

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ БИФЕНИЛА И ДИФЕНИЛМЕТАНА

© В. Ю. Кондратьева<sup>1</sup>, Е. А. Мартыненко<sup>1</sup>, А. А. Пимерзин<sup>1,2</sup>, С. П. Веревкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Самарский государственный технический университет,  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

<sup>2</sup> ООО «Газпромнефть - Промышленные Инновации»,  
197350, г. Санкт-Петербург, дорога в Каменку, д. 74, литера А  
E-mail: kondratiieva97@yandex.ru

Поступила в Редакцию 23 ноября 2021 г.

После доработки 19 января 2022 г.

Принята к публикации 24 февраля 2022 г.

*Приготовлены Pt/Sup катализаторы, где в качестве носителя (Sup) применяли SiO<sub>2</sub>, MCM-48, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Синтезированные катализаторы исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, термoprogramмированного восстановления, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Исследование кинетических характеристик реакций гидрирования отдельных компонентов и эвтектической смеси бифенила и дифенилметана проводили на проточной каталитической установке при температурах 150–170°C, давлении 4 МПа, объемной скорости подачи сырья (ОСПС) 5–15 ч<sup>-1</sup> и кратности водород/сырье 500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. В качестве модельной смеси использовали эвтектическую смесь бифенила и дифенилметана с массовым соотношением 35:65. Согласно полученным данным, активность катализаторов снижается в ряду Pt/MCM-48 > Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt/SiO<sub>2</sub>. Использование в качестве носителя мезоструктурированного силиката MCM-48 позволяет увеличить дисперсность активной фазы по сравнению с традиционными SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что повышает активность катализаторов в реакции гидрирования бифенила и дифенилметана.*

Ключевые слова: гидрирование; бифенил; дифенилметан; эвтектическая смесь; Pt-содержащие катализаторы; MCM-48, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>

DOI: 10.31857/S0044461822010157

Практическая реализация приемов хранения водорода и его высвобождения до сих пор остается серьезной проблемой, так как для этого необходимо высокое давление и низкие температуры, что несет серьезные риски. Химически связанный водород представляет собой безопасную альтернативу сжиженному водороду. Среди возможных вариантов химического связывания водорода использование жидких органических носителей водорода в настоящее время является одним из перспективных методов, так как позволяет использовать существующую топливную инфраструктуру.

Согласно такой концепции, молекула органического носителя, ненасыщенная водородом, поглощает водород во время реакции гидрирования и превраща-

ется в водородонасыщенную молекулу. В таком виде носитель может храниться в течение длительного времени или транспортироваться с использованием существующей топливной инфраструктуры. Далее этот «насыщенный» водородом носитель дегидрируется в местах потребления энергии с высвобождением H<sub>2</sub> и образованием исходного органического соединения. Таким образом, цикл аккумуляции–высвобождения водорода, реализуемый с помощью концепции жидких органических носителей водорода, может повторяться многократно [1].

Одним из перспективных жидких органических носителей водорода является бифенил (БФ), обладающий высокой емкостью накопления водорода (7.3 мас%), низкой летучестью и высокой стабиль-

ностью. Гидрирование бифенила хорошо изучено в присутствии нанесенных катализаторов на основе Pt [2], Pd [3, 4], Ru, Rh [5], Pt–Pd [6]. В некоторых работах рассматриваются катализаторы на основе неблагородных металлов, например Ni [7, 8] или Co [9].

Недостатком бифенила является его кристаллическое состояние в нормальных условиях (температура плавления составляет 69.2°C), что сильно ограничивает его применение для хранения водорода. Одной из потенциальных стратегий снижения температуры плавления является использование эвтектической смеси, которая будет сохранять жидкое состояние при температуре 25°C и давлении 1 атм. В работе [10] рассмотрена эвтектическая смесь на основе бифенила и дифенилового эфира (26.5 и 73.5 мас% соответственно). Процесс гидрирования изучался на металлических катализаторах (Pt, Pd, Ru), нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Недостатком дифенилового эфира является низкая прочность связи С—О, что затрудняет процесс дегидрирования.

В работе [11] в качестве потенциального жидкого органического носителя была изучена эвтектическая смесь бифенила и дифенилметана (ДФМ) (35 и 65 мас% соответственно) при температуре 120°C и давлении 50 бар в присутствии катализатора Ru (5 мас%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что эвтектическая смесь является жидкой при комнатной температуре 21°C и обладает высокой емкостью накопления водорода — 6.9 мас%.

В работе [12] проведено исследование гидрирования эвтектической смеси бифенила и дифенилметана на катализаторе Pt (0.5 мас%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и показано влияние свойств коммерческого носителя на условия реакции дегидрирования смеси. Однако недостатком катализаторов на традиционных носителях является более низкая активность по сравнению с катализаторами на носителях с высокоразвитой поверхностью.

Выбор носителя критически важен при разработке катализаторов, способных выдерживать множество циклов гидрирования–дегидрирования. Известно, что площадь поверхности и природа носителя оказывают существенное влияние на каталитическую активность наряду с содержанием активного компонента катализатора и размером его частиц, а также влияют на дисперсность применяемого металла, взаимодействие металл–подложка и адсорбцию субстрата [13].

В данной работе в качестве носителей для синтеза катализаторов были рассмотрены традиционные SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые являются крупнотоннажными и доступными, и мезопористый упорядоченный силикат MCM-48, который хорошо себя зарекомендовал

в качестве носителя для катализаторов гидрирования–дегидрирования в наших предыдущих работах [14, 15]. Данное семейство материалов обладает рядом свойств, обуславливающих к себе интерес как к эффективным носителям. Прежде всего, это высокая удельная поверхность (до 1600 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>), упорядоченная система пор строго одинакового размера в интервале 2–10 нм, а также термическая стабильность вплоть до 800°C, позволяющая использовать их для проведения реакций при высоких температурах.

Цель работы — синтез и экспериментальное исследование каталитической активности платиновых катализаторов, нанесенных на SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и мезопористый силикат MCM-48, в гидрировании эвтектической смеси бифенила и дифенилметана.

### Экспериментальная часть

В качестве носителей использовали коммерческий образец SiO<sub>2</sub> (99.8%, Sigma-Aldrich, кат. номер 381276) и синтезированные нами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и мезопористый силикат MCM-48.

Носитель на основе оксида алюминия синтезировали в следующей последовательности: пептизация порошка псевдобемита TH-60 (SASOL) азотной кислотой (65%, х.ч., ООО «Реактив»), формование в экструдере с последующей сушкой при 60, 80, 120°C (по 2 ч) и прокаливанием при 550°C в течение 2 ч.

MCM-48 готовили по методике, описанной в [16, 17]. Цетилтриметиламмония бромид (99%, Carl Roth) смешивали с дистиллированной водой, приготовленной методом дистилляции (дистиллятор Simax IDPE, кат. номер 9500000678), и этанолом (ч.д.а., ООО «Экросхим»). После того как раствор стал прозрачным, в систему добавляли водный раствор аммиака (25%, ч.д.а., АО «Вектон»). Далее, при интенсивном перемешивании, добавляли тетраэтоксисилан (99%, ABCR AB111385) и перемешивали в течение 15 ч при комнатной температуре. Полученный осадок отфильтровывали, сушили при комнатной температуре (12 ч) и прокаливали при 560°C в течение 6 ч. Прокаленный осадок таблетировали под прессом 5 т.

Для приготовления катализаторов отформованные носители измельчали и отсеивали до фракции 0.25–0.50 мм. Эту фракцию в дальнейшем использовали для приготовления катализаторов.

Катализаторы готовили методом однократной пропитки по влагоемкости водным раствором хлороплатиновой кислоты H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (199.9 мг·мл<sup>-1</sup>, Sigma-Aldrich, кат. номер 206083) с получением суммарной номинальной загрузки по металлу 2 мас%.

Содержание платины во всех образцах катализаторов считалось близким к расчетному. После выдержки катализаторов в течение 1 сут при комнатной температуре их сушили (при 60°C 2 ч, при 120°C 6 ч) и прокаливали при 450°C в атмосфере воздуха в течение 1 ч. Восстановление образцов проводили в реакторе, в избытке водорода (марка А, 99.99%, АО «ЛГР»), непосредственно перед началом исследования при 400°C в течение 2 ч. Для обозначения синтезированных катализаторов использовали номенклатуру Pt/Sup (Sup — тип носителя).

Текстурные характеристики синтезированных носителей и катализаторов были определены на порозиметре Quantochrome Autosorb-1 методом низкотемпературной адсорбции азота. Термопрограммированное восстановление (ТПВ) проводили в токе водорода (5 об%) с аргоном при постоянном расходе газа 30 мл·мин<sup>-1</sup> при следующих параметрах: объемная скорость потока 50 мл·мин<sup>-1</sup>, диапазон температур от комнатной до 1000°C, скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>. Восстановление проводили в течение 1 ч. Размер частиц активной фазы определяли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на приборе Tecnai G2 20 с LaB<sub>6</sub> катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ. Предварительно образцы были восстановлены в токе водорода при температуре 400°C и давлении 40 атм. Для расчета средних линейных размеров частиц было охарактеризовано более 500 частиц, произвольно выбранных на 8–10 участках поверхности катализатора.

Исследование кинетических характеристик реакций гидрирования отдельных компонентов и эвтектической смеси бифенила (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 102152278) и дифенилметана (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 101997504) проводили на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора (объем загружаемого катализатора составлял 1.0 см<sup>3</sup>), при температуре 150–170°C, давлении 4 МПа, объемной скорости подачи сырья 5–15 ч<sup>-1</sup> и кратности водород/сырье 500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. В качестве сырья использовали чистые компоненты и эвтектическую смесь бифенила и дифенилметана с массовым соотношением 35:65.

Пробы отбирали не реже 1 раза в час и анализировали с помощью газожидкостной хроматографии на приборе, снабженном пламенно-ионизационным детектором, Кристалл-2000М (ЗАО СКБ «Хроматэк»). Идентификацию компонентов реакционной смеси проводили методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии (ГХ/МС) с использованием прибора GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu).

Активность синтезированных катализаторов оценивали по значениям конверсии бифенила и дифенилметана:

$$X_{\text{БФ}} = \frac{c_{0,\text{БФ}} - c_{\text{БФ}}}{c_{0,\text{БФ}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$X_{\text{ДФМ}} = \frac{c_{0,\text{ДФМ}} - c_{\text{ДФМ}}}{c_{0,\text{ДФМ}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $c_{0,\text{БФ}}$  и  $c_{\text{БФ}}$  — начальная и текущая концентрация бифенила в реакционной массе соответственно (моль·л<sup>-1</sup>),  $c_{0,\text{ДФМ}}$  и  $c_{\text{ДФМ}}$  — начальная и текущая концентрации дифенилметана в реакционной массе соответственно (моль·л<sup>-1</sup>).

Гидрирование ароматических соединений хорошо описывается кинетической моделью псевдопервого порядка, наблюдаемая константа скорости ( $k_{\text{Гид}}$ ) независимо от преобладающей стадии гидрирования рассчитывается по формуле

$$k_{\text{Гид}} = -\frac{F_{\text{БФ}}}{m} \ln\left(1 - \frac{X}{100}\right), \quad (3)$$

где  $k_{\text{Гид}}$  — наблюдаемая константа скорости реакции гидрирования бифенила (дифенилметана) (ч<sup>-1</sup>),  $F_{\text{БФ}}$  — расход бифенила (дифенилметана) (г·ч<sup>-1</sup>),  $m$  — масса катализатора (г),  $X$  — конверсия бифенила (дифенилметана).

### Обсуждение результатов

Удельная площадь поверхности ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) была рассчитана по модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Общий объем пор ( $V_{\text{пор}}$ ) и распределение пор по размерам ( $D_{\text{пор}}$ ) рассчитывали по десорбционной кривой с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН) (табл. 1).

Все изотермы адсорбции–десорбции относятся к IV типу по классификации IUPAC. Изотерма образца МСМ-48 характеризовалась узкой петлей гистерезиса с четкими кривыми адсорбции и десорбции при относительных давлениях от 0.2 до 0.4, что свидетельствует о равномерном распределении пор по размерам и их высокоупорядоченной структуре. Это подтверждается распределением пор по размерам, рассчитанным с помощью метода ВЖН (рис. 1). Наблюдается очень узкое распределение пор по размерам с максимумом пика около 2.7 нм. Для катализатора Pt/МСМ-48 наблюдалось уменьшение значений общей площади и объема пор по отношению к носителю, что может быть связано с частичной блокировкой пор МСМ-48 частицами металлов. Объем пор увеличился (0.56 против 0.32 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup> у носителя), что, возможно, свя-

**Таблица 1**  
Текстульные характеристики носителей и катализаторов

Образец	Площадь поверхности $S_{БЭТ}$ , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Объем пор $V_{\text{пор}}$ , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Диаметр пор $D_{\text{пор}}$ , нм
Носители			
$\text{Al}_2\text{O}_3$	203	0.73	11.6
MCM-48	1562	0.32	3.0
$\text{SiO}_2$	360	0.99	9.0
Катализаторы			
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	229	0.81	11.2
$\text{Pt}/\text{MCM-48}$	1348	0.56	3.8
$\text{Pt}/\text{SiO}_2$	320	0.93	8.4

зано с частичной потерей структурной упорядоченности мезопористых каналов в результате термообработки [18].

На изотермах образцов  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  не наблюдались изменения формы петли гистерезиса, что говорит о сохранении структуры носителя после на-

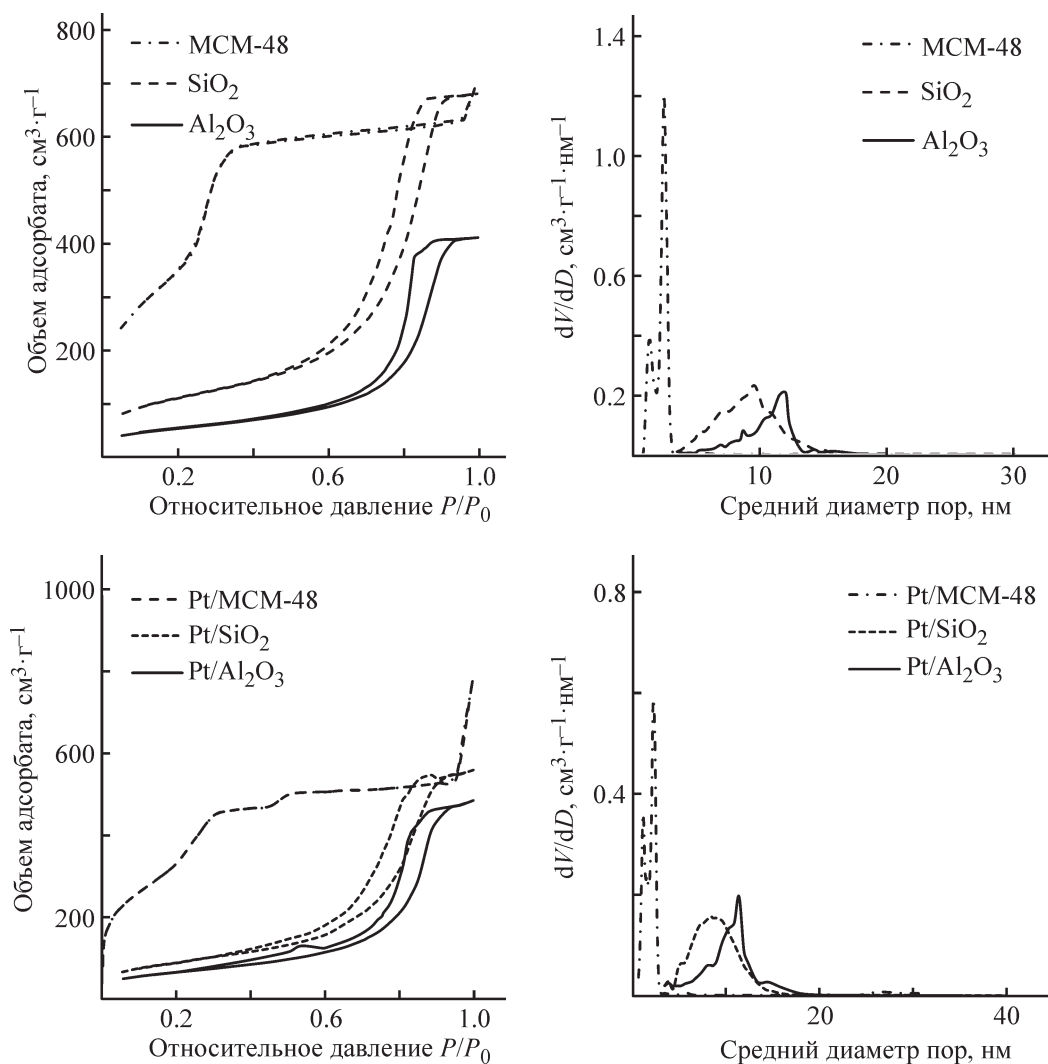


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота носителей и катализаторов.

несения металла. Распределение пор по размерам было широким и не изменялось после нанесения активной фазы.

Прокаленные образцы катализаторов исследовали методом термопрограммированного восстановления (профили показаны на рис. 2). Анализ данных ТПВ показал, что можно выделить несколько этапов при восстановлении оксида платины: первый до 100°C, второй при температуре 200°C и третий — около 450°C. Наличие нескольких пиков в восстановительных профилях платиновых катализаторов свидетельствует о том, что в катализаторах этой серии присутствуют несколько видов оксидов Pt, которые характеризуются различной степенью агломерации и прочностью взаимодействия металл–носитель [19]. Так, в случае катализаторов, нанесенных на SiO<sub>2</sub> и мезоструктурированный силикат MCM-48, четко выражен низкотемпературный пик в районе 100°C, который отсутствует в профиле ТПВ-H<sub>2</sub> для катализатора на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это подразумевает наличие мелких частиц оксидов платины Pt, для которых характерно слабое взаимодействие с носителем и более высокая способность к восстановлению [20, 21].

В результате статистической обработки снимков катализаторов был определен средний диаметр наночастиц активной фазы (табл. 2). У всех образцов катализатора наблюдается равномерное запол-

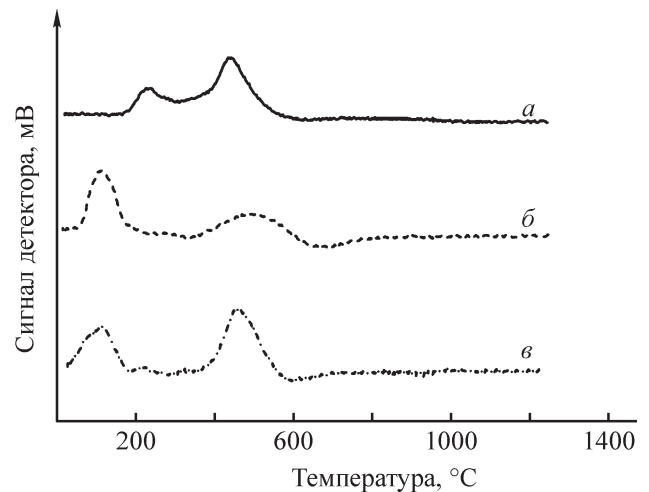


Рис. 2. Кривые термопрограммированного восстановления катализаторов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а), Pt/SiO<sub>2</sub> (б), Pt/MCM-48 (в).

**Таблица 2**  
Характеристики катализаторов

Катализатор	Средний размер частиц Pt, нм	
	кристаллиты	агрегаты
Pt/SiO <sub>2</sub>	2.6	10–20
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.4	<10
Pt/MCM-48	1.7	<10

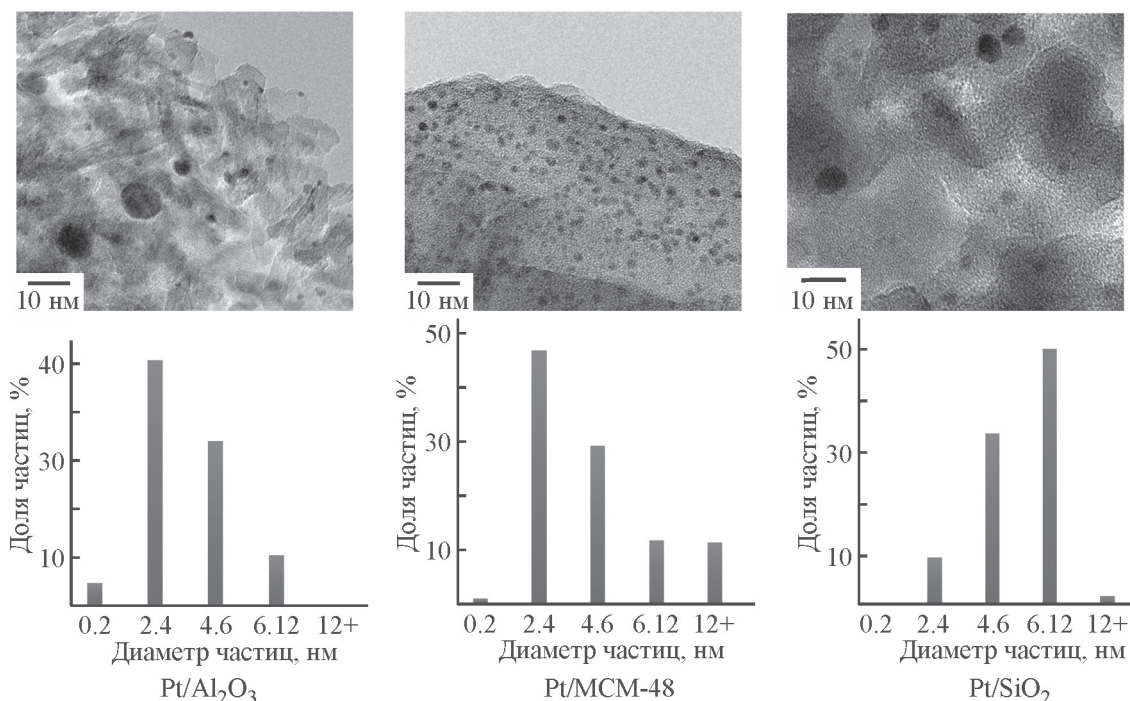


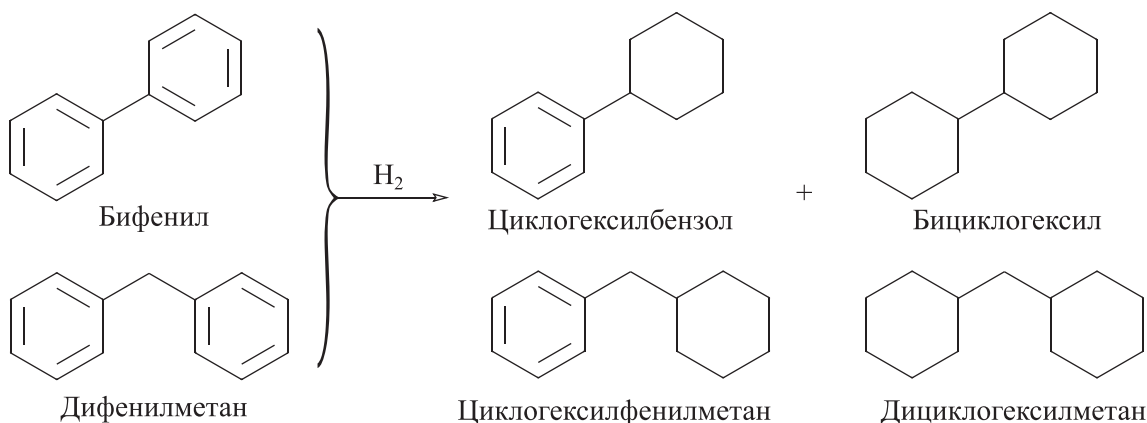
Рис. 3. Изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии синтезированных катализаторов, и распределение их частиц по размерам.

нение поверхности носителя частицами металла (рис. 3).

Активная фаза катализаторов, нанесенных на различные носители, различается дисперсностью. Частицы платины на катализаторе Pt/SiO<sub>2</sub> представляют собой как отдельные кристаллиты со средним размером 2.6 нм, так и агрегаты (кластеры) с размерами 10 нм и более. Более половины частиц металла, нанесенных на аморфный SiO<sub>2</sub>, агрегированы. Частицы металла на других катализаторах равномерно диспергированы на поверхности носителя преимущественно в виде отдельных кристаллитов. Образец

Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризуется крупными частицами со средним размером 5.4 нм, в то время как металлические частицы Pt, нанесенные на мезопористый силикат MCM-48, представлены в виде мелких частиц с узким распределением по размерам с максимумом около 2 нм. Размер наночастиц, видимо, напрямую связан с размерами и структурой пор упорядоченных силикатов, что подтверждается и другими исследованиями [22].

Реакция гидрирования эвтектической смеси бифенила и дифенилметана является последовательной:



Экспериментально было определено, что скорость гидрирования дифенилметана выше скорости гидрирования бифенила во всем интервале температур (рис. 4, а). Эффективность гидрирования возрастает с ростом температуры в интервале 150–170°C, а время реакции (1/ОСПС) при температуре 160°C, необходимое для полного превращения субстрата, повышается (рис. 4, б).

Высокие значения конверсии достигались при 170°C на всех испытанных катализаторах, однако

катализатор, нанесенный на мезоструктурированный силикат MCM-48, проявляет более высокую активность, что связано с его меньшей массой при одинаковой объемной загрузке. Согласно полученным данным, активность катализаторов снижается в ряду Pt/MCM-48 > Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt/SiO<sub>2</sub>. Несмотря на малый размер кристаллитов металла, низкая активность катализатора Pt/SiO<sub>2</sub> связана с тем, что частицы металла преимущественно являются крупными агрегатами кристаллитов. Наибольшее зна-

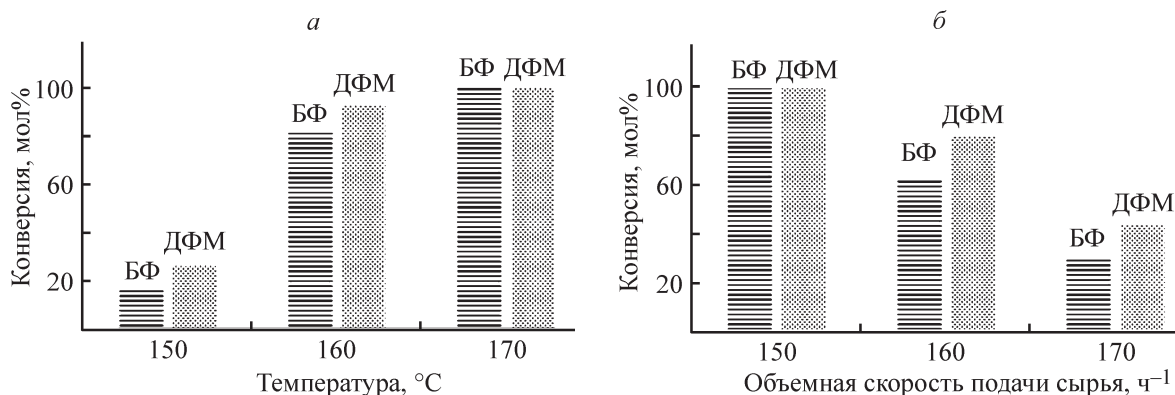


Рис. 4. Зависимость конверсии бифенила и дифенилметана от температуры (а) и объемной скорости подачи сырья (б) на катализаторе Pt/MCM-48.

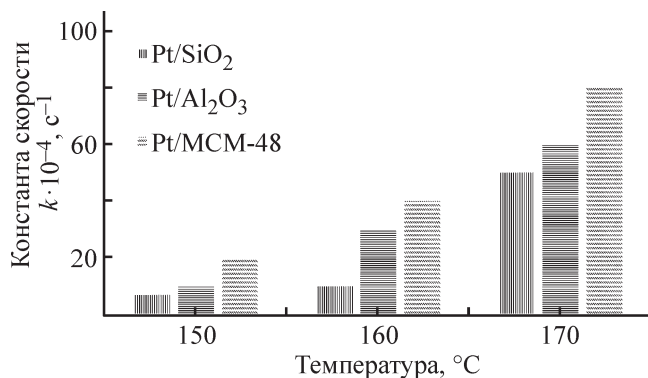


Рис. 5. Зависимость констант скорости гидрирования эвтектической смеси бифенила и дифенилметана от температуры на катализаторах Pt/Sup.

чение константы скорости соответствует процессу гидрирования на катализаторе Pt/MCM-48 во всем интервале температур при объемной скорости по-

дачи сырья 5 ч<sup>-1</sup> (рис. 5). В выбранных условиях эксперимента падения активности катализаторов не наблюдалось.

Содержание бифенила и дифенилметана в процессе гидрирования снижалось (рис. 6), в то время как концентрация полностью гидрированных продуктов (бициклогексил и дициклогексилметан) возрастала с увеличением времени контакта (снижением объемной скорости подачи сырья). Концентрация промежуточных продуктов, циклогексилбензола и циклогексилметилбензола, проходит через максимум при ОСПС 15 ч<sup>-1</sup> (время контакта — 4 мин) и значительно снижается при значениях ОСПС 5–10 ч<sup>-1</sup>. Полученные закономерности согласуются с обнаруженными ранее в других работах по гидрированию бициклических ароматических систем [5, 11]. ГХ/МС анализ реакционной массы показал, что в процессе гидрирования образуются циклогексилбензол и циклогексилметил-

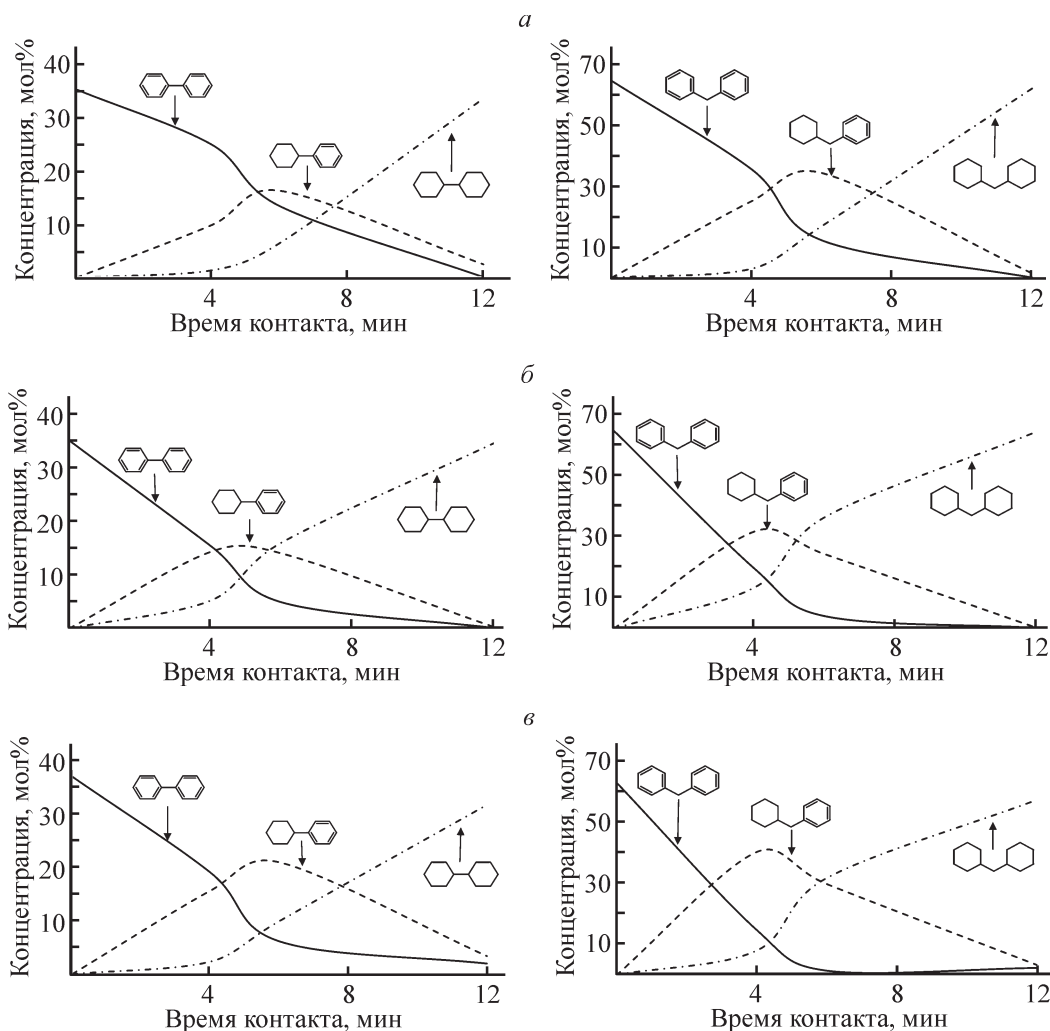


Рис. 6. Составы реакционной массы, полученные при гидрировании эвтектической смеси при 160°C и 4 МПа на катализаторах Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а), Pt/SiO<sub>2</sub> (б), Pt/MCM-48 (в).

бензол в качестве промежуточных продуктов и бициклогексил и дициклогексилметан в качестве конечных продуктов гидрирования.

Таким образом, каталитическая реакция гидрирования смеси бифенила и дифенилметана является чувствительной к размеру частиц металла и соответственно дисперсности активной фазы: чем выше дисперсность, тем выше константа скорости. Аналогичные результаты мы получили и при изучении никелевых катализаторов в гидрировании бифенила [21]. Использование мезопористых структурированных силикатов в качестве носителя приводит к более однородному распределению и значительно большей дисперсности металла на поверхности образцов, что положительно сказывается на каталитических свойствах образцов.

Полученные данные могут служить основой для выбора носителя при разработке катализаторов для процессов гидрирования–дегидрирования жидких органических носителей водорода и при крупномасштабном производстве водорода.

### Выводы

Эвтектическая смесь, состоящая из 35 мас% бифенила и 65 мас% дифенилметана, способна поглощать достаточное количество водорода (~6.9 мас%, или 60 г·л<sup>-1</sup>), что экспериментально подтверждено при проведении процесса гидрирования на нанесенных платиновых катализаторах.

Результаты исследования кинетических характеристик реакции гидрирования бинарной системы на основе бифенила и дифенилметана позволили сделать ряд выводов. Природа носителя оказывает существенное влияние на дисперсность, размер частиц металла и их распределение по поверхности. Использование в качестве носителей мезоструктурированных силикатов (МСМ-48) позволяет увеличить дисперсность активной фазы по сравнению с традиционными оксидом кремния и оксидом алюминия. Видимо, реакция гидрирования бифенила является структурно-чувствительной, и более высокая дисперсность активной фазы позволяет проявлять платиновым катализаторам более высокую активность в реакции гидрирования ароматического субстрата.

Опираясь на полученные результаты, можно заключить, что изученная эвтектическая смесь в сочетании с эффективным катализатором может применяться для систем хранения и транспортировки водорода.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220, грант 14.Z50.31.0038, и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А12-1111100072-9).

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

*Кондратьева Вероника Юрьевна*,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4530-2358>  
*Мартыненко Евгения Андреевна*, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6327-6571>  
*Пимерзин Алексей Андреевич*, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1578-5106>  
*Веревкин Сергей Петрович*, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>

### Список литературы

- [1] *Кустов Л. М., Каленчук А. Н., Богдан В. И.* Системы аккумуляции, 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. N 89 (9) P. 897–916. <https://doi.org/10.1070/RCR4940>].
- [2] *Каленчук А. Н., Черняк С. А., Богдан В. И., Лунин А. В.* Дегидрирование бициклогексила в присутствии катализатора Pt на основе окисленных углеродных нанотрубок // ДАН. 2018. Т. 482. № 1. С. 52–55 [*Kalenchuk A. N., Chernyak S. A., Bogdan V. I., Lunin A. V.* Dehydrogenation of bicyclohexyl on a Pt catalyst based on oxidized carbon nanotubes // Doklady Phys. Chem. 2018. N 482. P. 121–124. <https://doi.org/10.1134/S0012501618090014>].
- [3] *Yuan T., Marshall W. D.* Catalytic hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons over palladium/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under mild conditions // J. Hazard. Mater. 2005. N 126. P. 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.022>
- [4] *Wang Y., Cui X., Deng Y., Shi F.* Catalytic hydrogenation of aromatic rings catalyzed by Pd/NiO // RSC Adv. 2014. N 4. P. 2729–2732. <https://doi.org/10.1039/c3ra45600e>



- [5] *Maegawa T., Akashi A., Yaguchi K.* Efficient and practical arene hydrogenation by heterogeneous catalysts under mild conditions // *Chem. Eur. J.* 2009. N 15. P. 6953–6963. <https://doi.org/10.1002/chem.200900361>
- [6] *Castaño P., van Herk D., Kreutzer M. T.* Kinetic and deactivation modelling of biphenyl liquid-phase hydrogenation over bimetallic Pt-Pd catalyst // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2009. N 88. P. 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.034>
- [7] *Lu L., Rong Z., Du W.* Selective hydrogenation of single benzene ring in biphenyl catalyzed by skeletal Ni // *ChemCatChem.* 2009. N 1. P. 369–371. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900141>
- [8] *Чернова М. М., Минаев П. П., Мартыненко Е. А., Пимерзин А. А.* Влияние природы носителя и морфологии активной фазы на каталитические свойства Ni-содержащих катализаторов в реакции гидрирования бифенила // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 10. С. 1506–1515 [*Chernova M. M., Minayev P. P., Martynenko Y. A., Pimerzin A. A.* An effect of a support nature and active phase morphology on catalytic properties of Ni-containing catalysts in hydrogenation of biphenyl // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. P. 1701–1710. <https://doi.org/10.1134/S1070427218100191>].
- [9] *Sapre A. V., Gates B. C.* Hydrogenation of aromatic hydrocarbons catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Reactiv. React. Networks.* 1981. N 20. P. 68–73.
- [10] *Jang M., Shin B. S., Jo Y. S.* A study on hydrogen uptake and release of a eutectic mixture of biphenyl and diphenyl ether // *J. Energy Chem.* 2020. N 42. P. 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.05.024>
- [11] *Han D., Jo Y., Shin B.* A Novel eutectic mixture of biphenyl and diphenylmethane as a potential liquid organic hydrogen carrier: Catalytic hydrogenation // *Energy Technol.* 2019. N 7. P. 113–121. <https://doi.org/10.1002/ente.201700694>
- [12] *Kwak Y., Moon S., Ahn C.* Effect of the support properties in dehydrogenation of biphenyl-based eutectic mixture as liquid organic hydrogen carrier (LOHC) over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Fuel.* 2021. N 284. P. 119285. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119285>
- [13] *Терехова Е. Н., Бакланова О. Н., Лавренов А. В.* Углеродсодержащие катализаторы для процессов гидропереработки нефтяных фракций. Обзор // *Катализ в пром-сти.* 2017. № 1. С. 18–30. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-1-18-30>
- [14] *Martynenko E. A., Pimerzin A. A., Savinov A. A., Verevkin S. P., Pimerzin A. A.* Hydrogen release from decalin by catalytic dehydrogenation over supported platinum catalysts // *Top. Catal.* 2020. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01228-9>
- [15] *Martynenko E. A., Vostrikov S. V., Pimerzin A. A.* Hydrogen production from decalin over silica-supported platinum catalysts: A kinetic and thermodynamic study // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2021. N 133. P. 713–728. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02037-1>
- [16] *Matei D., Cursaru D. L., Mihai S.* Preparation of MCM-48 mesoporous molecular sieve influence of preparation conditions on the structural properties // *Digest J. Nanomater. Biostruct.* 2016. N 11. P. 271–276.
- [17] *Schumacher K., Grün M., Unger K. K.* Novel synthesis of spherical MCM-48 // *Micropor. Mesopor. Mater.* 1999. N 27. P. 201–206. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00254-6](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00254-6)
- [18] *Souza M. J. B., Garrido Pedrosa A. M., Cecilia J. A.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over PtMo/MCM-48 catalysts // *Catal. Commun.* 2015. N 69. P. 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.07.004>
- [19] *Ivanova A. S., Slavinskaya E. M., Gulyaev R. V.* Metal-support interactions in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2010. N 97. P. 57–71. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.024>
- [20] *An N., Yuan X., Pan B.* Design of a highly active Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for low // *RSC Adv.* 2014. N 4. P. 38250–38257. <https://doi.org/10.1039/C4RA05646A>
- [21] *Piumetti M., Hussain M., Fino D., Russo N.* Mesoporous silica supported Rh catalysts for high concentration N<sub>2</sub>O decomposition // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2015. N 165. P. 158–168. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.008>
- [22] *Joongjai P., Kanda P., James G., Piyasan P.* A comparative study of Pd/SiO<sub>2</sub> and Pd/MCM-41 catalysts in liquid-phase hydrogenation // *Catal. Commun.* 2004. N 5 (10). P. 583–590. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.07.008>