

УДК 544.77.023.5+544.478.32

ИССЛЕДОВАНИЕ РУТЕНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В ГИДРИРОВАНИИ БЕНЗОЛА

© 2021 г. В. В. Недоливко¹, *, Г. О. Засыпалов¹, С. С. Боев¹, К. А. Чередниченко¹, В. А. Винокуров¹, А. П. Готов¹

¹Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Ленинский пр., 65/1, Москва, 119991 Россия

*E-mail: nedolivko74@mail.ru

Поступила в редакцию 25.03.2021 г.

После доработки 02.06.2021 г.

Принята к публикации 01.11.2021 г.

Проведено сравнение физико-химических свойств природных алюмосиликатных нанотрубок (галлуазит) отечественного (ГНТ-Ч) и зарубежного (ГНТ-А) производителей, а также каталитической активности синтезированных на их основе рутениевых катализаторов. Состав, структура и текстурные характеристики материалов изучены комплексом физико-химических методов анализа: просвечивающая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, термопрограммируемое восстановление водородом. Проведено исследование активности полученных катализаторов в гидрировании бензола при температуре 80°C и давлении водорода 3 МПа в углеводородной и водно-углеводородной системах. Установлено, что катализаторы на основе ГНТ-Ч и ГНТ-А обладают схожими физико-химическими характеристиками и проявляют высокую активность в реакции гидрирования бензола как в однофазной, так и в двухфазной системах с водой, обеспечивая количественную конверсию субстрата со 100% селективностью по циклогексану.

Ключевые слова: гидрирование, катализаторы, галлуазит, бензол, алюмосиликатные нанотрубки, рутений, циклогексан

DOI: 10.56304/S2414215821020052

Каталитическое гидрирование ароматических соединений, в частности бензола, является важнейшим процессом для получения нефтехимического сырья и высококачественных компонентов моторных топлив. Производимый и реализуемый товарный бензин экологических классов К3, К4 и К5 должен содержать не более 1 об. % бензола¹. Селективное удаление бензола и других ароматических соединений путем гидрирования способствует плавному сгоранию моторных топлив и обеспечивает контроль выбросов в окружающую среду [1]. Получаемый при каталитическом гидрировании циклогексан используется для производства адипиновой кислоты, циклогексанола, капролактама, растворителей.

Традиционными катализаторами гидрирования бензола являются металлы VIII группы (Ni, Ru, Pt, Pd), нанесенные на активированный

уголь, оксиды алюминия, кремния, титана, синтетические и природные алюмосиликаты [2, 3]. Катализаторы, содержащие металлы VIII группы, хорошо зарекомендовали себя в процессе жидкофазного гидрирования ароматических соединений при сравнительно невысоких температурах 40–150°C, высоких отношениях субстрат/металл (>1000 моль/моль) [3–5].

Наиболее обоснованным является использование рутения в качестве активной фазы катализаторов ввиду его низкой стоимости и высокой активности в глубоком гидрировании бензола. Среди носителей активной фазы катализатора особый интерес представляют природные алюмосиликаты. Ранее нами было показано, что использование алюмосиликатных нанотрубок является весьма перспективным в силу их низкой стоимости и уникального строения, позволяющего контролировать на этапе синтеза состав, дисперсность и локализацию активной металлической фазы [6–8]. Несмотря на очевидные преимущества по отношению к традиционным носи-

¹ ТР ТС 013/2011 Технический регламент Таможенного союза “О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту”.

телям таких систем, ранее в наших работах были использованы в основном алюмосиликатные нанотрубки зарубежного производства, что, в ряде случаев, увеличивает риски для отечественных компаний-производителей катализаторов по внедрению подобных материалов. В Российской Федерации месторождения галлуазита разрабатываются на Урале, начаты поисковые работы в Тульской области с целью выделения залежей глинистых пород с повышенным содержанием алюмосиликатных нанотрубок.

Цель работы – сравнительное исследование физико-химических свойств и активности рутений-содержащих катализаторов на основе галлуазита месторождения Челябинской области и галлуазита зарубежного производства в гидрировании бензола в органической и двухфазной системах с водой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителей катализаторов были выбраны галлуазит из месторождения Челябинской области – ГНТ-Ч и галлуазит импортного производителя – ГНТ-А (Halloysite nanoclay, кат. номер 685445, Sigma Aldrich). В работе были использованы: RuCl_3 (массовая доля рутения не менее 46.5%, ОАО “Аурат”), NaBH_4 (94.6%, ООО “Русхим”), бензол (х.ч., кат. номер 71-43-2, АО “ЭККОС-1”), Ag (99.998%, ООО “НИИ КМ”), H_2 (99.99%, ООО “НИИ КМ”), N_2 (99.999%, ООО “НИИ КМ”), He (99.9999%, ООО “НИИ КМ”), дистиллированная вода (дистиллятор ДЭ-10М, ООО “Завод “ЭМО”), деионизированная вода (деионизатор воды ДВ-10, ООО “ПФ ОП-ТИМУМ”).

Катализаторы Ru/ГНТ-Ч и Ru/ГНТ-А синтезированы на основе предварительно прокаленных при 500°C в течение 1 ч (скорость нагрева 10°C/мин) ГНТ-Ч и ГНТ-А по методике [3, 4, 7]. Восстановленные NaBH_4 образцы подвергали ступенчатой сушке при температурах 60°C – 2 ч, 80°C – 2 ч, 90°C – 1 ч, 100°C – 1 ч, 110°C – 1 ч, 120°C – 2 ч в муфельной печи, после чего истирали в ступке до порошкообразного состояния.

Структура полученных образцов была исследована с помощью просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEOL JEM-2100 с возможностью увеличения $\times 1\,500\,000$ и разрешением изображения 0.19 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для подготовки образцов к микроскопии дисперсию исследуемого материала в этиловом спирте объемом 0.1 мл нанесли на медную сетку, покрывающую формвар/углеродным покрытием типа Laseu. Гистограммы распределения размера частиц металла были построены на основании данных, полученных при статистической обработке не менее 1000 частиц, зарегистри-

рованных на различных участках ПЭМ-снимков катализатора с помощью программного интерфейса Image-Pro Plus 6.

Морфология поверхности образцов была исследована с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JVB-4501 с возможностью увеличения $\times 300\,000$ и разрешением изображения 9 нм при ускоряющем напряжении 10 кВ. Мелкодисперсные порошки исследуемых образцов были помещены на углеродный скотч и покрыты золотом методом магнетронного напыления.

Данные термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ- H_2) были получены на хемосорбере Micromeritics AutoChem HP2950. С целью определения содержания и локализации рутения в образцах катализаторов вычисляли поглощение водорода при восстановлении RuO_2 в предварительно прокаленных образцах по площади пиков под кривой ТПВ- H_2 в диапазоне температур 100–400°C с последующей нормировкой с учетом калибровки “количество H_2 – сигнал детектора по теплопроводности”.

Удельную площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$), объем ($V_{\text{пор}}$) и диаметр пор ($D_{\text{пор}}$) определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота с использованием прибора Micromeritics Gemini VII 2390t при температуре 77 К. Расчет удельной поверхности проводили по методу Брунауэра–Эммета–Теллера. Объем пор и их диаметр определяли с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда.

Элементный состав образцов катализаторов был установлен с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Thermo Fisher Scientific ARL Quant'X, New Wave. Регистрацию проводили в вакууме с использованием нестандартного метода фундаментальных параметров.

Каталитические свойства образцов Ru/ГНТ-Ч и Ru/ГНТ-А сравнивали в процессе гидрирования бензола как в органической, так и в водно-органической средах при объемном отношении бензол : вода 1 : 1. Активность катализаторов оценивали по значениям частоты оборотов реакции, которые определяли из отношения количества прореагировавшего субстрата к количеству рутения и времени реакции, предшествующего “выходу” конверсии субстрата на плато. Каталитические эксперименты проводили на установке Part 5000 Multiple Reactor System в реакторах периодического действия (автоклавах) из нержавеющей стали объемом 40 мл с внутренним тефлоновым вкладышем объемом 26 мл, снабженных якорем для магнитной мешалки и электронными датчиками давления и температуры.

При проведении экспериментов в реактор помещали 0.017 моль бензола и 60 мг катализатора,

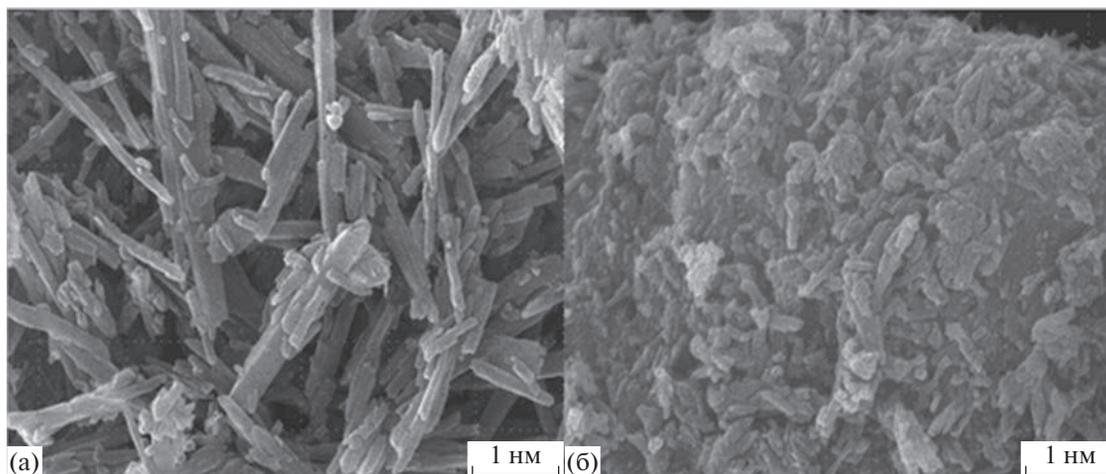


Рис. 1. Микрофотографии, сделанные методом растровой электронной микроскопии галлуазита: а – месторождения Челябинской области, б – Sigma-Aldrich (кат. номер 685445).

реактор герметизировали и заполняли водородом до давления 3.0 МПа, затем помещали в печь, включали перемешивание и нагревали до температуры 80°C, по достижении которой начинали отсчет времени. Через 3 ч реактор быстро охлаждали, доводили давление до атмосферного. Катализатор от продуктов реакции отделяли центрифугированием, промывали этиловым спиртом, высушивали при комнатной температуре, затем при 60°C. При проведении экспериментов в двухфазной системе в реактор добавляли воду в количестве равном количеству бензола (об.).

Продукты реакции анализировали с помощью газового хроматографа ХРОМОС ГХ-1000 (ООО “ХРОМОС Инжиниринг”) с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой MEGA-WAX Spirit и следующим температурным программированием колонки: начальная температура – 100°C, выдержка 8 мин, нагрев до 200°C со скоростью 30°C/мин, выдержка 18 мин. Эксперименты по повторному использованию

катализатора проводили в такой же последовательности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На микрофотографиях, полученных с использованием растрового электронного микроскопа, заметно, что нанотрубки ГНТ-Ч длиннее и толще ГНТ-А (рис. 1). Это также подтверждается данными низкотемпературной адсорбции азота – площадь поверхности и диаметр пор ГНТ-Ч и ГНТ-А составляют 46 и 61 м²/г и 63 и 80 Å соответственно (табл. 1). Такое различие в строении алюмосиликатных нанотрубок может быть связано с особенностями геологических условий залегания месторождений, а также со степенью очистки и технологией последующей обработки галлуазита.

Для всех образцов характерны изотермы адсорбции/десорбции азота III типа с петлей гистерезиса типа H3 по классификации IUPAC в диапазоне относительных давлений P/P_0 0.7–1.0, что

Таблица 1. Физико-химические характеристики и состав рутениевых катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок

Образец	Содержание, мас. %				Текстурные характеристики			Средний размер частиц Ru, нм,
	Ru	Si	Al	O	удельная поверхность, м ² /г	объем пор, см ³ /г	диаметр пор, Å	
ГНТ-Ч	–	25.50	21.20	48.98	46	0.50	63	–
ГНТ-А	–	25.36	24.13	50.01	61	0.50	80	–
Ru/ГНТ-Ч	1.90	23.31	21.07	46.68	42	0.40	59	2.51
Ru/ГНТ-А	1.95	23.59	23.20	47.77	58	0.40	74	2.44

Примечание: ГНТ-Ч – галлуазитные нанотрубки месторождения Челябинской области; ГНТ-А – галлуазитные нанотрубки импортного производителя (кат. номер 685445, Sigma Aldrich).

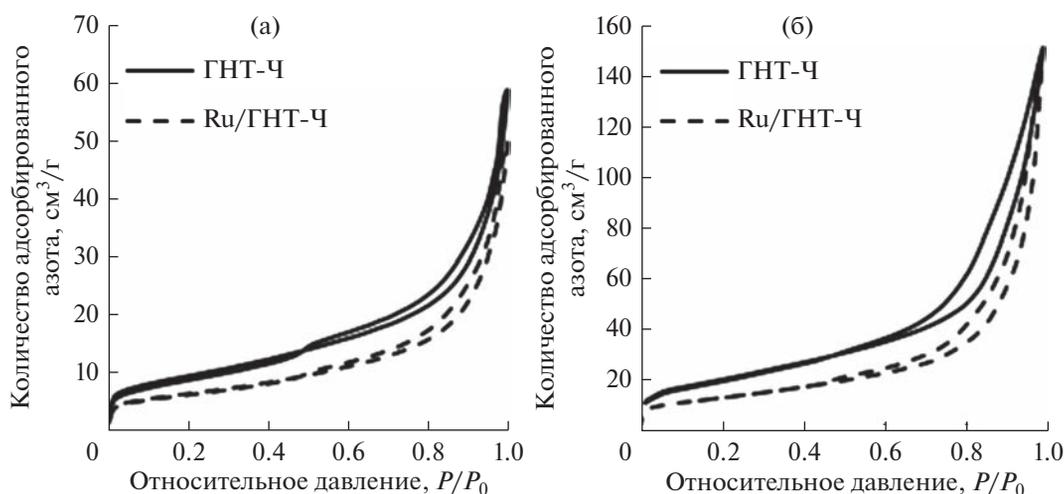


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцов алюмосиликатных нанотрубок месторождения Челябинской области (ГНТ-Ч), Sigma-Aldrich (кат. номер 685445) (ГНТ-А) и рутений-содержащих катализаторов на их основе: а – ГНТ-Ч и Ru/ГНТ-Ч; б – ГНТ-А и Ru/ГНТ-А.

свидетельствует о сохранении мезопористой структуры алюмосиликатных нанотрубок после прокалывания и воздействия СВЧ-излучения (рис. 2). Следует отметить, что на изотермах адсорбции отсутствует плато при $P/P_0 \sim 1$, что свидетельствует о наличии сквозных пор, характерных для нанотрубок. Снижение удельной площади поверхности, объема и диаметра пор при нанесении рутения подтверждает закрепление частиц металла не только на внешней поверхности, но и во внутренней полости галлуазитных нанотрубок.

По результатам ТПВ- H_2 установлено, что для катализаторов Ru/ГНТ-Ч и Ru/ГНТ-А характерно присутствие нескольких стадий восстановления металла: Ru^{3+} до Ru^{2+} с последующим его восстановлением до Ru^0 (рис. 4).

Все профили ТПВ- H_2 рутениевых катализаторов имеют интенсивный пик при 120–123°C, соответствующий восстановлению частиц RuO_2 , находящихся на внешней поверхности нанотру-

бок [10, 11]. Плечо при 146°C можно отнести к поглощению водорода частицами, находящимися во внутренней полости алюмосиликатных нанотрубок, что согласуется с данными ПЭМ. Содержание рутения в анализируемых образцах катализаторов, определенное методом ТПВ- H_2 (табл. 2), коррелирует с данными элементного анализа.

Катализаторы Ru/ГНТ-Ч и Ru/ГНТ-А проявляют высокую активность в гидрировании ароматических углеводородов в органической и водно-органической средах (табл. 2). Во всех экспериментах селективность по циклогексану составляла 100%. На катализаторе Ru/ГНТ-Ч количественная конверсия бензола сохраняется даже после 3 циклов повторного применения катализатора, а после 4 цикла составляет 79%, что вероятно обусловлено частичным вымыванием активной фазы с поверхности носителя (рис. 5а) [9, 12, 13]. На катализаторе Ru/ГНТ-А конверсия бензола достигает 100% лишь в первом цикле, а результаты повторного использования демон-

Таблица 2. Характеристики рутениевых катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок

Образец	Температура максимума кривой термопрограммируемого восстановления водородом образца катализатора, °С	Активность, $ч^{-1}$	
		Органическая система	Водно-органическая система
Ru/ГНТ-Ч	121	4092	952
Ru/ГНТ-Ч (1 рецикл)	—	2010	568
Ru/ГНТ-А	123	5280	1094
Ru/ГНТ-А (1 рецикл)	—	2800	479

Примечание: ГНТ-Ч – галлуазитные нанотрубки месторождения Челябинской области; ГНТ-А – галлуазитные нанотрубки импортного производителя (кат. номер 685445, Sigma Aldrich).

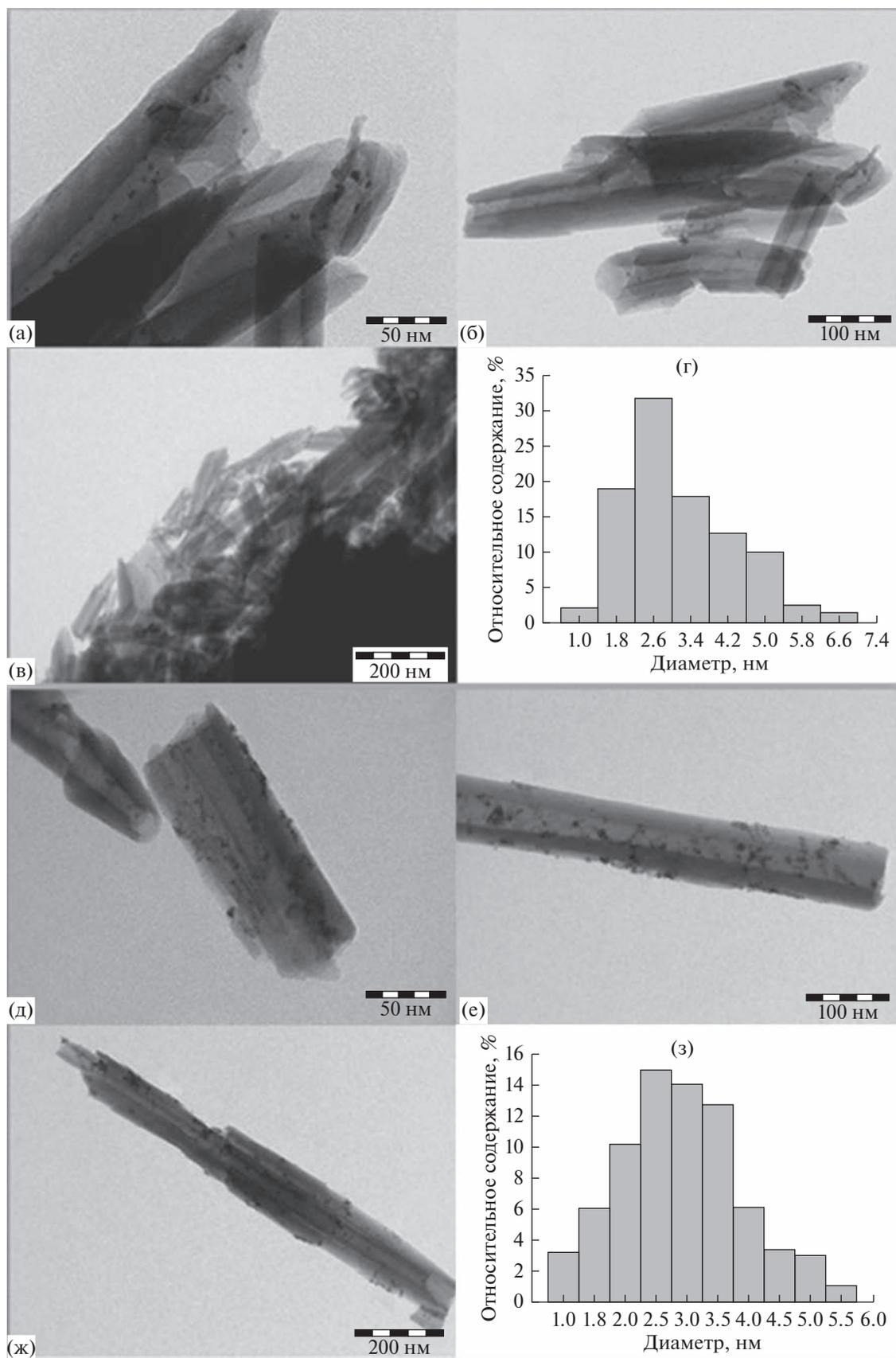


Рис. 3. Микрофотографии, сделанные методом просвечивающей электронной микроскопии и распределение частиц по размерам рутений-содержащих катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок: а–г – месторождения Челябинской области; д–з – Sigma-Aldrich (кат. номер 685445).

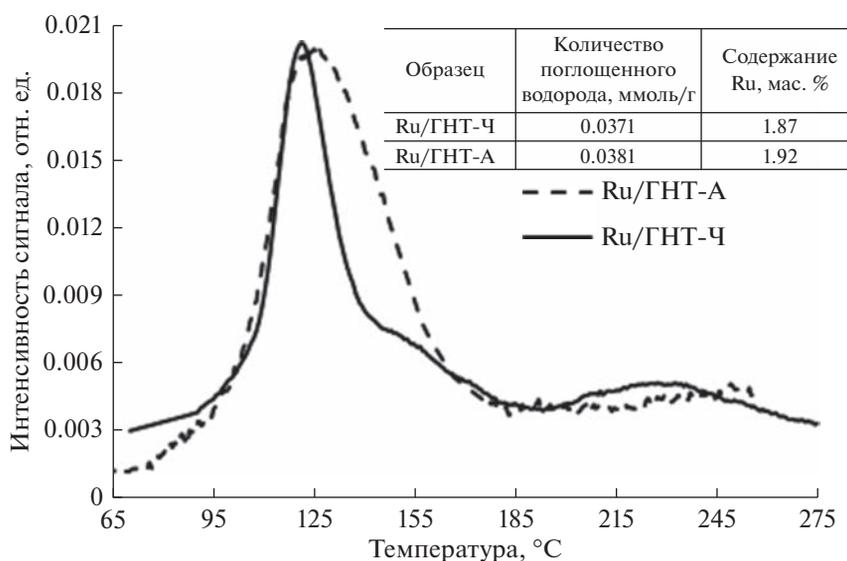


Рис. 4. Кривые термопрограммируемого восстановления водородом катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок месторождения Челябинской области (Ru/ГНТ-Ч) и Sigma-Aldrich (кат. номер 685445) (Ru/ГНТ-А).

стрируют конверсию на уровне 80%. Примечательно, что после 1-го цикла конверсия сохраняется на уровне 77–79%, что может указывать на стабильность катализаторов и прочное связывание наночастиц рутения с поверхностью носителя ГНТ-А (рис. 5б) [1, 11, 14].

Добавление воды к субстрату в объемном отношении 1 : 1 приводит к снижению активности катализаторов и степени превращения бензола, при этом селективность по циклогексану по-прежнему составляет 100%. Это может быть связано с ограничением растворимости и массопереноса реагентов, водорода и продуктов гидрирования в системе, более интенсивным вымыванием частиц металла с поверхности носителя [12]. Наличие в Ru/ГНТ-Ч наночастиц рутения, локализованных во внутренней полости нанотрубок, обеспечивает сохранение конверсии бензола на уровне 69% в первых двух циклах (рис. 5в).

При дальнейшем использовании катализатора Ru/ГНТ-Ч его активность снижается, о чем свидетельствует более пологий характер кинетических кривых конверсии бензола (конверсия субстрата 40%). На катализаторе Ru/ГНТ-А, частицы металла которого закреплены в основном на внешней поверхности нанотрубок, конверсия бензола не превышает 42% в первом цикле и 40% в последующих, однако время выхода на плато значительно меньше и практически не меняется (рис. 5г). Наличие индукционного периода в четвертом цикле использования катализатора Ru/ГНТ-А может свидетельствовать о восстановлении наночастиц рутения, локализованных, вероятнее всего, на внутренней поверхности нанотрубок галлуазита.

Таким образом, нанесение рутения с использованием микроволнового воздействия обеспечивает формирование наночастиц металла не только на внешней, но и внутренней поверхности алюмосиликатных нанотрубок галлуазита. Катализатор Ru/ГНТ-Ч проявляет активность в реакции гидрирования бензола как в органической, так и в водно-органической средах, обеспечивая высокие значения конверсии субстрата и 100% селективность по продукту исчерпывающего гидрирования – циклогексану. Установлено, что физико-химические характеристики галлуазита месторождения Челябинской области (удельная площадь поверхности, элементный состав и мезоразмерное внутреннее пространство нанотрубок) сопоставимы с характеристиками галлуазита зарубежного производителя, что свидетельствует о перспективности использования данного материала в качестве носителя отечественных высокоактивных и селективных катализаторов гидропроцессов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность М.И. Канину (ООО «ГАЛЛУАЗИТ-УРАЛ») за предоставленные образцы алюмосиликатов. Работа выполнена в лаборатории функциональных алюмосиликатных наноматериалов (руководитель Ю.М. Львов) на базе РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, созданной в рамках выполнения П220 (конкурс «Мегагрантов»).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00711).

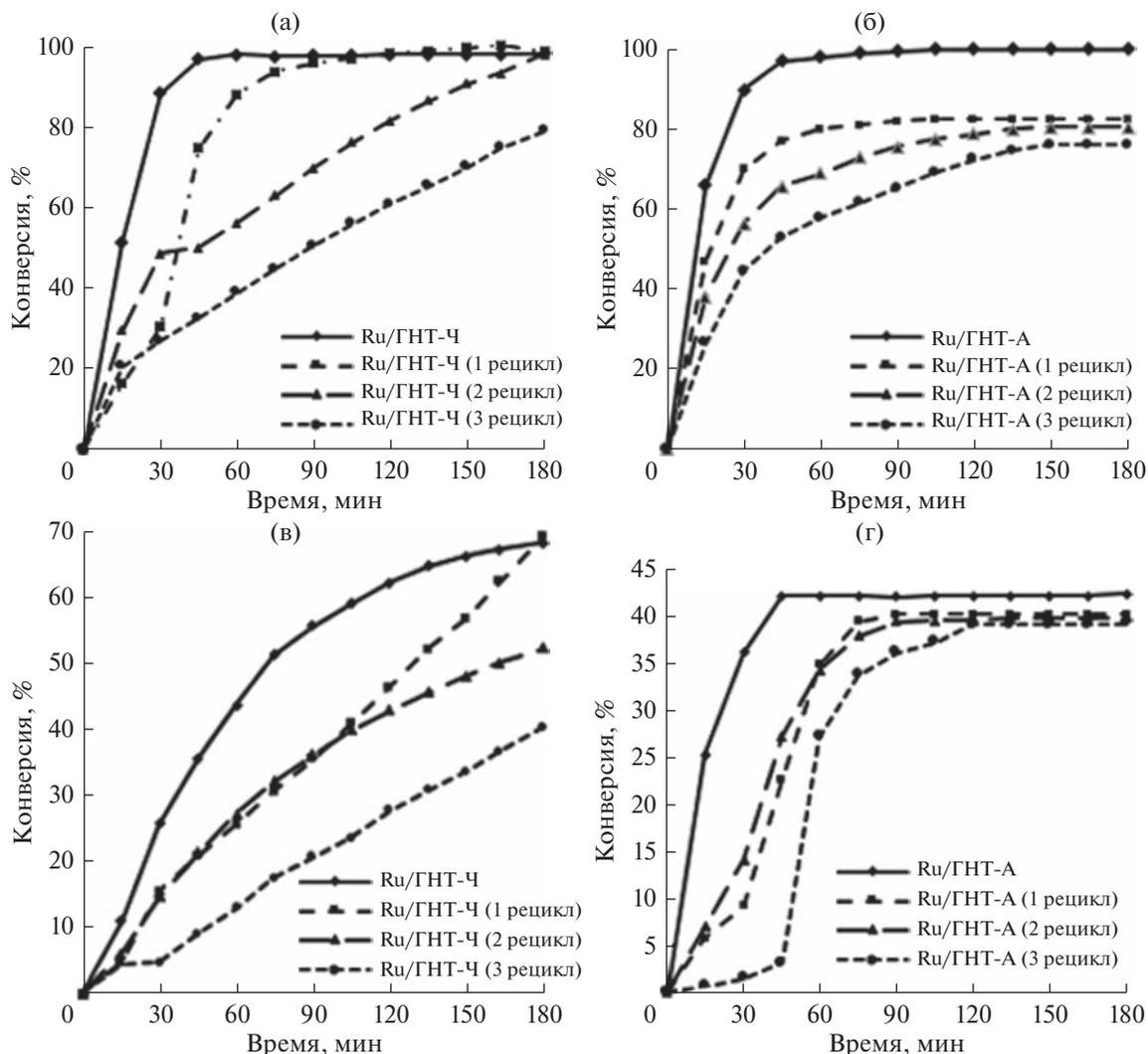


Рис. 5. Зависимость конверсии бензола от времени на катализаторах на основе алюмосиликатных нанотрубок месторождения Челябинской области (Ru/ГНТ-Ч) и Sigma-Aldrich (кат. номер 685445) (Ru/ГНТ-А): а, б – в органической; в, г – в водно-органической системах. Условия: субстрат/Ru: 1500, 80°C, 3.0 МПа H₂.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Недоливко Владимир Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8485-8906>

Засыпалов Глеб Олегович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9712-3717>

Боев Севастьян Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8094-1403>

Чередниченко Кирилл Алексеевич, Ph.D., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1868-8232>

Винокуров Владимир Арнольдович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0570-6577>

Готов Александр Павлович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2877-0395>

ВКЛАД АВТОРОВ

В.В. Недоливко – синтез катализаторов на основе ГНТ-Ч, проведение каталитических экспериментов по гидрированию бензола в однофазной системе, подготовка статьи; Г.О. Засыпалов – синтез катализаторов на основе ГНТ-А, проведение каталитических экспериментов по гидрированию бензола в двухфазной системе с водой; С.С. Боев – исследование катализаторов физико-химическими методами анализа (адсорбция азота, ТПВ-H₂, элементный анализ); К.А. Чередниченко – изучение катализаторов методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии; В.А. Винокуров – разработка плана каталитических экспериментов, подготовка обзора литературы;

А.П. Глотов – постановка целей и задач исследования, интерпретация полученных результатов, проведение каталитических испытаний для изучения стабильности катализаторов, подготовка статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goundani K., Papadopoulou C., Kordulis C.* Benzene elimination from reformat gasoline by high pressure hydrogenation in a fixed-bed reactor // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2004. V. 82. P. 149–155. <https://doi.org/10.1023/b:reac.0000028816.68260.6b>
2. *Wang Y., Rong Z., Wang Y., Qu J.* Ruthenium nanoparticles loaded on functionalized graphene for liquid-phase hydrogenation of fine chemicals: comparison with carbon nanotube // *J. Catal.* 2016. V. 333. P. 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.021>
3. *Глотов А.П., Ставицкая А.В., Чудаков Я.А., Артемова М.И., Смирнова Е.М., Демикхова Н.Р., Шабалина Т.Н., Гуреев А.А., Винокуров В.А.* Наноструктурированные рутениевые катализаторы гидрирования ароматических соединений // *Наногетерогенный катализ.* 2018. Т. 3. С. 124–129. [*Glotov A.P., Stavitskaya A.V., Chudakov Ya.A., Artemova M.I., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Shabalina T.N., Gureev A.A., Vinokurov V.A.* Nanostructured ruthenium catalysts for hydrogenation of aromatic compounds // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. P. 1221–1226. <https://doi.org/10.1134/S0965544118140013> <https://doi.org/10.1134/S2414215818020016>
4. *Glotov A., Novikov A., Stavitskaya A., Nedolivko V., Kopytsyn D., Kuchierskaya A., Ivanov E., Stytsenko V., Vinokurov V., Lvov Y.* Nanoreactors based on hydrophobized tubular aluminosilicates decorated with ruthenium: highly active and stable catalysts for aromatics hydrogenation // *Catal. Today.* 2020. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.001>
5. *Wang W., Liu H., Wu T., Zhang P., Ding G., Liang S., Han B.* Ru catalyst supported on bentonite for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2012. V. 355. P. 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.12.013>
6. *Shawkataly O.B., Jothiramalingam R., Adam F., Radhika T., Tsao T.M., Wang M.K.* Ru-nanoparticle deposition on naturally available clay and rice husk biomass materials-benzene hydrogenation catalysis and synthetic strategies for green catalyst development // *Catal. Sci. Technol.* 2012. V. 2. P. 538–546. <https://doi.org/10.1039/c1cy00269d>
7. *Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Nedolivko V., Zasyalov G., Stytsenko V., Karakhanov E., Vinokurov V.* Ruthenium catalysts templated on mesoporous MCM-41 type silica and natural clay nanotubes for hydrogenation of benzene to cyclohexane // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 537. P. 1–14. <https://doi.org/10.3390/catal10050537>
8. *Stavitskaya A., Glotov A., Mazurova K., Nedolivko V., Gushchin P., Huang W., Karakhanov E., Vinokurov V.* Formation of ruthenium nanoparticles inside aluminosilicate nanotubes and their catalytic activity in aromatics hydrogenation: the impact of complexing agents and reduction procedure // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. № 6. P. 909–918. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1113>
9. *Bi H.Z., Tan X.H., Dou R.F., Pei Y., Qiao M.H., Sun B., Zong B.N.* Ru-B nanoparticles on metal-organic frameworks as excellent catalysts for hydrogenation of benzene to cyclohexane under mild reaction conditions // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 2216–2221. <https://doi.org/10.1039/C5GC02683K>
10. *Glaspell G., Fuoco L., El-Shall M.S.* Microwave synthesis of supported Au and Pd nanoparticle catalysts for CO oxidation // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 17350–17355. <https://doi.org/10.1021/jp0526849>
11. *Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A., Mamadli A., Vutolkina A., Ivanov A.* Dendrimer-stabilized Ru nanoparticles immobilized in organo-silica materials for hydrogenation of phenols // *Catalysts.* 2017. V. 7. № 12. P. 86–111. <https://doi.org/10.3390/catal7030086>
12. *Mazzieri V.* XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts // *Appl. Surf. Sci.* 2003. V. 210. P. 222–230. [https://doi.org/10.1016/s0169-4332\(03\)00146-6](https://doi.org/10.1016/s0169-4332(03)00146-6)
13. *Vinokurov V., Glotov A., Chudakov Y., Stavitskaya A., Ivanov E., Gushchin P., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E., Lvov Y.* Core/shell ruthenium-halloysite nanocatalysts for hydrogenation of phenol // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. P. 14043–14052. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03282>
14. *Недоливко В.В., Засыпалов Г.О., Чудаков Я.А., Вутолкина А.В., Пимерзин А.А., Глотов А.П.* Влияние способа нанесения рутения на активность наноструктурированных катализаторов глубокого гидрирования бензола // *Известия академии наук. Серия химическая.* 2020. Т. 2. С. 260–264. [*Nedolivko V.V., Zasyalov G.O., Chudakov Ya.A., Vutolkina A.V., Pimerzin A.A., Glotov A.P.* Effect of the ruthenium deposition method on the nanostructured catalysts activity in the deep hydrogenation of benzene // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. № 2. P. 1–5. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2754-2>]