

УДК 542.97:66.094.25

ГИДРИРОВАНИЕ БИФЕНИЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНТЕЗ-ГАЗА ДЛЯ ОЧИСТКИ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ВОДОРОДА: ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2021 г. И. Г. Байгильдин^{1, *}, Э. А. Караханов¹, А. Л. Максимов^{1, 2}, А. В. Вутолкина¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119234 Россия

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

*E-mail: i.baygildin@bk.ru

Поступила в редакцию 01.09.2021 г.

После доработки 30.10.2021 г.

Принята к публикации 01.11.2021 г.

В работе показана возможность осуществления процесса гидрирования бифенила синтез-газом для очистки и “связывания” водорода с целью транспортировки последнего. Изучены особенности гидрирования бифенила как перспективного органического носителя водорода в присутствии Ni-Мо-сульфидных катализаторов без носителя, в том числе показано влияние температуры, времени реакции, присутствия воды в системе и состава газовой смеси H₂/CO на конверсию субстрата и селективность по продуктам. Установлено, что наибольшая конверсия и максимальное поглощение водорода достигаются при температуре 380°C за 6–8 ч. Показано, что дисперсные катализаторы активны в гидрировании бифенила при содержании CO в составе газовой смеси H₂/CO вплоть до 50 об. %, а H₂O в этом случае может выступать источником *in situ* водорода за счет протекания реакции водяного газа.

Ключевые слова: хранение водорода, синтез-газ, органические носители водорода, гидрирование, катализаторы на основе сульфидов переходных металлов, дисперсные катализаторы, бифенил, монооксид углерода, реакция водяного газа

DOI: 10.56304/S2414215821020027

Использование водорода в качестве энергоносителя требует разработки подходов к получению низкоуглеродного водорода и увеличения эффективности методов его очистки и транспортировки [1, 2]. Традиционные методы производства чистого водорода включают несколько стадий. На первой проводят паровую конверсию углеводородов, углекислотный или автотермический риформинг метана, после чего из образовавшейся паро-газовой смеси водорода, монооксида углерода и воды удаляют CO путем вовлечения в реакцию водяного газа с получением CO₂ и его выделением на адсорбционных и мембранных установках [3, 4]. Для получения низкоуглеродного водорода необходимо не только выделение, но и утилизация CO₂ как путем захоронения или применения в нефтедобыче [5], так и за счет использования его в качестве химического сырья. Последние процессы, к которым относятся сухой риформинг метана [6], дегидрирование алканов [7], высокотемпературный и низкотемператур-

ный электролиз CO₂ до CO или с водой до синтез-газа [8, 9], как правило, требуют значительных энергетических затрат и во многих случаях ведут к образованию CO, который далее должен быть переработан в традиционных химических процессах. Альтернативой в этом случае может быть разделение синтез-газа на H₂ и CO. Желательно, чтобы процесс такого разделения одновременно позволял получать водород в связанной форме для последующего хранения и транспортировки. В частности, данный подход может быть реализован при использовании жидких органических носителей водорода [10–14]. Наиболее экономичная реализация процесса предполагает гидрирование жидких органических носителей водорода непосредственно синтез-газом, получаемым в процессе паровой конверсии: в этом случае связанный в результате гидрирования водород легко отделяется с жидким носителем, а оставшиеся CO-содержащие газы могут вовлекаться в дальнейшую переработку. Такой подход имеет ряд

преимуществ перед другими методами, такими как ожигение водорода, физическая адсорбция и др. [12–16]. В этом случае нет необходимости в дополнительных стадиях очистки паро-газовой смеси от СО путем его вовлечения в реакцию водяного газа и, кроме того, можно отказаться и от короткоциклового адсорбции, ожигения или других энергозатратных методов выделения водорода. Жидкие органические носители, как правило, стабильны при температуре и давлении окружающей среды и обеспечивают существенно большее содержание водорода по массе в сравнении с жидким водородом или гидридами металлов [17].

Одним из перспективных классов веществ, используемых в качестве жидких органических носителей, являются ароматические соединения: водород “запасается” в них при гидрировании и может быть выделен при дегидрировании, причем массовое содержание водорода в ряде случаев превышает 7 мас. %. Многообещающим органическим носителем является, в частности, бифенил ввиду его стабильности и высокой плотности хранения водорода – 7.3 мас. %, что существенно выше, чем у других органических соединений, рассматриваемых как жидкие органические носители водорода (карбазол – 6.7, толуол – 6.2, фенилтолуол – 6.7 мас. %) [18].

Традиционно гидрирование ароматических углеводородов и бифенила осуществляют в атмосфере чистого водорода в присутствии катализаторов на основе благородных металлов, например, Ru/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Pd-Rh/Al₂O₃, Pd/MoO₃ [19–23]. Последние чувствительны к присутствию даже небольшого количества СО, который является для них сильным каталитическим ядом. Это не позволяет использовать такие системы для связывания водорода гидрированием ароматических соединений непосредственно из водородсодержащего газа, образующегося в результате паровой, окислительной или уголекислотной конверсии метана.

Ранее нами было показано, что катализаторы на основе Ni-Mo-сульфидов активны как в гидрировании ароматических соединений [24–27], так и в реакции водяного газа. Такие системы устойчивы к действию СО, что дает возможность осуществлять гидрирование в системе СО–Н₂O с использованием водорода, образующегося *in situ* по реакции СО с Н₂O, причем возможно применение как нанесенных катализаторов [28], так и дисперсий наноразмерных сульфидов соответствующих металлов [29, 30]. К преимуществам последних следует отнести высокую удельную площадь поверхности, высокое содержание активного компонента, устойчивость к действию каталитических ядов. Кроме того, каталитические системы без носителя могут быть получены *in situ* путем высокотемпературного разложения

маслорастворимых солей металлов в присутствии предшественника сульфидирующего агента (элементарная сера) и сохраняют стабильность при наличии большого количества воды [29–32].

Цель работы – изучение химического связывания водорода гидрированием бифенила как одного из перспективных органических носителей водорода в атмосфере синтез-газа с использованием Ni-Mo-сульфидных катализаторов без носителя с *in situ* формированием активного компонента из маслорастворимых предшественников.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовались следующие реагенты: гексакарбонил молибдена Mo(CO)₆ (98%, кат. номер 199958, Sigma-Aldrich), нафтенат никеля C₂₂H₁₄NiO₄ (Ni 5–12%, кат. номер AA39455A1, Alfa Aesar), сера элементарная, (х.ч., АО “Химреактив”), бифенил (99%, кат. номер W312908, Sigma-Aldrich), гептан (98.5%, кат. номер 8.22332.1006, ООО ТД “Химмед”).

Каталитические эксперименты проводили в стальном термостатируемом автоклаве объемом 50 см³. Постоянную температуру реакционной смеси поддерживали с помощью электропечи сопротивления, снабженной термопарой и контроллером температуры. В качестве модельного сырья использовали раствор бифенила в гептане (10 мас. %). Предшественниками активного компонента выступали гексакарбонил молибдена (массовое содержание в пересчете на металл 0.08 мас. %) и нафтенат никеля, а в качестве предшественника сульфидирующего агента – сера элементарная (0.5 мас. %). Количество исходных веществ и реагентов рассчитывали исходя из того, чтобы мольное отношение Mo/Ni в составе каталитической композиции составляло 3/1, а соотношение бифенил/Mo – 65/1. При проведении экспериментов придерживались следующего порядка операций. В автоклав помещали 13 мг Mo(CO)₆, 14 мг C₂₂H₁₄NiO₄, 24 мг S, 500 мг бифенила, необходимое количество растворителя (гептан) и, при проведении процесса в условиях реакции водяного газа, дистиллированную воду 500 мкл. Общий объем реакционной смеси составлял 5 мл. Автоклав герметизировали, заполняли водородом или синтез-газом с объемным отношением Н₂/СО = 1–3 до давления 6 МПа при 25°C. Гидрирование модельного сырья проводили в интервале температур 320–380°C при интенсивном перемешивании реакционной смеси в течение заданного времени (от 2 до 8 ч). По окончании реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры и разгерметизировали.

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 мм × 50 м с неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксан и программируемым нагревом. Обработку хроматограмм проводили при помощи программного обеспечения NetChrom. Конверсию бифенила, селективность по продуктам (циклогексилбензол и дициклогексил) и долю поглощенного водорода от теоретически возможного рассчитывали по следующим формулам:

$$\text{Конверсия бифенила} = \frac{\sum S_n}{\sum S_n + S_{\text{БФ}}} \times 100, \% \quad (1)$$

$$\text{Селективность} = \frac{S_n}{\sum S_n} \times 100, \% \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{Доля поглощенного водорода} = \\ = \frac{6S_{\text{ЦГБ}} + 12S_{\text{ДЦГ}}}{12 \times (S_{\text{ЦГБ}} + S_{\text{ДЦГ}} + S_{\text{БФ}})} \times 100, \% \end{aligned} \quad (3)$$

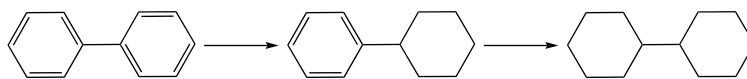
где $S_{\text{П}}$ – площадь пика продуктов; $S_{\text{БФ}}$ – площадь пика бифенила; $S_{\text{ЦГБ}}$ – площадь пика циклогексилбензола; $S_{\text{ДЦГ}}$ – площадь пика дициклогексила.

Для определения физико-химических характеристик Ni-Mo-сульфидный катализатор после проведения реакции (при 380°C, 6 ч, $\text{H}_2/\text{CO} = 3/1$) отделяли от жидких продуктов реакции центрифугированием, промывали и сушили. Структуру поверхности катализатора изучали ме-

тодом просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JEM-2100 (Jeol). Образец катализатора диспергировали в этаноле в ультразвуковой ванне, после чего наносили на медную сетку с формварной поддерживающей сеткой типа Lacey (Ted Pella, Inc). Рентгенофазовый анализ образцов проводили на приборе Rigaku Rotaflex D/max RC (Rigaku). Регистрацию рентгенограммы проводили с $\text{CuK}\alpha$ излучением при длине волны 1.5418 Å в диапазоне углов $2\theta = 1.5^\circ - 70^\circ$ с шагом 0.05° при скорости регистрации $2^\circ/\text{мин}$. Массовое содержание элементов в образцах определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Thermo Scientific ARL QUANT'X (Thermo Fisher) в вакууме. Обработку результатов производили с помощью нестандартного метода UniQuant®.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрирование бифенила протекает последовательно с образованием циклогексилбензола, а затем дициклогексила. Скорость лимитирующей является стадия гидрирования циклогексилбензола, поскольку скорость реакции гидрирования бифенила до циклогексилбензола выше скорости превращения циклогексилбензола в дициклогексил [33].



Высокую активность в гидрировании ароматических соединений проявляют нанесенные катализаторы на основе сульфидов переходных металлов, которые можно получать непосредственно в реакционной среде. Формирование активного компонента катализаторов *in situ* предполагает наличие индукционного периода, в ходе которого происходит разложение предшественников (нафтената никеля, гексакарбонила молибдена) и переход в сульфидную форму. В связи с этим, было проведено сравнение активности Ni-Mo-сульфидного катализатора, образующегося *in situ* в ходе протекания реакции, и его аналога, предварительно полученного тем же способом и в тех же условиях (температура 380°C, давление водорода 6 МПа, $t = 6$ ч), но в отсутствие субстрата.

В результате экспериментов по оценке активности систем в гидрировании бифенила под давлением водорода при различной температуре установлено, что ввиду наличия индукционного периода конверсия бифенила при использовании предварительно полученного катализатора выше на 15–20% в сравнении с таковой для *in situ* образующихся систем (рис. 1). С увеличением темпе-

ратуры реакции конверсия и глубина гидрирования бифенила возрастает. При 380°C в случае катализатора, образующегося *in situ*, степень превращения бифенила составила 65% (продукты: дициклогексилбензол – 9%, циклогексилбензол – 56%), а в случае предварительно полученного аналога – 79% (продукты: дициклогексилбензол – 19%, циклогексилбензол – 60%).

Для получения чистого водорода из смеси газов после паровой или углекислотной конверсии углеводородов необходимо удалять CO и CO_2 , что требует больших капитальных затрат. Существенным преимуществом сульфидных катализаторов в сравнении с катализаторами на основе благородных металлов является их устойчивость к действию CO. Важно изучить активность катализаторов на основе сульфидов переходных металлов в гидрогенизационных процессах в атмосфере H_2 и CO. В связи с этим, мы провели экспериментальные исследования, направленные на оценку влияния содержания CO и соотношения H_2/CO в синтез-газе на конверсию бифенила и степень поглощения водорода в ходе гидрирования при

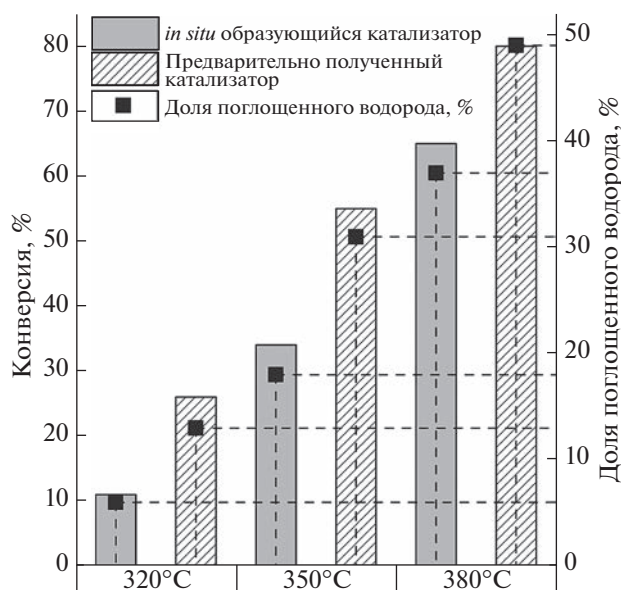


Рис. 1. Зависимость конверсии бифенила и доли поглощенного водорода (от теоретически возможной) от температуры при использовании предварительно полученного Ni-Mo-сульфидного катализатора и его аналога, образующегося *in situ* в ходе протекания реакции. Условия реакции: $\omega(\text{Mo}) = 0.08$ мас. %, $\text{Mo/Ni} = 3/1$ (мольн.), бифенил/Mo = 65/1 (мольн.), $p(\text{H}_2) = 60$ МПа (25°C), $t = 6$ ч.

температуре 380°C в условиях, когда активный компонент Ni-Mo-сульфидных катализаторов формировался в реакционной среде *in situ* (рис. 2а). Конверсия бифенила под давлением синтез-газа и водорода составила 30 и 65% соответственно. Снижение конверсии бифенила при переходе к синтез-газу может быть связано с уменьшением парциального давления водорода в системе за счет увеличения доли CO в составе газовой смеси. Так, при объемном отношении $\text{H}_2/\text{CO} = 3$ парциальное давление водорода составляет 4.5, а при $\text{H}_2/\text{CO} = 1-3$ МПа. При этом конверсия бифенила снижается с 30 до 18%, а доля поглощенного водорода — с 17 до 10%. Основным продуктом реакции — циклогексилбензол, селективность по которому достигает 85–90%.

Сульфиды переходных металлов проявляют активность не только в реакции гидрирования, но и в реакции водяного газа, что позволяет получать дополнительный *in situ* водород в системе при наличии воды. При проведении гидрирования бифенила с добавлением воды 10 мас. % в атмосфере синтез-газа влияние состава газовой смеси становится менее значимым. Так, при меньшем содержании водорода, 50 об. % (соотношение $\text{H}_2/\text{CO} = 1/1$), конверсия бифенила сравнима с таковой для системы с соотношением $\text{H}_2/\text{CO} = 3/1$ (рис. 2б). Доля поглощенного водорода и в том, и в другом случае составляет 7%. Вероятно, наблюдаемая за-

кономерность обусловлена протеканием реакции водяного газа, что обеспечивает образование водорода *in situ* и рост его парциального давления.

С повышением температуры от 320 до 380°C конверсия бифенила возрастает (рис. 3а). Так, за 6 ч степень превращения субстрата при 320°C составляет 4% (селективность по циклогексилбензолу 100%), а при 380°C — 30% (селективность по циклогексилбензолу 90, по дициклогексилу — 10%). Однако дальнейшее увеличение температуры нежелательно из-за превалирования реакций дегидрирования (при 410°C конверсия снижается до 9%).

Увеличение времени гидрирования повышает глубину превращения бифенила (рис. 3б). Так, за 2 ч конверсия составляет чуть больше 5%, в то время как за 8 ч степень превращения достигает 44%. Низкая конверсия бифенила при малых временах объясняется индукционным периодом, необходимым для образования активной фазы катализатора. При этом повышение как времени гидрирования, так и температуры увеличивает долю поглощенного водорода.

Согласно данным энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа, в полученном образце Ni-Mo-сульфидного катализатора массовая доля серы составляет 33.4%, а доля молибдена и никеля равна 50.3 и 16.3% соответственно.

Фазовый состав катализатора был изучен методом рентгенофазового анализа. Рентгенограмма сложно интерпретируема из-за низкой степени кристалличности образца (рис. 4). К тому же, рефлекс при $2\theta \approx 14.4^\circ$, отвечающий MoS_2 немного смещен в диапазон углов $2\theta \approx 14^\circ$. Вероятно, это связано с тем, что компланарность плоскостей MoS_2 нарушается из-за внедрения в межплоскостное пространство атомов Ni и молекул растворителя. Основные рефлексы отвечают фазам MoS_2 : $2\theta \approx 14.3^\circ$ ($hkl = 002$), 33.0° ($hkl = 100$), 39.2° ($hkl = 103$) и 58.4° ($hkl = 110$); и биметаллического сульфида Ni_xMoS_y : $2\theta \approx 13.5^\circ$ ($hkl = 101$), 20.2° ($hkl = 012$), 43.8° ($hkl = 311$) и 58.2° ($hkl = 413$). Кроме того, на рентгенограмме присутствуют относительно слабые рефлексы, отвечающие NiS: $2\theta \approx 30.0^\circ$ ($hkl = 101$), 34.4° ($hkl = 300$).

На микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, отчетливо видна слоистая структура MoS_2 с количеством сульфидных слоев от 3 до 7. Значение межплоскостного расстояния составляет 6.2 Å, что соответствует базальной (002) плоскости кристаллита MoS_2 (рис. 5). Таким образом, способ получения ненанесенных сульфидов, основанный на разложении-сульфидировании прекурсоров металлов *in situ* непосредственно в реакционной среде в атмосфере синтез-газа, позволяет получать наноразмерные катализаторы с высоким содержанием активного компонента.

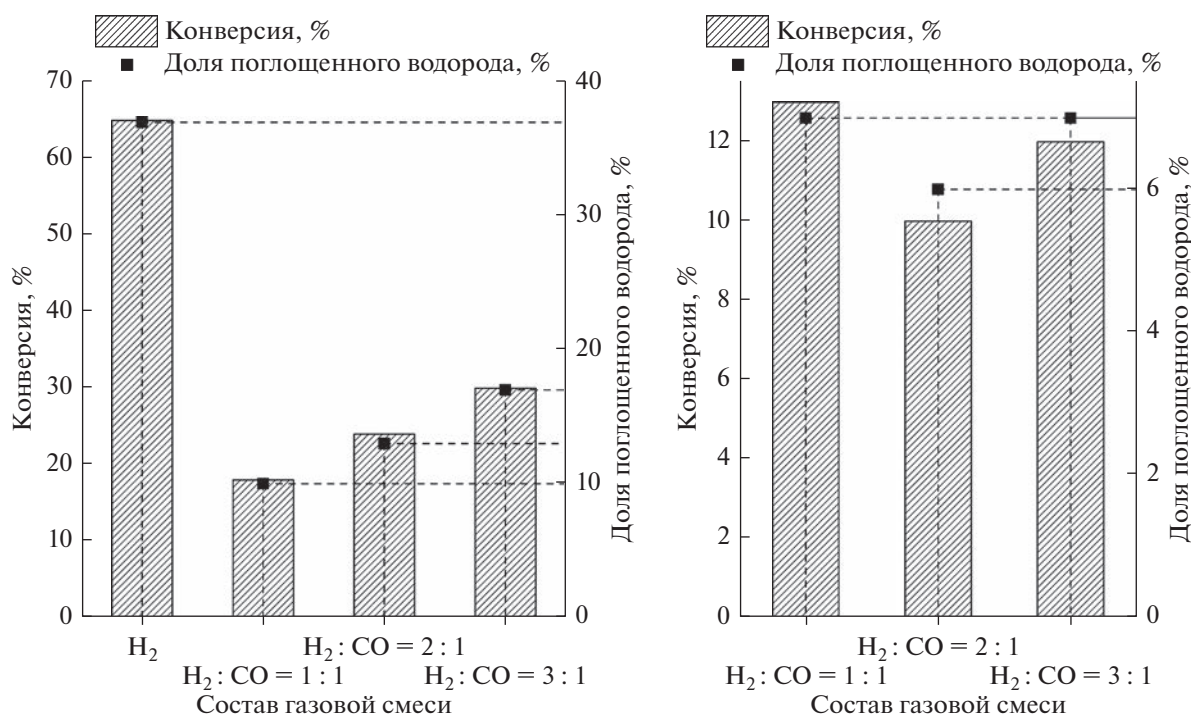


Рис. 2. Зависимость конверсии бифенила и доли поглощенного водорода от состава газовой смеси при проведении реакции в углеводородной среде (а) и в условиях реакции водяного газа (б). Условия реакции: $\omega(\text{Mo}) = 0.08$ мас. %, $\text{Mo}/\text{Ni} = 3/1$ (мольн.), бифенил/ $\text{Mo} = 65/1$ (мольн.), $T = 380^\circ\text{C}$, $p = 6$ МПа. (25°C), $t = 6$ ч; для (Б): $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 10$ мас. %.

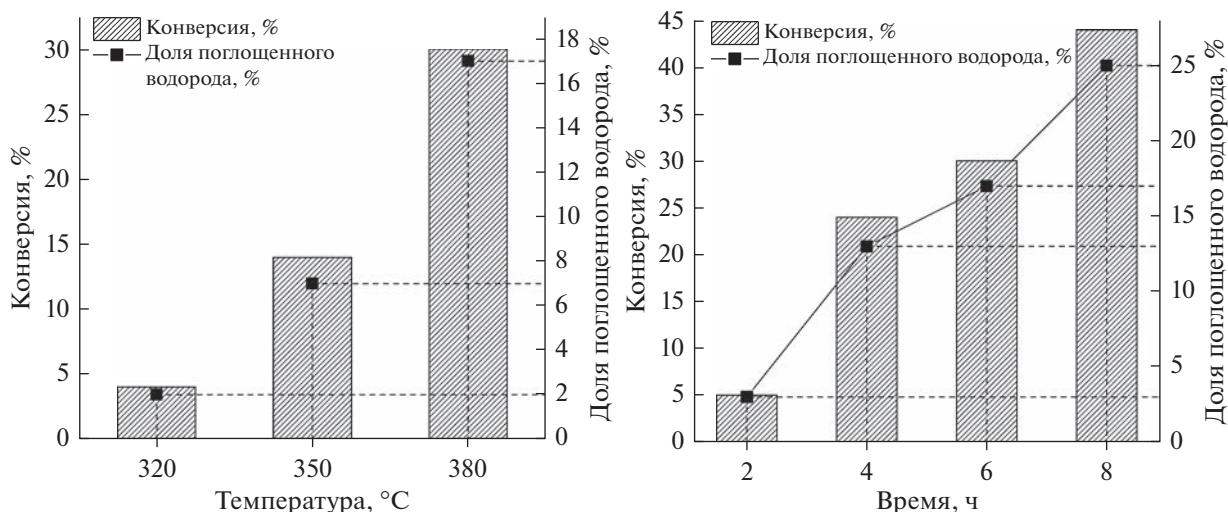


Рис. 3. Зависимости конверсии бифенила и доли поглощенного водорода от температуры (а) и времени (б) при проведении реакции в атмосфере синтез-газа с использованием Ni-Mo-сульфидных катализаторов, образующихся *in situ*. Условия реакции: $\omega(\text{Mo}) = 0.08$ мас. %, $\text{Mo}/\text{Ni} = 3/1$ (мольн.), бифенил/ $\text{Mo} = 65/1$ (мольн.), $p = 6$ МПа. (25°C), $\text{H}_2/\text{CO} = 3/1$ (объем.); для (а) $t = 6$ ч; для (б) $T = 380^\circ\text{C}$.

Таким образом, применение ненанесенных Ni-Mo-сульфидных катализаторов позволяет осуществлять гидрирование бифенила с использованием смеси H₂/CO различного состава в интервале температур 320–380°C, что делает возможным использование этого органического но-

сителя водорода для связывания и хранения водорода без предварительной очистки и разделения синтез-газа. Конверсия бифенила возрастает при уменьшении доли CO. CO можно также вовлекать в реакцию водяного газа с образованием “дополнительного” водорода *in situ*. В случае до-

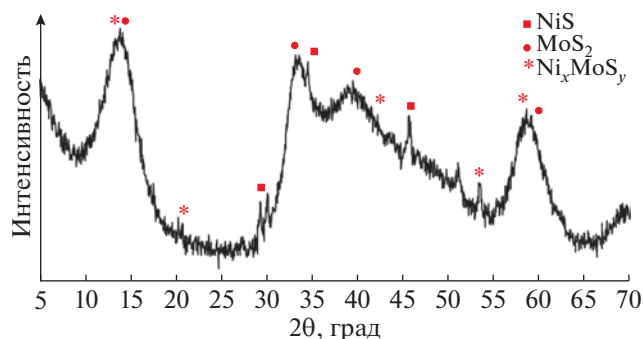


Рис. 4. Рентгенограмма Ni-Мо-сульфидного катализатора.

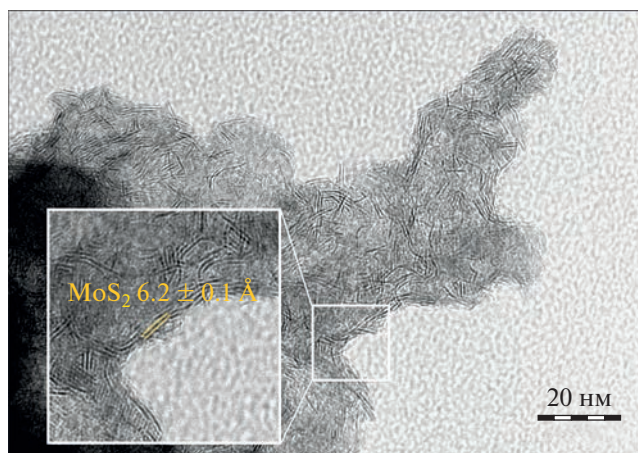


Рис. 5. Изображение Ni-Мо-сульфидного катализатора, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии.

бавления воды конверсия бифенила при меньшем содержании водорода 50 об. % (соотношение $H_2/CO = 1/1$) сравнима с таковой для системы с содержанием водорода 75 об. %, что, вероятно, связано с протеканием реакции водяного газа, которая обеспечивает образование водорода *in situ* и рост его парциального давления.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10140, <https://rscf.ru/project/21-79-10140/> в части синтеза и исследования катализаторов и в рамках выполнения работ по Государственному заданию ИНХС РАН.

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.

ВКЛАД АВТОРОВ

А.Л. Максимов, Э.А. Караханов и А.В. Вутолкина поставили цели и задачи исследования, разработали методики проведения экспериментов, предложили набор физико-химических методов анализа для изучения катализатора. И.Г. Байгильдин провел каталитические эксперименты, интерпретировал результаты хроматографического анализа смесей продуктов, изучил фазовый состав катализатора с помощью рентгенофазового анализа. А.В. Вутолкина провела анализ результатов, полученных методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа, подготовила графические материалы для публикации.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9014-0909>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627–643. [Filipov S.P., Yaroslavtsev A.B. Hydrogen energy: development prospects and materials // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 6. P. 627–643.] <https://doi.org/10.1070/RCR5014>
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. [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 // Russ. J. Appl. Chem. 2020. T. 93. № 12. P. 1775–1795. <https://doi.org/10.1134/S1070427220120010> <https://doi.org/10.31857/S0044461820120014>
3. 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>
4. 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 алканол-аминовых сорбентов диоксида углерода (обзор) // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 8. С. 957–979. [Bazhenov S.D., Novitskii E.G., Vasilevskii V.P., Grushovenko E.A., Bienko A.A., Volkov A.V.]

- shevenko 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. № 8. P. 1045–1063. <https://doi.org/10.1134/S1070427219080019> <https://doi.org/10.1134/S0044461819080024>
5. *Fakher S., Imqam A.* Application of carbon dioxide injection in shale oil reservoirs for increasing oil recovery and carbon dioxide storage // *Fuel*. 2020. V. 265. ID 116944. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116944>
 6. *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>
 7. *Gomez E., Yan B., Kattel S., Chen J.* Carbon dioxide reduction in tandem with light-alkane dehydrogenation // *Nat. Rev. Chem.* 2019. V. 3. P. 638–649. <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0128-9>
 8. *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. ID 5231. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19135-8>
 9. *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. № 50. ID 1902033. <https://doi.org/10.1002/adma.201902033>
 10. *Reuß M., Grube T., Robinius M., Preuster P., Wasserscheid P., Stolten D.* Seasonal storage and alternative carriers: a flexible hydrogen supply chain model // *Appl. Energy*. 2017. V. 200. P. 290–302. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.050>
 11. *Teichmann D., Arlt W., Wasserscheid P.* Liquid Organic Hydrogen Carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 18118–18132. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.066>
 12. *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. [*Makaryan I.A., Sedov I.V.* Hydrogenation/dehydrogenation catalysts for hydrogen storage systems based on liquid organic carriers (a review) // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. № 9. P. 977–988. <http://dx.doi.org/10.1134/S0965544121090085> <https://doi.org/10.31857/S0028242121050026>]
 13. *Макарян И.А., Седов И.В.* Каталитические реакторы дегидрирования жидких органических носителей водорода (обзор) // *Журн. прикл. химии*. 2021. Т. 94. № 8. С. 955–966. [*Makaryan I.A., Sedov I.V.* Catalytic reactors for dehydrogenation of liquid organic hydrogen carriers // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. № 8. P. 1011–1021.] <https://doi.org/10.31857/S0044461821080016>
 14. *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. № 9. P. 897–916.] <https://doi.org/10.1070/RCR4940>
 15. *Preuster P., Papp C., Wasserscheid P.* Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): toward a hydrogen-free hydrogen economy // *Acc. Chem. Res.* 2017. V. 50. P. 74–85. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00474>
 16. *Orimo S., Nakamori Y., Eliseo J., Züttel A., Jensen C.* Complex hydrides for hydrogen storage // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 4111–4132. <https://doi.org/10.1021/cr0501846>
 17. *Zhu Q.-L., Xu Q.* Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. P. 478–512. <https://doi.org/10.1039/C4EE03690E>
 18. *Каленчук А.Н., Коклин А.Е., Богдан В.И., Кустов Л.М.* Гидрирование бифенила и изомерных терфенилов на Pt-содержащем катализаторе // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. Т. 7. С. 1208–1212. [*Kalenchuk A.N., Koklin A.E., Bogdan V.I., Kustov L.M.* Hydrogenation of biphenyl and isomeric terphenyls over a Pt-containing catalyst // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. P. 1208–1212.] <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1874-9>
 19. *Li LL., Yang M., Dong Y., Mei P., Cheng HS.* Hydrogen storage and release from a new promising Liquid Organic Hydrogen Storage Carrier (LOHC): 2-methylindole // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 16129–16134. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.240>
 20. *Auer F., Blaumeiser D., Bauer T., Bösmann A., Szesni N., Libuda J., Wasserscheid P.* Boosting the activity of hydrogen release from liquid organic hydrogen carrier systems by sulfur-additives to Pt on alumina catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 3537–3547. <https://doi.org/10.1039/C9CY00817A>
 21. *Brückner N., Obesser K., Bösmann A., Teichmann D., Arlt W., Dungs J., Wasserscheid P.* Evaluation of industrially applied heat-transfer fluids as liquid organic hydrogen carrier systems // *ChemSusChem*. 2014. V. 7. P. 229–235. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300426>
 22. *Xue W., Liu X., Mao B., Liu H., Qiu M., Yang C., Chen X., Sun Y.* Reversible hydrogenation and dehydrogenation of N-ethylcarbazole over bimetallic Pd-Rh catalyst for hydrogen storage // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 421. ID 127781. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127781>
 23. *Fei S., Han B., Li L., Mei P., Zhu T., Yang M., Cheng H.* A study on the catalytic hydrogenation of N-ethylcarbazole on the mesoporous Pd/MoO₃ catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 25942–25950. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.204>
 24. *Князева М.И., Панюкова Д.И., Кучинская Т.С., Куликов А.Б., Максимов А.Л.* Влияние состава кобальт-молибден содержащих сульфониевых тио-солей на гидрирующую активность сформированных на их основе in situ наноразмерных катализаторов // *Наногетерогенный катализ*. 2019. Т. 4. № 2. С. 96–103. [*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 nano-sized catalysts in situ synthesized on their basis // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. № 12. P. 1285–1292.

- <http://dx.doi.org/10.1134/S0965544119120065>
<https://doi.org/10.1134/S2414215819020060>
25. *Su X., An P., Gao J., Wang R., Zhang Y., Li X., Zhao Y., Liu Y., Ma X., Sun M.* Selective catalytic hydrogenation of naphthalene to tetralin over a Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst // *Chin. J. Chem. Eng.* 2020. V. 28. P. 2566–2576. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.05.010>
26. *Naseri H., Mazloom G., Akbari A., Banisharif F.* Investigation of Ni, Co, and Zn promoters on Mo/HY modified zeolite for developing an efficient bimetallic catalyst for oxidative desulfurization of dibenzothiophen // *Microp. Mesop. Mater.* 2021. V. 325. ID 111341. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111341>
27. *Сизова И.А., Сердюков С.И., Максимов А.Л.* Наноразмерные сульфидные никель-вольфрамовые катализаторы, приготовленные в ионной жидкости, для гидрирования полиароматических углеводородов // *Нефтехимия.* 2015. Т. 55. № 4. С. 41–48. [*Sizova I.A., Serdyukov S.I., Maksimov A.L.* Nickel-tungsten sulfide aromatic hydrocarbon hydrogenation catalysts synthesized in situ in a hydrocarbon medium // *Petrol. Chem.* 2015. V. 55. № 4. P. 470–480. <http://dx.doi.org/10.1134/S0965544115060110> <https://doi.org/10.7868/s0028242115010128>
28. *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>
29. *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>
30. *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. ID 119616. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119616>
31. *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. [*Knyazeva M.I., Panyukova D.I., Maximov A.L.* Properties of nanosized cobalt-molybdenum sulfide catalyst formed in situ from sulfonium thiosalt // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. № 5. P. 504–510. <http://dx.doi.org/10.1134/S0965544119050049> <https://doi.org/10.1134/S2414215819010040>
32. *Захарян Е.М., Онищенко М.И., Максимов А.Л.* Промотированные катализаторы гидрирования бицилических ароматических углеводородов, полученные *in situ* из карбониллов молибдена и вольфрама // *Нефтехимия.* 2018. Т. 58. № 1. С. 26–35. [*Zakharyan E.M., Onishchenko M.I., Maksimov A.L.* Promoted catalysts for hydrogenation of bicyclic aromatic hydrocarbons obtained *in situ* from molybdenum and tungsten carbonyls // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. № 1. P. 22–31. <https://doi.org/10.1134/S0965544118010164> <https://doi.org/10.7868/S0028242118010045>
33. *Li L., Rong Z., Du W., Ma S.* Selective hydrogenation of single benzene ring in biphenyl catalyzed by skeletal Ni // *ChemCatChem.* 2009. V. 1. P. 369–371. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900141>