

УДК 544.77.023.5+544.478.32

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ РУТЕНИЯ НА ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

© 2021 г. К. М. Мазурова¹, В. В. Недоливко¹, С. С. Боев¹, Е. Е. Бриндукова², В. А. Винокуров¹, А. П. Глозов¹, А. В. Ставицкая¹, *

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

²Курская государственная сельскохозяйственная академия им. И.И. Иванова, Карла Маркса, 70, Курск, 305021 Россия

*E-mail: stavitsko@mail.ru

Поступила в редакцию 11.12.2020 г.

После доработки 25.12.2020 г.

Принята к публикации 19.07.2021 г.

Исследованы состав, структура, каталитическая активность и стабильность рутениевых каталитических систем, полученных с использованием природных алюмосиликатных нанотрубок в качестве носителя. Изучено влияние способа получения на морфологию наночастиц рутения, сформированных селективно внутри мезопористых алюмосиликатных нанотрубок. Активность и стабильность катализаторов исследованы в модельной реакции гидрирования бензола в присутствии воды ($V_{C_6H_6} = V_{H_2O}$) при 80°C, давлении водорода 3.0 МПа, времени реакции 3 ч. Показано, что катализатор с содержанием рутения 1.02 мас. %, полученный восстановлением комплекса рутения с этилендиаминтетрауксусной кислотой в токе водорода при температуре 400°C, характеризуется более высокой активностью (конверсия бензола составила 100% после 3 ч реакции), а также большей стабильностью в исследованной реакции (конверсия бензола после трех циклов реакции составила 95%), чем система (содержание рутения 0.98 мас. %), полученная восстановлением раствора борогидрида натрия. Восстановление водородом ведет к образованию высокостабильных прочносвязанных с внутренней поверхностью алюмосиликатных нанотрубок наночастиц рутения со средним диаметром 2 нм.

Ключевые слова: наночастицы рутения, катализатор гидрирования, ароматические углеводороды, алюмосиликатные нанотрубки, бифазная система, галлуазит

DOI: 10.1134/S241421582101007X

Одной из задач катализа является разработка методов получения и стабилизации каталитических систем, содержащих активные наночастицы. Активность и селективность катализаторов, их устойчивость к каталитическим ядам, высоким температурам можно регулировать, изменяя условия получения катализаторов [1–3]. Исследование факторов устойчивости и разработка способов стабилизации наночастиц и нанокластеров особенно актуальны.

Каталитическое гидрирование ароматических соединений – процесс, применяемый для обогащения моторных топлив, производства нейлона-6 и нейлона-6,6, капролактама, циклогексанола и адипиновой кислоты, а также для получения растворителей [4]. Процесс проводят в присутствии гетерогенных каталитических си-

стем. Наиболее эффективные катализаторы получены при использовании соединений благородных металлов (Pt, Pd, Ru, Rh), нанесенных на различные носители [5, 6]. Выбор носителя влияет на дисперсность активных частиц, склонность к вымыванию и агрегации металла [7–9].

С целью создания каталитических систем для гидрирования бензола в мягких условиях был проведен ряд исследований по получению наночастиц благородных металлов на различных носителях: оксид алюминия, упорядоченный мезопористый оксид кремния, цеолиты, углеродные материалы [10, 11]. В работах [12, 13] было обнаружено, что высокой активностью в процессе гидрирования ароматических соединений обладают катализаторы на основе рутения, однако недостатком таких систем является быстрая дезакти-

вация в присутствии воды [14, 15]. Для получения менее чувствительных к воде каталитических систем в качестве носителя предложено использовать природный минерал галлуазит [2, 16, 17].

Галлуазит – слоистый алюмосиликат, представляющий собой мезопористые нанотрубки с наружным диаметром 50–60 нм, внутренним диаметром 15–30 нм и длиной 500–1000 нм. Внутренняя поверхность галлуазита образована глиноземом, внешняя поверхность – кремнеземом. Различия химического состава внешнего и внутреннего поверхностных слоев алюмосиликатных нанотрубок позволяют селективно модифицировать внешнюю или внутреннюю поверхности с последующим формированием на них металлсодержащих наночастиц [16]. Необходимо подчеркнуть, что лучшую стабильность, а также каталитическую активность во многих реакциях показывают частицы, образованные на внутренней поверхности алюмосиликатных нанотрубок.

Наночастицы на внутренней поверхности галлуазита можно получить восстановлением комплексных соединений металлов [17]. Одним из агентов для селективного модифицирования внутренней поверхности галлуазита является этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), молекулы которой адсорбируются на внутренней поверхности галлуазита за счет взаимодействия анионов кислоты с атомами алюминия [16].

Цель работы – получение каталитических рутенийсодержащих систем с использованием в качестве носителя природных алюмосиликатных нанотрубок и исследование влияния условий образования наночастиц на активность разработанных систем в реакции гидрирования бензола в присутствии воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Природные алюмосиликатные мезопористые нанотрубки (галлуазит) $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, 98%, Sigma-Aldrich) массой 1 г диспергировали в 15%-ном водном растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich) и выдерживали в течение 1 ч под действием ультразвука до образования гомогенной суспензии. Полученную смесь центрифугировали 4 мин при 7500 об./мин и трижды промывали дистиллированной водой для удаления неадсорбированной кислоты. Модифицированные нанотрубки диспергировали в 30 мл 0.66%-ного раствора RuCl_3 (содержание Ru 45–55%, Sigma-Aldrich) в этиловом спирте (96%, АО “ЭКОС-1” Chromos) и выдерживали 30 мин под действием ультразвука. После проведения реакции комплексообразования смесь центрифугировали и промывали дважды этиловым спиртом.

Для получения катализатора Ru-1 комплекс рутения, сформированный на внутренней по-

верхности нанотрубок, восстанавливали 0.5 М водным раствором NaBH_4 (85%, Sigma-Aldrich). Полученный таким образом катализатор центрифугировали, трехкратно промывали дистиллированной водой и сушили при 60°C в течение 24 ч.

Для получения катализатора Ru-2 комплекс рутения, сформированный на внутренней поверхности нанотрубок, восстанавливали в токе газовой смеси аргон–водород 8 об. % H_2 –92 об. % Ar с постепенным нагревом до 400°C со скоростью нагрева 10°C/мин.

Морфологию катализаторов до и после реакции изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-2100 (JEOL). Для определения размеров частиц рутения полученные микрофотографии обрабатывали с помощью программного обеспечения ImageJ.

Исследование полученных образцов проводили методом термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ- H_2) в токе смеси аргон–водород (8 об. % H_2 –92 об. % Ar) на приборе AutoChem HP 2950 (Micromeritics). Катализатор массой 0.1 г помещали в кварцевый реактор и выдерживали в токе Ar в течение 1 ч при 400°C, затем образец охлаждали до 60°C. Восстановление осуществляли в токе смеси аргон–водород (8 об. % H_2 –92 об. % Ar), увеличивая температуру до 400°C со скоростью 10°C/мин.

Элементный состав катализаторов анализировали на энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT X (Thermo Fisher Scientific) при атмосферном давлении. Погрешность измерения составляет 0.01 мас. %.

Текстурные характеристики (удельная площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}}$, объем $V_{\text{пор}}$ и диаметр $D_{\text{пор}}$) были определены методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на приборе Gemini VII 2390t (Micromeritics). Перед измерениями образцы дегазировали 4 ч при температуре 300°C. Удельную площадь поверхности определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с использованием данных адсорбции в диапазоне относительных давлений $P/P_0 = 0.05$ – 0.35 . Объем и диаметр пор рассчитаны по модели Баррета–Джойнера–Халенды. Погрешность измерения удельной площади поверхности составляет 0.01 м²/г, объема пор – 1 см³/г, среднего диаметра пор – 1 Å.

Гидрирование бензола проводили на установке периодического действия Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument Company). В реактор из нержавеющей стали, имеющий внутреннюю тефлоновую вкладку и снабженный магнитной мешалкой, загружали 1.5 мл бензола, 60 мг катализатора и 1.5 мл дистиллированной воды. Реакцию гидрирования бензола проводили при 80°C, давлении водорода 3.0 МПа в течение

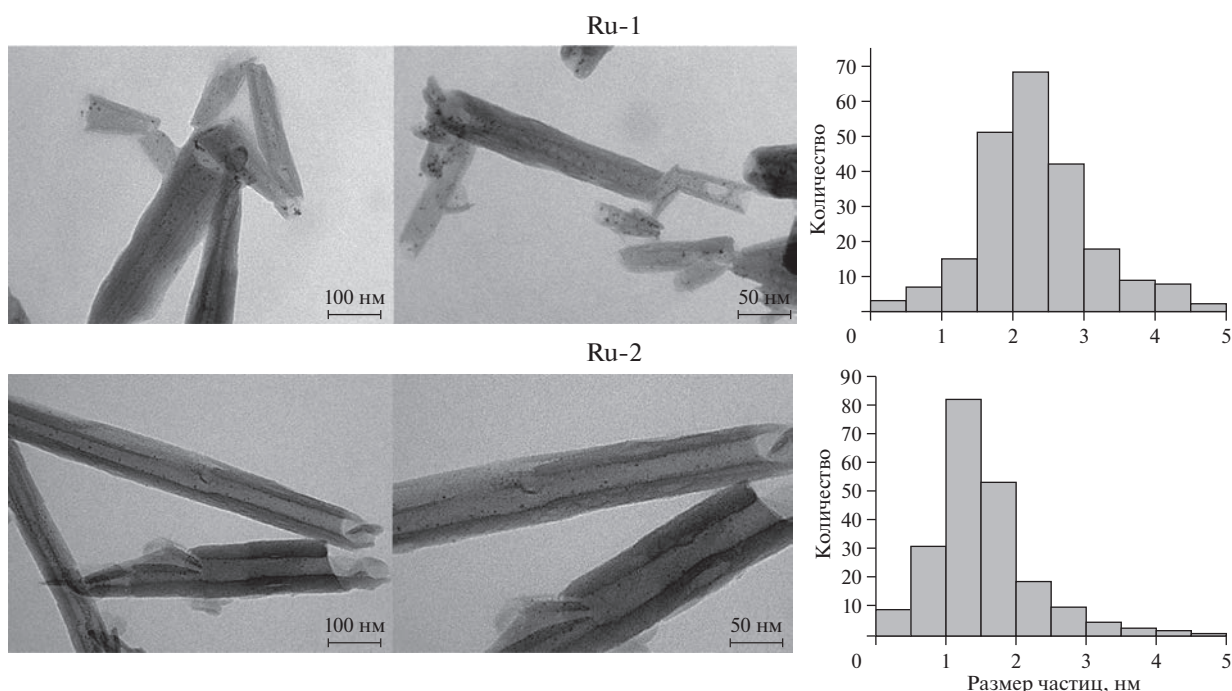


Рис. 1. Изображения каталитических систем, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, и распределение по размерам наночастиц рутения, сформированных на внутренней поверхности алюмосиликатных нанотрубок путем восстановления комплексов $\text{RuCl}_3\text{-ЭДТА}$: NaBH_4 при комнатной температуре (Ru-1), в токе смеси аргон–водород (8 об. % H_2 –92 об. % Ar) при 400°C (Ru-2).

3 ч. Для проведения повторных экспериментов катализатор отделяли от продуктов реакции центрифугированием, промывали этанолом и сушили. Каждый катализатор исследовали в трех циклах реакции при одинаковых условиях. Продукты гидрирования бензола анализировали на газовом хроматографе “ХРОМОС ГХ-1000” (ООО “Хромос Инжиниринг”), оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой MEGA-WAX Spirit (MEGA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наночастицы рутения, полученные разными способами, характеризуются различным размерным распределением частиц (рис. 1). В случае катализатора Ru-1, полученного восстановлением NaBH_4 при комнатной температуре, образуются частицы большего размера со средним диаметром 2.8 нм. Катализатор Ru-2, полученный восстановлением в потоке смеси аргон–водород (8 об. % H_2 –92 об. % Ar) при 400°C , характеризуется равномерным распределением наночастиц со средним размером 1.8 нм по внутренней поверхности алюмосиликатных нанотрубок.

По данным элементного анализа, содержание рутения в катализаторах Ru-1 и Ru-2 составило 0.98 и 1.02 мас. % соответственно; отношение $\text{Al/Si} = \sim 1$ для обоих образцов. Уменьшение

удельной площади поверхности, объема и диаметра пор образцов рутениевых каталитических систем по сравнению с исходным носителем связано с образованием наночастиц на внутренней поверхности нанотрубок (табл. 1).

Для обеих каталитических систем характерны несколько стадий восстановления водородом (рис. 2), соответствующих переходу $\text{Ru}^{3+} \rightarrow \text{Ru}^{2+}$ и $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{Ru}^0$ [18]. На кривой ТПВ- H_2 , полученной для Ru-1, присутствуют пики при 155 и 193°C , связанные со ступенчатым восстановлением оксидов рутения до Ru^0 . При восстановлении катализатора Ru-2 первый пик поглощения водорода фиксируется при 150°C . Широкое плечо в интервале $250\text{--}360^\circ\text{C}$ с двумя сглаженными максимумами при 269 и 321°C соответствует восстановлению прочно связанных с поверхностью оксида алюминия смешанных оксидов и оксохлоридов рутения. Смещение максимумов на кривой ТПВ- H_2 системы Ru-2 в область высоких температур характеризует более сильное взаимодействие наночастиц металла с поверхностью носителя, что не наблюдается при восстановлении катализатора Ru-1.

Во всех каталитических экспериментах селективность по продукту полного гидрирования (циклогексану) составила 100%. Установлено, что катализатор Ru-2 характеризуется большей активностью, чем Ru-1. Спустя 1.5 ч реакции сте-

Таблица 1. Элементный состав и текстурные характеристики галлуазита и Ru-содержащих катализаторов на его основе

Образец	Элементный состав, мас. %			Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Диаметр пор, Å
	Ru	Si	Al			
Галлуазит	—	23.25	25.06	65	0.52	80
Катализатор, полученный восстановлением NaBH ₄ при комнатной температуре, Ru-1	0.98	23.14	24.81	62	0.39	72
Катализатор, полученный восстановлением смесью аргон–водород (8 об. % H ₂ –92 об. % Ar) при 400°C, Ru-2	1.02	22.93	24.87	61	0.37	74

пень конверсии бензола в циклогексан в присутствии каталитической системы Ru-2 выше на 21%, чем в присутствии системы Ru-1, спустя 3 ч различия уменьшаются, но степень превращения сырья в присутствии Ru-2 остается выше на 7%, чем в случае Ru-1 (рис. 3).

Для изучения стабильности каталитических систем было проведено исследование активности в трех последовательных трехчасовых испытаниях в одинаковых условиях ($T = 80^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 3.0$ МПа, $V_{\text{C}_6\text{H}_6} = V_{\text{H}_2\text{O}}$, молярное соотношение $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{Ru} = 2667$) (рис. 4). После повторного использования катализатора Ru-1 степень превращения бензола увеличилась, в то время как после повторного использования Ru-2 наблюдалось небольшое снижение конверсии бензола в циклогексан. После третьего цикла гидрирования оба катализатора показали незначительное уменьшение конверсии бензола до 94–95%. Таким образом, система Ru-1 после третьего цикла реакции характеризуется увеличением конверсии с 93 до

95% по сравнению со значениями первого цикла, а система Ru-2 – снижением конверсии со 100 до 94%.

Несмотря на то, что каталитические свойства Ru-1 практически не изменились в трех циклах реакции гидрирования бензола в присутствии воды (рис. 4), исследование морфологии катализатора показало его нестабильность (рис. 5). Средний размер частиц в катализаторе Ru-1 увеличился с 2.8 до 3.4 нм, установлено существенное вымывание металла с внутренней поверхности носителя с образованием агломератов. Увеличение размера частиц рутения и вымывание металла является следствием слабого взаимодействия между наночастицами рутения, полученными восстановлением NaBH₄ при комнатной температуре, и внутренней поверхностью алюмосиликатных нанотрубок. В то же время существенного изменения морфологии Ru-2 не произошло,

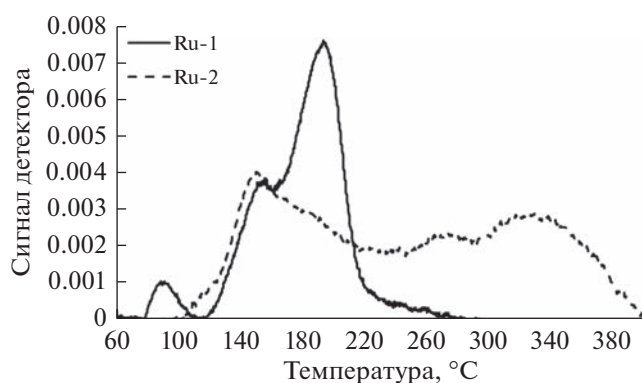


Рис. 2. Кривые термопрограммируемого восстановления водородом катализаторов, полученных восстановлением комплексов RuCl₃–ЭДТА: NaBH₄ при комнатной температуре (Ru-1), в токе смеси аргон–водород (8 об. % H₂–92 об. % Ar) при 400°C (Ru-2).

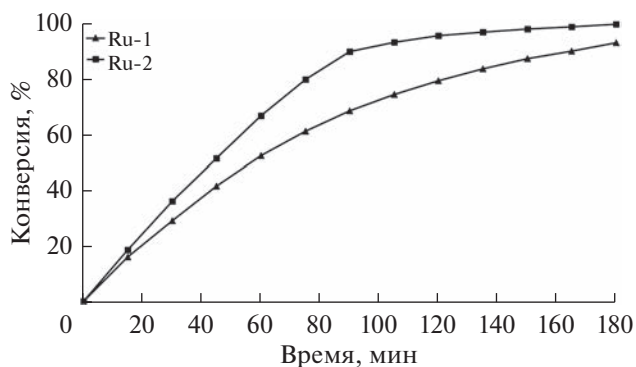


Рис. 3. Зависимость конверсии бензола при гидрировании в присутствии воды от длительности реакции на катализаторах, полученных восстановлением комплексов RuCl₃–ЭДТА: NaBH₄ при комнатной температуре (Ru-1), в токе смеси аргон–водород (8 об. % H₂–92 об. % Ar) при 400°C (Ru-2). Условия реакции: $T = 80^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 3.0$ МПа, $V_{\text{C}_6\text{H}_6} = V_{\text{H}_2\text{O}}$, молярное соотношение $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{Ru} = 2667$.

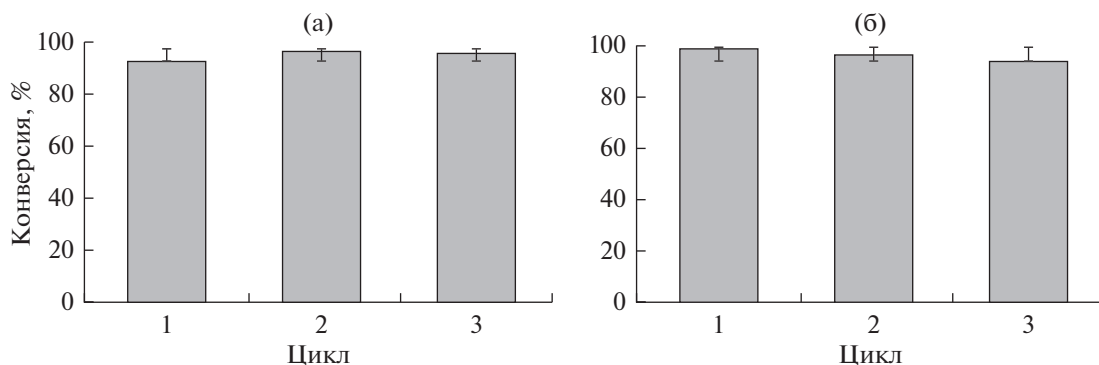


Рис. 4. Конверсия бензола при гидрировании в присутствии воды в зависимости от количества циклов реакции на катализаторах, полученных восстановлением комплексов $\text{RuCl}_3\text{-ЭДТА}:\text{NaBH}_4$ при комнатной температуре (Ru-1), в токе смеси аргон–водород (8 об. % $\text{H}_2\text{-}92$ об. % Ar) при 400°C (Ru-2). Условия реакции: $T = 80^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 3.0$ МПа, $V_{\text{C}_6\text{H}_6} = V_{\text{H}_2\text{O}}$, молярное соотношение $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{Ru} = 2667$.

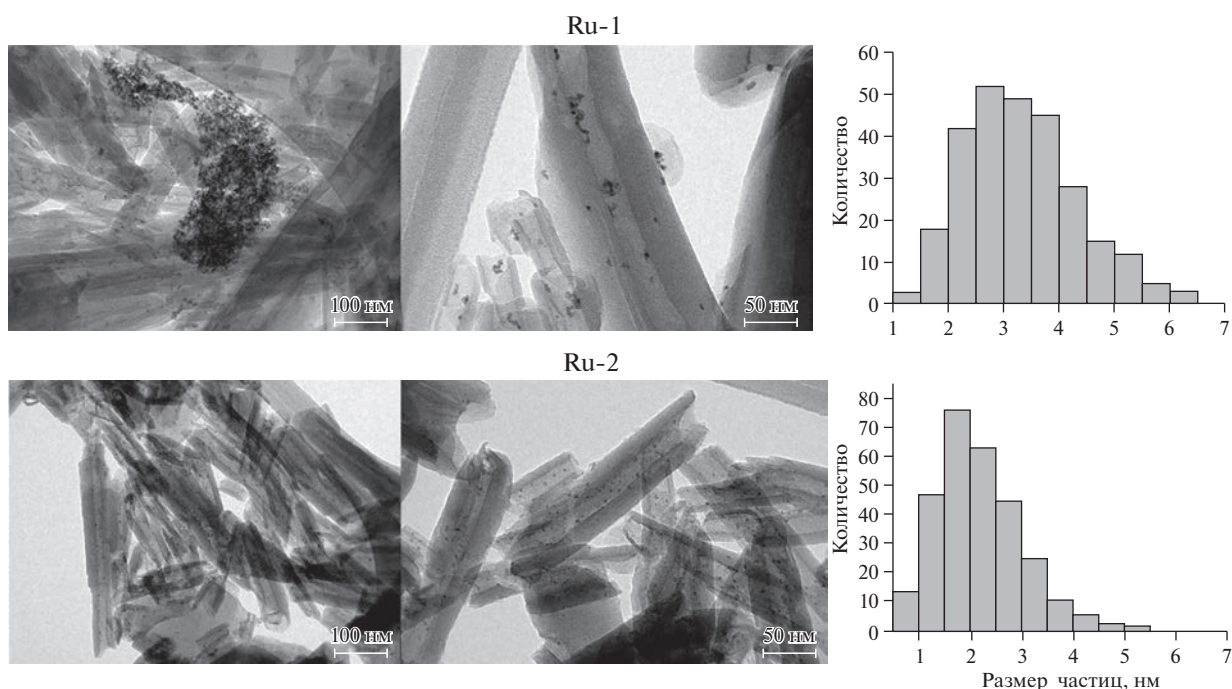


Рис. 5. Изображения каталитических систем, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, и распределение наночастиц рутения по размерам. Частицы рутения получены: восстановлением комплексов $\text{RuCl}_3\text{-ЭДТА}:\text{NaBH}_4$ при комнатной температуре (Ru-1), в токе смеси аргон–водород (8 об. % $\text{H}_2\text{-}92$ об. % Ar) при 400°C (Ru-2) после трех циклов реакции гидрирования бензола в присутствии воды.

средний размер частиц составил 2.2 нм (размер частиц свежеприготовленного катализатора – 1.8 нм). Следовательно, снижение активности катализатора Ru-2 не связано с дезактивацией наночастиц рутения, обусловленной выщелачиванием металла или его спеканием [19, 20]. Полученные данные позволяют предположить, что ингибирование реакции обусловлено адсорбцией воды на активных центрах катализатора [21].

Таким образом, размер и стабильность наночастиц рутения, сформированных на внутренней поверхности алюмосиликатных нанотрубок, можно регулировать подбором условий образования частиц. Катализатор, полученный восстановлением комплексов хлорид рутения–ЭДТА в токе смеси аргон–водород при 400°C , характеризуется большей дисперсностью частиц, более высокой активностью в реакции гидрирования бен-

зола до циклогексана в присутствии воды, чем катализатор, полученный восстановлением NaBH_4 при комнатной температуре. При повторном использовании катализатора, восстановленного водородом, не наблюдалось значительного изменения морфологии катализатора, в то время как для системы, полученной восстановлением водным раствором NaBH_4 , несмотря на незначительное снижение активности в модельной реакции, наблюдается вымывание металлических частиц из нанотрубок, а также увеличение их размеров внутри трубок за счет агрегации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа А.В. Ставицкой, К.М. Мазуровой выполнена при поддержке Президента Российской Федерации в рамках проекта МК-2358.2020.3. Работа В.А. Винокурова, А.П. Глотова выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания в сфере научной деятельности, номер темы FSZE-2020-0007 (0768-2020-0007).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мазурова Кристина Михайловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4534-8583>

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

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

Бриндукова Екатерина Евгеньевна, к. с.-х. н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2294-5967>

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

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

Ставицкая Анна Вячеславовна, к. т. н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6094-7405>

ВКЛАД АВТОРОВ

К.М. Мазурова – синтез катализаторов, подготовка литературного обзора; В.В. Недоливко – проведение каталитических испытаний для изучения активности катализаторов; С.С. Боев – проведение каталитических испытаний для изучения стабильности катализаторов; Е.Е. Бриндукова – проведение и анализ результатов термопрограммируемого восстановления катализаторов водородом; В.А. Винокуров – постановка целей и задач исследования; А.П. Глотов – исследование химического состава и текстурных характеристик катализаторов; А.В. Ставицкая – проведение исследо-

ваний методом просвечивающей электронной микроскопии, подготовка раздела статьи Результаты и их обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ronchin L., Toniolo L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene catalyzed by Ru supported catalysts: Influence of the alkali promoters on kinetics, selectivity and yield // *Catal. Today*. 2001. V. 66. № 2–4. P. 363–369. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00632-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00632-5)
2. Glotov A., Novikov A., Stavitskaya A., Nedolivko V., Koptsyn D., Kuchierskaya A., Ivanov E., Stytsenko V., Vinokurov V., Lvov Y. Nanoreactors based on hydrophobized tubular aluminosilicates decorated with ruthenium: Highly active and stable catalysts for aromatics hydrogenation // *Catalysis Today*. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.001>
3. Cao A., Luc R., Veser G. Stabilizing metal nanoparticles for heterogeneous catalysis // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. № 41. P. 13499–13510. <https://doi.org/10.1039/C0CP00729C>
4. Garba M.D., Galadima A. Catalytic hydrogenation of hydrocarbons for gasoline production // *J. Phys. Sci.* 2018. V. 29. № 2. P. 153–176. <https://doi.org/10.21315/jps2018.29.2.10>
5. Zhang H., Meng Y., Song G., Li F. Effect of hydrogen spillover to the hydrogenation of benzene over Pt/Na catalysts // *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* 2016. V. 46. № 6. P. 940–944. <https://doi.org/10.1080/15533174.2013.862651>
6. Широкопояс С.И., Баранова С.В., А.Л. Максимов А.Л., Кардашев С.В., Куликов А.Б., Наранов Е.Р., Винокуров В.А., Лысенко С.В., Караханов Е.А. Гидрирование ароматических углеводородов в присутствии дибензотиофена на платино-палладиевых катализаторах на основе алюмосиликатов Al-SBA-15 // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 2. С. 95–100. [Shirokopoyas S.I., Baranova S.V., Maksimov A.L., Kardashev S.V., Kulikov A.B., Naranov E.R., Vinokurov V.A., Lysenko S.V., Karakhanov E.A. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons in the presence of dibenzothiophene over platinum-palladium catalysts based on Al-SBA-15 aluminosilicates // *Petrol. Chem.* 2014. V. 54. № 2. P. 94–99. <https://doi.org/10.1134/S0965544113020059> <https://doi.org/10.7868/S0028242114020105>
7. Luo W.H., Deka U., Beale A.M., Eck E.R.H., Bruijninx P.C.A., Weckhuysen B.M. Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability // *J. Catal.* 2013. V. 301. P. 175–186. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.02.003>
8. Naranov E., Maximov A. Selective conversion of aromatics into cis-isomers of naphthenes using Ru catalysts based on the supports of different nature // *Catal. Today*. 2019. V. 329. № 1. P. 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.068>
9. Наранов Э.Р., Голубев О.В., Гусева А.И., Никульшин П.А., Максимов А.Л., Караханов Е.А. Гидроочистка средней дистиллятной фракции на сульфидных катализаторах, содержащих кристаллические пористые алюмосиликаты // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 6.

- C. 773–777. [Naranov E.R., Golubev O.V., Guseva A.I., Nikulshin P.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Hydrotreating of middle-distillate fraction on sulfide catalysts containing crystalline porous aluminosilicates // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. № 6. P. 773–777. <https://doi.org/10.1134/S0965544117060226> <https://doi.org/10.7868/S0028242117060296>
10. Peyrovi M., Parsafard N., Hajiabadi M. Ni–W Catalysts supported on H-ZSM-5/HMS for the hydrogenation reaction of aromatic compounds: effect of Ni/W ratio on activity, stability, and kinetics // *Int. J. Chem. Kinet.* 2017. V. 49. P. 283–292. <https://doi.org/10.1002/kin.21074>
 11. Naranov E., Sadovnikov A., Vatsouro I., Maximov A. The mechanism of promoter-induced zeolite nanosheet crystallization under hydrothermal and microwave irradiation conditions // *Inorg. Chem. Front.* 2020. V. 7. № 6. P. 1400–1410. <https://doi.org/10.1039/D0QI00012D>
 12. Gongbing Z., Yanlu D., Jiang L., He D., Yanga Y., Zhou X. Effect of support composition on the structural and catalytic properties of Ru/AlOOH–SiO₂ catalysts for benzene selective hydrogenation // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 1435–1447. <https://doi.org/10.1039/C8CY00059J>
 13. Zhan Y., Zhou C., Jin F., Chen C., Jiang L. Ru/TiO₂ catalyst for selective hydrogenation of benzene: Effect of surface hydroxyl groups and spillover hydrogen // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 525. P. 146627–146639. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146627>
 14. Gonzalez-Galvez D., Lara P., Rivada-Wheleaghan O., Conejero S., Chaudret B., Philippot K. NHC-stabilized ruthenium nanoparticles as new catalysts for the hydrogenation of aromatics // *Catal. Sci. Technol.* 2013. V. 3. P. 99–105. <https://doi.org/10.1039/C2CY20561K>
 15. Vasylyev M.V., Maayan G., Hovav Y., Haimov A., Neumann R. Palladium nanoparticles stabilized by alkylated polyethyleneimine as aqueous biphasic catalysts for the chemoselective stereocontrolled hydrogenation of alkenes // *Org. Lett.* 2016. V. 8. № 24. P. 5445–5448. <https://doi.org/10.1021/ol062052k>
 16. Stavitskaya A., Glotov A., Mazurova K., Nedolivko V., Gushchin P., Huang W., Karakhanov E., Vinokurov V. Formation of ruthenium nanoparticles inside aluminosilicate nanotubes and their catalytic activity in aromatics hydrogenation: the impact of complexing agents and reduction procedure // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. № 6. P. 909–918. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1113>
 17. Глотов А.П., Ставицкая А.В., Чудаков Я.А., Артемова М.И., Смирнова Е.М., Демикова Н.Р., Шабалина Т.Н., Гуреев А.А., Винокуров В.А. Наноструктурированные рутениевые катализаторы гидрирования ароматических соединений // *Наногетерогенный катализ.* 2018. Т. 3. № 2. С. 124–129. [Glotov A.P., Stavitskaya A.V., Chudakov Ya.A., Artemova M.I., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Shabalina T.N., Gureev A.A., Vinokurov V.A. Nanostructured ruthenium catalysts in hydrogenation of aromatic compounds // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. № 14. P. 1221–1226. <https://doi.org/10.1134/S0965544118140013> <https://doi.org/10.1134/S2414215818020016>
 18. Baranowska K., Okal J., Miniajluk N. Effect of rhenium on ruthenium dispersion in the Ru–Re/ γ -Al₂O₃ catalysts // *Catal. Lett.* 2014. V. 144. № 3. P. 447–459. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-1169-1>
 19. Viniegra M., Gomez R., Gonzalez R.G. The role of support in the catalytic hydrogenation of benzene over ruthenium catalysts // *J. Catal.* 1988. V. 111. № 2. P. 429–432. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90103-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90103-0)
 20. Besson M., Gallezot P. Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions // *Catal. Today.* 2003. V. 81. № 4. P. 547–559. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00153-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00153-6)
 21. Gholami R., Alyani M., Smith K.J. Deactivation of Pd catalysts by water during low temperature methane oxidation relevant to natural gas vehicle converters // *Catalysts.* 2015. V. 5. № 2. P. 561–594. <https://doi.org/10.3390/catal5020561>