -электроны  $^{82}$ . Наглядную информацию о поверхностных функциональных группах удается получить с помощью метода  $P\Phi$ ЭС посредством разложения 1s-сигналов атомов углерода и кислорода (табл. 2).

# Хранение водорода

Разработка новых типов катализаторов на основе углеродных материалов представляет также большой интерес<sup>83—85</sup> при получении чистого водорода, его хранении и выделении. Как и в случае хранения больших запасов электроэнергии, традиционные системы транспортировки и хранения водорода в настоящее время слабо приспособлены к широкому применению. Такие системы основаны на использовании сжатого и жидкого водорода, что либо взрывоопасно или дорого, либо энергоемко. В этой связи в последнее время все более актуальна разработка альтернативных систем на основе химических соединений, в которых водород входит в структуру как элемент, и потому плотность и содержание в них  $H_2$  не зависят от внешних факторов. К сожалению, для большинства химических соединений с высоким содержанием водорода  $(NH_3, H_2O, HCOOH, CH_3COOH$  и т.д.) его выделение носит необратимый характер или является чрезвычайно энергозатратным. В этих условиях большой интерес представляют системы на основе органических носителей водорода, способных к регенерации посредством реакций гидрирования—дегидрирования<sup>86—89</sup>. В данных реакциях сочетание структурных и физикохимических характеристик (большая удельная поверхность, высокая пористость и относительная химическая инертность) обусловливает преимущество современных углеродных материалов перед оксидными носителями $^{90}$ . Оксидные носители, такие как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> или мезопористый кремнезем и цеолиты, за счет присутствия кислотных центров разной силы в разной степени способствуют образованию продуктов крекинга или гидрогенолиза, особенно в высокотемпературной реакции дегидрирования. Это ведет к деградации субстрата, в результате чего снижается число циклов гидрирования—дегидрирования и в конечном счете уменьшается количество хранимого и выделяемого водорода.

Системы хранения водорода (СХВ) на основе органических носителей водорода представляют собой сопряженную пару субстратов (насыщен-

ное водородом  $(H_2^+)$  нафтеновое соединение и ненасыщенное  $(\bar{H}_2^-)$  ароматическое соединение), способных в процессе реакций дегидрирования к выделению водорода и гидрированию образуемого арена обратно в нафтен $^{91-100}$ . Наиболее детально исследованными среди регенерируемых органических пар соединений являются СХВ на основе соединений с емкостью менее 6.2-6.5 мас.% (12H-N-этилкарбазол, 18H-дибензилтолуол, толуол). С учетом неизбежных потерь интерес вызывают системы с емкостью выше 7.2 мас.%. Среди них известны пары бензол-циклогексан, нафталин-декалин, бифенил-бициклогексил и терфенил-пергидротерфенил, самыми эффективными катализаторами для реакций гидрирования—дегидрирования которых являются гетерогенные системы Pt/C. 99,100 Отметим, что наиболее часто используемая в промышленных процессах пара субстратов бензол-циклогексан обладает высоким давлением насыщенных паров (Рнп) при нормальных условиях (давление насыщенного пара составляет  $^{101}$  12.7 и 13.0 кПа соответственно), что обусловливает высокую летучесть обоих субстратов и способствует их уносу вместе с водородом при дегидрировании. Это физически снижает количество хранимого и выделяемого системой СХВ водорода. Введение в структуру метильного заместителя позволяет снизить летучесть для системы толуол-метилциклогексан в 2-3 раза  $(P_{\rm H\Pi} = 3.8 \text{ и } 6.2 \text{ к}\Pi \text{a})^{101}$ , но приводит к падению емкости по водороду до 6.5 мас. % Н2, что крайне нежелательно при практическом использовании систем хранения и выделения водорода на их основе. Увеличение же числа углеводородных циклов в полициклических соединениях понижает летучесть субстратов до контролируемого уровня ( $P_{\rm H\Pi}$  < 0.1 кПа) без потери емкости по водороду. Гидрирование ароматических субстратов в присутствии платиновых катализаторов на разных углеродных носителях

Помимо прямой задачи накопления водорода, его хранения и выделения, проблема СХВ пересекается с не менее актуальными проблемами ожижения угля 102—104, снижения содержания ароматических и полиароматических углеводородов 105,106 в моторных маслах и топливах, а также проблемой получения высококачественных авиационных топлив. Глубокое гидрирование — эффективное решение для каждой из данных задач. Поскольку для последних двух из них наличие реакций каталитического крекинга и гидрогенолиза не является критичным, то для проведения гидрирования используют широкий круг

нанесенных катализаторов на основе оксидных носителей  $^{107-109}$ . В то же время для многократных циклов гидрирования—дегидрирования в системах СХВ из-за необходимости обеспечивать высокую чистоту водорода лучше подходят катализаторы на благородных металлах, нанесенных на относительно инертные углеродные носители<sup>110</sup>. Известно, что переходные металлы, особенно благородные, способствуют образованию диссоциативно адсорбированного активного водорода (Н···Н), а углеродные материалы водородного радикала (Н'), что совместно способствует осуществлению реакции гидрирования ароматических соединений при относительно низких температурах без образования продуктов крекинга и реакции раскрытия кольца 111-114. При проведении гидрирования антрацена при одинаковых температурах и парциальном давлении водорода 1.0 МПа на необработанном и деминерализованном образцах активированного угля с зольностью менее 0.1 мас.% получены 111 практически равные значения конверсии антрацена и распределения продуктов в обоих случаях. Поэтому сделан<sup>111</sup> вывод, что каталитически активным компонентом активированного угля является сам углерод, а не содержащиеся в нем неорганические включения. Другими словами, гидрирование антрацена происходит благодаря тому, что каталитически активный углерод способствует расщеплению молекулярного водорода до атомарного и его переносу в один из ароматических циклов. Однако в условиях сильных стерических затруднений степень гидрирования антрацена даже при температуре 300 °C на подобном неметаллическом катализаторе ограничивается образованием дигидро- и тетрагидроантрацена. В то же время отметим, что для полного гидрирования полицикликлических углеводородов на классических нанесенных катализаторах требуются жесткие условия.

Проведено<sup>115</sup> гидрирование антрацена на нанесенном катализаторе Pd/C с высокой конверсией и селективностью по отношению к целевым гидрогенизированным продуктам без образования продуктов крекинга и реакции раскрытия кольца. Установлено<sup>115</sup>, что селективность катализаторов в отношении образуемых полугидрированных продуктов зависит от температуры, достигая максимума при температуре 300 °С и давлении 30 атм. Однако в данном случае основным продуктом является декагидроантрацен, а выход конечного пергидроантрацена (ПГА) не превысил 25%. По мнению авторов работы<sup>115</sup> при высокой температуре и малой продолжительности

контакта субстрат—катализатор активность последнего зависит от наличия в нем большого количества поверхностных дефектов, способствующих переносу водорода к молекуле антрацена. При более продолжительном контакте основными факторами, способствующими достижению высокой степени гидрирования, являются пористость и плотность наночастиц Pd в катализаторе.

Изучены<sup>116—118</sup> особенности процессов глубокого гидрирования (конверсия выше 95%) моно-, би- и трикарбоциклических ароматических углеводородов с разной степенью конденсации (бензол, бифенил, терфенил, нафталин, антрацен) на гетерогенном катализаторе 3% Pt/C. Установлены маршруты реакций с учетом образования промежуточных соединений и для каждой стадии определены начальные скорости гидрирования 116-118. Показано, что на начальной стадии процесса скорость каталитического гидрирования исследованных ароматических субстратов 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.

В то же время на Ni-катализаторе, нанесенном на алюмосиликат магния (attapulgite), удалось достичь 111 высокой конверсии при гидрировании антрацена при относительно низкой температуре (175 °C). Высказано предположение 111, что на данной системе также образуется активная форма водорода (H···H), что обусловливает высокую селективность по *цис*-ПГА по сравнению с *транс*-формой ПГА. При повышении температуры связь H···H расщепляется с генерированием радикалов H·, что, однако, не способствует ускорению реакции глубокого гидрирования антрацена.

# Дегидрирование в присутствии платиновых катализаторов на разных углеродных носителях

Выше было показано, что использование углерода в качестве катализатора позволило достичь некоторых положительных эффектов при гидрировании ароматических углеводородов. При обобщении данных, полученных для разных углеродных структур, установлено 119, что доминирующая форма адсорбции и реакционный путь зависят от катализатора (природа активного компонента и носителя, предварительная обработка катализатора и способ его приготовления), а так-

же условий реакции (температура, давление водорода и концентрации реагентов). Однако дегидрирование нафтеновых соединений, в том числе для целей выделения водорода в системах хранения водорода в химически связанном состоянии, имеет больше специфики, чем гидрирование их сопряженных ареновых аналогов<sup>120,121</sup>. Видимо, поэтому работ, посвященных использованию углеродных катализаторов в реакции дегидрирования, относительно немного. Так, изучены 122-124 реакции дегидрирования и разложения спиртов, которые катализируются активированными углями. Важный вывод из полученных результатов заключается в том, что реакции лучше протекают на кислотных центрах карбоксильного типа, расположенных, в основном, на внешней поверхности углеродных частиц. В то же время следует отметить, что в литературе представлены работы, посвященные использованию в реакции дегидрирования катализаторов, в которых углеродные материалы служат носителями катализаторов. В частности, на примере дегидрирования этанола показано<sup>125</sup> существенное преимущество нанесенных ката-

**Таблица 3.** Параметры дегидрирования пергидро-*мета*терфенила на нанесенных на разные носители катализаторах Pt/C после проведения реакции в течение 90 мин ( $T=320\,^{\circ}\mathrm{C}, 1\,\mathrm{u}^{-1}, 1\,\mathrm{atm}$ ) 126

Катализатор*	Размер зерна/мм	Кон- версия	Селектив- ность	
	(гранулы)	%		
10%Pt/AC («Aldrich»)	<0.1	88	65	
3%Pt/AC («Aldrich»)	< 0.1	92	94	
10%Pt/AC (БАУ)	2—3	92	89	
5%Pt/AC (AP-Б)	>2	89	75	
3%Pt/AC (AP-Б)	>2	76	65	
5%Pt/УНТ	< 0.1	83	81	
3%Pt/УНТ	< 0.1	79	72	
5%Pt/Сибунит	1.5 - 1.8	94	95	
3%Pt/Сибунит	1.5 - 1.8	91	95	
1%Pt/Сибунит	1.5 - 1.8	98	81	
1%Pt/Сибунит	0.1**	92	73	

<sup>\*</sup> БАУ — березовый активированный уголь, AP-Б — активный рекуперационный уголь типа Б. \*\* Искусственное дробление гранул (1.5-1.8 мм).

лизаторов по сравнению с углеродными. Проведено 126 сравнение эффективности в реакции дегидрирования пергидро-*мета*-терфенила Рt-катализаторов, нанесенных на углеродные материалы с разными текстурными характеристиками (табл. 3).

Сравнение активности катализаторов на активированных углях в разном дисперсном состоянии показало преимущество мелкодисперсного 3%Pt/AC («Aldrich») в реакции дегидрирования пергидро-мета-терфенила. В то же время при похожей разнице в размерах частиц параметры реакции на данном катализаторе были ниже показателей, достигнутых на катализаторе 3% Pt/ Сибунит с крупными частицами платины. Вместе с тем катализатор, нанесенный на УНТ, хотя размеры частиц металла в нем и в последнем образце близки, проявил заметно меньшую активность (см. табл. 3). Это можно объяснить неразвитостью пористого пространства. Микропоры хорошо подходят для молекул небольшого размера, а мезопоры — для реакций с участием более крупных органических молекул, таких как пергидро-мета-терфенил, мета-терфенил и их полугидрированные формы. В сопоставлении с кинетическими радиусами молекул циклогексана и бензола (0.67 и 0.66 нм)<sup>127</sup> размеры соответствующих трициклических молекул превышают размер микропор (<1.6 нм), что совместно с большим средним размером частиц Pt, видимо, обусловливает наличие диффузионных ограничений и неэффективность работы части активной платины внутри пористого пространства УНТ в процессе реакции (табл. 4).

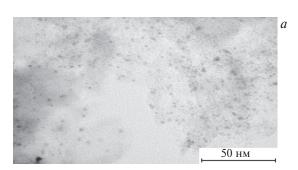
В целом же активность катализаторов Pt/C в реакции дегидрирования пергидро-метатерфенила по типу используемого носителя можно расположить в следующий ряд:  $AC(APE) < VHT < AC(*Aldrich*) \le Cибунит. Отметим, что <math>Pt/C$ ибунит обладает каталитической активностью, сопоставимой с таковой в случае Pt/AC(\*Aldrich\*), при существенно меньших величинах площади поверхности и общего объема пор. Поскольку оба катализатора характеризуются равномерным распределением активного

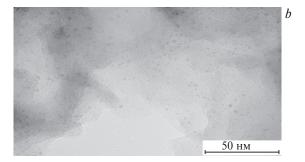
**Таблица 4.** Текстурные характеристики нанесенных на разные носители катализаторов 3%Pt/C

Катализатор	Удельная поверхность, $S_{yд}/M^2 \cdot \Gamma^{-1}$	Общий объем пор, $V_{\text{пор}}/\text{см}^3 \cdot \Gamma^{-1}$	Дисперсность, $D_{\text{Pt}}\left(\%\right)$	Размер частиц, $r_{\rm Pt}$ /нм
3%Pt/AC («Aldrich»)	760	<1.0	22	5.0-5.5
3%Pt/УНТ	195	0.19	26	4.0 - 5.0
3%Pt/Сибунит	300	0.55	49	2.0—2.5

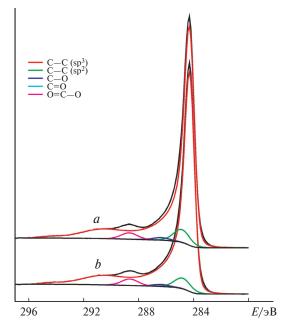
компонента — платины — по поверхности (рис. 2), то высказано предположение <sup>126</sup>, что решающий вклад в активность катализатора в данной реакции вносят размер частиц и дисперсность платины на углеродном носителе — сибуните. В то же время, в отличие от микро- и мезопористых активированных углей, мезопоры составляют наибольшую часть поверхности сибунита, и они как раз вносят наибольший вклад в адсорбционные свойства катализатора, а также служат для выведения из реакционной зоны образующихся продуктов реакции.

Отметим, что не менее важным достоинством углеродного носителя сибунит является уникальное сочетание в нем свойств графита и активированных углей, что повышает его эксплуатационную привлекательность по сравнению с АС. В то же время сибунит обладает способностью к модифицированию поверхности путем взаимодействия с нанесенными металлами 128-130 и (или) ее окисления<sup>131,132</sup>, что обусловливает дополнительную возможность регулировать свойства соответствующих катализаторов. Так, после нанесения платины на сибунит образуются электронодефицитные частицы металлической  $Pt^{\delta+}$  ( $Pt^0 - \delta e = Pt^{\delta+}$ )<sup>128</sup>, которые не способствуют каталитической активности в реакции дегидрирования<sup>133</sup>. Вместе с тем находящиеся на поверхности сибунита карбоксильные группы выступают в роли электроноакцепторных центров<sup>131</sup>, взаимодействие с которыми приводит к уменьшению электронной плотности на нано-





**Рис. 2.** Полученные методом ПЭМ микрофотографии катализаторов 3% Pt/AC («Aldrich») (*a*) и 3% Pt/Сибунит (*b*).



**Рис. 3.** Спектры РФЭС C1s исследованных образцов сибунита: (a) окисленный, (b) исходный.

частице Pt и к стабилизации частиц  $Pt^{\delta+}$ , что оказывает положительное влияние на активность катализаторов Pt/Сибунит в реакции дегидрирования 128,129. Дополнительное окисление приводит к росту среднего размера пор из-за разрушения стенок микропор, образованию sp<sup>3</sup>-гибридизованных атомов углерода из-за разрыва связей С—С и росту содержания кислородсодержащих групп (рис. 3). В результате активный металл лучше закрепляется на поверхности носителя, а также расширяются диапазоны режимов проведения реакции дегидрирования больших молекул, таких как пергидро-мета-терфенил, без диффузионных ограничений. Присутствие на поверхности носителя, в основном, изолированных групп С-Н или по две или более смежных групп С-Н также способно изменить дисперсность и степень окисления металла 134.

#### Выводы

Таким образом, приведенные в настоящей работе данные показывают, что одна из актуальных в настоящее время задач, связанных с получением чистого водорода, его хранением и выделением в системах хранения сопряжена со многими трудностями. При поиске новых эффективных материалов для указанных процессов значительное внимание было уделено углероду, который благодаря большой удельной поверхности, высокой пористости, относительной химической инертности, а также способности к функционализации и возможности регулируемого взаимо-

действия с благородными металлами способен играть двойную роль в таких процессах. Показано, что образуемый наряду с водородом углерод может выполнять функцию катализатора в реакции термокаталитического разложения метана. Сочетание структурных и физикохимических характеристик углеродных материалов обусловливает их преимущество перед оксидами в качестве носителей катализаторов, так как позволяет проводить процессы накопления (гидрирование) и выделения (дегидрирование) водорода без образования продуктов крекинга. В то же время очевидно, что рассматриваемые технологии находятся на начальном этапе развития и требуют постоянных технологических инноваций и прорывов. Пока ископаемое углеводородное сырье является доступным в больших количествах, производство экологически чистого водородного топлива по-прежнему неконкурентоспособно с точки зрения затрат.

# Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН (FFZZ-2022-0005) и при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30007).

#### Соблюдение этических норм

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

# Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

# Список литературы

- 1. Z. Xu, N. Zhao, S. Hillmansen, C. Roberts, Y. Yan, *Energies*, 2022, **15**, 6467; DOI: 10.3390/en15176467.
- 2. Y. Balali, S. Stegen, *Sustain Energy Rev.*, 2021, **135**, 110185; DOI: 10.1016/j.rser.2020.110185.
- 3. M. K. Singla, P. Nijhawan, A. S. Oberoi, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, **28**, 15607; DOI: 10.1007/s11356-020-12231-8.
- E. Mohammad-pajooh, A. E. Turcios, G. Cuf, D. Weichgrebe, K. H. Rosenwinkela, M. D. Vedenyapina, L. R. Sharifullina, *J. Environ. Manag.*, 2018, 228, 189; DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.09.020.
- V. K. Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Aragwal, A. Nayak, *Water Res.*, 2011, 45, 4047; DOI: 10.1016/j.waters.2011.05.016.

- M. Ahmaruzzaman, Energy Fuels, 2009, 23, 1494;
   DOI: 10.1021/ef8002697.
- 7. C. De Smedt, F. Ferrer, K. Leus, P. Spanoghe, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2015, **33**, 457; DOI: 10.1260/0263-6174.33.5.457.
- A. S. Barreto, A. Aquino, S. C. S. Silva, M. E. de Mesquita, M. J. Calhorda, M. S. Saraiva, S. Navickiene, *Mater. Lett.*, 2011, 65, 1357; DOI: 10.1016/j.matlet.2011.01.082.
- 9. В. И. Исаева, С. А. Кулайшин, М. Д. Веденяпина, В. В. Чернышев, Г. И. Капустин, В. В. Вергун, Л. М. Кустов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2021, **70**, 67 [V. I. Isaeva, S. A. Kulaishin, M. D. Vedenyapina, V. V. Chernyshev, G. I. Kapustin, V. V. Vergun, L. M. Kustov, *Russ. Chem. Bull.*, 2021, **70**, 67; DOI: 10.1007/s11172-021-3058-x].
- 10. L. M. Martinez-Prieto, I. Cano, P. W. van Leeuwen, *Top. Organomet. Chem.*, 2021, **69**, 397; DOI: 10.1007/3418\_2020\_60.
- 11. S. Kundu, H. Liang, *J. Coll. Int. Sci.*, 2011, **354**, 597; DOI: 10.1016/j.jcis.2010.11.032.
- 12. A. Goel, N. Rani, *Open J. Inorg. Chem.*, 2012, **2**, 67; DOI: 10.4236/ojic.2012.23010.
- R. Zhang, X. Liu, L. Shi, X. Jin, Y. Dong, K. Li, X. Zhao, Q. Li, Y. Deng, *Nanomaterials*, 2019, 9, 76; DOI: 10.3390/nano9010076.
- 14. H. Pu, H. Dai, T. Zhang, K. Dong, Y. Wang, Y. Deng, *Current Opinion in Electrochem.*, 2022, **22**, 100927; DOI: 10.1016/j.colec.2021.100927.
- 15. С. В. Сайкова, Т. В. Трофимова, А. Ю. Павликов, Д. В. Карпов, Д. И. Чистяков, Ю. Л. Михлин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2020, **69**, 1284 [S. V. Saikova, T. V. Trofimova, A. Yu. Pavlikov, D. V. Karpov, D. I. Chistyakov, Yu. I. Mikhlin, *Russ. Chem. Bull.*, 2020, **69**, 1284; DOI: 10.1007/s11172-020-2899-z].
- 16. К. В. Мкртчян, А. А. Зезин, Е. А. Зезина, С. С. Абрамчук, И. А. Баранова, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2020, **69**, 1731 [K. V. Mkrtchyan, A. A. Zezin, E. A. Zezina, S. S. Abramchuk, I. A. Baranova, *Russ. Chem. Bull.*, 2020, **69**, 1731; DOI: 10.1007/s11172-020-2956-71.
- 17. M. Rueping, R. M. Roenigs, R. Borrmann, J. Zoller, T. E. Weirich, J. Mayer, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 2008; DOI: 10.1021/cm10325578.
- 18. Р. В. Борисов, О. В. Белоусов, М. Н. Лихацкий, А. М. Жижаев, С. Д. Кирик, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2022, **71**, 1164 [R. V. Borisov, O. V. Belousov, M. N. Likhatski, A. M. Zhizhaev, S. D. Kirik, *Russ. Chem. Bull.*, 2022, **71**, 1164; DOI: 10.1007/s11172-022-3517-z1.
- 19. O. V. Belousov, V. E. Tarabanko, R. V. Borisov, I. L. Simakova, A. M. Zhyzhaev, N. Tarabanko, V. G. Isakova, V. Parfenov, I. V. Ponomarenko, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2019, 127, 25; DOI: 10.1007/s11144-018-1430-0.
- 20. Р. В. Борисов, О. В. Белоусов, А. М. Жижаев, *Журн. неорган. химии*, 2020, **65**, 1426 [R. V. Borisov, O. V. Belousov, A. M. Zhizhaev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, **65**, 1623; DOI: 10.1134/S0036023620100034].
- 21. Р. В. Борисов, О. В. Белоусов, А. М. Жижаев, М. Н. Лихацкий, Н. В. Белоусова, *Изв. АН. Сер.*

- *xum.*, 2021, **70**, 1474 [R. V. Borisov, O. V. Belousov, A. M. Zhizhaev, M. N. Likhatski, N. V. Belousova, *Russ. Chem. Bull.*, 2021, **70**, 1474; DOI: 10.1007/s11172-021-3242-z].
- 22. Е. Н. Тупикова, И. А. Платонов, Д. С. Хабарова, *Кинетика и катализ*, 2019, **60**, 388 [E. N. Tupikova, I. A. Platonov, D. S. Khabarova, *Kinet. Catal.*, 2019, **60**, 366; DOI: 10.1134/S0023158419030145].
- 23. Е. В. Фесик, Т. М. Буслаева, Т. И. Мельникова, Л. С. Тарасова, А. В. Лаптенкова, *Журн. физ. химии*, 2019, **93**, 803 [E. V. Fesik, T. M. Buslaeva, T. I. Melnikova, L. S. Tarasova, A. V. Laptenkova, *Russ. J. Phys. Chem*, A., 2019, **93**, 1011; DOI: 10.1134/S0036024419060098].
- P. Veerakumar, P. Thanasekaran, Th. Subburaj, K.-Ch. Lin, *J. Carbon Research*, 2018, 4, 54; DOI: 10.3390/c4040054.
- 25. D. S. Su, S. Perathoner, G. Centi, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5782; DOI: 10.1021/cr300367d.
- 26.X. Duan, H. Sun, S. Wang, *Acc. Chem. Res.*, 2018, **51**, 678; DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00535.
- 27. C. Su, K. P. Loh, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 2275; DOI: 10.1021/cr300367d.
- 28. B. F. Machado, P. Serp, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 54; DOI: 10.1039/C1CY00361E.
- 29. M. Adamska, U. Narkiewicz, *J. Fluorine Chem.*, 2017, **200**, 179; DOI: 10.1016/j.jfluchem.2017.06.018.
- 30. Е. С. Кобелева, Д. А. Невоструев, М. Н. Уваров, Д. Е. Уткин, В. А. Зиновьев, О. А. Гурова, М. С. Казанцев, К. М. Дегтяренко, А. В. Куликова, Л. В. Кулик, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2021, **70**, 2427 [E. S. Kobeleva, D. A. Nevostruev, M. N. Uvarov, D. E. Utkin, V. A. Zinoviev, O. A. Gurova, M. S. Kazantzev, K. M. Degtyarenko, A. V. Kulikova, L. V. Kulik, *Russ. Chem. Bull.*, 2021, **70**, 2427; DOI: 10.1007/s11172-021-3363-4].
- R. Liu, F. Li, C. Chen, Q. Song, N. Zhao, F. Xiao, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, 7, 1217; DOI: 10.1039/ C7CY00058H.
- 32. C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, C. Parejo-Pérez, R. M. López, *Carbon*, 2001, **39**, 869; DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00192-5.
- 33. H. Ahmad, M. Fana, D. Hui, *Composites B*, 2018, **145**, 270; DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.02.00612.
- 34.A. Dhakshinamoorthy, J. He, A. Franconetti, A. M. Asiri, A. Primo, H. Garcia, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 1589; DOI: 10.1039/C7CY02404E.
- L. Favaretto, J. An, M. Sambo, A. De Nisi, C. Bettini, M. Melucci, A. Kovtun, A. Liscio, V. Palermo, A. Bottoni, F. Zerbetto, M. Calvaresi, M. Bandini, Org. Lett., 2018, 20, 3705; DOI: 10.1021/acs. orglett.8b01531.
- R. Dreyer, K. A. Jarvis, P. J. Ferriera, C. W. Bielawski, *Macromolecules*, 2011, 44, 7659; DOI: 10.1021/ma201306x.
- 37. A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, P. Concepcion, V. Fornes, H. Garcia, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 5443; DOI: 10.1039/C2CC31385E.
- Mohammadi, M. Golestanzadeh, M. Abdouss, *New J. Chem.*, 2017, 41, 11471; DOI: 10.1039/ C7NJ02515G.

- 39. H. S. Cho, J. Yang, X. Gong, Y.-B. Zhang, K. Momma, M. Weckhuysen, H. Deng, J. K. Kang, O. M Yaghi, O. Terasaki, *Nat. Chem.*, 2019, 11, 562; DOI: 10.1038/s41557-019-0257-2.
- M. R. Azhar, H. R. Abid, H. Sun, V. Peniasamy,
   M. O. Tade, S. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2016,
   478, 344; DOI: 10.1016/j.jcis.2016.06.032.
- 41. P. Ch. Rao, M. Yoon, *Energies*, 2020, **13**, 6040; https://DOI: 10.3390/en13226040.
- 42. Y. Sekine, T. Higo, *Topics in Catalysis*, 2021, **64**, 470; DOI: 10.1007/s11244-021-01452-x.
- 43. J. Y. Cho, H. Kim, J. E. O, B. Y. Park, *Catalysts*, 2021, **11**, 1497; DOI: 10.3390/ catal11121497
- 44. Е. С. Алексеев, А. Ю. Алентьев, А. С. Белова, В. И. Богдан, Т. В. Богдан, А. В. Быстрова, *Успехи химии*, 2020, **89**, 1337 [E. S. Alekseev, A. Yu. Alentiev, A. S. Belova, V. I. Bogdan, T. V. Bogdan, A. V. Bystrova, *Russ. Chem. Rev.*, 2020, **89**, 1337; DOI: 10.1070/RCR4932].
- 45. M. Yang, X. Lao, J. Sun, N. Ma, S. Wang, S. Wang, W. Ye, P. Guo, *Langmuir*, 2020, **36**, 11094; DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c02102.
- 46. J. J. Musci, A. B. Merlo, M. L. Casella, *Catal. Today*, 2017, **296**, 43; DOI: 10.1016/j.cattod.2017.04.063.
- 47. R. Chowdhury, M. M. R. Mollick, Y. Biswas, D. Chattopadhyay, M. H. Rashid, *J. Alloys Compd.*, 2018, **763**, 399; DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.05.343.
- Sanchez, L. Bocelli, D. Motta, A. Villa,
   Albonetti, N. Dimitratos, *Appl. Sci.*, 2020, 10, 1752; DOI: 10.3390/app10051752.
- F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B. S. Clausen,
   B. Hammer, A. M. Molenbroek, J. K. Norskov,
   I. Stensgaard, *Science*, 1998, 279, 1913; DOI: 10.1126/science.279.5358.1913.
- 50. B. C. Enger, R. Lodeng, A. Holmen, *Appl. Catal. A*, 2008, **346**, 1; DOI: 10.1016/j.apcata.2008.05.018.
- S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki,
   Y. Teraoka, K. Eguchi, *Appl. Catal. A*, 2003, **241**, 261;
   DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00471-4.
- 52. И. А. Макарян, И. В. Седов, А. В. Никитин, В. С. Арутюнов, *Науч. журн. росс. газ. о-ва*, 2020, **1**, 50 [I. A. Makaryan, I. V. Sedov, A. V. Nikitin, V. S. Arutyunov, *Sci. J. Russ. Gas Soc.*, 2020, **1**, 50].
- 53.S. Timmerberga, M. Kaltschmitt, M. Finkbeiner, *Energy Conversion and Management: X*, 2020, 7, 100043; DOI: 10.1016/j.ecmx.2020.100043.
- 54. R. Vander Wal, M. M. Nkiawete, *J. Carbon Research*, 2020, **6**, 23; DOI: 10.3390/c6020023.
- 55. H. F. Abbas, W. M. A. Wan Daud, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 1160; DOI: 10.1016/j.ijhydene. 2009.11.036.
- D. Ping, Ch. Wang, X. Dong, Y. Dong, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, 369, 299; DOI: 10.1016/j.apsusc. 2016.02.074.
- 57. M. Pudukudy, Z. Yaakob, Z. Sh. Akmal, *Appl. Surface Sci.*, 2015, **330**, 418; DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.01.032.
- 58.L. Zhou, L. R. Enakonda, M. Harb, Y. Saih, A. Aguilar-Tapia, S. Ould-Chikh, J-L. Hazemann, J. Li, N. Wei, D. Gary, P. Del-Gallo, J-M. Basset, *Appl. Catal. B*, 2017, 208, 44; DOI: 10.1016/j.apcatb. 2017.02.052.

59. D. Torres, J. L. Pinilla, I. Suelves, *Appl. Catal. A*, 2018, **559**, 10; DOI: 10.1016/j.apcata.2018.04.011.

ISSN 1026-3500

- 60. N. Muradov, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001, **26**, 1165; DOI: 10.1016/S0360-3199(01)00073-8.
- 61. N. Muradov, F. Smith, A. T-Raissi, *Catal. Today*, 2012, **102–103**, 225; DOI: 10.1016/j.cattod. 2005.02.018.
- 62. H. Nishii, D. Miyamoto, Y. Umeda, H. Hamaguchi, M. Suzuki, T. Tanimoto, T. Harigai, H. Takikawa, S. Yoshiyuki, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 473, 291; DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.12.073.
- 63. Y. Shen, A. C. Lua, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2016, **462**, 48; DOI: 10.1016/j.jcis.2015.09.050.
- 64. M. Mahmoudi, J. Dentzer, R. Gadiou, A. Ouederni, Int. J. Hydrogen Energy, 2017, 42, 8712; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.177.
- Zhang, X. Li, H. Chen, M. Qi, G. Zhang, H. Haoquan, X. Ma, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, 42, 19755; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.06.197.
- 66. G. D. Wen, J. Y. Diao, S. C. Wu, W. M. Yang, R. Schlögl, D. S. Su, *ACS Catal.*, 2015, 5, 3600; DOI: 10.1021/acscatal.5b00307.
- 67. E. Lam, J. H. T. Luong, ACS Catal., 2014, 4, 3393.
- 68. А. П. Карнаухов, *Адсорбция. Текстура дисперсных* и пористых материалов, Наука, Новосибирск, 1999, 469 с.; ISNB 5-02-031529-X.
- 69. F. Rodriguez-Reinoso, *Carbon*, 1998, **36**, 159; DOI: 10.1016/s0008-6223(97)00173-5
- 70. В. Ф. Суровикин, Ю. В. Суровикин, М. С. Цеханович, *Рос. хим. журн.*, 2007, **51**, 111 [V. F. Surovikin, Y. V. Surovikin, M. S. Tsekhanovich, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2007, **77**, 2301; DOI: 10.1134/S1070363207120353].
- 71. Е. В. Суслова, А. П. Козлов, С. А. Черняк, С. В. Савилов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2023, **72**, 345 [E. V. Suslova, A. P. Kozlov, S. A. Chernyak, S. V. Savilov, *Russ. Chem. Bull.*, 2023, **72**, 345; DOI: 10.1007/s11172-023-3804-4].
- E. Suslova, S. Savilov, A. Egorov, A. Shumyantsev,
   V. Lunin, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2020, 293, 109807; DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109807.
- G. Yamamoto, Y. Sato, T. Takahashi, M. Omori,
   T. Hashida, A. Okubo, K. Tohji, *J. Mater. Res.*, 2006,
   1, 1537; DOI: 10.1557/jmr.2006.0186.
- 74. C. Laurent, T. M. Dinh, M. C. Barthelemy, G. Chevallier, A. Weibel, *J. Mater. Sci.*, 2018, **53**, 3225; DOI: 10.1007/s10853-017-1784-0.
- 75. M. Marella, M. Tomaselli, *Carbon*, 2006, **44**, 1404; https://DOI: 10.1016/J.CARBON.2005.11.020.
- W. Patrick, A. Arenillas, W. Shi, C. E. Snape, *Carbon*, 2006, 44, 1376; https://DOI: 10.1016/ J.CARBON.2005.11.015.
- 77. T. Heine, L. Zechkov, G. Seifert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 980; https://DOI: 10.1039/B316209E.
- 78. M. Hirscher, M. Becher, *J. Nanosci. Nanotech.*, 2003, **3**, 3; https://DOI: 10.1166/JNN.2003.172.
- M. J. Hirsher, B. Panella, *J. Alloys Compd.*, 2005, 404—406, 399; https://DOI: 10.1016/J.JALLCOM. 2004.11.109.

- 80. J. F. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, *Carbon*, 1999, 37, 1379; DOI: 10.1016/ S0008-6223(98)00333-9.
- 81. H. P. Boehm, *Carbon*, 1994, **32**, 759; DOI: 10.1016/0008-6223(94)90031-0.
- 82. L. C. A. Oliveira, C. N. Silva, M. I. Yoshida, R. M. Lago, *Carbon*, 2004, **42**, 2279; DOI: 10.1016/j.carbon.2004.05.003.
- 83. H-S. Jang, C. Y. Lee, J. W. Jeon, W. T. Jung, W. G. Hong, S. M. Lee, H. Kim, J. Mun, B. H. Kim, *Energies*, 2020, 13, 3893; DOI: 10.3390/en13153893.
- 84.A. Rey, M. Faraldos, A. Bahamonde, J. A. Casas, J. A. Zazo, J. J. Rodriguez, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 8166; DOI: 10.1021/ie800538t.
- 85.J-H. Zhou, Z-J. Sui, J. Zhu, P. Li P, D. Chen, Y-C. Dai, W-K. Yuan, *Carbon*, 2007, **45**, 785; DOI: 10.1016/j.carbon.2006.11.019.
- 86.Л. М. Кустов, А. Н. Каленчук, В. И. Богдан, *Успехи химии*, 2020, **89**, 897 [L. M. Kustov, A. N. Kalenchuk, V. I. Bogdan, *Russ. Chem. Rev.*, 2020, **89**, 897; DOI: 10/1070/RCR4940].
- 87. P. Preuster, Ch. Papp, P. Wasserscheid, *Acc. Chem. Res.*, 2017, **50**, 74; DOI: 10.1021/acs.accounts. 6b00474.
- 88. А. Н. Каленчук, В. И. Богдан, *Кинетика и ката-лиз*, 2022, **63**, 516; DOI: 10.31857/S0453881122040050 [A. N. Kalenchuk, V. I. Bogdan, *Kinet. Catal.*, 2022, **63**, 440; DOI: 10.1134/S002315842204005X].
- 89. И. А. Макарян, И. В. Седова, А. Л. Максимов, *Журн. прикл. химии*, 2020, **93**, 1716 [I. A. Makaryan, I. V. Sedova, A. L. Maksimov, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2020, **93**, 1815: DOI: 10.1134/S1070427220120034].
- 90.А. Н. Каленчук, Н. А. Давшан, В. И. Богдан, С. Ф. Дунаев, Л. М. Кустов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2018, **67**, 28 [A. N. Kalenchuk, N. A. Davchan, V. I. Bogdan, S. F. Dunaev, L. M. Kustov, *Russ. Chem. Bull.*, 2018, **67**, 28; DOI: 10.1007/s11172-018-2032-8].
- H. Jorschick, A. Bösmann, P. Preuster, P. Wasserscheid, *ChemCatChem.*, 2018, 10, 4329; DOI: 10.1002/ cctc.201800960.
- 92.S. Lee, J. Lee, T. Kim, G. Han, J. Lee, K. Lee, J. Bae, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, **46**, 5520; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.038.
- 93. L. Shi, Y. Zhou, S. Qi, K. J. Smith, X. Tan, J. Yan, C. Yi, ACS Catal., 2020, 10(18), 10661; DOI: 10.1021/acscatal.0c03091.
- 94.P. T. Aakko-Saksa, M. Vehkamäki, M. Kemell, L. Keskiväli, P. Simell, M. Reinikainen, U. Tapper, T. Repo, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 1657; DOI: 10.1039/c9cc09715e.
- 95. А. Н. Каленчук, В. И. Богдан, *Катализ в промсти*, 2022, **22**, № 5, 15 [A. N. Kalenchuk, V. I. Bogdan, *Catalysis in Industry*, 2023, **15**, 165; DOI: 10.1134/S2070050423020083].
- M. Geißelbrecht, S. Mrusek, K. Müller, P. Preuster,
   A. Bösmann, P. Wasserscheid, *Energy Environ. Sci.*,
   2020, 13, 3119; DOI: 10.1039/d0ee01155j.
- 97. H. Jorschick, M. Geißelbrecht, M. Eßl, P. Preuster, A. Bösmann, P. Wasserscheid, *Int. J. Hydrogen*

- *Energy*, 2020, **5**, 14897; DOI: 10.1016/j.ijhydene. 2020.03.210.
- 98. F. Auer, D. Blaumeiser, T. Bauer, A. Bösmann, N. Szesni, J. Libuda, P. Wasserscheid, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, **9**, 3537; DOI: 10.1039/c9cy00817a.
- 99. A. N. Kalenchuk, V. I. Bogdan, S. F. Dunaev, L. M. Kustov, *Fuel*, 2020, **280**, 118625; DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118625.
- 100. A. N. Kalenchuk, V. I. Bogdan, S. F. Dunaev, L. M. Kustov, *Fuel Proc. Tech.*, 2018, **169**, 94; DOI: 10/1016/j.fuproc.2017.09.023.
- 101. D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2003—2004, 2475 pp.
- 102. J. Li, J. L. Yang, Z. Y. Liu, *Fuel Proc. Technol.*, 2009, **90**, 490; DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.01.013.
- 103. Y. Liu, W. Zhou, C. Fan, R. Yin, *Fuel*, 2014, **122**, 54; DOI: 10.1016/j.fuel.2014.01.004.
- 104. X. Shan, G. Shu, K. Li, X. Zhang, H. Wang, X. Cao, J. Hongbo, W. Huixin, *Fuel*, 2017, **194**, 291; DOI: 10.1016/j.fuel.2017.01.034.
- 105. B. Pang, M. Z. Xie, M. Jia, Y. D. Liu, *Energy Fuel*, 2013, **27**, 1699; DOI: 10.1021/ef400033f.
- 106. Y. Z. An, S. P. Teng, Y. Q. Pei, J. Qin, X. Li, H. Zhao, Fuel, 2016, 164, 160; DOI: 10.1016/j.fuel.2015.10.007.
- S. Toppinen, T-K. Rantakyla, T. Salmi, J. Aittamaa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35, 1824; DOI: 10.1021/ ie9504314.
- R. Atsumi, K. Kobayashi, C. Xieli, T. Nanba,
   H. Matsumoto, K. Matsuda, T. Tsujimura, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2020, 590, 117374; DOI: 10.1016/j.apcata.2019.117374.
- 109. L. P. Lindfors, T. Salmi, S. Smeds, *Chem. Eng. Sci.*, 1993, **32**, 3813; DOI: 10.1016/0009-2509(93)80224-E.
- 110. P. Castano, D. Van Herk, M. T. Kreutzer, J. A. Moulijn, M. Makkee, *Appl. Catal. B: Env*, 2009, **88**, 213; DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.09.034.
- 111. Z.-Q. Liu, X.-Y. Wei, F.-J. Liu, B.-J. Wang, Z.-M. Zong, *Fuel*, 2018, **223**, 222; DOI: 10.1016/j.fuel.2018.03.014.
- 112. L.-B. Sun, Z.-M. Zong, J.-H. Kou, G.-F. Liu, X. Sun, X.-Y. Wei, G.-J. Zhou, C. W. Lee, *Energy Fuels*, 2005, **19**, 1; DOI: 10.1021/ef0497964.
- 113. L.-B. Sun, X.-Y. Wei, X.-Q. Liu, Z.-M. Zong, W. Li, J.-H. Kou, *Energy Fuels*, 2009, **23**, 4877; DOI: 10.1021/ef900398g.
- 114. Z. G. Zhang, T. Yoshida, *Energy Fuels*, 2001, **15**, 708; DOI: 10.1021/ef000253d.
- J. L. Pinilla, A. B. Garcia, K. Philippot, P. Lara,
   E. J. Garcia-Suarez, M. Millan, *Fuel*, 2014, 116, 729;
   DOI: 10.1016/j.fuel.2013.08.067.
- 116. А. Н. Каленчук, А. Е. Коклин, В. И. Богдан, Л. М. Кустов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2017, **66**, 1208 [A. N. Kalenchuk, A. E. Koklin, V. I. Bogdan, L. M. Kustov, *Russ. Chem. Bull.*, 2017, **66**, 1208; DOI: 10.1007/s11172-017-1874-9].
- 117. А. Н. Каленчук, А. Е. Коклин, В. И. Богдан, Л. М. Кустов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2018, **67**, 1406

- [A. N. Kalenchuk, A. E. Koklin, V. I. Bogdan, L. M. Kustov, *Russ. Chem. Bull.*, 2018, **67**, 1406; DOI: 10.1007/s11172-018-2232-2].
- 118. А. Н. Каленчук, А. Е. Коклин, В. И. Богдан, В. В. Лунин, *Журн. физ. химии*, 2018, **92**, 560 [A. N. Kalenchuk, A. E. Koklin, V. I. Bogdan, V. V. Lunin, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2018, **92**, 663; DOI: 10.1134/S0036024418040106].
- 119. A. W. Weitkamp, *Adv. Catal.*, 1968, **18**, 1; DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60428-9.
- 120. L. M. Kustov, A. N. Kalenchuk, *Metals*, 2022, **12**, 2002; DOI: 10.3390/met12122002.
- 121. A. N. Kalenchuk, L. M. Kustov, *Molecules*, 2022, **27**, 2236; DOI: 10.3390/molecules27072236.
- 122. F. Carrasco-Marin, A. Mueden, C. Moreno-Castilla, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 9239.
- 123. G. C. Grunewald, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 1636; DOI: 10.1021/ja00005a029.
- 124. G. S. Szymanski, G. Rychlicki, A. P. Terzyk, *Carbon*, 1994, **32**, 265; DOI: 10.1016/0008-6223(94)90189-9.
- 125. J. Ob-eye, P. Praserthdam, B. Jongsomjit, *Catalysts*, 2019, **9**, 66; DOI: 10.3390/catal9010066.
- 126. А. Н. Каленчук, В. И. Богдан, Л. М. Кустов, *Катализ в пром-сти*, 2014, 7, 59 [A. N. Kalenchuk, V. I. Bogdan, L. M. Kustov, *Catalysis in Industry*, 2015, 7, 60; DOI: 10.1134/S2070050415010080].
- 127. А. Н. Каленчук, С. А. Черняк, В. И. Богдан, В. В. Лунин, Докл. АН, 2018, **482**, 121 [A. N. Kalenchuk, S. A. Chernyak, V. I. Bogdan, V. V. Lunin, *Dokl. Phys. Chem.*, 2018, **482**, 121; DOI: 10.1134/S0012501618090014].
- 128. V. I. Bogdan, A. N. Kalenchuk, P. A. Chernavsky, T. V. Bogdan, I. I. Mishanin, L. M. Kustov, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, **46**, 1; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.208.
- 129. A. N. Kalenchuk, L. M. Kustov, *Molecules*, 2022, **27**, 8416; DOI: 10.3390/molecules27238416.
- 130. L. M. Kustov, A. N. Kalenchuk, *Catalysts*, 2022, **12**, 1506; DOI: 10.3390/catal12121506.
- A. N. Kalenchuk, V. I. Bogdan, S. F. Dunaev, L. M. Kustov, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, 43, 6191; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.01.121.
- 132. М. Ю. Смирнов, Е. И. Вовк, А. В. Калинкин, П. А. Симонов, Е. Ю. Герасимов, В. И. Бухтияров, *Кинетика и катализ*, 2018, **59**, 642 [M. Yu. Smirnov, E. I. Vovk, A. V. Kalinkin, P. A. Simonov, E. Yu. Gerasimov, V. I. Bukhtiyarov, *Kinet. Catal.*, 2018, **59**, 663; DOI: 10.1134/S0023158418050130].
- 133. W. M. H. Sachtler, A. Yu. Stakheev, *Catal. Today*, 1992, **12**, 283; DOI: 10.1016/0920-5861(92)85046-O.
- 134. D. R. Jones, S. Iqbal, S. A. Kondrat, G. M. Lari, P. J. Miedziak, D. J. Morgan, S. F. Parker, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 17259; DOI: 10.1039/C6CP01311B.

Поступила в редакцию 21 апреля 2023; после доработки — 18 сентября 2023; принята к публикации 29 сентября 2023