

ТРАНСФОРМАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРИРОВАНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СМЕСИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ ТОПЛИВ

© 2024 г. А. Н. Каленчук^{1,2}, Н. Н. Толкачёв^{1,3}, И. И. Лищинер³,
О. В. Малова³, Л. М. Кустов^{1,2,*}

Поступило 24.05.2023 г.
После доработки 17.02.2024 г.
Принято к публикации 22.02.2024 г.

Исследован процесс гидрирования модельной смеси ароматических углеводородов с целью выработки регулируемых подходов для получения экологически чистого топлива. Процесс проводился на триметаллическом PdNiCr-катализаторе, нанесенном на оксид алюминия. Определены оптимальные условия проведения реакции. Установлено влияние структуры замещенных субстратов на образование побочных продуктов реакции раскрытия циклов.

Ключевые слова: катализ, гидрирование, ароматические углеводороды, хранение водорода

DOI: 10.31857/S2686953524020055 **EDN:** ZRWZIU

На сегодняшний день основным источником энергии является нефтяное сырье, все более интенсивная переработка и использование которого способствует увеличению токсичных выбросов в атмосферу. Одним из путей снижения последних является разработка качественных моторных топлив с улучшенными экологическими показателями на основе углеводородов, в том числе полученных из альтернативных источников [1, 2]. В связи с этим в последнее время повышенный интерес вызывает производство углеводородов из низкомолекулярных спиртов, которые заведомо не содержат канцерогенных и ядовитых составляющих и могут быть синтезированы из биовозобновляемого сырья [3, 4]. Однако состав получаемых из алифатических спиртов топливных смесей не всегда является полностью контролируемым, в то время как количество содержащихся в них ароматических углеводородов довольно строго регламентируется

из-за того, что они сами являются токсичными веществами [5, 6].

Гидрирование ароматических соединений является идеальным способом, который позволяет снизить их концентрацию в моторных топливах [7–11]. Известно, что наибольшей каталитической активностью в реакции гидрирования обладают благородные металлы – Pt, Pd, Ir, Ru или Rh [12–16], но они дороги, и для снижения стоимости катализаторов используют их комбинации с Ni, Mo, W, Co, Mo и другими переходными металлами [6, 17]. Вместе с этим одновременное протекание процессов гидрирования с реакциями, сопровождающимися разрывом углерод-углеродных связей молекул (крекинг, селективное раскрытие циклов и т.д.), способствует повышению содержания предельных углеводородов как с сильно разветвленной цепью, так и нормальных длинноцепочечных парафинов, что интересно с точки зрения регулирования функциональных характеристик модернизированного топлива [18–21]. И поскольку процессы гидрирования ароматических соединений имеют термодинамические ограничения [10, 11], то актуальными являются вопросы выбора условий проведения реакции (давление (*P*), температура (*T*)), что вместе с эффективным катализатором способно направить реакцию в нужном направ-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

³ Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, 125412 Москва, Россия

*E-mail: lmkustov@mail.ru

лении, чтобы обеспечить получение топливной смеси с требуемыми характеристиками. Целью данной работы было изучение и выработка регулируемых подходов к процессу гидрирования синтетических модельных смесей ароматических углеводородов для получения экологически чистого топлива.

В настоящей работе изложены результаты исследования процесса гидрирования смеси ароматических углеводородов различной структуры в разных реакционных условиях, в том числе установление влияния структуры субстратов на образование продуктов реакции раскрытия циклов. Полученные данные доказывают перспективность применения модифицированных Pd-катализаторов с низким содержанием благородного металла (0.12 мас. %) для регулируемого получения чистого топлива с заданным составом и характеристиками.

Объектом исследований служила многокомпонентная смесь ароматических углеводородов C6–C15 со средней молекулярной массой 109.416 г моль⁻¹, плотностью 833.341 кг м⁻³ и давлением насыщенных паров 2.2814 кПа. Смесь содержит 0.18% парафинов, 2.07% изопарафинов, 93.68% аренов и 0.12% нафтенных, а также 3.95% неидентифицированных соединений состава C9–C12. Октановое число, определяемое моторным методом (по ГОСТ 511-82) составило 96.692, исследовательским методом (по ГОСТ 8226-82) – 113.973. Обобщенный групповой состав смеси приведен в табл. 1.

Исследуемая смесь является жидким продуктом ароматизации низкомолекулярных

спиртов – метанола (99.9%) и этанола (99.9%) – на катализаторе типа ZSM-5, которую фракционировали с целью получения концентрата ароматических углеводородов. Гидрирование данной модельной смеси ароматических углеводородов проводили в автоклаве (Parr5500, США) объемом 600 мл при перемешивании реакционной массы со скоростью 500 об. мин⁻¹. Для реакции использовали промышленный катализатор РК-402 (Редкинский катализаторный завод, Россия) на основе Pd (0.12 мас. %), Ni (3.8 мас. %) и Cr (4.3 мас. %), нанесенных на γ -Al₂O₃ (размер гранул: $h = 3.0$ – 7.0 мм, $d = 2.6$ – 3.0 мм; $S_{\text{ВЕТ}} = 130$ м² г⁻¹). Выбор катализатора обоснован как перспективой его широкого практического применения, так и функциональными возможностями содержащихся в нем металлов. Палладий обладает высокой активностью в гидрогенизационных процессах, а в сочетании с оксидом алюминия – высокой активностью в реакции разрыва C–C-связи [22]. Никель также одновременно обладает гидрирующей и крекирующей способностями, а хром оказывает стабилизирующее действие на оба металла [23, 24]. В автоклав загружали катализатор ($V = 30$ см³, $\rho = 0.64$ г см⁻³) и активировали в течение 2 ч в токе водорода (30 мл мин⁻¹) при температуре 320°C. После охлаждения до комнатной температуры в автоклав в атмосфере инертного газа (He) загружали исходную смесь углеводородов ($V = 300$ см³, $\rho = 0.833$ г см⁻³). Смесь гидрировали в стационарном режиме при температурах 180, 220 и 240°C в интервале давлений водорода от 40 до 130 атм в течение 8–9 ч. Давление водорода фиксировали на определенном уровне, после чего подачу извне прекращали и наблюдали за изменением поглощения без

Таблица 1. Обобщенный групповой состав исходной смеси ароматических углеводородов и фракционное распределение внутри групп (%)

Группа	Парафины	Изопарафины	Арены	Нафтены
C6	0	0	0.09	0
C7	0	0	14.83	0
C8	0	4.85	50.46	8.33
C9	0	0	16.50	0
C10	17.65	11.65	10.99	16.67
C11	17.65	83.50	3.30	0
C12	64.70	0	3.83	75.00
Итого	100	100	100	100

постоянного притока H_2 . При падении $P(H_2)$ до 40 атм вновь возобновляли подачу H_2 извне и возвращали исходное значение давления. После каждого опыта смесь охлаждали до комнатной температуры и проводили детальный углеводородный анализ полученных жидких продуктов гидрирования, которые определяли по ГОСТ Р54275-2010 (ASTM 6729) методом капиллярной газовой хроматографии на газовом хроматографе Хромос GX1000 (ООО Хромос Инжиниринг, Россия) оборудованном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой длиной 100 м, с внутренним диаметром 0.25 мм с неподвижной фазой DB-1. Для обеспечения наилучшего разделения продуктов реакции в ходе хроматографического анализа использовали газ-носитель гелий ($30 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$) и режим программированного подъема температуры от 0 до 270°C .

Определение молекулярной массы, плотности, давления насыщенных паров и компонентного состава смеси также проводилось хроматографическим методом в соответствии со стандартом ASTM D6730). Конверсию (X) каждого соединения рассчитывали как отношение изменения его количества до и после реакции к исходному количеству. Селективность (S) продуктов реакции определяли как отношение количества одного из продуктов реакции к общему количеству.

Из табл. 1 видно, что исходная модельная смесь почти на 95% состоит из ароматических соединений. По данным хромато-масс-спектрометрического анализа число определенных компонентов в анализируемой смеси составило 79 соединений, основными из которых являются толуол (C_7 , ~15 мас. %) и его алкилпроизводные (C_8 – C_{10} , ~78 мас. %). Кроме того, около 2 мас. % суммарно приходится на нафталин и некоторые продукты его алкилирования (C_{10} – C_{12}). Сравнимое количество (~2 мас. %) приходится на изопарафиновые соединения с углеродными числами C_8 и C_{10} – C_{11} . Состав и некоторые физико-химические показатели основных соединений (>1 мас. %) более подробно приведены в табл. 2.

С учетом того, что объектом исследований является многокомпонентная смесь, большей частью состоящая из молекул стерически затрудненных соединений, в настоящей работе вместе с задачей достижения высокой конверсии ароматических углеводородов в другие ценные компоненты топлив авторы проводили поиск оптимальных режимов реакции гидрирования. Обобщенные результаты, показывающие изменение основных характеристик исследуемой смеси углеводородов в результате гидрирования в разных реакционных условиях представлены в табл. 3.

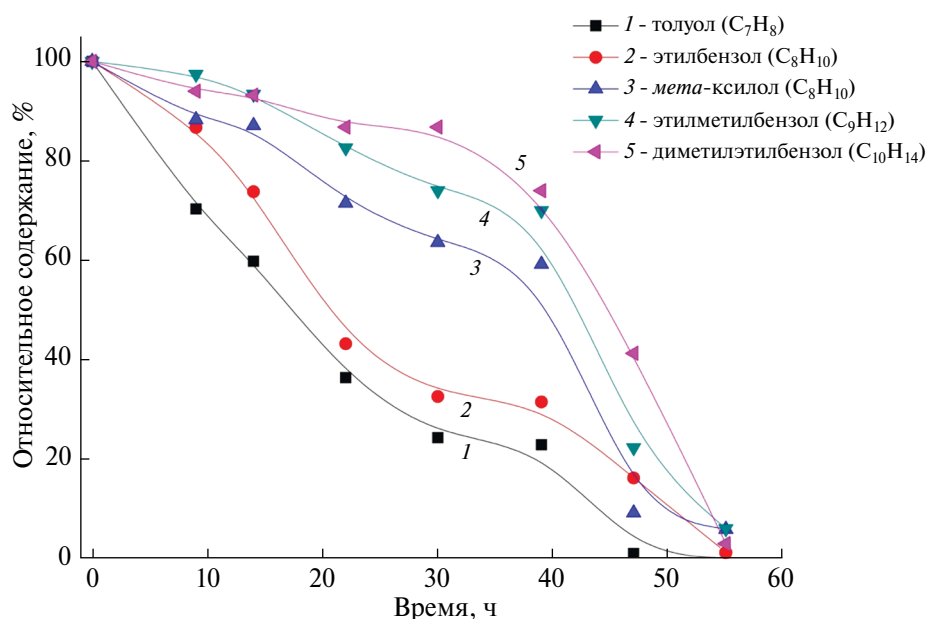


Рис. 1. Изменение относительного содержания типичных компонентов гидрируемой смеси от времени реакции.

Таблица 2. Структура и физико-химические характеристики основных ароматических компонентов исследуемой смеси

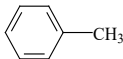
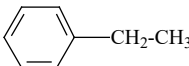
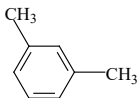
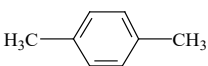
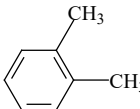
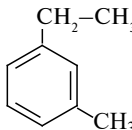
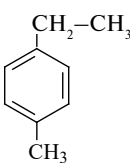
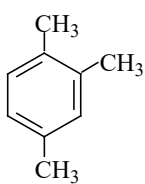
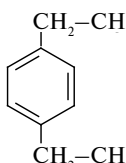
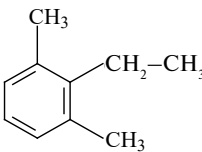
№	Субстрат	Структурная формула	Молекулярная масса	Содержание в смеси, %	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г см}^{-3}$
1	Толуол (C_7H_8)		92	13.9	−95	111	0.867
2	Этилбензол (C_8H_{10})		106	4.5	−95	136	0.867
3	<i>m</i> -Ксилол (C_8H_{10})		106	24.8	−48	139	0.864
4	<i>n</i> -Ксилол (C_8H_{10})		106	7.5	13	138	0.861
5	<i>o</i> -Ксилол (C_8H_{10})		106	10.5	−25	144	0.880
6	1-Этил-3-метилбензол (C_9H_{12})		120	7.6	−96	161	0.865
7	1-Этил-4-метилбензол (C_9H_{12})		120	3.5	−62	161	0.861
8	1,2,4-Триметилбензол (C_9H_{12})		120	3.7	−44	169–171	0.876
9	1,4-Диэтилбензол ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}$)		134	1.1	−43	184	0.862
10	1,3-Диметил-2-этилбензол ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}$)		134	4.7	—	190	0.856

Таблица 3. Параметры реакции и некоторые характеристики гидрируемой смеси ароматических углеводородов

№	Параметры реакции $T(^{\circ}\text{C})/P(\text{атм})/t(\text{ч})$	Октановое число		Число идентифицированных компонентов	Мол. масса	Конверсия ароматических соединений $X, \%$	Плотность смеси, кг м^{-3}	Давление насыщенных паров, кПА
		Исследовательский метод	Моторный метод					
1	$T = 180^{\circ}\text{C}$ $P = 58 \text{ атм}$ $t = 9 \text{ ч}$	106.7	90.1	101	108.6	10.8 ($\Delta = 1.20 \text{ ч}^{-1}$)	808.99	2.43
2	$T = 180^{\circ}\text{C}$ $P = 69 \text{ атм}$ $t = 5 \text{ ч}$	103.2	86.3	98	106.2	17.3 ($\Delta = 1.24 \text{ ч}^{-1}$)	793.02	2.60
3	$T = 220^{\circ}\text{C}$ $P = 65.5 \text{ атм}$ $t = 8 \text{ ч}$	100.0	82.1	155	111.3	29.3 ($\Delta = 1.33 \text{ ч}^{-1}$)	804.93	2.88
4	$T = 220^{\circ}\text{C}$ $P = 70 \text{ атм}$ $t = 8 \text{ ч}$	96.3	78.5	147	112.4	36.5 ($\Delta = 1.22 \text{ ч}^{-1}$)	799.07	2.99
5	$T = 220^{\circ}\text{C}$ $P = 104 \text{ атм}$ $t = 9 \text{ ч}$	95.5	77.1	162	112.1	39.8 ($\Delta = 1.02 \text{ ч}^{-1}$)	797.74	3.17
6	$T = 180^{\circ}\text{C}$ $P = 55.2 \text{ атм}$ $t = 8 \text{ ч}$	83.2	63.3	164	115.2	65.6 ($\Delta = 1.40 \text{ ч}^{-1}$)	776.83	3.63
7	$T = 180^{\circ}\text{C}$ $P = 59.5 \text{ атм}$ $t = 8 \text{ ч}$	73.8	53.6	169	112.7	83.7 ($\Delta = 1.52 \text{ ч}^{-1}$)	734.83	3.78

Поскольку гидрирование многокомпонентной модельной смеси ароматических углеводородов проводили при разных режимах (P , T), то напрямую оценить вклад условий реакции в изменение скорости реакции довольно сложно. При этом, первичное сравнение данных табл. 3 указывает на низкую активность используемого триметаллического катализатора при гидрировании данных соединений. С другой стороны, это позволяет более детально изучить изменение состава гидрируемой смеси, что не всегда возможно при быстро протекающей реакции. В частности, на рис. 1 приведены графики изменения относительного содержания наиболее типичных из исследуемых ароматических углеводородов в зависимости от времени гидрирования.

Характер кривых на рис. 1 указывает на понижение степени превращения исследуемых субстратов при увеличении числа заместителей, что, однако, не позволяет точно сказать о влиянии изменения параметров процесса (P , T) на эффективность реакции, поскольку все приведенные кривые меняются похожим образом. Вместе

с этим использование для формального сравнения такого показателя как степень превращения в единицу времени ($\Delta = X/t$) показывает, что в используемых в работе условиях процесса повышение температуры оказывает большее влияние на эффективность реакции, чем рост давления. Причем при давлении 104 атм и выше вообще происходит резкое замедление реакции. Принимая во внимание, что при температурах ниже 170°C гидрирование компонентов смеси практически не происходит, то полученные результаты, по-видимому, указывают на то, что в области низких температур реакция ограничивается кинетическим фактором, а при более жестких условиях имеет термодинамические ограничения. С учетом возможного закоксовывания катализатора продуктами крекинга в процессе жесткого изменения условий реакции эксперимент был остановлен, после чего провели полную замену катализатора на свежую порцию. Данные экспериментов № 6 и 7 в табл. 3 показали эффективность этой процедуры. По достижении значения содержания ароматических углеводородов

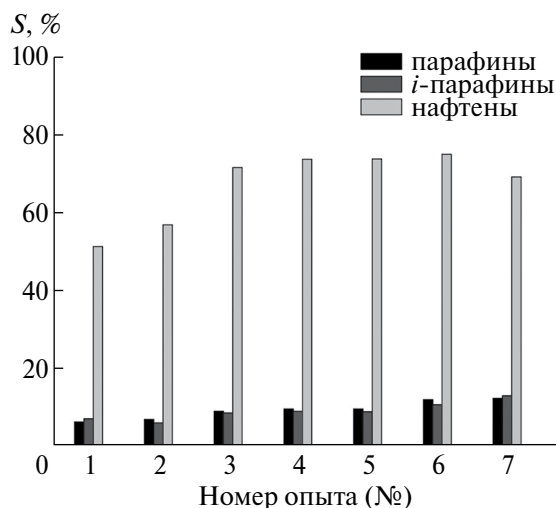


Рис. 2. Изменение селективностей по основным продуктам реакции в разных реакционных условиях (табл. 3).

в исследуемой смеси на уровне менее 20% (что существенно превышает требования технического регламента для автомобильных бензинов класса 5 (менее 35%) и даже требования ГОСТ 8226 для реактивного топлива) дальнейшее гидрирование было остановлено.

Основными продуктами реакции являются нафтеносодержащие соединения (табл. 4). Смесь содержит 10.21% парафинов, 10.83% изопарафинов, 15.31% ароматических соединений и 58.47% нафтенов, а также 5.18% неидентифицированных соединений состава C9–C12. Обобщенный групповой состав смеси после гидрирования приведен в табл. 4. Вместе

с нафтеносодержащими соединениями, вне зависимости от используемых условий реакции, во всех проведенных экспериментах образуется достаточно большое количество парафиновых углеводородов. Причем, если общая селективность по всем образующимся нафтенам, достигнув максимума на уровне 70–75%, перестает расти при увеличении конверсии исходных ароматических соединений, то выход парафиновых углеводородов в этих же условиях демонстрирует поступательный рост (рис. 2). Линейные и изомерные парафиновые углеводороды во всех анализируемых пробах присутствуют в примерно равных количествах, а их общая доля в конечной пробе превышает 20%. По мере гидрирования симбатно со снижением плотности и октанового числа происходит повышение давления насыщенных паров и средней молекулярной массы гидрируемой смеси. При этом сравнение приведенных в табл. 3 экспериментальных данных показывает, что увеличение средней молекулярной массы происходит неравномерно. Это может указывать на наличие побочных реакций деструкции гидрируемых молекул.

Сравнение углеводородного состава исходной и итоговой смесей (табл. 1 и 4) показывает, что содержание толуола в конечной пробе понижается практически до нуля при суммарной конверсии ароматических углеводородов C8 (этилбензол и изомеры ксилола) выше 90%. Отметим, что конверсии би- и тризамещенных этилпроизводных толуола, а также нафталина и

Таблица 4. Обобщенный групповой состав гидрируемой смеси и фракционное распределение внутри групп (%) при конверсии ароматических соединений на уровне 85%

Группа	Парафины	Изопарафины	Арены	Нафтены
C6	0	0	0	0.10
C7	0.49	0.55	0.07	23.86
C8	97.94	0.09	21.69	46.79
C9	0.78	53.55	22.40	27.42
C10	0	36.01	31.87	1.74
C11	0	7.48	16.85	0.05
C12	0.59	2.03	6.99	0.04
C13	0.10	0.27	0	0
C14	0.20	0	0.13	0
Итого	100	100	100	100

продуктов его алкилирования (C9–C14) во всех опытах имеют меньшие значения. При этом по мере проведения реакции наблюдали рост относительного содержания данных соединений ко всем компонентам гидрируемой смеси. По-видимому, наличие более длинных алкильных групп, а также соседнего углеводородного цикла создает дополнительные стерические и адсорбционные затруднения для их гидрирования, по сравнению с углеводородами с меньшим углеродным числом.

Линейные парафиновые углеводороды в итоговой смеси представлены соединениями с углеродным числом C7–C12, среди которых преобладают углеводороды C8. Среди изопарафинов основное количество приходится на углеводороды C9–C10 и, в меньшей степени, на соединения с углеродным числом C11–C12. Поскольку в исходной смеси они сами, а также их ненасыщенные предшественники практически отсутствуют, то образование парафинов можно объяснить протеканием побочных реакций раскрытия цикла и деалкилирования соответствующих углеводородов с перераспределением и (или) отщеплением алкильных групп. При этом сравнение с данными табл. 2 указывает на то, что сырьем для образования нормального парафина C8 могут быть только этилциклогексан или орто-ксилол посредством протекания реакции селективного раскрытия цикла по связи C₁–C₂. Поскольку во всех других вариантах неизбежно образование соединений с боковыми цепями.

Селективному раскрытию цикла с образованием линейного парафинового углеводорода C8, видимо, способствуют структурные особенности этилбензола и орто-ксилола. Так, известно, что присутствие заместителей способствует деформации C–C-связей углеводородного цикла, по сравнению с бензолом с незамещенным π -комплексом [25, 26]. Энтальпия стабилизации молекулы бензола составляет $\Delta H^{298} = 35.7$ ккал моль⁻¹ [27], а при добавлении алкильной группы (молекула толуола) — повышается до $\Delta H^{298} = 35.9$ ккал моль⁻¹ [27]. В то же время отсутствие в продуктах реакции гидрирования толуола парафиновых и изопарафиновых соединений с углеродным числом C7 и ниже, по-видимому, означает, что устойчивость молекулы толуола высока и реакции деструкции не происходит. В этилбензоле увеличение размера алкильной группы способствует снижению устойчивости молекулы ($\Delta H^{298} = 36.4$ ккал моль⁻¹ [27]), что вместе с повышением доступности связи C₁–C₂ (по отношению к связи C₂–C₃) в бензоль-

ном цикле, по-видимому, обуславливает большую возможность для ее разрыва в действующих реакционных условиях с образованием нормального парафина C8. Для орто-ксилола деформация структуры и, соответственно, снижение устойчивости молекулы, по сравнению с бензолом, обуславливается наличием стерического взаимодействия между метильными группами в орто-положении [25]. Отсутствие среди продуктов гидрирования этилциклогексана, а также нарушение материального баланса в паре орто-ксилол/1,2-диметилциклогексан в пользу неполного образования целевых продуктов свидетельствует о наличии побочных реакции разрыва C–C-связей в процессе гидрирования данных соединений.

Известно, что реакции раскрытия цикла способствуют бифункциональные каталитические системы, состоящие из высокодисперсных металлов, нанесенных на носители с умеренной кислотностью [28]. При этом более низкие давления (55–65 атм) способствуют преобладанию процессов крекинга (образования легких газобразных продуктов), тогда как более высокие давления (65–105 атм) приводят к снижению активности из-за конкуренции за адсорбционные центры между углеводородом и водородом [20]. В [22, 29, 30] показано также, что электронодефицитный характер, который приобретают частицы палладия (Pd^{δ+}) при взаимодействии с оксидом алюминия, приводит к возрастанию активности Pd-катализатора как в реакции гидрирования, так и реакции разрыва C–C-связи [31–33]. Малое количество палладия в состоянии Pd⁰ в образце используемого в работе катализатора подтверждают данные ИК-спектров диффузного отражения (DRIFTS), которые показывают отсутствие полос, характеризующих линейные или мостиковые карбонилы на металлическом Pd⁰ при адсорбции CO. В то время как при удалении газовой фазы путем вакуумирования при комнатной температуре в течение 30 мин присутствует полоса при 2091 см⁻¹, которая может соответствовать линейному карбонилу на металлическом палладии Pd⁰. Вместе с этим известно, что Cr и Ni способны образовывать биметаллические системы, которые при нанесении на них платины повышают ее активность в гидрогенизационных процессах [23, 32–36]. Это означает, что каждый из металлов (включая носитель) в используемом в работе многокомпонентном катализаторе PdNiCr/Al₂O₃ потенциально может выступить в качестве компонента, способствующего данной реакции.

Данные настоящей работы показывают, что полученная ароматизацией низкомолекулярных спиртов (метанола и этанола) на катализаторе типа ZSM-5 смесь ароматических углеводородов сама по себе может быть использована в качестве топлива с высоким октановым числом. Гидрирование данной смеси, в свою очередь, позволяет получить топливо, не уступающее техническому регламенту для бензинов класса 5.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2023-585).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rana M.S., Samano V., Ancheyta J., Diaz J.A. // *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1216–1231. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.004>
2. Makarfi Y.I., Yakimova M.S., Lermontov A.S., Erofeev V.I., Koval L.M., Tretiyakov V.F. // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 154. P. 396–400. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.001>
3. Hamieh S., Canaff C., Tayeb K.B., Tarighi M., Maury S., Vezin H., Pouilloux Y., Pinard L. // *Eur. Phys. J. Special Topics*. 2015. V. 224. P. 1817–1830. <https://doi.org/10.1140/EPJST/E2015-02501-1>
4. Zaidi H.A., Pant K.K. // *Catalysis Today*. 2004. V. 96. P. 155–160. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2004.06.123>
5. Song C., Ma X. // *Appl. Catal. B: Env.* 2003. V. 41. P. 207–238. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00212-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00212-6)
6. Stanislaus A., Cooper B.H. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1994. V. 36. P. 75–123. <https://doi.org/10.1080/01614949408013921>
7. Shukla A.A., Gosavi P.V., Pande J.V., Kumar V.P., Chary K.V.R., Biniwale R.B. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 4020–4026. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.014>
8. Lazaro M.P., Bordeje E.G., Sebastian D., Lazaro M.J., Moliner R. // *Catal. Today*. 2006. V. 138. P. 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.05.011>
9. Maria G., Marin A., Wyss C., Muller S., Newson E. // *Chem. Eng. Sci.* 1996. V. 51. P. 2891–2896. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)00170-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00170-4)
10. Biniwale R.B., Rayalu S., Devotta S., Ichikawa M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. V. 33. P. 360–365. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.028>
11. Bourane A., Elanany M., Pham T.V., Katikaneni S.P. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 23075–23091. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.167>
12. Pawelec B., Mariscal R., Navarro R.M., Bokhorst S., Rojasa S., Fierro J.L.G. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. V. 225. P. 223–237. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00868-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00868-7)
13. Abu-Reziq R., Avnir D., Miloslavski I., Schumann H., Blum J. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. V. 185. P. 179–185. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00012-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00012-2)
14. Park I.S., Kwon M.S., Kang K.Y., Lee J.S., Park J. // *Adv. Synth. Catal.* 2007. V. 349. P. 2039–2047. <https://doi.org/10.1002/adsc.200600651>
15. Jorchik H., Preuster P., Bosmann A., Wasserscheid P. // *Sustainable Energy & Fuels*. 2021. V. 5. P. 1311–1346. <https://doi.org/10.1039/D0SE01369B>
16. Cooper B.H., Donnis B.B.L. // *Appl. Catal. A*. 1996. V. 137. P. 203–223. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00258-8](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00258-8)
17. Nishimura S. *Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis*. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 2001. pp. 477–478. ISBN 0-471-39698-2
18. Kaufmann T., Kaldor A., Stuntz G., Kerby M., Ansell L. // *Catal. Today*. 2000. V. 62. P. 77–90. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00410-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00410-7)
19. Santana R., Do P., Santikunaporn M., Alvarez W., Taylor J., Sughrue E., Resasco D. // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 643–656. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.028>
20. Kustov L.M., Kustov A.L. // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. P. 317–322. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2325-4>
21. McVicker G., Daage M., Touvelle M., Hudson C., Klein D., Baird W., Cook B., Chen J.G., Hantzer S.S., Vaughan D., Ellis E.S., Feeley O.C. // *J. Catal.* 2002. V. 210. P. 137–148. <https://doi.org/10.1006/JCAT.2002.3685>
22. Sachtler W.M.H., Stakheev A.Yu. // *Catal. Today*. 1992. V. 12. P. 332–283. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(92\)85046-O](https://doi.org/10.1016/0920-5861(92)85046-O)
23. Kustov L.M., Kalenchuk A.N. // *Metals*. 2022. V. 12. P. 2002–2019. <https://doi.org/10.3390/met12122002>
24. Kustov L.M., Kalenchuk A.N. // *Catalysts*. 2022. V. 12. P. 1506–1514. <https://doi.org/10.3390/catal12121506>
25. Звонкова З.В. // *Усп. химии*. 1977. Т. 46. С. 907–927. <https://doi.org/10.1070/RC1977v046n05ABEH002148>
26. Клар Э. *Полициклические углеводороды*. Т. 2. Москва: Химия, 1971. 456 с. ISSN: 2949-2076
27. Rogers D.W., McLafferty, F.J. // *J. Org. Chem.* 2001. V. 66. P. 1157–1162. <https://doi.org/10.1021/jo001242k>

28. *Finashina E.D., Avaev V.I., Tkachenko O.P., Greish A.A., Davshan N.A., Kuperman A., Caro J., Kustov L.M.* // *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. P. 7802–7815. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00538>
29. *Stakheev A.Yu., Kustov L.M.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. V. 188. P. 3–35. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00232-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00232-X)
30. *Rodriguez J.A., Goodman D.W.* // *Science.* 1992. V. 257. P. 897–903. <https://doi.org/10.1126/science.257.5072.897>
31. *Kubička H., Okal J.* // *Catal. Lett.* 1994. V. 25. P. 157–161. <https://doi.org/10.1007/bf00815425>
32. *Kubička H., Kumar N., Venalainen T., Kahru H., Kubičková I., Osterholm H., Murzin D.* // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 4937–4942. <https://doi.org/10.1021/jp055754k>
33. *Kubička H., Kumar N., Maki-Arvela P., Venalainen T., Tiitta M., Salmi T., Murzin D.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2005. V. 158. P. 1669–1675. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(05\)80524-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(05)80524-5)
34. *Davydov A.A.* // *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces.* Wiley Interscience Publ. 2003. 90 p. ISBN: 978-0-471-98731-4
35. *Kustov L.M., Tarasov A.L., Tkachenko O.P.* // *Catal. Lett.* 2018. V. 148. P. 1472–1477. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2325-4>
36. *Sotoodeh F., Zhao L., Smith K.J.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 362. P. 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.039>

Dedicated to the jubilee of Corresponding Member of the RAS Albert Lapidus

TRANSFORMATION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN THE PROCESS OF HYDROGENATION OF A CONCENTRATED MIXTURE TO PRODUCE CLEAN FUELS

A. N. Kalenchuk^{a,b}, N. N. Tolkachev^{b,c}, I. I. Lischiner^c, O. V. Malova^c, L. M. Kustov^{a,b,#}

^a *Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation*

^b *N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

^c *Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, 125412 Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: lmkustov@mail.ru*

The process of hydrogenation of a modeling mixture of aromatic hydrocarbons was studied in order to develop regulated approaches for producing environmentally friendly fuels. The process was carried out on a trimetallic PdNiCr catalyst deposited on aluminum oxide. The optimal conditions for carrying out the reaction were determined. The influence of the structure of substituted substrates on the formation of by-products of the ring-opening reaction has been established.

Keywords: catalysis, hydrogenation, aromatic hydrocarbons, hydrogen storage