

РОЛЬ НОСИТЕЛЕЙ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ Ni–Ti-КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПОЛНОГО ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

© 2022 г. Z. Mohammadian¹, N. Parsafard^{2,*}, M. H. Peyrovi^{1,**}

¹ Department of Physical and Computational Chemistry, Faculty of Chemistry Science and Petroleum, Shahid Beheshti University, Tehran, 1983963113 Iran

² Department of Applied Chemistry, Kosar University of Bojnord, North Khorasan, 9415615458 Iran

*E-mail: n-parsafard@kub.ac.ir;

**E-mail: m-peyrovi@sbu.ac.ir

Поступила в редакцию 26 августа 2021 г.

После доработки 2 июля 2022 г.

Принята к публикации 16 августа 2022 г.

Удаление ароматических соединений из топлива в соответствии с требованиями строгих регламентов – один из основных этапов производства в нефтехимической промышленности. Конкурирующее гидрирование бензола в ароматических смесях не только позволяет достичь этой цели, но и предотвращает значительное снижение октанового числа за счет образования в топливе циклогексана. С этой целью методом влажной пропитки была приготовлена серия никелевых катализаторов, нанесенных на модифицированные титаном мезопористые углепластики. Текстульные и физико-химические свойства катализаторов были охарактеризованы с помощью ИК-Фурье-спектроскопии (FT-IR), адсорбции–десорбции N₂, рентгенодифракционного анализа (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDAX). Активность порошков оценивали в интервале температур 150–210°C. Результаты подтверждают, что катализатор Ni/Ti–SBA-15 проявляет приемлемую избирательную способность в диапазоне температур при проведении испытаний и наибольшую активность при 190°C.

Ключевые слова: снижение концентрации бензола, наночастицы никеля, Ti-композиты, тест на определение активности

DOI: 10.31857/S0028242122060144, **EDN:** NQWXJP

В последние десятилетия большой интерес вызывает снижение концентрации бензола в топливе из-за его канцерогенного воздействия на человека и разрушительного влияния на окружающую среду за счет неполного сгорания в двигателях и выброса в атмосферу [1–3]. Важно отметить, что при удалении бензола из топлива его вредное воздействие на здоровье и окружающую среду уменьшается. При этом снижается октановое число топлива, т.е. качество его сгорания. Конкурирующее гидрирование бензола представляется эффективным и экономич-

ным методом [4, 5], в котором бензол избирательно гидрируют в смеси ароматических и парафиновых веществ. С помощью этого процесса снижается канцерогенное и разрушительное воздействие бензола, а также становится доступным производство циклогексана – экологичного и широко используемого промышленного растворителя [6]. Следует учитывать, что циклогексан в бензине имеет октановое число, близкое к бензолу в той же смеси [7]. Следовательно, при избирательном гидрировании бензола в циклогексан октановое число топлива

существенно не изменяется [8]. Механизм этого процесса пока не ясен. Однако, согласно механизму Элей–Ридила (Eley–Rideal), водород молекулярно реагирует с адсорбированным бензолом [9]. В модели Хориути–Полани (Horiuti–Polanyi) добавление атомов водорода рассматривается отдельно [10].

Среди нескольких параметров, влияющих на температуру реакции конверсии гидрирования, решающую роль играют скорости потоков сырья и водорода, текстурные свойства носителя, тип и процентное содержание металлов [11]. В качестве активной фазы катализаторов в реакции гидрирования бензола в литературе упоминаются различные промежуточные металлы. Катализаторы на основе благородных металлов обычно активны при более низких температурах по сравнению с неблагородными металлами (Ni, Co и W), однако последние являются более предпочтительными, поскольку они более доступны и дешевы [2, 12]. Использование никеля считается вполне разумным, так как он имеет приемлемые характеристики благодаря своей электронной структуре, схожей со структурой платины и палладия, а также вследствие финансовой эффективности [13–15]. Еще один фактор, влияющий на каталитическую активность – сам метод получения никелевого катализатора. До сих пор в литературе сообщалось о таких методах, как пропитка, ионный обмен, осаждение-отложение, лазерная электродисперсия и гибридная пропитка под действием плазмы. Чаще всего используют метод пропитки из-за его экономичности, практической простоты и возможности загрузки металлов в различных количествах [16–18]. Для нечувствительных к структуре реакций, таких как гидрирование, осуществляемое по кинетическим параметрам при низких температурах, количество доступных металлических центров влияет на каталитическую активность и селективность, большое значение имеет дисперсия наночастиц металлов [19]. Текстурные свойства и большая площадь поверхности носителей делают это возможным.

В работе Pie и др. [20] методом реакции гальванического замещения с использованием углеродных нанотрубок в качестве носителя получены наноконпозиты RuNi–CNTs-x и RuNi–CNTs-F и исследована их каталитическая активность при гидрировании бензола. Катализатор RuNi–CNTs-F

показал наибольший выход по циклогексану – до 70.9%. В исследовании Filippova и др. [21] проведена оценка катализатора Dy–Ni/MS, синтезированного матричным методом с использованием реакции гидрирования бензола и его производных. Наилучшая конверсия и избирательная способность всех ароматических соединений были достигнуты при температурах 170 и 120°C соответственно.

Учитывая важность и необходимость разработки и оптимизации активных катализаторов процесса гидрирования, основная цель настоящего исследования – разработка и получение композитов на основе силикатных и углеродных материалов, которые имеют характеристики силикатных материалов (большая площадь поверхности и регулируемый размер пор) и углеродных адсорбентов (богатая порами структура, пригодность для повторного использования, высокая теплопроводность и большая площадь поверхности) [5, 22], но еще не применялись для конкурирующего процесса гидрирования бензола. Соединения Ti играют активную роль в увеличении каталитической активности за счет переноса электронов и протонов [22].

Гексагональный мезопористый кремнезем (HMS) содержит силикатные мезопоры, отличающиеся большой площадью поверхности, высокой термической стабильностью и способностью связываться с органическими и неорганическими частицами за счет силанольных групп, присутствующих на поверхности. В литературе было много сообщений об усилении каталитической активности за счет включения в структуру HMS гетероатомов, таких как титан, галлий и ванадий [23].

Другой носитель из диоксида кремния – SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15) – содержит обычные и двумерные трубчатые каналы. В отличие от других мезопор правильной структуры, SBA-15 может быть изготовлен с более крупными порами, что делает его стабильнее. Поскольку мезопоры не обладают очень высокой каталитической активностью в чистом виде, замена некоторых структурных силиконов на Ti улучшает каталитическую активность. Диоксид же кремния, промотированный титаном, обладает комбинированными свойствами, что делает его более активным и стабильным. Результаты исследований в этой области показывают, что добавление металлов, таких как Ti, в структуру мезопор, влияет на их кислотные свойства и ката-

литическую активность, особенно в первые часы реакции [24]. В литературе также показано, что введение титана в структуру носителей катализаторов способствует увеличению дисперсности активной металлической фазы на поверхности катализатора [25].

На этой основе в настоящем исследовании были синтезированы и охарактеризованы наночастицы никеля (Ni), нанесенные на композитные катализаторы. Цель данной работы – изучение изменений характеристик композитных катализаторов в зависимости от переменных, особенно от влияния типа силикатных мезопор (здесь – SBA-15 и HMS), а также влияние их текстурных свойств и морфологии на каталитическую активность. Кроме того, в статье приведено объяснение связи характеристики, свойств и показателей каталитической активности и избирательной способности изучаемой нами реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы приготовления катализаторов. Для приготовления SBA-15 использовали 4 г полимера Pluronic 123 (P123) и 144 мл соляной кислоты (1.7 М), перемешивая их при 40°C в течение 4 ч. Затем добавляли тетраэтилоксидосиликат (TEOS) при массовом соотношении TEOS/P123 = 2, после чего раствор перемешивали при той же температуре в течение 2 ч. Полученный гель переносили в автоклав и подвергали гидротермальной реакции в течение 48 ч при 100°C. Конечный продукт сушили в сушильном шкафу при 80°C в течение 12 ч после фильтрации и промывки дистиллированной водой. Готовый порошок прокаливали в течение 3 ч при 540°C [26].

Для приготовления композита (катализатора) Ti-SBA-15-CNT (обозначается как T-S-C) на начальном этапе, после добавления P123 и соляной кислоты, в раствор было еще добавлено расчетное количество TiO₂ (Si/Ti = 40) и (CNT), остальные шаги были выполнены в соответствии с инструкциями, упомянутыми выше.

Для приготовления мезопористого HMS использовали 1 г этанола и 1 г источника силикатов (TEOS), непрерывно перемешивая их в течение 30 мин при 40°C (раствор А). Для получения раствора В перемешивали вращением 1.2 г додецилами-

на (ДДА), 0.5 мл (1 М) соляной кислоты и 15 мл дистиллированной воды при комнатной температуре в течение 5 мин. На заключительном этапе смешивали два раствора и перемешивали их в течение 18 ч, чтобы образовался гель, который затем прокаливали при 600°C в течение 6 ч [6]. Композит Ti-HMS-CNT (обозначается как T-H-C) также получали путем добавления определенного количества TiO₂ и углеродных нанотрубок (TEOS/CNT = 3.3) в раствор А и выполнения синтеза HMS; многостенные углеродные нанотрубки были приобретены у компании US Research Nanomaterials, Inc. Полученное вещество для очистки нагревали с обратным холодильником в азотной кислоте (68%) в течение 5 ч, затем промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при 60°C.

Для приготовления 25%-х никелевых катализаторов к каждому из композитов добавляли расчетное количество Ni(NO₃)₂·6H₂O и перемешивали при 80°C до образования геля. Затем сушили при 100°C в печи и прокаливали в течение 4 ч при 300°C.

Определение свойств катализатора. Размер пор и площадь поверхности катализаторов определены методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на приборе Belsorp Mini II. Содержание и распределение Ni и Ti, нанесенных на подготовленные носители, измеряли с помощью спектрометра Octane Prime компании АМТЕК аналитическим методом EDX-MAP (рентгеновская спектрометрия рассеивания энергии).

Кристаллическую структуру требуемых катализаторов исследовали методом рентгеновской дифракции. Эти характеристики контролировали с помощью дифрактометра X-PERT с шагом $2\theta = 0.06^\circ$ и продолжительностью шага 1 с при угле сканирования 2θ от 1° до 80° . На изображениях сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), полученных с помощью прибора HITACHI S-4160, катализаторы покрыты золотом и работают при ускоряющем напряжении 30 кВ. Для обнаружения продуктов реакции использовали газовый хроматограф модели 7890 производства компании Ajilien Company (США), оснащенный пламенно-ионным детектором и отдельной/непромывной входной камерой. Это устройство оснащено капиллярной колонкой Moon Column типа BP5 (SGA Australia).

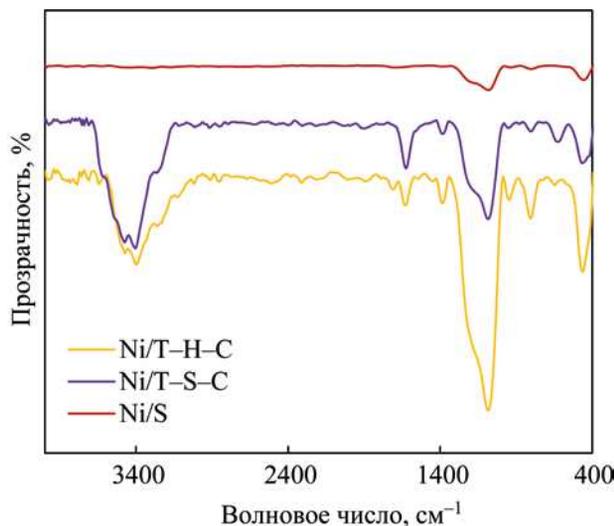


Рис. 1. ИК-Фурье-спектры исследованных никелевых носителей.

Для идентификации и обнаружения функциональных групп катализаторов и удаления остаточного ПАВ из высушенных проб использовали ИК-Фурье-спектрометр BOMEM модели Arid-Zone в диапазоне $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, с разрешением 4 см^{-1} , с использованием гранул KBr.

Испытание катализаторов. Избирательное гидрирование бензола проводили в проточном микрореакторе с неподвижным слоем катализатора, оснащенном термопарой. Процесс выполняли с использованием 0.2 г каждого катализатора со смесью входящих газов ВТХ – $6\text{ об. } \%$ бензола (Bz), $8\text{ об. } \%$ толуола (Tu) и $8\text{ об. } \%$ ксилола (Xu); скорость введения – $3\text{ см}^3/\text{ч}$ и при расходе водорода 40 мл/мин в интервале температур $150\text{--}210^\circ\text{C}$. Каталитические испытания проводили при различных температурах на одном и том же катализаторе. После восстановления активности катализатора в потоке водорода при 400°C в течение 2 ч порошки охлаждали до заданных температур.

Бензол и продукты реакции анализировали каждые 60 мин с использованием газового хроматографа модели 7890 с пламенно-ионизационным детектором, работающего при запрограммированной температуре. Хроматограф был оснащен капиллярной колонкой BP5 (SGA, Австралия), содержащей 5% дифенила и 95% диметилсилоксана, длиной 30 м , диаметром 0.25 см и толщиной неподвижной

фазы 0.25 мкм . Температура камеры впрыска была установлена на уровне 270°C , а детектора – на уровне 300°C . Температурная программа колонки была следующей: выдерживание 3 мин при температуре 30°C , затем повышение температуры до 80°C со скоростью 5°C/мин , а затем со скоростью 30°C/мин до температуры 270°C . Газ-носитель азот (99.999%) и воздух подавались с помощью устройства для подачи азота и аэрации модели 6010, а водород – с помощью устройства модели 20Н фирмы Perker Hanfin (Англия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства носителей и катализаторов. На рис. 1 показаны ИК-Фурье-спектры упомянутых проб на никелевом носителе. Во всех спектрах полосы в области 1600 и 3400 см^{-1} указывают на валентные колебания групп O–H физически сорбированной воды [27]. Асимметричные валентные и деформационные колебания группы $\equiv\text{Si–O–Si}\equiv$ в HMS и SBA-15 наблюдаются при 1100 , 800 и 440 см^{-1} [6, 28]. Пик поглощения валентных колебаний карбоксильных групп и образования поверхностного кислорода в углеродных нанотрубках наблюдается в диапазоне $1710\text{--}1730\text{ см}^{-1}$ [29]. Кроме того, слабая полоса, появляющаяся при 1580 см^{-1} , связана с модой колебаний групп C–C в структуре углеродных нанотрубок [30].

На рис. 2 показана дифракция рентгеновских лучей катализаторов на никелевом носителе. Острый пик, изображенный при $2\theta = 1.5^\circ$, свидетельствует о наличии гексагональной мезопористой структуры HMS. Широкий пик поглощения, появляющийся в диапазоне $2\theta = 15^\circ\text{--}30^\circ$, указывает на аморфную структуру фазы кремнезема (SiO_2) в чистых мезопорах, структурах Ti–HMS и Ti–SBA-15 [31, 32]. Высокоинтенсивная дифракция, появляющаяся при $2\theta = 1.1^\circ$ у катализатора Ni/S, который приведен в качестве эталона для SBA-15 как каталитического носителя, и Ni/T–S–C демонстрирует их мезопористую и упорядоченную структуру. Отражения плоскостей d_{100} , d_{110} , и d_{200} , а также гексагональной структуры проявляются широким и слабым пиком в диапазоне $2\theta = 1.9^\circ\text{--}2.3^\circ$ [33, 34]. Характерные пики углеродных нанотрубок появляются при углах 25.5° , 43° и 53° , соответственно, в результате отражения слоев C(002), C(100) и C(400)

в гексагональной структуре графита [35]. После прокаливания пропитанных катализаторов за счет восстановления активности никелевых катализаторов в потоке газообразного водорода образовалась никелевая фаза (Ni^{2+}). Никелевые катализаторы характеризуются тремя основными сигналами, проявляющимися при $2\theta = 37.2^\circ$, 43.3° и 62.8° .

Поверхностные и текстурные свойства никелевых катализаторов, включая общий объем пор, площадь поверхности по методу БЭТ и диаметр пор, приведены в табл. 1. Наибольшая площадь поверхности составляет $532 \text{ м}^2/\text{г}$ у катализатора Ni/T–H–C. Объем пор варьируется от 0.44 до $1.05 \text{ см}^3/\text{г}$. Кроме того, объем пор у Ni/T–S–C меньше, чем у композита Ni/T–H–C, что может быть связано с агрегацией дополнительного количества Ti внутри пор. Поверхностные свойства Ni/HMS, включая площадь поверхности, размер пор и т. д., были подробно изучены в [6].

Изотермы адсорбции-десорбции N_2 , а также распределение пор по размерам у полученных композитов представлены на рис. 3. Ni/T–S–C и Ni/T–H–C представляют собой изотерму IV типа с петлей гистерезиса H1, что свидетельствует о мезопористой природе композитов и узких цилиндрических порах одинаковой формы и размера. Диаграммы размеров пор показывают, что наибольшая дисперсия находится в диапазоне 2–9 нм, это подтверждает мезопористую структуру композитов.

Морфология поверхности никелевых катализаторов, полученная с помощью СЭМ-анализа, представлена на рис. 4. На рис. 4а, г показано, что HMS имеет сферическую структуру, а рис. 4б, в хорошо иллюстрируют, что SBA-15 имеет гексагональную

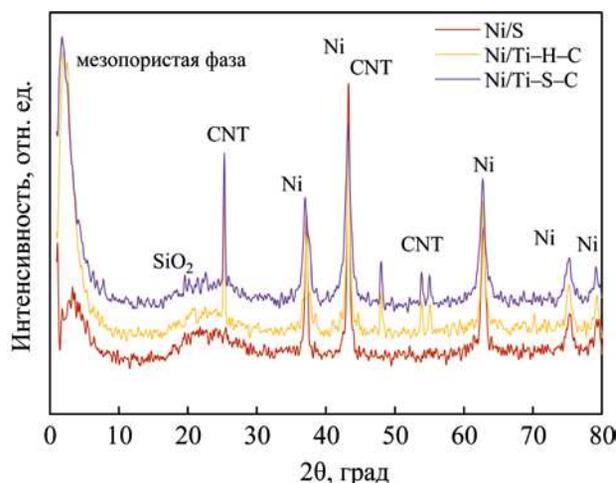


Рис. 2. Рентгенограммы никеля, нанесенного на содержащие титан композиты.

цилиндрическую структуру. Богатая структура полого цилиндра углеродной нанотрубки не видна, что, по-видимому, связано с низким содержанием этого материала по сравнению с силикатным. Полученные композиты имеют структуру, явно отличную от структуры каждого из эталонных каталитических носителей, а чистые каталитические носители невозможно отличить однозначно из-за использованного метода получения композита. Агрегация частиц происходила за счет пропитки металлами и последующего прокаливания.

Результаты анализа активности приготовленных катализаторов представлены на рис. 5. Активность проб оценивали в интервале температур $150\text{--}210^\circ\text{C}$ и при атмосферном давлении. Эти анализы были проведены для исследования

Таблица 1. Исследованные адсорбционные и текстурные свойства проб никеля

Катализатор	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}^{\text{а}}$	$d_p, \text{ нм}^{\text{б}}$	$V_p, \text{ см}^3/\text{г}^{\text{б}}$	Ni, мас. % ^г	Ti, мас. % ^д
Ni/T–H–C	532	7.9	1.05	23.8	2.95
Ni/T–S–C	356	7.8	0.7	21.0	5.24
Ni/S	388	4.6	0.44	24.1	–
Ni/H	763	3.9	0.74	24.3	–

^а Площадь поверхности по методу БЭТ.

^б Общий объем пор по графику БЭТ ($p/p_0 = 0.990$).

^в Средний диаметр пор по графику БЭТ.

^{г, д} По данным анализа EDAX и XRF соответственно.

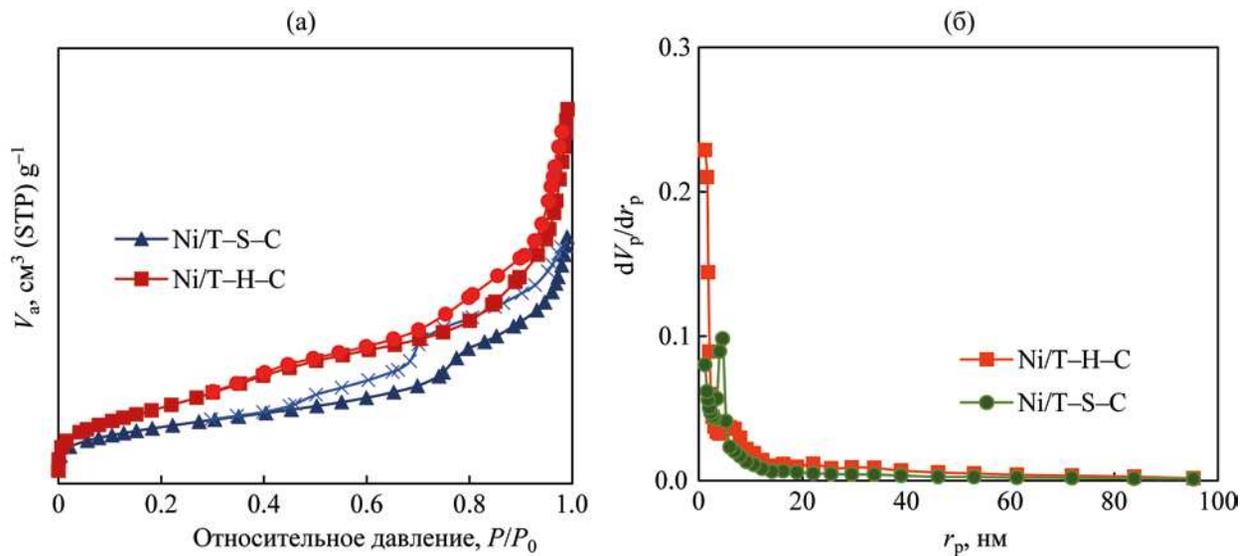


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции N_2 (а) и распределение диаметра пор никеля, нанесенного на композиты (б).

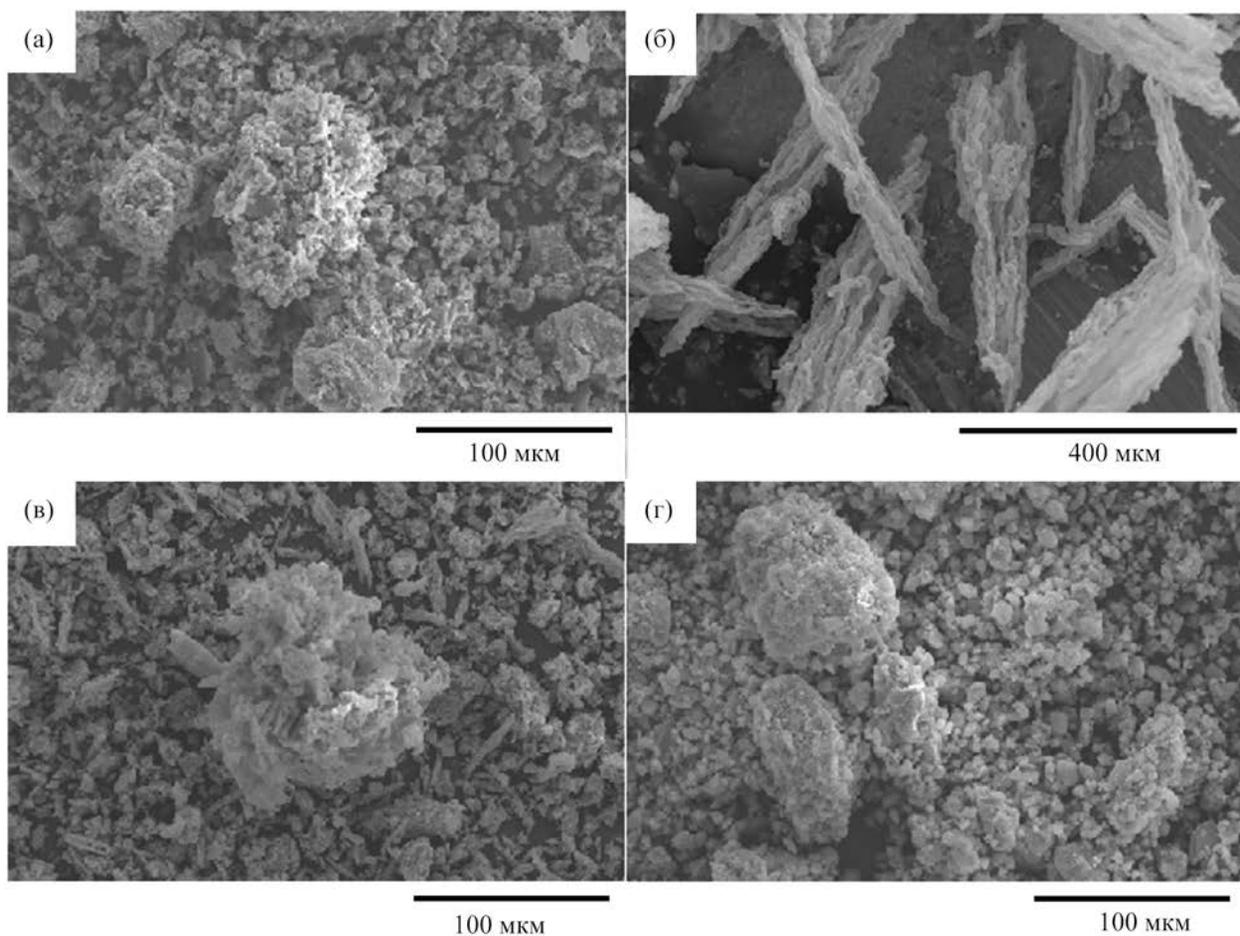


Рис. 4. СЭМ-изображения Ni/H (а), Ni/S (б), Ni/T-S-C (в) и Ni/T-H-C (г).

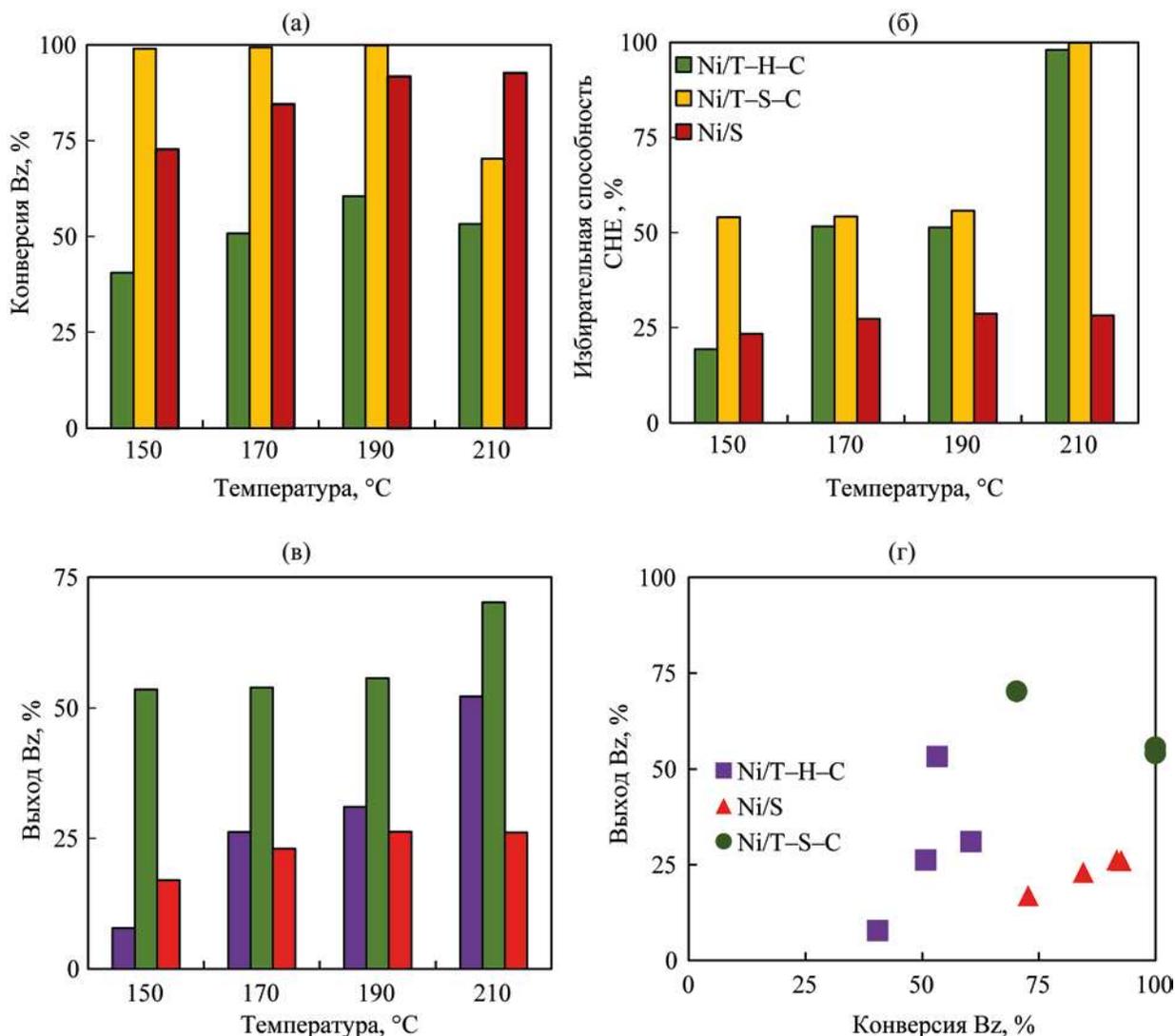


Рис. 5. Зависимость параметров реакции гидрирования бензола от температуры опыта: а – конверсия бензола; б – избирательная способность по циклогексану; в – выход циклогексана; г – изменение выхода циклогексана по сравнению с конверсией бензола в диапазоне 150–210 °С.

влияния состава носителей на их каталитическую эффективность в конкурирующей реакции гидрирования бензола. Результаты оценки катализаторов Ni/HMS и Ni/CNT были представлены в работах [6, 36]. По-видимому, причиной высокой активности этого композита является большая площадь поверхности, обеспечивающая большее рассеивание активной фазы и более удобный доступ к ней. Однако, при температурах выше 190 °С насыщение реагентами поверхности катализатора, по-видимому, снижает конверсию бензола, рассчитываемую по уравнению (1):

$$C_{Bz} = \frac{\text{Преобразованный } Bz \text{ (моль)}}{\text{Исходный } Bz \text{ (моль)}} \times 100\%, \quad (1)$$

где C_{Bz} – конверсия бензола в реакции гидрирования.

Вышеупомянутый композит работает лучше, чем чистые носители (SBA-15 и CNT). При использовании композита Ni/T-H-C с повышением температуры до 190 °С степень превращения бензола в циклогексан как основной продукт увеличивается за счет повышения давления паров реагентов и об-

Таблица 2. Кажущаяся энергия активации и удельный расход ($\times 10^{-4}$) катализаторов конкурирующего гидрирования бензола

Катализаторы	Ni/T–H–C	Ni/T–S–C	Ni/S
$T, ^\circ\text{C}$	Расход, моль $\text{г}^{-1} \text{с}^{-1}$		
150	3.80	9.30	6.80
170	5.00	9.80	8.30
190	6.20	10.00	9.40
210	5.70	7.50	9.90
$E_{\text{act}}^{\text{app}}$ кДж/моль	13.73	9.51	10.67

легчения доступа к ним. Однако при более высоких температурах конверсия бензола снижается. С повышением температуры увеличивается избирательная способность катализаторов при гидрировании бензола и образовании циклогексана в смеси ВТХ (уравнения (2), (3)):

$$S_{\text{Bz}} = \frac{m_{\text{Bz}} C_{\text{Bz}}}{C_{\text{ov}}} \times 100\%, \quad (2)$$

$$C_{\text{ov}} = (m_{\text{Bz}} C_{\text{Bz}} + m_{\text{Tu}} C_{\text{Tu}} + m_{\text{Xy}} C_{\text{Xy}}) \times 100\%, \quad (3)$$

$$\text{Расход (моль } \text{г}^{-1} \text{с}^{-1}\text{)} = \frac{\text{расход Vz (мл/с)} \cdot \text{плотность Vz} \cdot C_{\text{Bz}}}{\text{молярная масса Vz (г/моль)} \cdot \text{масса катализатора (г)} \cdot \text{попитанный металл (мас. \%)}}. \quad (5)$$

Перед началом реакции восстанавливали 0.2 г катализатора при температуре 400°C . Согласно табл. 2, удельный расход катализатора обычно увеличивается с повышением температуры реакции. По-видимому, это связано с облегчением доступа к реагентам из-за повышения их парциального давления.

Для расчета энергии активации катализаторов были построены диаграммы Аррениуса (не показаны), результаты которых представлены в табл. 2. Полученные значения оказались меньше, чем данные, указанные в некоторых статьях об этой реакции [1, 37]. Наименьшее количество кажущейся

где m и C – молярное отношение и конверсия бензола, толуола или ксилола соответственно. C_{ov} – общая конверсия ароматических соединений в смеси ВТХ.

Самая высокая степень гидрирования смеси ВТХ принадлежит катализатору Ni/T–S–C при любых температурах. Чтобы оценить общую эффективность катализаторов, рассчитывали их выход по уравнению (4):

$$Y_{\text{CHE}} = \frac{C_{\text{Bz}} S_{\text{Bz}}}{100}, \quad (4)$$

где Y_{CHE} – выход циклогексана, а S_{Bz} – селективность по бензолу.

Результаты подтверждают, что композит Ni/T–S–C имеет наиболее приемлемые характеристики во время реакции. На рис. 5г видно, что увеличение конверсии не обязательно ведет к увеличению избирательной способности, которая определенно связана с текстурными свойствами, а также с размером каталитических пор.

Исследование кинетических параметров. Уравнение (5) используется для расчета удельного расхода катализаторов:

энергии активации относится к Ni/T–S–C. Результаты анализа активности подтверждают, что для инициирования реакции этот катализатор требует меньше энергии, чем остальные (уравнение (6)):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{\text{act}}^{\text{app}}}{RT}. \quad (6)$$

Данные расчеты проведены при одинаковых условиях для всех катализаторов и при конверсии менее 10% [1, 5, 37].

Таким образом, конкурирующее гидрирование бензола в смеси ВТХ проводили с использованием

серии силикатно-углеродных композитов. Каталитическую активность этих гибридов оценивали в зависимости от температуры, а также от влияния состава по сравнению с чистыми носителями. Поверхностные и физико-химические свойства проб были охарактеризованы с помощью аналитических методов FTIR, XRD, SEM и EDAX. Результаты анализа активности показывают, что композит Ni/T-S-C лучше всего реагирует при конверсии бензола в любых условиях (за исключением температуры 210°C) и обладает лучшей избирательной способностью для образования циклогексана. Для этого катализатора получено самое низкое значение энергии активации. В общем случае состав играет эффективную роль в стимулировании каталитической активности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Национальную иранскую нефтеперерабатывающую и распределительную компанию (NIORDC) за финансовую поддержку настоящего проекта (D-98-002), а также Университет Шахида Бехешти (Shahid Beheshti University) за предоставленное оборудование.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Zahra Mohammadian, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1119-6649>

Nastaran Parsafard, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1421-1154>

Mohammad Hasan Peyrovi, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1623-1431>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wojcieszak R., Monteverdi S., Mercy M., Nowak I., Ziolk M., Bettahar M.M. Nickel containing MCM-41 and AlMCM-41 mesoporous molecular sieves: Characteristics and activity in the hydrogenation of benzene // *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. V. 268. P. 241–253. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.03.047>
2. Cooper B.H., Donnis B.B.L. Aromatic saturation of distillates: an overview // *Appl. Catal. A: Gen.* 1996. V. 137. P. 203–223. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00258-8](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00258-8)
3. Barrio V.I., Arias P.L., Cambra J.F., Güemez M.B., Pawelec B., Fierro J.L.G. Aromatics hydrogenation on silica–alumina supported palladium–nickel catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 242. P. 17–30. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00489-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00489-1)
4. Peyrovi M., Rostamikia T., Parsafard N. Competitive hydrogenation of benzene in reformat gasoline over Ni supported on SiO₂, SiO₂–Al₂O₃, and Al₂O₃ catalysts: Influence of support nature // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. P. 11432–11439. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02952>
5. Mohammadian Z., Peyrovi M.H., Parsafard N. Catalytic performance and kinetics study over novel Ni/activated carbon-FSM-16 catalysts in the BTX mixture for benzene selective hydrogenation // *ChemistrySelect*. 2018. V. 3. P. 12639–12644. <https://doi.org/10.1002/slct.201802760>
6. Peyrovi M.H., Parsafard N., Mohammadian Z. Benzene selective hydrogenation over supported Ni (nano-) particles catalysts: Catalytic and kinetics studies // *Chin. J. Chem. Eng.* 2018. V. 26. P. 521–528. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.05.022>
7. Balaban A., Kier L., Joshi N. Structure-property analysis of octane numbers for hydrocarbons (alkanes, cycloalkanes, alkenes) // *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* 1992. V. 28. P. 13–27.
8. Mohammadian Z., Peyrovi M.H., Parsafard N. Activity evaluation of Ni-M (Ag, Cr and Mo) supported on Zr-containing composites in competitive elimination of benzene from aromatic mixture // *Silicon*. 2020. V. 12. P. 1943–1948. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00302-6>
9. Kehoe J., Butt J. Kinetics of benzene hydrogenation by supported nickel at low temperature // *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 1972. V. 22. P. 23–30. <https://doi.org/10.1002/jctb.2720220105>
10. Horiuti I., Polanyi M. Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts // *Trans. Faraday Soc.* 1934. V. 30. P. 1164–1172. <https://doi.org/10.1039/TF9343001164>
11. Mohammadian Z., Peyrovi M.H., Parsafard N. Activity and stability evaluation of nickel supported over Al-meso-microporous hybrids in selective hydrogenation of benzene // *ChemistrySelect*. 2019. V. 4. P. 11116–11120. <https://doi.org/10.1002/slct.201901780>
12. Stanislaus A., Cooper B.H. Aromatic hydrogenation catalysis: A review // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1994. V. 36. P. 75–123. <https://doi.org/10.1080/01614949408013921>
13. Vogt C., Groeneveld E., Kamsma G., Nachtegaal M., Lu L., Kiely C.J., Berben P.H., Meirer F., Weckhuysen B.M. Unravelling structure sensitivity in CO₂ hydrogenation

- over nickel // *Nat. Catal.* 2018. V. 1. P. 127–134. <https://doi.org/10.1038/s41929-017-0016-y>
14. *Younas M., Loong Kong L., Bashir M.J., Nadeem H., Shehzad A., Sethupathi S.* Recent advancements, fundamental challenges, and opportunities in catalytic methanation of CO₂ // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 8815–8831. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01723>
 15. *Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Stakheev A.Y., Voskoboynikov T.V., Barger P.T.* Pd/Al₂O₃ catalyst for selective hydrogenation of benzene in benzene–toluene mixture // *Mend. Commun.* 2009. V. 2. P. 108–109. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2009.03.020>
 16. *Jiménez-González C., Boukha Z., de Rivas B., González-Velasco J.R., Gutiérrez-Ortiz J.I., López-Fonseca R.* Behavior of coprecipitated NiAl₂O₄/Al₂O₃ catalysts for low-temperature methane steam reforming // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 7109–7121. <https://doi.org/10.1021/ef501612y>
 17. *Kavalerskaya N.E., Lokteva E.S., Rostovshchikova T.N., Golubina E.V., Maslakov K.I.* Hydrodechlorination of chlorobenzene in the presence of Ni/Al₂O₃ prepared by laser electrodispersion and from a colloidal dispersion // *Kinet. Catal.* 2013. V. 54. P. 597–606. <https://doi.org/10.1134/S0023158413050066>
 18. *Chang F.-W., Tsay M.-T., Kuo M.-S.* Effect of thermal treatments on catalyst reducibility and activity in nickel supported on RHA–Al₂O₃ systems // *Thermochim. Acta*. 2002. V. 386. P. 161–172. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00771-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00771-7)
 19. *Beierlein D., Häussermann D., Pfeifer M., Schwarz T., Stöwe K., Traa Y., Klemm E.* Is the CO₂ methanation on highly loaded Ni–Al₂O₃ catalysts really structure-sensitive? // *Appl. Catal. B*. 2019. V. 247. P. 200–219. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.064>
 20. *Pei A., Ruan L., Zeng P., Fu H., Zeng L., Liu J., Zhang H., Yang K., Zhu L., Chen B.H.* Controlled synthesis of RuNi–CNTs nano-composites and their catalytic performance in benzene hydrogenation // *Catal. Lett.* 2021. V. 151. P. 773–786. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03341-6>
 21. *Filippova E.O., Tokranov A.A., Shafigulin R.V., Bulanova A.V.* Synthesis of mesoporous silica gel doped with dysprosium and modified with nickel and study of its selectivity in the catalytic hydrogenation of a benzene and its derivatives // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. P. 741–747. <https://doi.org/10.1134/S1070427220050158>
 22. *Su J., Chen J.-S.* Synthetic porous materials applied in hydrogenation reactions // *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. V. 237. P. 246–259. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.039>
 23. *Kruk M., Jaroniec M., Sayari A.* Structural and surface properties of siliceous and titanium-modified HMS molecular sieves // *Microporous materials*. 1997. V. 9. P. 173–182. [https://doi.org/10.1016/S0927-6513\(96\)00099-5](https://doi.org/10.1016/S0927-6513(96)00099-5)
 24. *Ye W., Lin Z., Dong B., Kang J., Zheng X., Wang X.* Preparation and catalytic properties of Ti-SBA-15 mesoporous materials // *Materials Sciences and Applications*. 2011. V. 2. P. 661. <https://doi.org/10.4236/msa.2011.26091>
 25. *Zepeda T.A., Halachev T., Pawelec B., Nava R., Klimova T., Fuentes G.A., Fierro J.L.G.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over CoMo/HMS and CoMo/Ti-HMS catalysts // *Catal. Commun.* 2006. V. 7. № 1. P. 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.07.021>
 26. *Fulvio P.F., Pikus S., Jaroniec M.* Short-time synthesis of SBA-15 using various silica sources // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 287. P. 717–720. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.045>
 27. *Parsafard N., Peyrovi M.H., Hajiabadi M.A.* Nickel hydrogenation composite catalysts modified by zirconium in competitive benzene hydrogenation: Effect of modifiers // *Phys. Chem. Res.* 2020. V. 8. P. 203–213. <https://doi.org/10.22036/PCR.2020.206012.1694>
 28. *Mohammadian Z., Peyrovi M.H., Parsafard N.* Characterization and competitive benzene hydrogenation activity of nickel supported on SBA-15/L_xO_y (L= Zn, Ti, W) composites in an aromatic mixture // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2019. V. 127. P. 979–990. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01611-y>
 29. *Salam M.A., Burk R.* Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes modified with octadecylamine and polyethylene glycol // *Arab. J. Chem.* 2017. V. 10. P. S921–S927. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.12.028>
 30. *Zhou J.-H., Sui Z.-J., Zhu J., Li P., Chen D., Dai Y.-C., Yuan W.-K.* Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR // *Carbon*. 2007. V. 45. P. 785–796. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.11.019>
 31. *Lin X., Zeng X., Zhou R., Wang H.* Unified catalytic oxidation–adsorption desulfurization for aromatic sulfur compounds with cyclohexanone peroxide over Ti-HMS // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2019. V. 126. P. 353–364. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1520-z>
 32. *Bérubé F., Khadhraoui A., Janicke M.T., Kleitz F., Kaliaguine S.* Optimizing silica synthesis for the preparation of mesoporous Ti-SBA-15 epoxidation catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. P. 6977–6985. <https://doi.org/10.1021/ie901659k>
 33. *Qian X.F., Kamegawa T., Mori K., Li H.X., Yamashita H.* Calcium phosphate coatings incorporated in mesoporous TiO₂/SBA-15 by a facile inner-pore sol–gel process toward enhanced adsorption-photocatalysis performances // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. P. 19544–19551. <https://doi.org/10.1021/jp4071373>

34. *Devi P., Das U., Dalai A.K.* Production of glycerol carbonate using a novel Ti-SBA-15 catalyst // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 346. P. 477–488. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.030>
35. *Asl M.S., Farahbakhsh I., Nayebi B.* Characteristics of multi-walled carbon nanotube toughened ZrB₂-SiC ceramic composite prepared by hot pressing // *Ceramics Int.* 2016. V. 42. P. 1950–1958. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.165>
36. *Mohammadian Z., Peyrovi M.H., Parsafard N.* Catalytic performance and kinetics study of various carbonaceous supported nickel nanoparticles for atmospheric pressure competitive hydrogenation of benzene // *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 715. P. 367–374. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.12.003>
37. *Pushkarev V.V., An K., Alayoglu S., Beaumont S.K., Somorjai G.A.* Hydrogenation of benzene and toluene over size controlled Pt/SBA-15 catalysts: Elucidation of the Pt particle size effect on reaction kinetics // *J. Catal.* 2012. V. 292. P. 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.04.022>