

УДК 66.094.25:661.874

## УМЕНЬШЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ $\text{Ni}_2\text{P}$ ЗА СЧЕТ КООРДИНАЦИИ НА КОМПОЗИТНОЙ ПОДЛОЖКЕ $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НАФТАЛИНА

Honggang Zhao<sup>1</sup>, Zhe Wang<sup>1</sup>, Houxiang Sun<sup>2</sup>, Sha Cui<sup>1,3,4,\*</sup>

<sup>1</sup>School of Petrochemical Engineering & Environment, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022 China

<sup>2</sup>School of Biology and Chemical Engineering, Panzhuhua University, Panzhuhua 617000, China;

<sup>3</sup>Zhejiang Provincial Key Laboratory of Petrochemical Pollution Control, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022 China

<sup>4</sup>National-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  $\text{AlPO}_4$  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 фосфида никеля. Получены катализаторы на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  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  $\text{AlPO}_4$ . Координация кремния и алюминия способствовала восстановлению фосфата никеля до фосфида никеля ( $\text{Ni}_2\text{P}$ ) и ингибировала образование  $\text{AlPO}_4$ . 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  $\text{Ni}_2\text{P}$  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 реактивов [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 ( $\text{Ni}_2\text{P}$ ) проявляет самую высокую активность и исключительную эффективность в различных каталитических процессах, включая гидродеароматизацию [12, 13], гидродесульфуризацию [14, 15], гидроденитрификацию [16, 17], гидродеоксигенацию

[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) ( $\text{SiO}_2$ ) 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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) может способствовать образованию фазы  $\text{AlPO}_4$  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  $\text{Ni}_2\text{P}$  создаст подходящую связь металл–носитель, что увеличит доступность активных центров.

В данном исследовании сообщается о разработке композитных катализаторов  $\text{Ni}_2\text{P}$  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 ( $\text{H}_2$ –TPR), просвечивающей электронной микроскопии (TEM) и температурно-программируемой десорбции аммиака ( $\text{NH}_3$ –TPD). Для оценки эффективности катализатора использовали метод гидрогенизации ароматических соединений, в частности нафталина, в качестве модельного соединения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление катализатора.** Подложки на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и ASA и оставляли на 12 ч. После этого смеси сушили при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 8 ч, прокаливали при температуре  $650^\circ\text{C}$  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  $80^\circ$  со скоростью сканирования  $2^\circ/\text{мин}$ . 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  $300^\circ\text{C}$  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 ( $\text{H}_2$ –TPR) и аммиаком ( $\text{NH}_3$ –TPD) проводили с использованием анализатора TP 5079 (Tianjin Xianquan Industry and Trade Development, Китай). Метод  $\text{NH}_3$ –TPD применяли для оценки кислотности, а метод  $\text{H}_2$ –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  $400^\circ\text{C}$  для удаления поверхностных примесей. При проведении теста  $\text{H}_2$ –TPR предварительно обработанный прекурсор катализатора вос-

становили по месту в потоке 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  при нагреве от 30 до 850°C со скоростью нагрева 10°C/мин; при этом регистрировали профиль  $\text{H}_2$ -TPR. Для измерения  $\text{NH}_3$ -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  $\text{NH}_3$  в течение 20 мин при той же температуре. После этого продували образец аргоном и проводили десорбцию  $\text{NH}_3$ -TPD в диапазоне температур от 100 до 600°C в потоке аргона со скоростью нагрева 5°C/мин; при этом десорбированный  $\text{NH}_3$  определяли с помощью термокондуктометрического детектора (TCD).

Для наблюдения за морфологией образца, дисперсией активной фазы металла и распределением размеров частиц использовали просвечивающую электронную микроскопию (ТЕМ). Снимки ТЕМ были получены с помощью электронного микроскопа JEM-2100 LaB6 (JEOL, Япония). Перед испытанием образец диспергировали 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 остыть 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):

$$\text{Конверсия (мас.\%)} = 100 \times \frac{m_{\text{нафталин}}(\text{ВХОД}) - m_{\text{нафталин}}(\text{ВЫХОД})}{m_{\text{нафталин}}(\text{ВХОД})}; \quad (1а)$$

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

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

## 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, а показан диффузный дифракционный пик вблизи  $2\theta = 22^\circ$  для носителя  $\text{SiO}_2$ , соответствующий характерному пику аморфного диоксида кремния. Характерные пики XRD, наблюдаемые при  $2\theta = 37,6^\circ$ ,  $45,8^\circ$  и  $66^\circ$  носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , относятся к оксиду алюминия. Носитель ASA показал относительно слабые характерные пики как для диоксида кремния ( $2\theta = 22^\circ$ ), так и для оксида алюминия ( $2\theta = 66^\circ$ ). На рис. 1, б катализаторы  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  продемонстрировали четыре отчетливых дифракционных пика с центрами при  $40,6^\circ$ ,  $44,5^\circ$ ,  $47,1^\circ$  и  $54,1^\circ$ , которые были отнесены к образовавшимся со-

единениям  $\text{Ni}_2\text{P}$  (JCPDS № 03-0953). Рентгеновская дифрактограмма катализатора  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  показала очень слабые дифракционные пики, указывающие на то, что соединение  $\text{Ni}_2\text{P}$  тонко диспергировано на поверхности ASA. Напротив, пики  $\text{Ni}_2\text{P}$  на катализаторах  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  были более выраженными, несмотря на то, что они содержали такое же количество  $\text{Ni}_2\text{P}$ , как и катализатор  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$ , что предполагает увеличение среднего размера частиц  $\text{Ni}_2\text{P}$  [28].

Для характеристики текстуры носителей и катализаторов были проведены измерения адсорбции–десорбции азота. Изотермы адсорбции–десорбции  $\text{N}_2$  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-

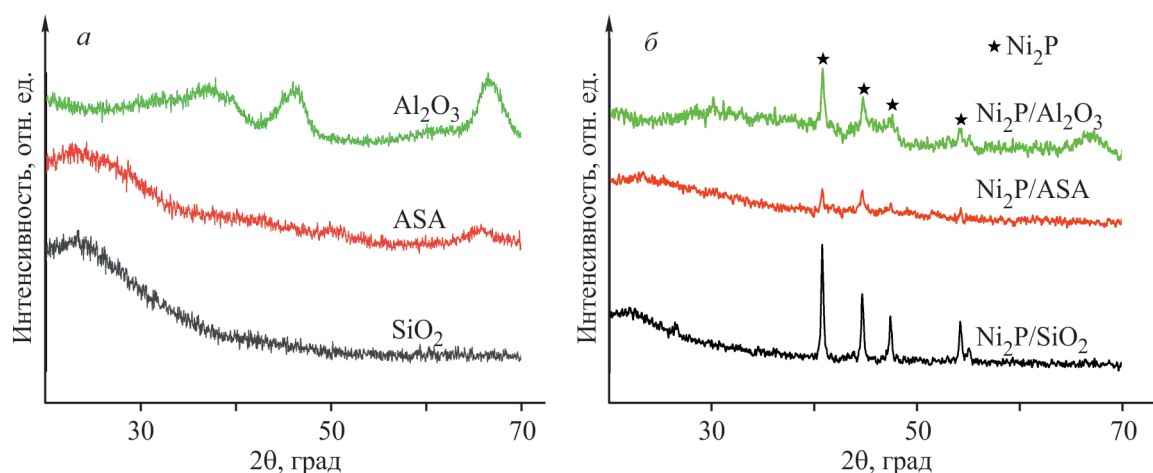


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы для носителей (а) и катализаторов  $\text{Ni}_2\text{P}$  (б).

пористых материалов [19]. Типичные петли гистерезиса  $\text{H}_2$  наблюдались в диапазоне относительного давления от 0.5 до 1.0 для носителей  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  и ASA [29]. Напротив, образцы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  показали типичные петли гистерезиса  $\text{H}_2$ , 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  показали пик приблизительно при 3.8 нм. В дополнение к этому пику образцы  $\text{SiO}_2$ , 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  $\text{N}_2$ , 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  $\text{Ni}_2\text{P}$  [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  $\text{H}_2$ –TPR прокаленных катализаторов  $\text{Ni}_2\text{P}$ , нанесенных на  $\text{SiO}_2$ , ASA и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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-

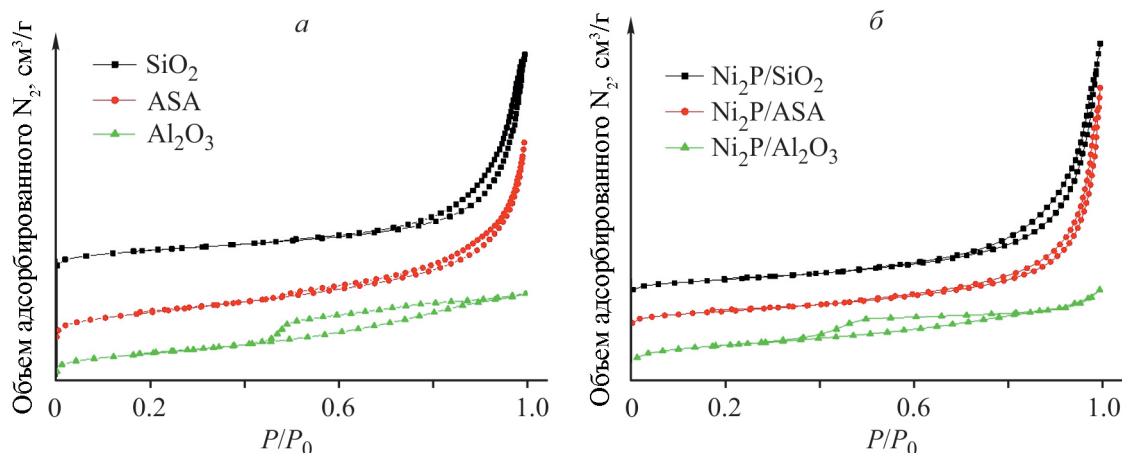


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции  $\text{N}_2$  носителей (а) и катализаторов (б).



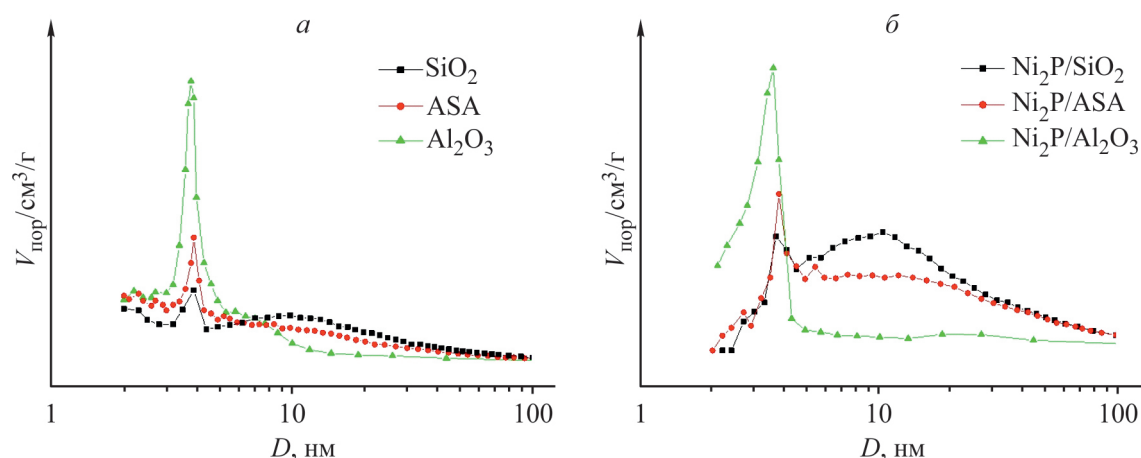


Рис. 3. Кривые распределения размеров пор в носителях (а) и катализаторах (б).

чом при температуре  $600^\circ\text{C}$  и меньшим плечом при температуре  $850^\circ\text{C}$ . Основной пик связан с восстановлением фосфата никеля, в то время как плечо пика при более низкой температуре соответствует восстановлению оксида никеля, который интенсивно взаимодействует с носителем  $\text{SiO}_2$  [31]. Маленькое 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  $700^\circ\text{C}$ , что соответствовало восстановлению оксида никеля, взаимодействующего с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и фосфатом никеля [10, 20]. Кроме того, четкий пик при температуре около  $850^\circ\text{C}$  относится к  $\text{AlPO}_4$  [33]. Соединение  $\text{AlPO}_4$  может легко образовываться на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , но его сложнее восстановить до элементарного  $\text{P}_4$  ( $\text{P}_2$ ) и/или фосфинов ( $\text{P}_x\text{H}_y$ ).

В отличие от катализаторов  $\text{Ni}_2\text{P}$ , нанесенных исключительно на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , катализаторы  $\text{Ni}_2\text{P}$ , нанесенные на композитные материалы  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  (ASA), показали широкий диапазон восстановления  $400\text{--}800^\circ\text{C}$  с едва заметным пиком при температуре  $600^\circ\text{C}$  и основным пиком при температуре  $700^\circ\text{C}$ . 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  $\text{AlPO}_4$  пагубно влияло на формирование активных центров. Оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  продемонстрировал меньшее влияние на восстановление фосфата никеля по сравнению с  $\text{SiO}_2$ . Это в значительной степени связано с сильным взаимодействием между  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  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 ( $\text{Ni}_2\text{P}$ ), предотвращая образование  $\text{AlPO}_4$ . В конечном счете это свидетельствует о том, что катализатор  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  должен обладать большим количеством активных центров  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

Репрезентативные изображения, полученные с помощью TEM 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  $\text{Ni}_2\text{P}$ , которые имеют глобулярную морфологию и выглядят как темные точки, закрепленные на носителе. Более детальное рас-

Таблица 1. Текстульные параметры образцов

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}/V_{\text{общ}}$
$\text{SiO}_2$	225	0.95	0.10	0.85	0.895
ASA	248	0.85	0.10	0.75	0.882
$\text{Al}_2\text{O}_3$	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

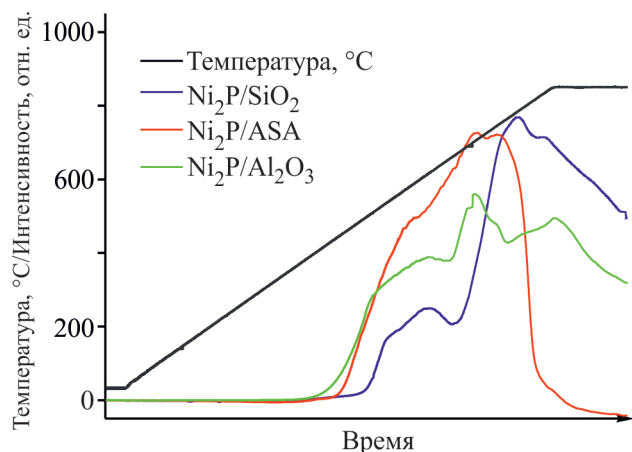


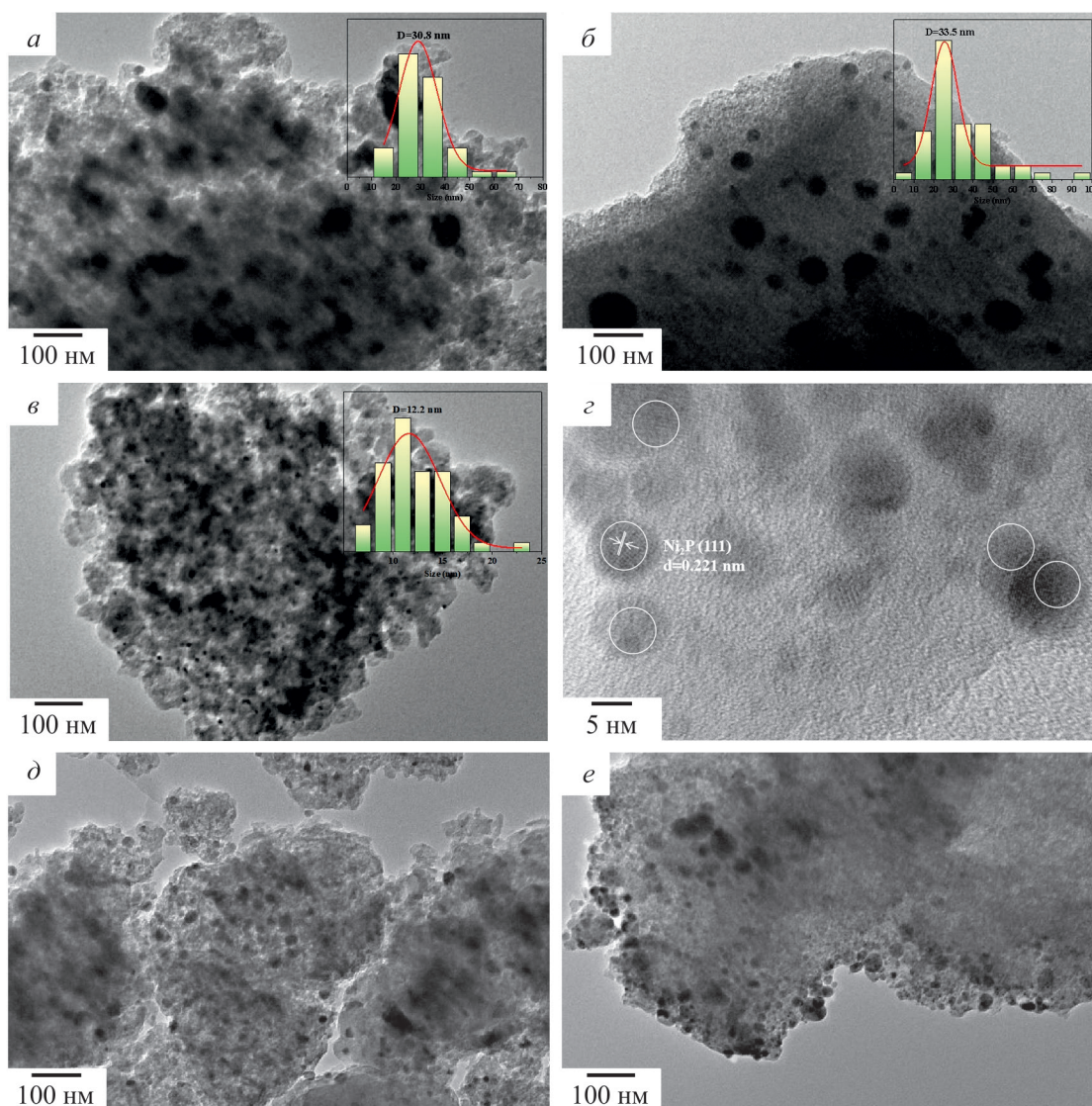
Рис. 4. Кривые  $H_2$ -TPR оксидных катализаторов  $Ni_2P/SiO_2$ ,  $Ni_2P/ASA$  и  $Ni_2P/Al_2O_3$ .

смотрение показывает, что накопление частиц на поверхности  $SiO_2$  в катализаторе  $Ni_2P/SiO_2$  может ограничивать доступ к активным центрам [34]. Напротив, катализатор  $Ni_2P$  с носителем  $Al_2O_3$  продемонстрировал хорошую дисперсию, несмотря на более крупные размеры частиц. Репрезентативные изображения ТЕМ дополнительно подтвердили более высокую дисперсию и меньший размер частиц у катализатора  $Ni_2P/ASA$ , что согласуется с результатами анализа методом XRD. Большая площадь поверхности способствует эффективному диспергированию фосфида никеля, потенциально облегчая образование мелких частиц металла. Однако средняя удельная площадь поверхности катализатора  $Ni_2P/ASA$  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  $Ni_2P/SiO_2$  (на что указывает результат анализа методом  $H_2$ -TPR), не объясняет более крупный размер его частиц. Чтобы понять процесс образования фосфида никеля, мы изучили приготовление катализатора  $Ni_2P$  с помощью температурно-программируемого восстановления. Изначально по мере повышения температуры частицы никеля, сформированные при низких температурах, имели тенденцию к агрегации и росту, однако, эти частицы не образовывались до тех пор, пока не восстанавливались соединения фосфора, что приводило к образованию  $Ni_2P$  [35]. Таким образом, сложность восстановления оксида фосфора значительно влияла на размер частиц  $Ni_2P$ . С одной стороны, результаты анализа методом  $H_2$ -TPR указывают на то, что некоторые соединения фосфора в  $Ni_2P/Al_2O_3$  существуют в виде  $AlPO_4$ , который восстанавли-

вается при более высоких температурах, вызывая рост частиц никеля и образование более крупных частиц  $Ni_2P$ . С другой стороны, температурный интервал между восстановлением соединений никеля и фосфора в катализаторе  $Ni_2P/SiO_2$  ( $180^\circ C$ ) больше, чем в  $Ni_2P/ASA$  ( $100^\circ C$ ). Согласно механизму восстановления  $Ni_2P$  [36], этот больший температурный интервал препятствует своевременной реакции  $P_xH_y$  с соединениями никеля, что приводит к образованию более крупных частиц  $Ni_2P$  на катализаторе  $Ni_2P/SiO_2$ . Следует отметить, что координация между алюминием и кремнием в катализаторе  $Ni_2P/ASA$  способствует диспергированию активных фаз, что приводит к равномерному распределению размеров в мелких частицах. Изображение ТЕМ высокого разрешения, представленное на рис. 5, з, показывает, что период решетки составляет 0.221 нм, что относится к фазе  $Ni_2P$  в катализаторе  $Ni_2P/ASA$ .

Для дальнейшего исследования размера частиц  $Ni_2P$ , нанесенных на композитные носители  $SiO_2-Al_2O_3$  с различными соотношениями  $SiO_2/Al_2O_3$ , были проанализированы катализаторы, нанесенные на подложки ASA(2/8) и ASA(8/2), как показано на рис. 5, д, е. Оба типа катализаторов  $Ni_2P/ASA$  (2/8) и  $Ni_2P/ASA$  (8/2) продемонстрировали хорошее распределение частиц  $Ni_2P$  с меньшими размерами частиц, чем у катализаторов  $Ni_2P$ , нанесенных только на  $SiO_2$  или  $Al_2O_3$ , хотя их частицы были немного больше, чем у  $Ni_2P/ASA$  с соотношением  $SiO_2/Al_2O_3$  5/5. Это свидетельствует о том, что более мелкие частицы фосфида никеля легче получить на композитной подложке  $SiO_2-Al_2O_3$  по сравнению с индивидуальными  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ .

Кислотность катализатора оказала значительное влияние на реакцию гидрирования нафталина. Для сравнения кислотности катализаторов  $Ni_2P$  и соответствующих им носителей был проведен анализ методом  $NH_3$ -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 ( $NH_3$ -TPD), в то время как кислотная сила анализировалась в соответствии с температурными диапазонами. В частности, температурный интервал от 100 до  $200^\circ C$  соответствовал слабым кислотным центрам, диапазон от 200 до  $500^\circ C$  был связан с кислотными центрами умеренной кислотной силы, а температуры выше  $500^\circ C$  были отнесены к сильным кислотным центрам [37]. Количество десорбированного  $NH_3$  увеличивалось в следующем порядке:  $SiO_2 < ASA < Al_2O_3$ , что согласуется с их кислотной силой. Большее количество  $NH_3$ , хемосорби-



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

рованного на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ASA}$ , по сравнению с  $\text{SiO}_2$  можно отнести к кислотным центрам, образованным ионами  $\text{Al}^{3+}$  [30]. Сравнение измерений  $\text{NH}_3$ -TPD для катализаторов на основе  $\text{Ni}_2\text{P}$  показало, что количество кислотных центров в катализаторах было значительно ниже, чем в соответствующих исходных подложках. Это свидетельствует о том, что закрепление  $\text{Ni}_2\text{P}$  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  $\text{NH}_3$ -TPD. В отличие от  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , у катализатора  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  дру-

гой профиль пика, а именно сильный пик десорбции  $\text{NH}_3$  с центром при температуре 220°C, и плечо при температуре 430°C, что указывает на сосуществование 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 нафталина 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-



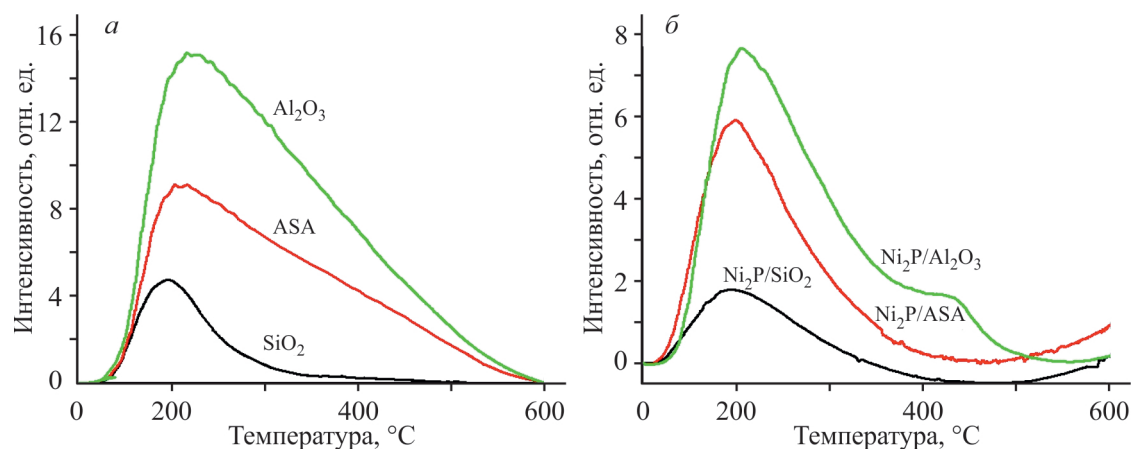


Рис. 6. Кривые  $\text{NH}_3$ -TPD носителей (а) и катализаторов (б).

блюдались вместе с остаточным нафталином, в то время как продукты крекинга или изомеризации обнаружены не были. Известно, что наличие слабых кислот в катализаторах  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , как описывалось при проведении анализа  $\text{NH}_3$ -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 *цис*-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  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  проявил значительно более высокую активность (конверсия 75.9%) по сравнению с катализаторами  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  (45.5%) и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (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:  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  (69.4%) >  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (52.5%) >  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  (26.8%). Самое высокое соотношение *транс*-декалина к *цис*-декалину показал катализатор  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; за ним следует  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  и затем  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ .

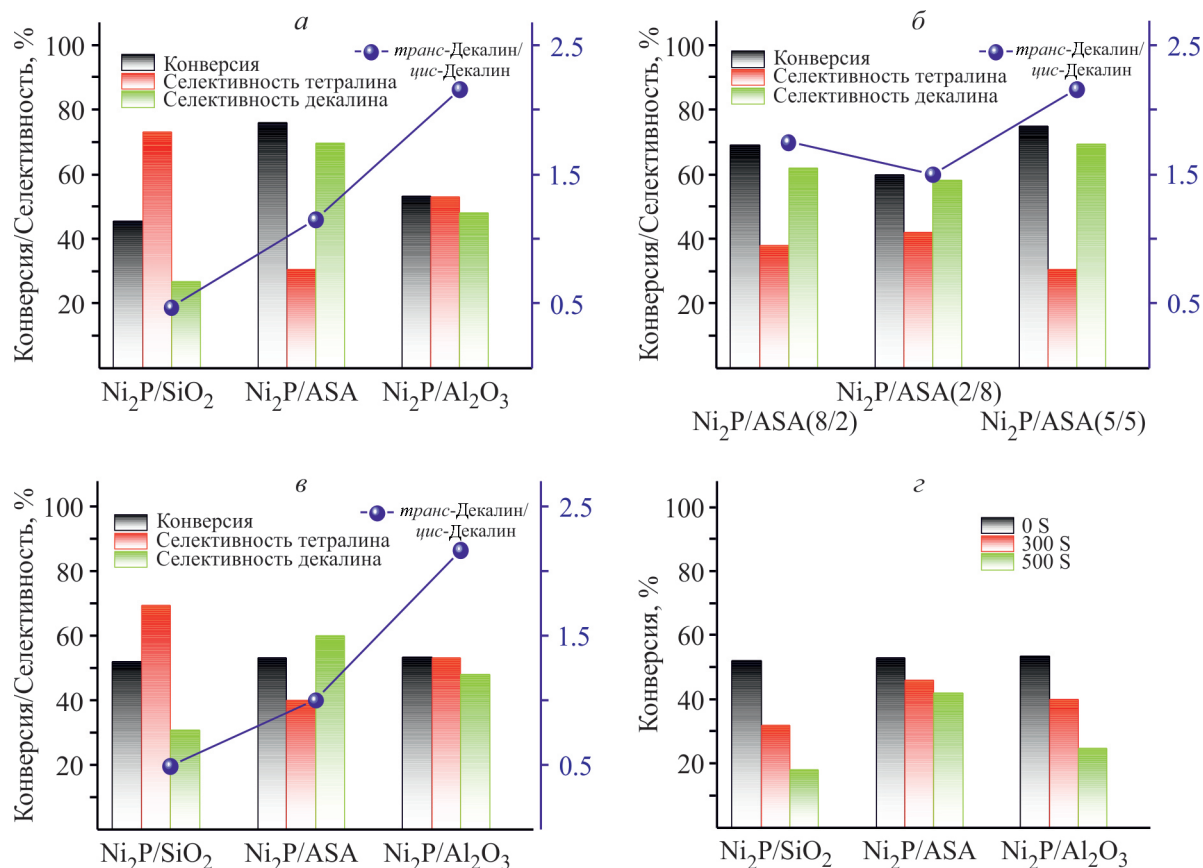
Для дальнейшей оценки влияния носителя ASA на катализаторы  $\text{Ni}_2\text{P}$  при гидрировании нафталина были выбраны и испытаны в тех же условиях три

катализатора:  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  (8/2),  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  (2/8) и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  (5/5), характеризующиеся массовым соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  8/2, 2/8 и 5/5 соответственно (рис. 7, б). Конверсия нафталина у катализаторов  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  (8/2),  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  (2/8) и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  (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  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  (5/5) проявил самую высокую каталитическую активность, за ним следуют  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  (8/2) и затем  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  (2/8); все они превзошли катализаторы  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ .

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  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  продемонстрировал наилучшую селективность в отношении декалина, за ним следуют  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и затем  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ . 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  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  продемонстрировал конверсию нафталина 53.0, 46.6 и 41.8% при содержании DBT 0, 300 и 500 S соответственно, в то время как  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  показали скорости конверсии 52.0, 32.2 и 18.5% при 53.4, 40.0 и 24.7% соответственно. Очевидно, что катализатор  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  продемонстрировал превосходную устойчивость к сере.

Мы предположили, что активность гидрирования катализатора в значительной степени зависит от поверхностных активных центров  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Координация





**Рис. 7.** Сравнение способности к гидрированию нафталина (а, б, в) и влияния присутствия серы на конверсию нафталина (г) катализаторами  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

между кремнием и алюминием в катализаторе на основе  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  способствовала образованию большего количества активных центров  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Кроме того, более высокая дисперсия и меньший размер частиц  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  способствовали обилию центров  $\text{Ni}_2\text{P}$ , что привело к более высокой конверсии нафталина. Согласно предыдущим исследованиям, более сильная адсорбция нафталина по сравнению с тетралином предотвращает дальнейшее гидрирование тетралина до декалина [41, 42]. Поэтому разумно изучить превосходную эффективность катализатора  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  для селективности декалина. Если объединить эти данные с результатами анализа методом  $\text{NH}_3\text{--TPD}$ , 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  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ , большее количество кислотных центров в  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  способствует его более высокой устойчивости к сере. Однако более дисперсные и более мелкие частицы  $\text{Ni}_2\text{P}$  значительно способствуют устойчивости ката-

лизатора  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  к сере, поскольку более высокая дисперсность увеличивает способность удерживать каталитические яды [45].

Подводя итог, можно отметить, что катализатор  $\text{Ni}_2\text{P}$  на основе композитного алюмосиликата (ASA) продемонстрировал превосходную способность к гидрированию и устойчивость к сере по сравнению с катализаторами  $\text{Ni}_2\text{P}$  на основе чистого диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) или оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Это улучшение объясняется более высокой дисперсией и меньшим размером частиц катализатора  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  в результате координации между кремнием и алюминием.

## ВЫВОДЫ

Данное исследование было в первую очередь направлено на изучение дисперсии и размера частиц в катализаторах  $\text{Ni}_2\text{P}$ , нанесенных на диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и композитный алюмосиликат (ASA). Катализатор  $\text{Ni}_2\text{P}$ , нанесенный на  $\text{SiO}_2$ , показал низкую дисперсию и больший размер частиц. Катализатор  $\text{Ni}_2\text{P}$ , нанесенный на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , также продемонстрировал больший размер частиц

наряду с образованием фаз  $\text{AlPO}_4$ . Координация между кремнием и алюминием способствовала превращению фосфата никеля в фосфид никеля ( $\text{Ni}_2\text{P}$ ) и предотвращала образование  $\text{AlPO}_4$ , что привело к более высокой дисперсии и меньшему размеру частиц  $\text{Ni}_2\text{P}$ , нанесенного на носитель ASA. Катализатор  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ASA}$  отличался оптимальной активностью, способностью к гидрированию и устойчивостью к сере.

### 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.  $\text{NbOPO}_4$  supported Rh nanoparticles with strong metal-support interactions for selective  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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. Datye A.K., Votsmeier 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  $\text{Pd}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  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  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts // *Crystals*. 2022. V. 12. N 3. ID 318. <https://doi.org/10.3390/cryst12030318>
13. Wang G., Wang A., Song Y., Zou Y., Duan A., Zheng P. DFT insights into competitive adsorption and reaction mechanism of benzothiophene and naphthalene on Fe-doped  $\text{Ni}_2\text{P}$  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  $\text{Ni}_2\text{P}$  nanoparticles with low P/Ni ratios supported on  $\text{SiO}_2$  and an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{B}_2\text{O}_3$  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

- $\text{Ni}_2\text{P}$  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.  $\text{Ni}_2\text{P}$ /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  $\text{Ni}_2\text{P}@C$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{Ni}_2\text{P}$  (0001) surface toward its potential applicability in  $\text{CO}_2$  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  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  and  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  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  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  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  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  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  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  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  $\text{Ni}_2\text{P}$ , 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  $\text{Ni-P}/\text{SiO}_2$  and  $\text{Ni-P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Ni}_2\text{P}$  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  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  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  $\text{Ni}_2\text{P}$  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., Martinez A., Martinez-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. Hydrog. 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/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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/TiO<sub>2</sub> // *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>