

УДК 66.094.25:661.874

УМЕНЬШЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ Ni_2P ЗА СЧЕТ КООРДИНАЦИИ НА КОМПОЗИТНОЙ ПОДЛОЖКЕ $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НАФТАЛИНА

Honggang Zhao¹, Zhe Wang¹, Houxiang Sun², Sha Cui^{1,3,4,*}

¹School of Petrochemical Engineering & Environment, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022 China

²School of Biology and Chemical Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China;

³Zhejiang Provincial Key Laboratory of Petrochemical Pollution Control, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022 China

⁴National-Local Joint Engineering Laboratory of Harbor Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022 China

*E-mail: cuisha2019@zjou.edu.cn

Поступила в редакцию 20 июля 2024

После доработки 11 сентября 2024

Принята в печать 9 декабря 2024

Несмотря на то, что оксид алюминия и диоксид кремния являются хорошо известными и широко используемыми подложками катализаторов, у них имеются существенные недостатки, а именно: образование фазы AlPO_4 и неадекватные взаимодействия связи металл–носитель с фосфидом никеля. В данном исследовании изучены синергетические эффекты диоксида кремния и оксида алюминия, влияющие на физико-химические свойства и каталитическую эффективность катализаторов, созданных на основе фосфida никеля. Получены катализаторы на основе Al_2O_3 , SiO_2 и композитного алюмосиликата (ASA) с использованием метода совместной изопикнической пропитки, для исключения влияния условий приготовления. Катализатор $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ имеет низкую дисперсию, в то время как $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ продемонстрировал больший размер частиц наряду с образованием фазы AlPO_4 . Координация кремния и алюминия способствовала восстановлению фосфата никеля до фосфida никеля (Ni_2P) и ингибирала образование AlPO_4 . Катализатор $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$ продемонстрировал более высокую дисперсию и меньший размер частиц. Сравнительное исследование эффективности катализаторов $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ выявило превосходную каталитическую эффективность Ni_2P на носителе $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ при гидрировании нафталина.

Ключевые слова: фосфид никеля; гидрирование нафталина; размер частиц

DOI: 10.56304/S2414215824020059; EDN: UKRPJQ

Металлосодержащие нанесенные катализаторы широко применяют при преобразовании энергии, утилизации загрязняющих веществ и производстве химически чистых реагентов [1–4]. Известно, что носитель играет ключевую роль в этих катализаторах, поскольку связь металл–носитель позволяет регулировать структуру активной фазы (т. е. дисперсию и электронные свойства) и кислотные центры на поверхности, тем самым влияя на каталитическую активность, стабильность и селективность [5–8]. Хотя в изучении связей металл–носитель был достигнут значительный прогресс, по-прежнему важно исследовать влияние носителя на металл для разработки разнообразных катализаторов.

Фосфиды переходных металлов представляют собой новый класс каталитических материалов, ко-

торые, наряду с карбидами и нитридами, считаются потенциальными катализаторами гидрирования благодаря их уникальной кристаллической морфологии и физико-химическим свойствам [9]. Фосфиды переходных металлов состоят из полиметаллических форм и имеют более открытые центры за счет своей сферической структуры, а также выполняют двойную функцию как кислотных, так и металлических активных центров [10, 11].

Предыдущие исследования установили, что среди всех фосфидов переходных металлов фосфид никеля (Ni_2P) проявляет самую высокую активность и исключительную эффективность в различных каталитических процессах, включая гидродеароматизацию [12, 13], гидродесульфуризацию [14, 15], гидроденитрификацию [16, 17], гидрооксигенацию

[18, 19], гидродехлорирование [20, 21] и конверсию диоксида углерода [22–24]. Кроме того, было доказано, что фосфид никеля является менее эффективным катализатором гидрогенолиза по сравнению с металлическим никелем, за счет чего предотвращает образование расщепленных побочных продуктов [18, 19, 25].

Диоксид кремния (кремнезем) (SiO_2) является наиболее часто используемым носителем для фосфидов переходных металлов благодаря простоте его обработки, относительно инертной природе и слабому присоединению к активным центрам [11, 26], что облегчает синтез фосфидных катализаторов. Однако слабая связь металл–носитель в катализаторах на основе кремнезема может отрицательно сказываться на дисперсии металла.

Кроме того, использование оксида алюминия (Al_2O_3) может способствовать образованию фазы AlPO_4 из-за сильного взаимодействия между ним и фосфором [15]. Это взаимодействие может привести к уменьшению количества активных центров и даже к разрушению поверхностной текстуры катализатора. Вдохновленные этими результатами, мы предположили, что объединение оксида алюминия и диоксида кремния в качестве носителя для Ni_2P создаст подходящую связь металл–носитель, что увеличит доступность активных центров.

В данном исследовании сообщается о разработке композитных катализаторов Ni_2P на основе алюмосиликата, используя для сравнения чистые диоксид кремния и оксид алюминия. Определение характеристик катализаторов осуществляли с помощью рентгеновской дифрактометрии (XRD), сорбции–десорбции азота, температурно-программируемого восстановления водорода (H_2 –TPR), просвечивающей электронной микроскопии (TEM) и температурно-программируемой десорбции аммиака (NH_3 –TPD). Для оценки эффективности катализатора использовали метод гидрогенизации ароматических соединений, в частности нафталина, в качестве модельного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора. Подложки на основе SiO_2 , Al_2O_3 и алюмосиликата (ASA) были приготовлены методом поэтапного осаждения на основе ранее описанных процедур [27]. В первую очередь использовали ASA с массовым соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 5/5, а для сравнения приготовили образцы ASA с массовым соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 8/2 и 2/8.

Катализатор, содержащий фосфид никеля, нанесенный на SiO_2 , Al_2O_3 и ASA, был приготовлен

методом совместной пропитки с последующим температурно-программируемым восстановлением в атмосфере водорода. Для этого 2.593 г нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 1.182 г фосфата аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) и несколько капель азотной кислоты растворяли в определенном объеме деионизированной воды, рассчитанном на основе способности носителя поглощать воду, в условиях воздействия ультразвуком. Затем полученные растворы добавляли по отдельности к 10 г подложек SiO_2 , Al_2O_3 и ASA и оставляли на 12 ч. После этого смеси сушили при температуре 110°C в течение 8 ч, прокаливали при температуре 650°C в течение 3 ч и восстанавливали в водороде при той же температуре в течение 2 ч, получая катализаторы $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$.

Определение характеристик катализатора. Для анализа кристаллических структур катализаторов $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$ использовали метод рентгеновской дифрактометрии (XRD). Рентгеновские дифрактограммы были получены с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab SE (Rigaku Corporation, Япония); измерения проводили в диапазоне от 10 до 80° со скоростью сканирования 2°/мин. Перед измерением образцы были зажаты в планшетный штатив. Интерпретация кристаллических фаз основывалась на картах файлов порошковой дифракции.

Были проведены измерения адсорбции–десорбции азота с использованием системы Bilder KuboX1000 (Beijing Builder Electronic Technology, Китай) для определения удельной площади поверхности и объема пор катализаторов $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$. Перед измерением образцы были предварительно обработаны в вакууме при температуре 300°C в течение 3 ч. Удельную площадь поверхности рассчитывали с использованием метода Брунауэра–Эммета–Теллера (BET), а общий объем пористости микропор и мезопор определяли на основе количества адсорбированного азота при $P/P_0 = 0.98$.

Измерения при помощи термопрограммируемого восстановления водородом (H_2 –TPR) и аммиаком (NH_3 –TPD) проводили с использованием анализатора TP 5079 (Tianjin Xianquan Industry and Trade Development, Китай). Метод NH_3 –TPD применяли для оценки кислотности, а метод H_2 –TPR — для анализа восстановительного поведения всех прокаленных катализаторов. Для этих экспериментов 200 мг прекурсора катализатора помещали в кварцевую ампулу и предварительно обрабатывали в аргоне при температуре 400°C для удаления поверхностных примесей. При проведении теста H_2 –TPR предварительно обработанный прекурсор катализатора вос-

становили по месту в потоке 5% H₂/Ar при нагреве от 30 до 850°C со скоростью нагрева 10°C/мин; при этом регистрировали профиль H₂-TPR. Для измерения NH₃-TPD предварительно обработанный прекурсор катализатора сначала восстанавливали водородом при температуре 650°C в течение 2 ч, затем охлаждали до температуры 30°C и подвергали воздействию газа NH₃ в течение 20 мин при той же температуре. После этого продували образец аргоном и проводили десорбцию NH₃-TPD в диапазоне температур от 100 до 600°C в потоке аргона со скоростью нагрева 5°C/мин; при этом десорбированный NH₃ определяли с помощью термокондуктометрического детектора (TCD).

Для наблюдения за морфологией образца, дисперсией активной фазы металла и распределением размеров частиц использовали просвечивающую электронную микроскопию (TEM). Снимки TEM были получены с помощью электронного микроскопа JEM-2100 LaB6 (JEOL, Япония). Перед испытанием образец дисперсировали в растворе этанола и подвергали ультразвуковой обработке в течение 20 мин, после чего наносили на углеродную пленку.

Испытание катализатора. Гидрирование нафталина проводили в реакторе среднего давления с неподвижным слоем с использованием модельного жидкого сырья, состоящего из 5 мас.% нафталина в растворителе (*n*-декане). Один грамм катализатора равномерно смешивали с кварцевым песком, затем вводили в реакцию и восстанавливали по месту при температуре 650°C в течение 3 ч в атмосфере чистого водорода (1 атм).

Затем реактору давали естественным образом остывть в атмосфере водорода до указанной температуры реакции. В реактор вводили определенное количество жидкого сырья, время реакции составляло 5 ч. Продукты реакции отбирали каждый час в емкость из нержавеющей стали и анализировали с помощью газового хроматографа SP3420. Результаты были получены путем усреднения пяти измерений.

Гидрирование нафталина является последовательной реакцией, которая происходит в два этапа. Сначала нафталин частично гидрируется до тетралина, который, в свою очередь, гидрируется с образованием декалина (включая как *цис*-, так и *транс*-декалин). Конверсию нафталина и селективность тетралина и декалина рассчитывали с использованием следующих уравнений (1а), (1б) и (1в):

$$\text{Конверсия (мас.%)} = 100 \times \frac{m_{\text{нафталин}}(\text{вход}) - m_{\text{нафталин}}(\text{выход})}{m_{\text{нафталин}}(\text{вход})}; \quad (1\alpha)$$

$$\text{Селективность к тетралину (мас.%)} = 100 \times \frac{m_{\text{тетралин}}}{m_{\text{нафталин}}(\text{вход}) - m_{\text{нафталин}}(\text{выход})}; \quad (1\beta)$$

$$\text{Селективность к декалину (мас.%)} = 100 \times \frac{m_{\text{транс-декалин}} + m_{\text{цис-декалин}}}{m_{\text{нафталин}}(\text{вход}) - m_{\text{нафталин}}(\text{выход})}. \quad (1\gamma)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для идентификации образовавшихся кристаллических фаз был проведен анализ методом рентгеновской дифрактометрии (XRD), результаты которого представлены на рис. 1. На рис. 1, *a* показан диффузный дифракционный пик вблизи 2θ = 22° для носителя SiO₂, соответствующий характерному пику аморфного диоксида кремния. Характерные пики XRD, наблюдавшиеся при 2θ = 37,6°, 45,8° и 66° носителя Al₂O₃, относятся к оксиду алюминия. Носитель ASA показал относительно слабые характерные пики как для диоксида кремния (2θ = 22°), так и для оксида алюминия (2θ = 66°). На рис. 1, *б* катализаторы Ni₂P/SiO₂, Ni₂P/ASA и Ni₂P/Al₂O₃ продемонстрировали четыре отчетливых дифракционных пика с центрами при 40,6°, 44,5°, 47,1° и 54,1°, которые были отнесены к образовавшимся со-

единениям Ni₂P (JCPDS № 03-0953). Рентгеновская дифрактограмма катализатора Ni₂P/ASA показала очень слабые дифракционные пики, указывающие на то, что соединение Ni₂P тонко дисперсировано на поверхности ASA. Напротив, пики Ni₂P на катализаторах Ni₂P/SiO₂ и Ni₂P/Al₂O₃ были более выраженным, несмотря на то, что они содержали такое же количество Ni₂P, как и катализатор Ni₂P/ASA, что предполагает увеличение среднего размера частиц Ni₂P [28].

Для характеристики текстуры носителей и катализаторов были проведены измерения адсорбции–десорбции азота. Изотермы адсорбции–десорбции N₂ и кривые распределения размеров пор представлены на рис. 2 и 3, а соответствующие значения параметров приведены в табл. 1. Как показано на рис. 2, все образцы продемонстрировали изотермы адсорбции типа IV, которые характерны для мезо-

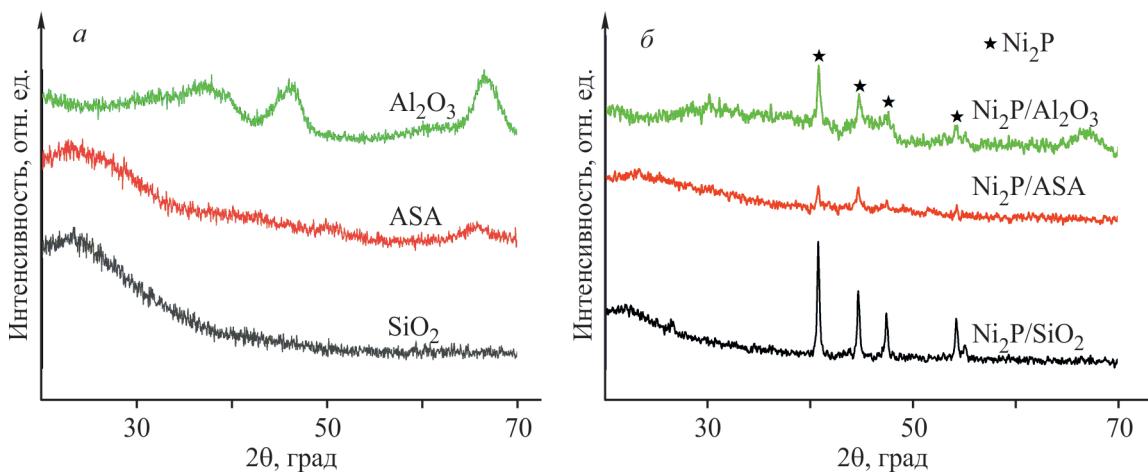


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы для носителей (а) и катализаторов Ni_2P (б).

пористых материалов [19]. Типичные петли гистерезиса H_3 наблюдались в диапазоне относительного давления от 0.5 до 1.0 для носителей SiO_2 и ASA, а также для катализаторов $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$, что указывает на более высокую долю мезопористости SiO_2 и ASA [29]. Напротив, образцы Al_2O_3 и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показали типичные петли гистерезиса H_2 , что указывает на мезопористую структуру в форме чернильницы с относительно широким «горлом», вероятно, из-за закупорки поровых каналов. Распределение размеров пор, полученное с помощью анализа методом Барретта–Джойнера–Халенды (BJH) для всех носителей и катализаторов, представлено на рис. 3. Значительных изменений в катализаторах по сравнению с соответствующими им носителями не наблюдалось. Как Al_2O_3 , так и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показали пик приблизительно при 3.8 нм. В дополнение к этому пикам образцы SiO_2 , ASA, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$ показали широкое распределение со средним диаметром пор 10 нм.

Средние текстурные свойства носителей и катализаторов, проанализированные с помощью измерений адсорбции–десорбции N_2 , включая удельную площадь поверхности и объем пор, приведены в табл. 1. По сравнению с носителями удельная площадь поверхности и объем пор катализаторов были значительно уменьшены из-за загрузки Ni_2P [30]. Все катализаторы продемонстрировали схожие удельные площади поверхности, при этом катализаторы $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$ по сравнению с $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показали значительно более высокие объемы пор, включая общий объем пор, объем мезопор и $V_{\text{мезо}}/V_{\text{общ}}$. Это различие можно отнести в первую очередь к свойствам носителей.

Профили $\text{H}_2\text{-TPR}$ прокаленных катализаторов Ni_2P , нанесенных на SiO_2 , ASA и Al_2O_3 , представлены на рис. 4. Различные катализаторы отчетливо показали разные формы кривых. Катализатор $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ продемонстрировал основной пик при температуре 780°C, сопровождаемый большим пле-

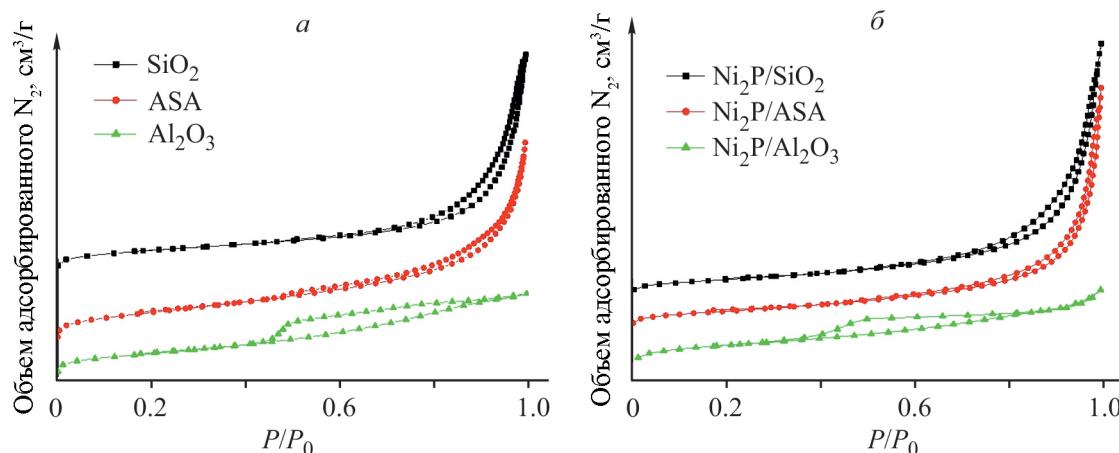


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции N_2 носителей (а) и катализаторов (б).

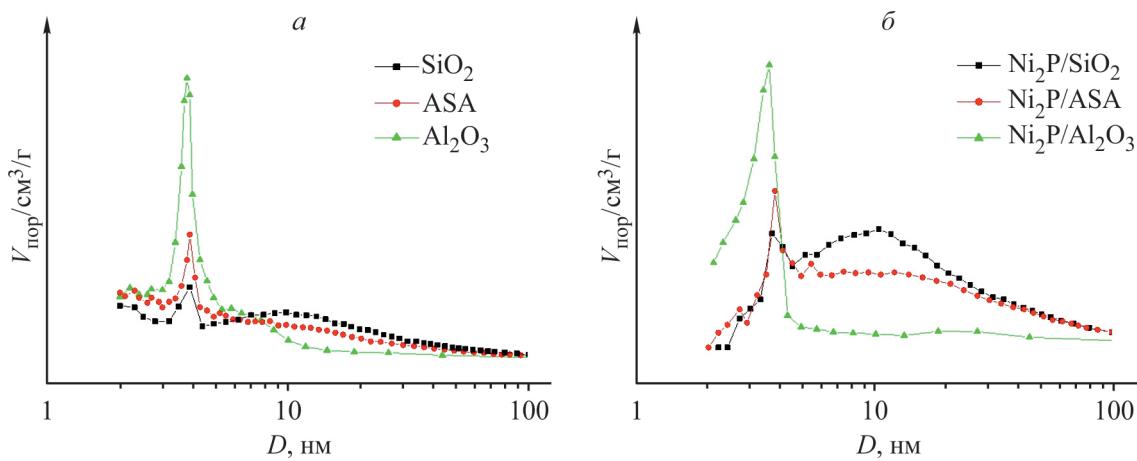


Рис. 3. Кривые распределения размеров пор в носителях (а) и катализаторах (б).

чом при температуре 600°C и меньшим плечом при температуре 850°C. Основной пик связан с восстановлением фосфата никеля, в то время как плечо пика при более низкой температуре соответствует восстановлению оксида никеля, который интенсивно взаимодействуют с носителем SiO_2 [31]. Маленько плечо при более высокой температуре связано с силикатом никеля [32]. Для катализатора $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдались два заметных пика при температуре 600 и 700°C, что соответствовало восстановлению оксида никеля, взаимодействующего с Al_2O_3 и фосфатом никеля [10, 20]. Кроме того, четкий пик при температуре около 850°C относится к AlPO_4 [33]. Соединение AlPO_4 может легко образовываться на поверхности Al_2O_3 , но его сложнее восстановить до элементарного P_4 (P_2) и/или фосфинов (P_xH_y).

В отличие от катализаторов Ni_2P , нанесенных исключительно на SiO_2 и Al_2O_3 , катализаторы Ni_2P , нанесенные на композитные материалы $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (ASA), показали широкий диапазон восстановления 400–800°C с едва заметным пиком при температуре 600°C и основным пиком при температуре 700°C. Такое поведение объясняется в первую очередь восстановлением соединений оксида никеля, взаимо-

действующих с носителем ASA и фосфатом никеля. Очевидно, что различные прекурсоры катализаторов показали совершенно разные кривые восстановления, отражающие уникальные свойства каждого носителя. В случае катализатора $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образование AlPO_4 пагубно влияло на формирование активных центров. Оксид алюминия Al_2O_3 продемонстрировал меньшее влияние на восстановление фосфата никеля по сравнению с SiO_2 . Это в значительной степени связано с сильным взаимодействием между Al_2O_3 и PO_4^{3-} в катализаторе $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$, которое может ослаблять взаимодействие между частицами никеля и фосфатом [10]. Следовательно, координация между кремнием и алюминием способствовала восстановлению фосфата никеля до фосфида никеля (Ni_2P), предотвращая образование AlPO_4 . В конечном счете это свидетельствует о том, что катализатор $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$ должен обладать большим количеством активных центров Ni_2P .

Репрезентативные изображения, полученные с помощью ТЕМ для $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$, представлены на рис. 5. На рис. 5, а–в отчетливо видны частицы Ni_2P , которые имеют глобулярную морфологию и выглядят как темные точки, закрепленные на носителе. Более детальное рас-

Таблица 1. Текстурные параметры образцов

Образец	$S_{\text{БЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}/V_{\text{общ}}$
SiO_2	225	0.95	0.10	0.85	0.895
ASA	248	0.85	0.10	0.75	0.882
Al_2O_3	267	0.37	0.11	0.26	0.703
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	98	0.59	0.04	0.55	0.932
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$	106	0.57	0.04	0.53	0.930
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$	106	0.17	0.04	0.13	0.765

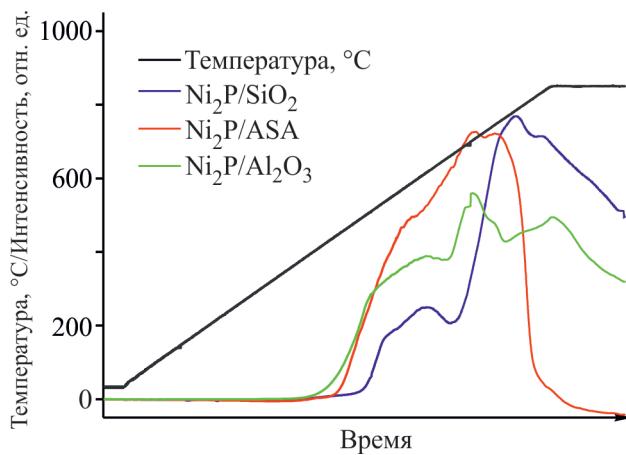


Рис. 4. Кривые H₂-TPR оксидных катализаторов Ni₂P/SiO₂, Ni₂P/ASA и Ni₂P/Al₂O₃.

смотрение показывает, что накопление частиц на поверхности SiO₂ в катализаторе Ni₂P/SiO₂ может ограничивать доступ к активным центрам [34]. Напротив, катализатор Ni₂P с носителем Al₂O₃ продемонстрировал хорошую дисперсию, несмотря на более крупные размеры частиц. Репрезентативные изображения TEM дополнительно подтвердили более высокую дисперсию и меньший размер частиц у катализатора Ni₂P/ASA, что согласуется с результатами анализа методом XRD. Большая площадь поверхности способствует эффективному диспергированию фосфida никеля, потенциально облегчая образование мелких частиц металла. Однако средняя удельная площадь поверхности катализатора Ni₂P/ASA не полностью объясняет меньший размер его частиц. Известно, что сильные связи металл–подложка способствуют дисперсии металла, что приводит к уменьшению размера частиц. Однако более сильное взаимодействие металла с подложкой, наблюдаемое в катализаторе Ni₂P/SiO₂ (на что указывает результат анализа методом H₂-TPR), не объясняет более крупный размер его частиц. Чтобы понять процесс образования фосфida никеля, мы изучили приготовление катализатора Ni₂P с помощью температурно-программируемого восстановления. Изначально по мере повышения температуры частицы никеля, сформированные при низких температурах, имели тенденцию к агломерации и росту, однако, эти частицы не образовывались до тех пор, пока не восстанавливались соединения фосфора, что приводило к образованию Ni₂P [35]. Таким образом, сложность восстановления оксида фосфора значительно влияла на размер частиц Ni₂P. С одной стороны, результаты анализа методом H₂-TPR указывают на то, что некоторые соединения фосфора в Ni₂P/Al₂O₃ существуют в виде AlPO₄, который восстанов-

ливается при более высоких температурах, вызывая рост частиц никеля и образование более крупных частиц Ni₂P. С другой стороны, температурный интервал между восстановлением соединений никеля и фосфора в катализаторе Ni₂P/SiO₂ (180°C) больше, чем в Ni₂P/ASA (100°C). Согласно механизму восстановления Ni₂P [36], этот больший температурный интервал препятствует своевременной реакции P_xH_y с соединениями никеля, что приводит к образованию более крупных частиц Ni₂P на катализаторе Ni₂P/SiO₂. Следует отметить, что координация между алюминием и кремнием в катализаторе Ni₂P/ASA способствует диспергированию активных фаз, что приводит к равномерному распределению размеров в мелких частицах. Изображение TEM высокого разрешения, представленное на рис. 5, *г*, показывает, что период решетки составляет 0.221 нм, что относится к фазе Ni₂P в катализаторе Ni₂P/ASA.

Для дальнейшего исследования размера частиц Ni₂P, нанесенных на композитные носители SiO₂–Al₂O₃ с различными соотношениями SiO₂/Al₂O₃, были проанализированы катализаторы, нанесенные на подложки ASA(2/8) и ASA(8/2), как показано на рис. 5, *д*, *е*. Оба типа катализаторов Ni₂P/ASA (2/8) и Ni₂P/ASA (8/2) продемонстрировали хорошее распределение частиц Ni₂P с меньшими размерами частиц, чем у катализаторов Ni₂P, нанесенных только на SiO₂ или Al₂O₃, хотя их частицы были немного больше, чем у Ni₂P/ASA с соотношением SiO₂/Al₂O₃ 5/5. Это свидетельствует о том, что более мелкие частицы фосфida никеля легче получить на композитной подложке SiO₂–Al₂O₃ по сравнению с индивидуальными SiO₂ и Al₂O₃.

Кислотность катализатора оказала значительное влияние на реакцию гидрирования нафталина. Для сравнения кислотности катализаторов Ni₂P и соответствующих им носителей был проведен анализ методом NH₃-TPD. Результаты, полученные для носителей и соответствующих им катализаторов, представлены на рис. 6. Обычно общее количество кислотных центров катализатора определялось на основе площадей под кривой температурно-программируемой десорбции аммиака (NH₃-TPD), в то время как кислотная сила анализировалась в соответствии с температурными диапазонами. В частности, температурный интервал от 100 до 200°C соответствовал слабым кислотным центрам, диапазон от 200 до 500°C был связан с кислотными центрами умеренной кислотной силы, а температуры выше 500°C были отнесены к сильным кислотным центрам [37]. Количество десорбированного NH₃ увеличивалось в следующем порядке: SiO₂ < ASA < Al₂O₃, что согласуется с их кислотной силой. Большее количество NH₃, хемосорби-

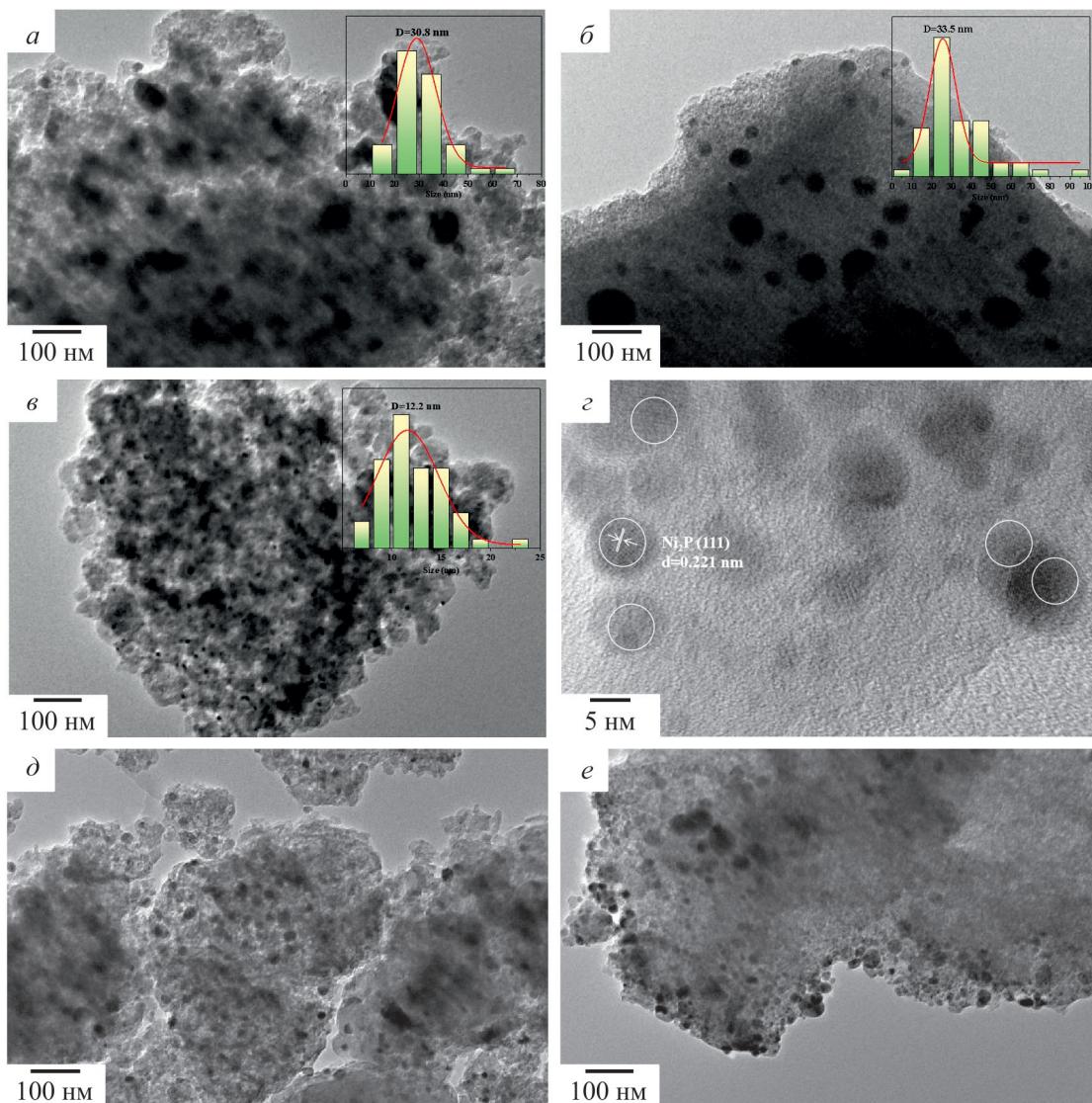


Рис. 5. Снимки ТМД для восстановительных катализаторов Ni_2P :
а — $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$; б — $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$; в, г — $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$; д — $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}(8/2)$; е — $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}(2/8)$.

рованного на Al_2O_3 и ASA, по сравнению с SiO_2 , можно отнести к кислотным центрам, образованным ионами Al^{3+} [30]. Сравнение измерений NH_3 -TPD для катализаторов на основе Ni_2P показало, что количество кислотных центров в катализаторах было значительно ниже, чем в соответствующих исходных подложках. Это свидетельствует о том, что закрепление Ni_2P может охватывать некоторые кислотные центры, присутствующие на исходных подложках.

Более того, катализаторы $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ продемонстрировали схожую кислотную силу с исходными подложками, с пиками десорбции, центрированными при температуре 200 и 210°C соответственно, как показывают сигналы NH_3 -TPD. В отличие от Al_2O_3 , у катализатора $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ дру-

гой профиль пика, а именно сильный пик десорбции NH_3 с центром при температуре 220°C, и плечо при температуре 430°C, что указывает на существование слабых и средних кислотных центров. Это может быть связано с наличием большего количества невосстановленного фосфата с кислотными центрами средней силы в катализаторе $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Количество десорбированного аммиака располагалось в следующем порядке: $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA} > \text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$.

Реакцию гидрирования нафтилина проводили в реакторе с неподвижным слоем при температуре 240°C и давлении 4 МПа со среднечасовой скоростью подачи сырья 15 мл/г·ч. Результаты реакции показаны на рис. 7. Тетралин и декалин были единственными продуктами гидрирования, которые на-

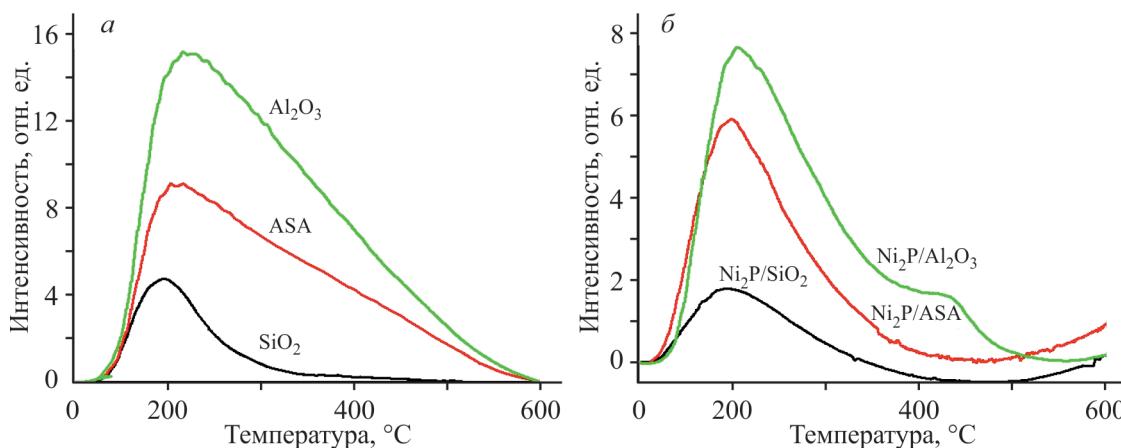


Рис. 6. Кривые NH₃-TPD носителей (а) и катализаторов (б).

блудались вместе с остаточным нафталином, в то время как продукты крекинга или изомеризации обнаружены не были. Известно, что наличие слабых кислот в катализаторах Ni₂P/SiO₂, Ni₂P/ASA и Ni₂P/Al₂O₃, как описывалось при проведении анализа NH₃-TPD, практически не приводит к интенсивным крекингу и изомеризации при температуре реакции 240°C [38]. Поэтому реакция гидрирования нафталина обычно является последовательной: сначала образуется тетралин, а затем он гидрируется до декалина (как *цикло*-декалина, так и *транс*-декалина) [39]. Учитывая его более высокую термоокислительную стабильность, большую теплотворную способность и более низкую температуру замерзания, декалин является более желательным продуктом для авиационного топлива по сравнению с тетралином [40]. Таким образом, конверсия нафталина и селективность декалина рассматривались в качестве эталонов для оценки активности гидрирования нафталина.

Как показано на рис. 7, а, все три катализатора продемонстрировали каталитическую активность гидрирования независимо от используемых носителей. В частности, катализатор Ni₂P/ASA проявил значительно более высокую активность (конверсия 75.9%) по сравнению с катализаторами Ni₂P/SiO₂ (45.5%) и Ni₂P/Al₂O₃ (53.4%). Этот результат свидетельствует о том, что выбор носителя оказывает существенное влияние на каталитическую активность. Кроме того, селективность по отношению к декалину следовала такому порядку: Ni₂P/ASA (69.4%) > Ni₂P/Al₂O₃ (52.5%) > Ni₂P/SiO₂ (26.8%). Самое высокое соотношение *транс*-декалина к *цикло*-декалину показал катализатор Ni₂P/Al₂O₃; за ним следует Ni₂P/ASA и затем Ni₂P/SiO₂.

Для дальнейшей оценки влияния носителя ASA на катализаторы Ni₂P при гидрировании нафталина были выбраны и испытаны в тех же условиях три

катализатора: Ni₂P/ASA (8/2), Ni₂P/ASA (2/8) и Ni₂P/ASA (5/5), характеризующиеся массовым соотношением SiO₂/Al₂O₃ 8/2, 2/8 и 5/5 соответственно (рис. 7, б). Конверсия нафталина у катализаторов Ni₂P/ASA(8/2), Ni₂P/ASA(2/8) и Ni₂P/ASA(5/5) составила 68.8, 60.0 и 75.9% соответственно, а их селективность в отношении декалина — 61.4, 55.7 и 69.4% соответственно. Очевидно, что катализатор Ni₂P/ASA (5/5) проявил самую высокую каталитическую активность, за ним следуют Ni₂P/ASA (8/2) и затем Ni₂P/ASA (2/8); все они превзошли катализаторы Ni₂P/Al₂O₃ и Ni₂P/SiO₂.

Кроме того, был проведен эксперимент при аналогичной скорости конверсии приблизительно 53% путем корректировки количества подачи, с результатами реакции, показанными на рис. 7, в. Как и предполагалось, катализатор Ni₂P/ASA продемонстрировал наилучшую селективность в отношении декалина, за ним следуют Ni₂P/Al₂O₃ и затем Ni₂P/SiO₂. Для исследования устойчивости к сере в качестве модельного серосодержащего соединения использовали дибензотиофен (DBT). В реактор вводили сырье, содержащее 0 мкг/г раствора (0 S), 300 мкг/г раствора (300 S) или 500 мкг/г раствора (500 S) DBT соответственно. Как показано на рис. 7, г, активность гидрирования нафталина снижалась в присутствии DBT из-за конкурентной адсорбции DBT и нафталина. Катализатор Ni₂P/ASA продемонстрировал конверсию нафталина 53.0, 46.6 и 41.8% при содержании DBT 0, 300 и 500 S соответственно, в то время как Ni₂P/SiO₂ и Ni₂P/Al₂O₃ показали скорости конверсии 52.0, 32.2 и 18.5% при 53.4, 40.0 и 24.7% соответственно. Очевидно, что катализатор Ni₂P/ASA продемонстрировал превосходную устойчивость к сере.

Мы предположили, что активность гидрирования катализатора в значительной степени зависит от поверхностных активных центров Ni₂P. Координация

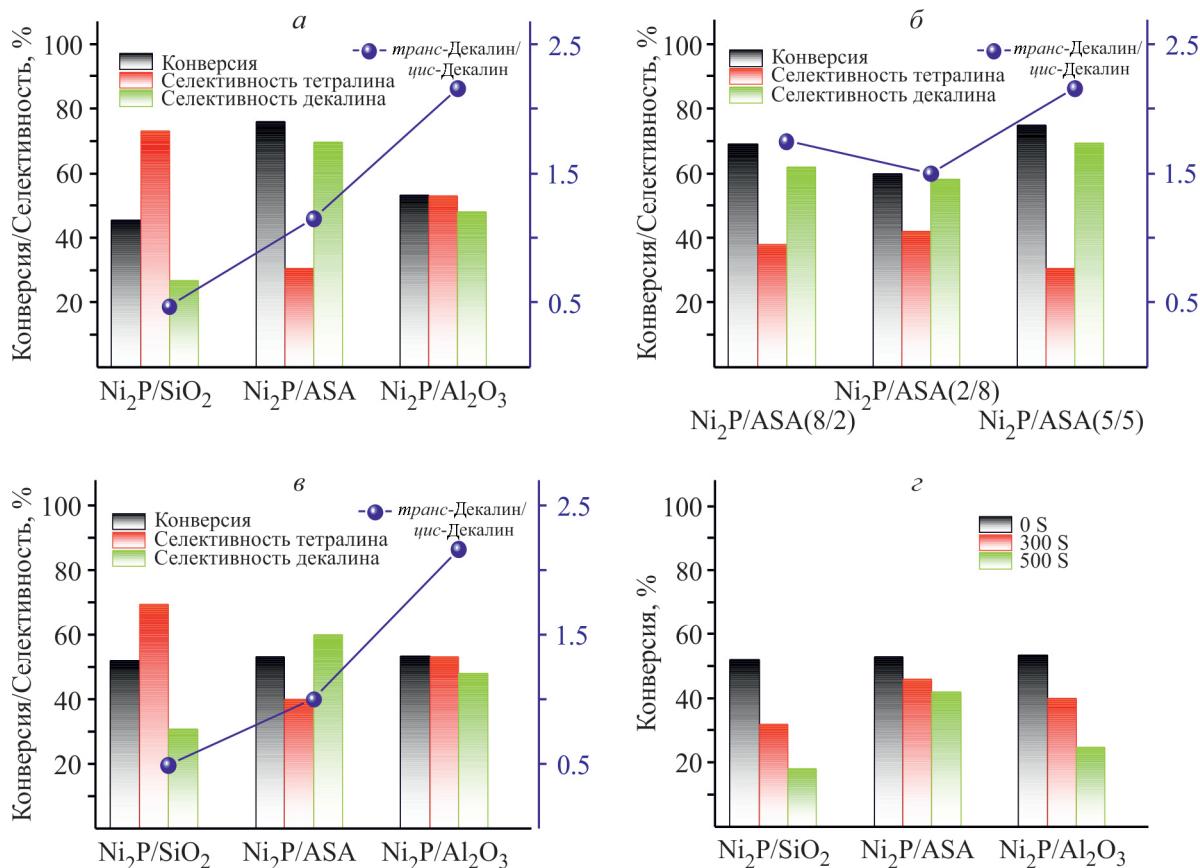


Рис. 7. Сравнение способности к гидрированию нафтилина (а, б, в) и влияния присутствия серы на конверсию нафтилина (г) катализаторами Ni₂P/SiO₂, Ni₂P/ASA и Ni₂P/Al₂O₃.

между кремнием и алюминием в катализаторе на основе SiO₂–Al₂O₃ способствовала образованию большего количества активных центров Ni₂P. Кроме того, более высокая дисперсия и меньший размер частиц Ni₂P/ASA способствовали обилию центров Ni₂P, что привело к более высокой конверсии нафтилина. Согласно предыдущим исследованиям, более сильная адсорбция нафтилина по сравнению с тетралином предотвращает дальнейшее гидрирование тетралина до декалина [41, 42]. Поэтому разумно изучить превосходную эффективность катализатора Ni₂P/ASA для селективности декалина. Если объединить эти данные с результатами анализа методом NH₃–TPD, представленными на рис. 6, то тенденция количества кислотных центров совпадает с соотношением транс-/цис-декалина. Это объясняется тем, что кислотные центры ответственны в первую очередь за образование транс-декалина, как было продемонстрировано в предыдущих исследованиях [43, 44]. При сравнении Ni₂P/Al₂O₃ и Ni₂P/SiO₂, большее количество кислотных центров в Ni₂P/Al₂O₃ способствует его более высокой устойчивости к сере. Однако более дисперсные и более мелкие частицы Ni₂P значительно способствуют устойчивости ката-

лизатора Ni₂P/ASA к сере, поскольку более высокая дисперсность увеличивает способность удерживать каталитические яды [45].

Подводя итог, можно отметить, что катализатор Ni₂P на основе композитного алюмосиликата (ASA) продемонстрировал превосходную способность к гидрированию и устойчивость к сере по сравнению с катализаторами Ni₂P на основе чистого диоксида кремния (SiO₂) или оксида алюминия (Al₂O₃). Это улучшение объясняется более высокой дисперсией и меньшим размером частиц катализатора Ni₂P/ASA в результате координации между кремнием и алюминием.

ВЫВОДЫ

Данное исследование было в первую очередь направлено на изучение дисперсии и размера частиц в катализаторах Ni₂P, нанесенных на диоксид кремния (SiO₂), оксид алюминия (Al₂O₃) и композитный алюмосиликат (ASA). Катализатор Ni₂P, нанесенный на SiO₂, показал низкую дисперсию и больший размер частиц. Катализатор Ni₂P, нанесенный на Al₂O₃, также продемонстрировал больший размер частиц

наряду с образованием фаз AlPO₄. Координация между кремнием и алюминием способствовала превращению фосфата никеля в фосфид никеля (Ni₂P) и предотвращала образование AlPO₄, что привело к более высокой дисперсии и меньшему размеру частиц Ni₂P, нанесенного на носитель ASA. Катализатор Ni₂P/ASA отличался оптимальной активностью, способностью к гидрированию и устойчивостью к сепе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование финансировалось Генеральным проектом Департамента образования провинции Чжэцзян (№ Y202147639) и Национальной программой бакалавриата по инновациям и предпринимательству (№ 202210340055).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Honggang Zhao

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-4692-2042>

Zhe Wang

ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-1288-9626>

Houxiang Sun

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1747-4993>

Sha Cui

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6931-2219>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang L., Fang W., Wang L., Xiao F. NbOPO₄ supported Rh nanoparticles with strong metal–support interactions for selective CO₂ hydrogenation // ChemSusChem. 2020. V. 13. N 23. P. 6300–6306.
<https://doi.org/10.1002/cssc.202001784>
2. Wang C., Guan E., Wang L., Chu X., Wu Z., Zhang J., Yang Z., Jiang Y., Zhang L., Meng X., Gates B.C., Xiao F., Product selectivity controlled by nanoporous environments in zeolite crystals enveloping rhodium nanoparticle catalysts for CO₂ hydrogenation // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. N 21. P. 8482–8488.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b01555>
3. Piccolo L. Restructuring effects of the chemical environment in metal nanocatalysis and single-atom catalysis // Catal. Today. 2021. V. 373. P. 80–97.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.052>
4. Daye A.K., Vötsmeier M. Opportunities and challenges in the development of advanced materials for emission control catalysts // Nat. Mater. 2021. V. 20. N 8. P. 1049–1059.
<https://doi.org/10.1038/s41563-020-00805-3>
5. Liu L., Corma A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles // Chem. Rev. 2018. V. 118. N 10. P. 4981–5079.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>
6. Li Z., Lin G., Che, Y., Xue Q., Feng K., Yan B. Regulating metal–support interactions of Pd/MgAl₂O₄ for efficient selective hydrogenation of acetylene // Catal. Today. 2023. V. 423. ID 114253.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114253>
7. Pu T., Zhang W., Zhu M. Engineering heterogeneous catalysis with strong metal–support interactions: characterization, theory and manipulation // Angew. Chem. Int. Ed. 2023. V. 62. N 4, ID e202212278.
<https://doi.org/10.1002/anie.202212278>
8. Wang J., Du C., Wei Q., Shen W. Two-dimensional Pd nanosheets with enhanced catalytic activity for selective hydrogenation of nitrobenzene to aniline // Energy Fuels. 2021. V. 35. N 5. P. 4358–4366.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02952>
9. Yun G., Guan Q., Li W. Nondestructive construction of Lewis acid sites on the surface of supported nickel phosphide catalysts by atomic-layer deposition // J. Catal. 2018. V. 361. P. 12–22.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.02.012>
10. Shi H., Chen J., Yang Y., Tian S., Catalytic deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on nickel phosphide catalysts: Remarkable support effect // Fuel Process. Technol. 2014. V. 118. P. 161–170.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.08.010>
11. Oyama S.T., Wang X., Requejo F.G., Sato T., Yoshimura Y. Hydrodesulfurization of petroleum feedstocks with a new type of nonsulfide hydrotreating catalyst // J. Catal. 2002. V. 209. N 1. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3613>
12. Li Z., Jing J., Qie Z., Li W. Influence of reduction temperature on the structure and naphthalene hydrogenation saturation performance of Ni₂P/Al₂O₃ catalysts // Crystals. 2022. V. 12. N 3. ID 318.
<https://doi.org/10.3390/cryst12030318>
13. Wang G., Wang A., Wang E., Song Y., Zou Y., Duan A., Zheng P. DFT insights into competitive adsorption and reaction mechanism of benzothiophene and naphthalene on Fe-doped Ni₂P catalyst // Fuel. 2022. V. 314. ID 123114.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123114>
14. Chu S., Li X., Prins R., Wang C., Liu Y., Wang A., Sheng Q. Preparation of ultrasmall Ni₂P nanoparticles with low P/Ni ratios supported on SiO₂ and an Al₂O₃–B₂O₃ mixed oxide for dibenzothiophene hydrodesulfurization // J. Catal. 2023. V. 420. P. 110–122.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.02.013>
15. Lin R., Pan H., Xu W., Zhang L., Wang X., Zhang J., Chen K. Hydrodesulfurization of benzothiophene on

- Ni₂P surface // Energy Explor. Exploit. 2020. V. 38. N 6. P. 2711–2728.
<https://doi.org/10.1177/0144598720949976>
16. Oyama S. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides // J. Catal. 2003. V. 216. N 1–2. P. 343–352.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00069-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00069-6)
17. Yao H., Wang G., Zuo C., Li C., Wang E., Zhang S. Deep hydrodenitrification of pyridine by solid catalyst coupling with ionic liquids under mild conditions // Green Chem. 2017. V. 19. N 7. P. 1692–1700.
<https://doi.org/10.1039/C6G03432B>
18. Zuo H., Liu Q., Wang T., Ma L., Zhang Q., Zhang Q. Hydrodeoxygenation of methyl palmitate over supported Ni catalysts for diesel-like fuel production // Energy Fuels. 2012. V. 26. N 6. P. 3747–3755.
<https://doi.org/10.1021/ef300063b>
19. Yang Y., Ochoa-Hernández C., de la Peña O'Shea V., Coronado J., Serrano D. Ni₂P/SBA-15 as a hydrodeoxygenation catalyst with enhanced selectivity for the conversion of methyl oleate into n-octadecane // ACS Catal. 2012. V. 2. N 4. P. 592–598.
<https://doi.org/10.1021/cs200659r>
20. Chen J., Zhou S., Ci D., Zhang J., Wang R., Zhang J. Influence of supports on structure and performance of nickel phosphide catalysts for hydrodechlorination of chlorobenzene // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. N 8. P. 3812–3819.
<https://doi.org/10.1021/ie8018643>
21. Han W., Li X., Liu B., Li L., Tang H., Li Y., Lu C., Li X. Microwave assisted combustion of phytic acid for the preparation of Ni₂P@C as a robust catalyst for hydrodechlorination // Chem. Commun. 2019. V. 55. N 63. P. 9279–9282.
<https://doi.org/10.1039/C9CC03479J>
22. Guharoy U., Ramirez Reina T., Gu S., Cai Q. Mechanistic insights into selective CO₂ conversion via RWGS on transition metal phosphides: A DFT study // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. N 37. P. 22918–22931.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04122>
23. González-Castaño M., le Saché E., Berry C., Pastor-Pérez L., Arellano-García H., Wang Q., Reina T. Nickel phosphide catalysts as efficient systems for CO₂ upgrading via dry reforming of methane // Catalysts. 2021. V. 11. N 4. ID 446.
<https://doi.org/10.3390/catal11040446>
24. Guharoy U., Ramirez Reina T., Olsson E., Gu S., Cai Q. Theoretical insights of Ni₂P (0001) surface toward its potential applicability in CO₂ conversion via dry reforming of methane // ACS Catal. 2019. V. 9. N 4. P. 3487–3497.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04423>
25. Huang J., Chen J. Comparison of Ni₂P/SiO₂ and Ni/SiO₂ for hydrogenolysis of glycerol: a consideration of factors influencing catalyst activity and product selectivity // Chinese J. Catal. 2012. V. 33. N 4–6. P. 790–796.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60375-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60375-6)
26. Liu N., Cui S., Jin Z., Cao Z., Liu H., Yang S., Zheng X., Wang L. Highly dispersed and stable Ni/SiO₂ catalysts prepared by urea-assisted impregnation method for reverse water–gas shift reaction // Processes. 2023. V. 11. N 5. ID 1353.
<https://doi.org/10.3390/pr11051353>
27. Cui S., Wang Z., Wang G., Yang Y., Liu B., A novel approach to preparing highly porous and dispersed supported nickel catalyst // ChemistrySelect. 2017. V. 2. N 35. P. 11497–11502.
<https://doi.org/10.1002/slct.201702495>
28. Chen X., Su X., Duan H., Liang B., Huang Y., Zhang T. Catalytic performance of the Pt/TiO₂ catalysts in reverse water gas shift reaction: Controlled product selectivity and a mechanism study // Catal. Today. 2017. V. 281. Pt. 2. P. 312–318.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.020>
29. Feng A., Yu Y., Mi L., Cao Y., Yu Y., Song L., Synthesis and characterization of hierarchical Y zeolites using NH₄HF₂ as dealumination agent // Microporous Mesoporous Mater. 2019. V. 280. P. 211–218.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.01.039>
30. Wu S., Lai P., Lin Y., Wan H., Lee H., Chang Y. Atmospheric hydrodeoxygenation of guaiacol over alumina-, zirconia-, and silica-supported nickel phosphide catalysts // ACS Sustainable Chem. Eng. 2013. V. 1. N 3. P. 349–358.
<https://doi.org/10.1021/sc300157d>
31. Li K., Wang R., Chen J., Hydrodeoxygenation of anisole over silica-supported Ni₂P, MoP, and NiMoP catalysts // Energy Fuels. 2011. V. 25. N 3. P. 854–863.
<https://doi.org/10.1021/ef101258j>
32. Chen J., Shi H., Li L., Li K., Deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on transition metal phosphide catalysts // Appl. Catal. B: Environ. 2014. V. 144. P. 870–884.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.026>
33. Shao M., Cui H., Guo S., Zhao L., Tan Y., Effects of calcination and reduction temperature on the properties of Ni-P/SiO₂ and Ni-P/Al₂O₃ and their hydrodenitrogenation performance // RSC Adv. 2018. V. 8. N 13. P. 6745–6751.
<https://doi.org/10.1039/C7RA11907K>
34. Cui S., Wang G., Yang Y., Liu B., Influence of Si/Al molar ratio on the hydrogenation, isomerization and ring opening of naphthalene over silica-alumina supported Ni₂P catalyst // Fuel. 2018. V. 225. P. 10–17.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.130>
35. Jing J., Yang Z., Wang J., Liu D., Feng J., Li W., Effect of preparation methods on the structure and naphthalene hydrogenation performance of Ni₂P/SiO₂ catalyst // J. Fuel Chem. Technol. 2020. V. 48. N 7. P. 842–851.
[https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(20\)30058-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(20)30058-X)
36. Fu W., Zhang L., Tao T., Tang T., Highly dispersed Ni₂P clusters inlaid in micropore openings on mesoporous ZSM-5 zeolite and its catalytic performance in the phenylacetylene semi-hydrogenation // J. Ind. Eng. Chem. 2021. V. 95. P. 376–387.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.01.011>

37. Meng Q., Liu B., Piao J., Liu Q., Synthesis of the composite material Y/ASA and its catalytic performance for the cracking of *n*-decane // *J. Catal.* 2012. V. 290. P. 55–64.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.03.002>
38. Usman M., Li D., Li C., Zhang S., Highly selective and stable hydrogenation of heavy aromatic-naphthalene over transition metal phosphides // *Sci. China Chem.* 2015. V. 58. P. 738–746.
<https://doi.org/10.1007/s11426-014-5199-3>
39. Corma A., Martínez A., Martínez-Soria V. Hydrogenation of aromatics in diesel fuels on Pt/MCM-41 catalysts // *J. Catal.* 1997. V. 169. N 2. P. 480–489.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1737>
40. Zhang M., Song Q., He Z., Wang Q., Wang L., Zhang X., Li G., Tuning the mesopore-acid-metal balance in Pd/HY for efficient deep hydrogenation saturation of naphthalene // *Int. J. Hydrom. Energy.* 2022. V. 47. N 48. P. 20881–20893.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.191>
41. Kirumakki S., Shpeizer B., Vidya Sagar G., Chary K., Clearfield A., Hydrogenation of naphthalene over NiO/SiO₂–Al₂O₃ catalysts: structure–activity correlation // *J. Catal.* 2006. V. 242. N 2. P. 319–331.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.014>
42. Ito K., Kogasaka Y., Kurokawa H., Masa-aki Ohshima M., Sugiyama K., Miura H., Preliminary study on mechanism of naphthalene hydrogenation to form decalins via tetralin over Pt/TiO₂ // *Fuel Process. Technol.* 2002. V. 79. N 1. P. 77–80.
[https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00100-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00100-5)
43. Lai W., Song C. Conformational isomerization of cis-decahydronaphthalene over zeolite catalysts // *Catal. Today.* 1996. V. 31. N 1–2. P. 171–181.
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(96\)00034-X](https://doi.org/10.1016/0920-5861(96)00034-X)
44. Vargas-Villagrán H., Ramírez-Suárez D., Ramírez-Muñoz G., Calzada L., González-García G., Klimova T. Tuning of activity and selectivity of Ni/(Al) SBA-15 catalysts in naphthalene hydrogenation // *Catal. Today.* 2021. V. 360. P. 27–37.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.018>
45. Kim H., Song C., Enhancing sulfur tolerance of Pd catalysts by hydrogen spillover with two different zeolite supports for low-temperature hydrogenation of aromatics // *Energy Fuels.* 2014. V. 28. N 11. P. 6788–6792.
<https://doi.org/10.1021/ef501541j>