

Гидрирование модельного ароматического углеводорода на никель-молибденовых катализаторах на основе мезопористых материалов

А.К. Абдрасилова^{1,2*}, Г.К. Василина³, К.М. Абдильдина⁴, Т.С. Абильдин⁴

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

²Казахстанско-Британский технический университет, ул. Толе би, 59, Алматы, Казахстан

³Алматинский технологический университет, ул. Толе би, 100, Алматы, Казахстан

⁴Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

ARTICLE INFO

Получено
04.02.2026

Получено в исправленном виде
02.03.2026

Принято
16.08.2026

Ключевые слова:

мезопористый материал;
Si/Al; бифункциональные
катализаторы; гидрирование;
модельная смесь

АННОТАЦИЯ

В работе исследованы бифункциональные никель-молибденовые катализаторы на основе мезопористых алюмосиликатов Al–HMS с различными соотношениями Si/Al в реакции гидрировании модельного ароматического углеводорода. Мезопористые алюмосиликаты синтезированы темплатным способом, их структурные, текстурные и кислотные свойства охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Показано, что увеличение содержания алюминия в каркасе Al–HMS приводит к росту кислотности материалов. Каталитические испытания проводили в реакции гидрировании 2-метилнафталина в модельной смеси с н-гексадеканом при температурах 220–300 °С и давлении водорода 6 МПа. Установлено, что повышение температуры способствует увеличению степени конверсии, тогда как рост соотношения Si/Al приводит к ее снижению вследствие уменьшения концентрации кислотных центров. Максимальная каталитическая эффективность достигнута на катализаторе Ni–Mo–Al–HMS(10)–H-бентонит при температуре 240 °С и времени реакции 5 ч, обеспечивая конверсию 97% и селективность по целевому продукту 2-метилдекалину 93%. Полученные результаты подтверждают перспективность мезопористых алюмосиликатов в качестве носителей для процессов гидрирования.

1. Введение

В последние годы требования к качеству дизельного топлива существенно ужесточились во многих странах, включая Казахстан. Согласно рекомендациям Всемирной топливной хартии, содержание полициклических ароматических углеводородов в дизельных фракциях должно быть снижено до менее 2 мас.%, тогда как стандарт Евро-7 ограничивает содержание серы до 10 ppm и выбросы оксидов азота до 0,01–0,03 г/км [1, 2]. Ужесточение экологических нормативов стимулирует поиск эффективных каталитических решений для глубокой очистки и модификации углеводородного сырья.

Ароматические углеводороды являются основным источником токсичных выбросов при сгорании топлива, что обуславливает необходи-

мость их удаления или химического преобразования [3]. Эффективным подходом является их гидрирование, а также частичный гидрокрекинг ароматических колец, эффективность которых в значительной степени определяется свойствами применяемых катализаторов [4, 5]. Оптимизация состава активных фаз и характеристик носителя позволяет целенаправленно управлять процессом гидрирования, повышая конверсию и селективность по целевым продуктам [6, 7]. Разработка более селективных и доступных каталитических систем, основанных на частичной замене синтетических носителей природным минеральным сырьем, создает предпосылки для внедрения энерго- и ресурсосберегающих технологий глубокой очистки топлив. Снижение содержания ароматических соединений в дизельных фракциях способствует уменьшению токсичности выбросов

*Corresponding author: A. Abdrasilova; E-mail address: albina06.07@mail.ru

и снижению экологической нагрузки, что соответствует задачам целей устойчивого развития в области охраны здоровья и окружающей среды (ЦУР 3 и 13) [8].

В настоящее время в процессах гидрирования ароматических углеводородов широко применяются бифункциональные платино-палладиевые катализаторы на цеолитных носителях [9]. Их высокая активность обусловлена наличием кислотных центров цеолита, а использование второго металла повышает селективность и устойчивость катализаторов к серосодержащим соединениям [10]. Вместе с тем цеолитные катализаторы обладают рядом существенных недостатков. Сильные кислотные центры способствуют протеканию побочных реакций крекинга и увеличению выхода газообразных продуктов [11]. Малый размер пор цеолитов (0,5-1 нм) приводит к диффузионным ограничениям и снижению выхода целевых продуктов [12]. Кроме того, высокое содержание серы в казахстанской нефти (0,35-1,69%) снижает устойчивость P_t - P_d катализаторов к серным ядам. Также установлено, что при гидродеароматизации бензиновых и дизельных фракций на катализаторе R_h - P_t / Al_2O_3 достигается снижение содержания ароматических углеводородов в 1,5-2 раза и полное удаление бензола, однако использование Al_2O_3 в качестве носителя сопровождается ограниченной регулируемостью кислотных свойств и сниженной устойчивостью катализатора к серосодержащим соединениям [13]. Существенным ограничением также являются высокая стоимость благородных металлов и жесткие условия регенерации, что увеличивает энергозатраты и снижает экономическую эффективность процесса [14-17]. В промышленности для глубокой гидроочистки также применяются триметаллические катализаторы, такие как NiMoW NEBULA и Celestia (ExxonMobil) [18]. Несмотря на высокую активность, данные системы требуют большой загрузки активной фазы до 80-100 мас.% и сложных, часто агрессивных методов получения, включая обработку носителей плавиковой кислотой, что ограничивает их технологическую и экологическую привлекательность.

Таким образом, мезопористые алюмосиликаты рассматриваются как перспективные носители с кислотными центрами для процессов гидрирования. Их ключевым преимуществом является развитая мезопористая структура, размеры пор которой превышают размеры молекул средних дистиллятов, что снижает диффузионные ограничения [19]. Кроме того, кислотные свойства ме-

зопористых алюмосиликатов могут целенаправленно регулироваться как на стадии синтеза, так и при последующей модификации материалов, обеспечивая гибкий контроль каталитических характеристик [20].

В связи с этим целью данной работы является создание эффективных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов с различным соотношением Si/Al для процесса гидрирования модельного углеводорода. Для удешевления каталитической системы и рационального использования минеральных ресурсов Республики Казахстан в качестве второго носителя был использован активированный бентонит Таганского месторождения. В отличие от ранее описанных Ni-Mo катализаторов на мезопористых алюмосиликатных носителях в настоящей работе предложен подход к формированию бифункциональных каталитических систем на основе комбинированного носителя Al-HMS-H-бентонит. Научная новизна работы заключается в систематическом исследовании влияния соотношения Si/Al в мезопористой структуре Al-HMS на кислотные свойства катализаторов и селективность гидрирования модельного ароматического соединения, а также в демонстрации возможности частичной замены синтетического носителя природным минеральным сырьем без ухудшения каталитических характеристик и с одновременным снижением стоимости каталитической системы.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез мезопористых алюмосиликатов Al-HMS и катализаторов на его основе

Синтез мезопористых алюмосиликатов Al-HMS проводили темплатным методом согласно рис. 1. Втор-бутоксид алюминия растворяли в изопропиловом спирте, затем добавляли тетраэтоксисилан (TEOS) и воду, после чего полученный раствор смешивали с раствором гексадециламина. Реакционную смесь выдерживали без перемешивания при комнатной температуре в течение 20 ч, затем осадок отделяли центрифугированием, сушили при 110 °C в течение 3 ч и прокачивали в атмосфере воздуха последовательно при 300 °C (1 ч), 400 °C (6 ч) и 550 °C (3 ч), в результате чего были получены мезопористые алюмосиликаты Al-HMS. Подробная методика синтеза приведена в работе [21].

Образцы Al-HMS с соотношениями Si/Al 10, 30, 50 и 70 далее обозначаются как Al-HMS(10), Al-HMS(30), Al-HMS(50) и Al-HMS(70).

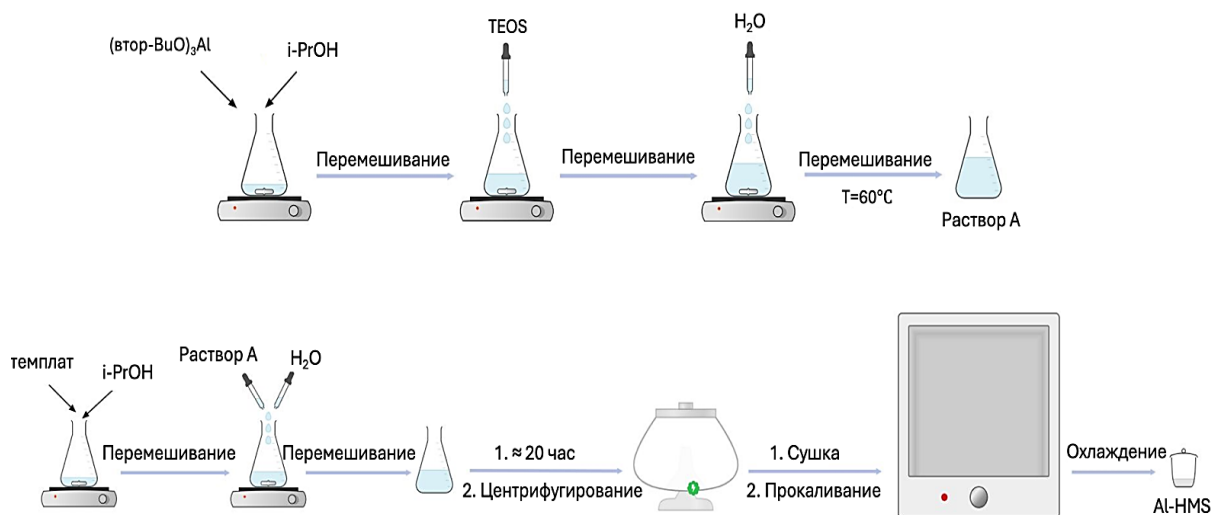


Рис. 1. Схема процесса получения мезопористых алюмосиликатов Al–HMS с различными соотношениями Si/Al.

На рис. 2 представлена схема получения катализаторов на основе Al–HMS с использованием H-бентонита в качестве дополнительного носителя. Смесь Al–HMS и H-бентонита (35:65 мас.%) измельчали и добавляли азотную кислоту с целью пептизации, при которой происходит взаимодействие поверхностных гидроксильных групп мезопористого материала и бентонита. Полученную массу нагревали на водяной бане до пластичного состояния и формовали методом экструзии. После этого методом влажной пропитки вводили 5 мас.% Ni и 5 мас.% Mo, используя в качестве прекурсоров нитрат никеля и гептамолибдат аммония. Образцы выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего подвергли термической обработке в муфельной печи при скорости нагрева 3 °C/мин: при 120 °C в течение 2 ч и 300 °C в течение 3 ч.

2.2. Физико-химические характеристики синтезированных образцов

Соотношение Si/Al в мезопористых материалах определяли методом ICP–OES на спектрометре Spectro Arcos Multiview FHX22. Структурную упорядоченность образцов изучали методом рентгенофазного анализа (РФА) с использованием дифрактометра Philips X’PERT MPD (Cu K α). Кислотные свойства материалов исследовали методом NH₃–ТПД на установке Micromeritics AutoChem 2910. Текстурные характеристики определяли по изотермам адсорбции азота при 77 К на приборе Micromeritics Tristar 3000 с расчетом параметров по методам Брунауэр–Эмметт–Теллера (БЭТ) и Бэрретта–Джойнера–Халенды (ВЖН).

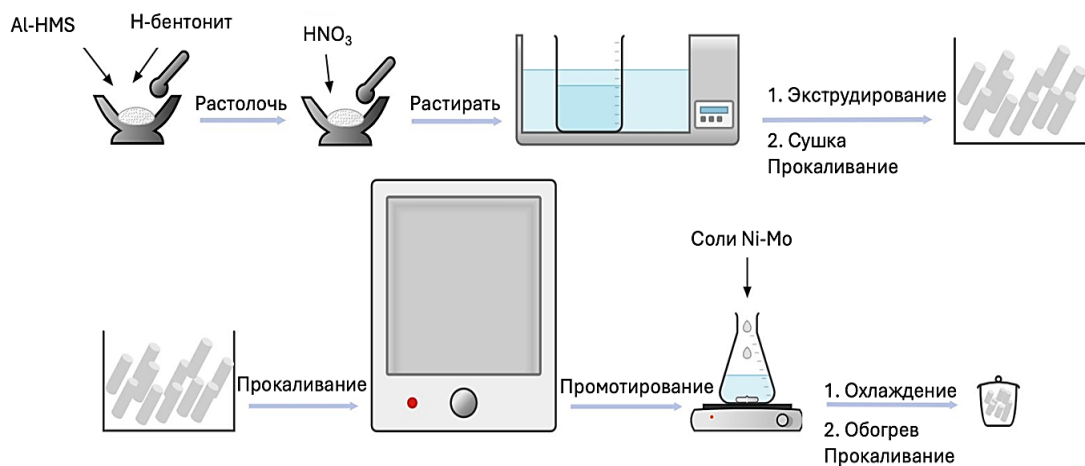


Рис. 2. Схема процесса получения бифункциональных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов Al–HMS с различными соотношениями Si/Al.

2.3. Изучение каталитической эффективности синтезированных катализаторов

В качестве модельной смеси реакции гидрирования ароматических соединений использовали систему 9 мас.% 2-метилнафталин и 91 мас.% н-гексадекана. Схема реактора высокого давления для каталитических испытаний синтезированных бифункциональных катализаторов представлена на рис. 3.

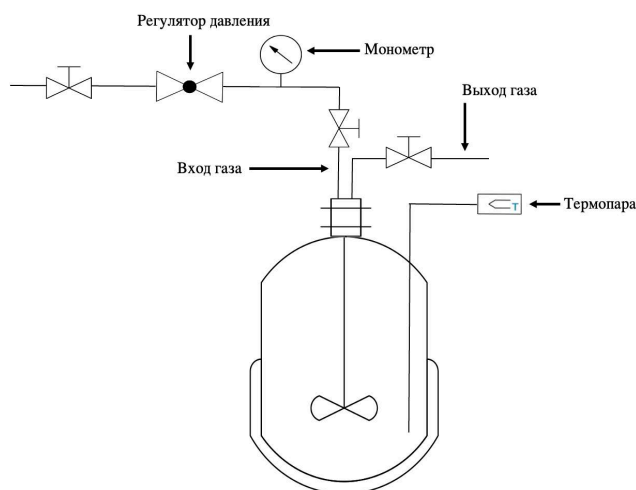


Рис. 3. Схема реактора высокого давления для процесса гидрирования модельного соединения.

Перед проведением каталитических испытаний катализаторы восстанавливали в токе водорода при 500 °С в течение 5 ч со скоростью нагрева 4 °С/мин. Каталитические эксперименты проводили в автоклаве периодического действия объемом 10 мл, оснащенном мешалкой и манометром, при загрузке 0,2 г порошкового катализатора и 3 мл субстрата. Реактор трижды продували азотом с последующей заменой его водородом, после чего автоклав заполняли водородом до давления 6 МПа. Реакцию проводили в диапазоне температур 220–300 °С (скорость нагрева 5,5 °С мин⁻¹) при постоянной скорости перемешивания 800+об/мин и времени реакции от 1 до 8 ч. Все каталитические эксперименты проводились в трехкратной повторности; представленные значения конверсии и селективности приведены с учетом экспериментальной погрешности. По завершении реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры и снижали давление до атмосферного. Анализ жидких продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием на приборе Shimadzu GCMS-QP2010, оснащенный колонкой Restek Rxi-5 ms (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм).

3. Результаты и обсуждение

Упорядоченность мезопористой структуры образцов Al–HMS исследовали методом рентгеновской дифракции (рис. 4). Пик в области 2–3° (2θ) указывает на формирование гексагонально упорядоченной структуры.

На рис. 4 представлена дифрактограмма образца Al–HMS с соотношением Si/Al = 10, где пик при 2θ = 2,04° соответствует межплоскостному расстоянию $d_{100} \approx 4,3$ нм [22]. Также полученные данные подтверждают принадлежность синтезированных материалов к типу Al–HMS.

Кислотные свойства мезопористых материалов с различными соотношениями Si/Al исследовали методом NH₃–ТПД. Результаты представлены на рис. 5 и в табл. 1.

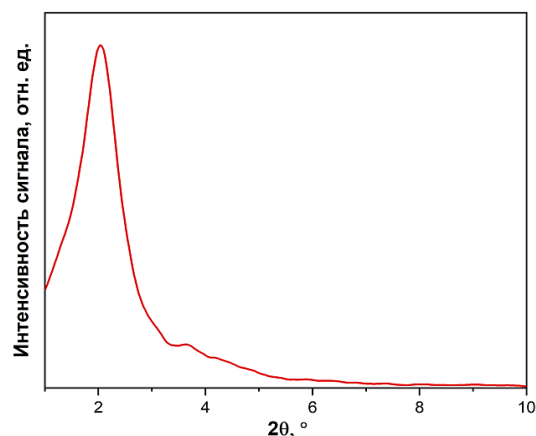


Рис. 4. Дифрактограмма Al–HMS (10).

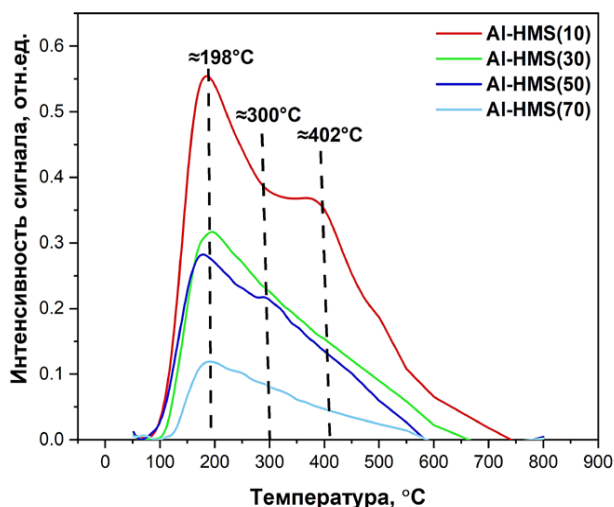


Рис. 5. Кривые ТПД–NH₃ синтезированных мезопористых алюмосиликатов с различным соотношением Si/Al.

Таблица 1. Кислотные характеристики мезопористых алюмосиликатов

Образец	Si/Al*	Количество кислотных центров, мкмоль/г			
		слабый T = 100-250 °C	средний T = 250-400 °C	сильный T = 400-500 °C	общее количество
Al-HMS	9	258	206	149	613
	29	215	110	91	416
	50	157	67	62	286
	68	96	51	37	184

Примечание: *соотношение Si/Al, определенное методом ICP-OES.

Общее количество кислотных центров для образцов Al-HMS (10), Al-HMS (30), Al-HMS (50) и Al-HMS (70) составляет 613, 416, 286 и 184 мкмоль/г, соответственно, (табл. 1). Как видно из рис. 5, с уменьшением содержания алюминия наблюдается снижение кислотности алюмосиликатов. Аналогичное снижение общей кислотности при увеличении соотношения Si/Al ранее отмечалось для Al-HMS и других мезопористых алюмосиликатов и связано с уменьшением числа каркасных Al-атомов, формирующих кислотные центры Бренстеда и Льюиса [23]. При этом преобладание слабых и средних кислотных центров и вклад высокотемпературной области NH₃-ТПД также описаны в литературе и могут частично быть обусловлены дегидроксилированием поверхности и присутствием внекаркасных алюминиевых видов [24]. Профили десорбции аммиака характеризуются наличием трех температурных областей, соответствующих слабым (100-250 °C), средним (250-400 °C) и сильным (400-500 °C) кислотным центрам [25]. Слабые кислотные центры

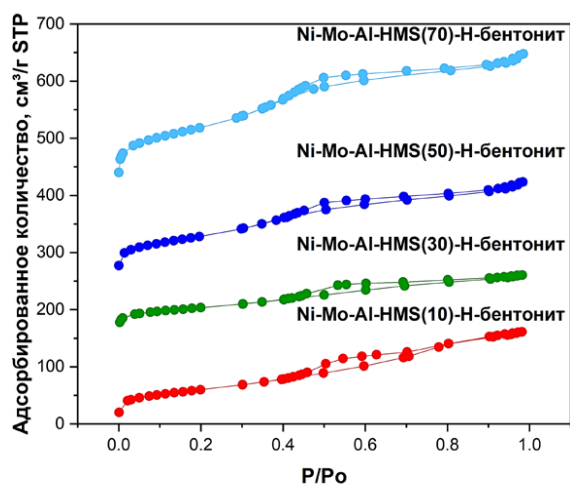
связаны с центрами Бренстеда и Льюиса, ассоциированными с силанольными группами. Пик в области 400-500 °C может быть обусловлен наличием сильных кислотных центров либо процессами дегидроксилирования поверхности катализатора [26].

Особенности мезопористых алюмосиликатов Al-HMS определяют формирование и поведение нанесенной Ni-Mo фазы, поэтому характеристики катализаторов рассматриваются далее в непосредственной связи со свойствами носителей.

Низкотемпературные изотермы адсорбции-десорбции азота синтезированных катализаторов на основе мезопористых материалов приведены на рис. 6 и в табл. 2.

Согласно классификации IUPAC, все образцы демонстрируют изотермы адсорбции типа IV с гистерезисом H₄, характерные для мезопористых материалов (рис. 6). Гистерезис в области относительного давления 0,4-0,8 указывает на мезопористую структуру и узкое распределение пор [27].

(a)



(б)

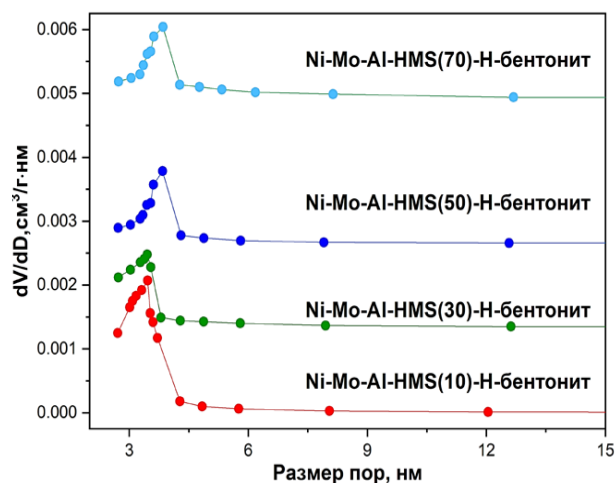


Рис. 6. Изотерма адсорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) бифункциональных катализаторов с различным соотношением Si/Al в Al-HMS.

Таблица 2. Текстуальные характеристики бифункциональных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов

Катализатор	Si/Al	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
Ni–Mo–Al–HMS–H-бентонит	10	805	0,74	3,46
	30	817	0,91	3,46
	50	882	0,93	3,84
	70	899	0,93	3,85

Текстуальные характеристики носителей Al–HMS определяют доступность поверхности для нанесенных никель- и молибденсодержащих оксидных фаз [28, 29]. В табл. 2 приведены текстуальные параметры синтезированных катализаторов.

Высокие значения удельной поверхности и объема пор подтверждают успешность синтеза бифункциональных катализаторов (табл. 2). Также наблюдается снижение удельной поверхности, обусловленное частичным нарушением мезопористой структуры при увеличении содержания алюминия в каркасе [30]. Отмеченные текстуальные параметры и тип гистерезиса согласуются с литературными данными для Al–HMS, тогда как различия в абсолютных значениях удельной поверхности и объема пор могут быть обусловлены присутствием активных фаз и частичной блокировкой мезопор [23, 31].

Полученные бифункциональные катализаторы исследованы в реакции гидрирования 2-метилнафталина при температурах 220–300 °С и давлении водорода 6 МПа. Установлено, что при повышении температуры в диапазоне 220–300 °С степень конверсии возрастает и достигает значений, близких к 100%, что согласуется с ранее опубликованными данными о мезопористых катализаторах в реакциях гидрирования ароматических соединений [28]. Увеличение соотношения Si/Al приводит к снижению конверсии вследствие уменьшения концентрации кислотных центров в катализаторах [32]. Согласно данным NH₃-ТПД, образцы с низким соотношением Si/Al характеризуются повышенной долей слабых и средних кислотных центров. Аналогичное распределение кислотных центров описано в литературе, где показано, что центры слабой и средней силы формируются в результате изоморфного встраивания алюминия в кремнеземный каркас [30]. Наличие кислотных центров средней силы способствует последовательному гидрированию ароматического кольца с образованием 2-метилдекалина, тогда как увеличение доли сильных кислотных центров может приводить к стабилизации частично гидри-

рованных интермедиатов, таких как метилтетралины, а также инициировать побочные кислотно-катализируемые реакции, включая изомеризацию и крекинг углеводородной цепи [33]. Подобное влияние силы кислотных центров на распределение продуктов гидрирования ароматических углеводородов ранее отмечалось для мезопористых катализаторов с выраженной кислотной функцией [34]. В результате изменение распределения кислотных центров непосредственно отражается на селективности реакции, определяя соотношение полностью и частично гидрированных продуктов. При увеличении соотношения Si/Al наблюдается снижение концентрации сильных кислотных центров, что приводит к уменьшению вероятности побочных реакций, однако одновременно ограничивает скорость гидрирования и снижает общую конверсию [35]. Сходные зависимости между кислотностью носителя, активностью и селективностью реакции описаны для Ni–Mo катализаторов на алюмосиликатных мезопористых носителях различного состава [36]. Так, при изменении Si/Al с 10 до 70 конверсия 2-метилнафталина при 220 °С снижается с 96 до 90%.

Целевым продуктом реакции является 2-метилдекалин, а побочными продуктами – метилтетралины. Зависимость селективности 2-метилдекалина от соотношения Si/Al в Al–HMS катализаторах Ni–Mo/Al–HMS–H-бентонит представлена на рис. 7.

Как следует из рис. 7, селективность зависит от температуры и соотношения Si/Al. При температуре 220 °С снижение содержания алюминия приводит к уменьшению селективности по целевому продукту с 37 до 29%. Максимальная селективность (93%) по 2-метилдекалину достигается при температуре 240 °С и соотношении Si/Al = 10, что указывает на достижение оптимального баланса между металлической и кислотной функциями катализатора [37]. Изменение состава продуктов гидрирования 2-метилнафталина во времени исследовали на катализаторе Ni–Mo–Al–HMS(10)–H-бентонит при температуре 240 °С и давлении водорода 6 МПа в течение 1–8 ч (рис. 8).

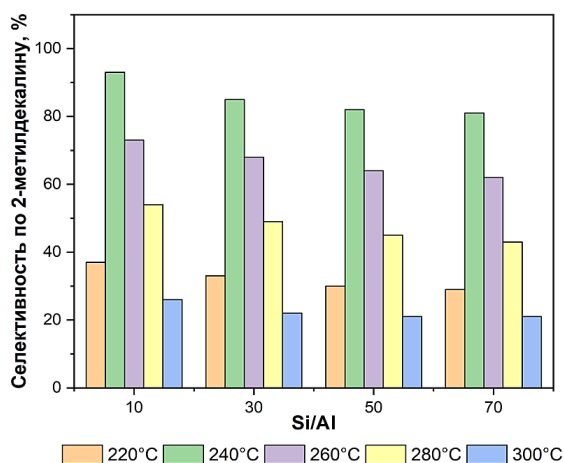


Рис. 7. Селективность 2-метилдекалина в зависимости от соотношения Si/Al в катализаторах Ni–Mo/Al–HMS–H-бентонит (220–300 °С, 6 МПа, 5 ч, модельная смесь: 9 мас.% 2-метилнафталина и 91 мас.% н-гексадекана).

Обнаружено, что после 5 ч реакции дальнейших изменений в составе продуктов не наблюдалось. При этом для всех образцов селективность по 6-метилтетралину превышала по 2-метилтетралину, что обусловлено стерическими эффектами [38, 39].

4. Заключение

Темплатным методом синтезированы мезопористые алюмосиликаты Al–HMS с различными соотношениями Si/Al. Наличие гексагонально упорядоченной мезопористой структуры подтверждено методом РФА. По данным NH_3 -ТПД установлено, что увеличение содержания алюминия в Al–HMS приводит к росту кислотности материалов. Результаты низкотемпературной адсорбции и десорбции азота подтвердили мезопористую структуру синтезированных катализаторов. Катализаторы с соотношениями Si/Al = 10, 30, 50 и 70 исследованы в реакции гидрирования 2-метилнафталина. Показано, что катализатор Ni–Mo–Al–HMS–H-бентонит с Si/Al = 10 демонстрирует наибольшую эффективность при температуре 240 °С, давлении водорода 6 МПа и времени реакции 5 ч, обеспечивая конверсию 97% и селективность по целевому продукту 93%. Результаты работы могут служить основой для дальнейших исследований, направленных на оптимизацию каталитических систем для гидрирования ароматических соединений.

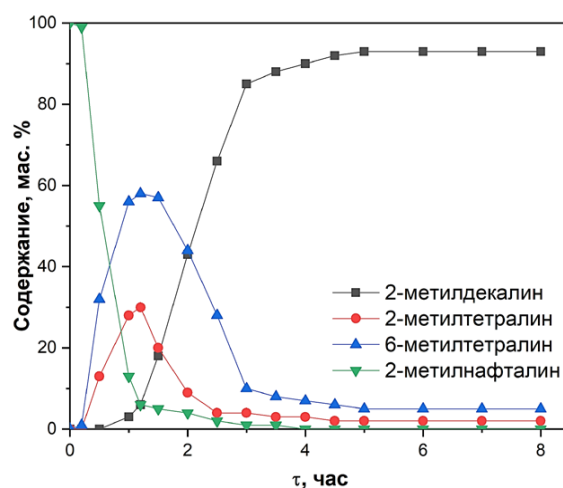


Рис. 8. Состав продуктов гидрирования 2-метилнафталина в зависимости от времени реакции на катализаторе Ni–Mo–Al–HMS(10)–H-бентонит.

Вклад авторов

Альбина Абдрасилова: Концептуализация, подготовка данных, методология, написание оригинального текста. **Гулзира Василина:** Формальный анализ, программное обеспечение, исследование, концептуализация. **Камилла Абдильдина:** Концептуализация, исследование, визуализация. **Тлеутай Абильдин:** Формальный анализ, исследование, визуализация.

Заявление о конфликте интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Благодарность

Данное исследование было профинансировано Комитетом науки Министерства науки и высшего образования РК (грант № AP32724827).

References

- [1]. J.A. Medina Cervantes, J.N. Díaz de León, S. Fuentes Moyado, G. Alonso-Núñez. Influence of precursor compounds on the structural and catalytic properties of CoNiMo/SBA-15 catalysts used in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Molecular Catalysis* 547 (2023) 113399. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2023.113399>.
- [2]. E. Mulholland, J. Miller, Y. Bernard, K. Lee, F. Rodríguez. The role of NOx emission reductions in Euro 7/VII vehicle emission standards to reduce adverse health impacts in the EU27 through 2050. *Transportation Engineering* 9 (2022) 100133. <https://doi.org/10.1016/J.TRENG.2022.100133>.

- [3]. H. Fan, X. Nie, C. Song, X. Guo. Identification of the synergistic promotion of P and CO₂ on propane dehydrogenation and aromatization over the Zn/P-ZSM-5 catalyst. *Catalysis Science & Technology* 15 (2025) 5076-5089. <https://doi.org/10.1039/D5CY00607D>.
- [4]. X.Y. Meng, Y. Zhao, C. Peng, P. Liu, Y.L. Men, et al. Boosting ultra-deep hydrodesulfurization of diesel by tuning sulfidation degree of metals on NiMo/AlOOH catalyst. *Chemical Engineering Science* 287 (2024) 119718. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2024.119718>.
- [5]. J.R. Restrepo-Garcia, D. Gomora-Herrera, P. Torres-Mancera, I. Elizalde-Martínez. Hydro-co-processing of a jatropha oil and gas oil blend with a sulfided Ni–W catalyst supported on mesostructured materials Al(x)-SBA-15 type for cleaner hybrid diesel production: Effect of the Al/Si molar ratio. *Fuel* 351 (2023) 128890. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2023.128890>.
- [6]. S. Dai, M.Y. Talanova, E.A. Karakhanov, A.P. Glotov, A. V. Vutolkina. Mesoporous HMS- and MCM-41-supported Ni-Mo sulfide catalysts for selective hydrogenation of dienes from FCC gasoline. *Fuel* 407 (2026) 137246. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2025.137246>.
- [7]. Y. Wang, Y. Zhang, B. Xie, J. Wang, Y. Yu. Insights into the High Activity of Hydrotreating Catalysts for Heavy Gas Oil. *Catalysts* 15 (2025) 90. <https://doi.org/10.3390/CATAL15010090>.
- [8]. P. Anastas, M. Nolasco, F. Kerton, M. Kirchhoff, P. Licence, et al. The Power of the United Nations Sustainable Development Goals in Sustainable Chemistry and Engineering Research. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 9 (2021) 8015-8017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c03762>.
- [9]. D.E. Romero, M. Rigutto, E.J.M. Hensen. Influence of the size, order and topology of mesopores in bifunctional Pd-containing acidic SBA-15 and M41S catalysts for n-hexadecane hydrocracking. *Fuel Processing Technology* 232 (2022) 107259. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2022.107259>.
- [10]. H. Li, Z. Su, X. Zhang, T. Chen. Bimetallic Pt-Pd nanoparticles on hierarchical core-shell zeolite for deep hydrogenation of naphthalene. *Microporous and Mesoporous Materials* 395 (2025) 113686. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2025.113686>.
- [11]. L. Wei, H. Wang, Q. Dong, Y. Li, H. Xiang. A Review on the Research Progress of Zeolite Catalysts for Heavy Oil Cracking. *Catalysts* 15 (2025) 401. <https://doi.org/10.3390/CATAL15040401>.
- [12]. I.B. Dauda, M. Yusuf, S. Gbadamasi, M. Bello, A.Y. Atta, et al. Highly Selective Hierarchical ZnO/ZSM-5 Catalysts for Propane Aromatization. *ACS Omega* 5 (2020) 2725-2733. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03343>.
- [13]. A.T. Massenova, M.K. Kalykberdiyev, A.S. Sass, N.R. Kenzin, A.Z. Abilmagzhanov, et al. Catalytic hydrodearomatization of motor fuels as a method of producing eco-friendly fuels. *News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology* 5 (2019) 37-45. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1491.51>
- [14]. T. Delrieux, S. Sharma, F. Maurer, J. Czechowsky, C.N. Borca, et al. Tracking Sulfur Poisoning of Pd/Al₂O₃ Catalysts for Methane Oxidation on Different Complexity Scales. *ACS Catalysis* 15 (2025) 13470-13485. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5c02678>.
- [15]. P. Wu, S. Ma, W. Zhu. Green pathways to low-sulfur diesel: advances and challenges in desulfurization technologies. *Green Chemistry* 28 (2026) 37-95. <https://doi.org/10.1039/D5GC04160K>.
- [16]. A.Y. Goren, M. Temiz, D. Erdemir, I. Dincer. The role of effective catalysts for hydrogen production: A performance evaluation. *Energy* 315 (2025) 134257. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2024.134257>.
- [17]. S. Liu, T. Wang, X. Wu, J. Li, S. Liu, et al. Sulfur poisoning and thermal regeneration of silica-alumina supported platinum catalyst for soot oxidation. *Surfaces and Interfaces* 68 (2025) 106732. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2025.106732>.
- [18]. A. Kokliukhin, M. Nikulshina, A. Mozhaev, C. Lancelot, C. Lamonier, et al. Bulk hydrotreating MonW12-nS₂ catalysts based on SiMonW12-n heteropolyacids prepared by alumina elimination method. *Catalysis Today* 377 (2021) 26-37. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2020.07.018>.
- [19]. Z.M. El-Deeb, W.A. Aboutaleb, R.S. Mohamed, A.S. Dhmees, A.I. Ahmed. Gasoline and diesel-like fuel production via hydrocracking of hydrotreated tire pyrolytic oil over Ni-W/MCM-41 derived from blast furnace slag. *Journal of the Energy Institute* 103 (2022) 84-93. <https://doi.org/10.1016/J.JOEI.2022.05.013>.
- [20]. N.R. Demikhova, M.I. Rubtsova, G.A. Kireev, K.A. Cherednichenko, V.A. Vinokurov, et al. Micro-mesoporous catalysts based on ZSM-5 zeolite synthesized from natural clay nanotubes: Preparation and application in the isomerization of C-8 aromatic fraction. *Chemical Engineering Journal* 453 (2023) 139581. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.139581>.
- [21]. G. Vassilina, K. Umbetkaliyeva, A. Abdrasilova, T. Vassilina, Z. Zakirov. The mesoporous aluminosilicate application as support for bifunctional catalysts for n-hexadecane hydroconversion. *Open Chemistry*

- 20 (2022) 225-236. <https://doi.org/10.1515/chem-2022-0134>.
- [22]. M. Blachnio, M. Zienkiewicz-Strzalka, A. Derylo-Marczewska. Mesoporous Silicas of Well-Organized Structure: Synthesis, Characterization, and Investigation of Physical Processes Occurring in Confined Pore Spaces. *International Journal of Molecular Sciences* 26 (2025) 9255. <https://doi.org/10.3390/ijms26189255>.
- [23]. M. Onaka, N. Hashimoto, Y. Kitabata, R. Yamasaki. Aluminum-rich mesoporous aluminosilicate (Al-HMS) as a solid acid catalyst for the Diels–Alder reaction of acrylates with 1,3-dienes. *Applied Catalysis A: General* 241. (2003) 307-317. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00495-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00495-7).
- [24]. G. Busca. Acid catalysts in industrial hydrocarbon chemistry. *Chemical Reviews* 107 (2007) 5366-5410. <https://doi.org/10.1021/cr068042e>.
- [25]. J.C. Bedoya, R. Valdez, L. Cota, M.A. Alvarez-Amparán, A. Olivas. Performance of Al-MCM-41 nanospheres as catalysts for dimethyl ether production. *Catalysis Today* 388-389 (2022) 55-62. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2021.01.010>.
- [26]. F.J. Méndez, M. González-Mota, H. Vargas-Villagrán, G. González-García, X. Bokhimi, et al. Sulfided NiMo/(Al)-MCM-41 Catalysts for Anisole Hydrodeoxygenation: Impact of Aluminium Incorporation in the Mesostructured Support. *ChemistrySelect* 7 (2022) 1-11. <https://doi.org/10.1002/SLCT.202203979>.
- [27]. M. Yuan, Zh. Zheng, Y. Yu, Y. Wang, W. Wang, et al. Topology-enhanced oil adsorption by flower-like mesoporous silica nanoparticles for advanced cosmetic oil control. *RSC Advances* 16 (2026) 6865-6875. <https://doi.org/10.1039/D5RA08525J>.
- [28]. L.A. Calzada, D. Pérez-Estrada, M. Sánchez-Ramírez, D. Gómora-Herrera, A. Gómez-Cortés, et al. Boosting the Hydrodeoxygenation Activity and Selectivity of Ni/(M)-SBA-15 Catalysts by Chemical Alteration of the Support. *ACS Omega* 8 (2023) 42849-42866. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05865>.
- [29]. J. Li, Z. Wang, Y. Ma, C. Xu, Sh. Zhou. Synthesis of Mesoporous Silica-Supported NiCo Bimetallic Nanocatalysts and Their Enhanced Catalytic Hydrogenation Performance. *ACS Omega* 8 (2023) 12339-12347. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00076>.
- [30]. H. Taghvaei, A. Moaddeli, A. Khalafi-Nezhad, A. Iulianelli. Catalytic hydrodeoxygenation of lignin pyrolytic-oil over Ni catalysts supported on spherical Al-MCM-41 nanoparticles: Effect of Si/Al ratio and Ni loading. *Fuel* 293 (2021) 120493. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.120493>.
- [31]. T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia. Pore size modification of mesoporous HMS molecular sieve silicas with wormhole framework structures. *Chemistry of Materials* 13 (2001) 987-993. <https://doi.org/10.1021/cm000762t>.
- [32]. S. Soltani, A. Zamaniyan, J.T. Darian, S. Soltanali. The effect of Si/Al ratio of ZSM-12 zeolite on its morphology, acidity and crystal size for the catalytic performance in the HTO process. *RSC Advances* 14 (2024) 5380-5389. <https://doi.org/10.1039/D3RA08792A>.
- [33]. T. Klimova, J. Reyes, O. Gutiérrez, L. Lizama. Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: effect of support Si/Al ratio. *Applied Catalysis A: General* 335 (2008) 159-171. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2007.11.008>.
- [34]. A. Kostyniuk, D. Bajec, B. Likozar. Hydrocracking, hydrogenation and isomerization of model biomass tar in a packed bed reactor over bimetallic NiMo zeolite catalysts: Tailoring structure/acidity. *Applied Catalysis A: General* 612 (2021) 118004. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118004>.
- [35]. J. Gajardo, J. Colmenares-Zerpa, A.F. Peixoto, D.S.A. Silva, J.A. Silva, et al. Revealing the effects of high Al loading incorporation in the SBA-15 silica mesoporous material. *Journal of Porous Materials* 30 (2023) 1687-1707. <https://doi.org/10.1007/s10934-023-01453-z>.
- [36]. Y. Shi, G. Wang, J. Mei, Ch. Xiao, D. Hu, et al. The Influence of Pore Structure and Acidity on the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over NiMo-Supported Catalysts. *ACS Omega* 5 (2020) 15576-15585. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01783>.
- [37]. T. Wu, Sh. Chen, G. Yuan, X. Pan, J. Du, et al. High Metal-Acid Balance and Selective Hydrogenation Activity Catalysts for Hydrocracking of 1-Methylnaphthalene to Benzene, Toluene, and Xylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 59 (2020) 5546-5556. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06158>.
- [38]. E. Díaz, P. Rapado-Gallego, I. Prieto, S. Ordóñez. 1-Methylnaphthalene Hydrogenation over Supported Precious Metal Catalysts: A Kinetic Study for Deciphering the Roles of the Metal and Support. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 64 (2025) 9640-9649. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5c00989>.
- [39]. P. Rapado-Gallego, E. Díaz, J.I. Fidalgo-Martínez, E. Sánchez-Cortezón, S. Ordóñez. Evaluation of industrial aromatic oils as potential hydrogen carriers: Study of the hydrogenation step. *Fuel* 362 (2024) 130918. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2024.130918>.

Сведения об авторах

А.К. Абдрасилова – PhD, ВНС Института проблем горения, Алматы, Казахстан
E-mail: albina06.07@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9560-6464>

Г.К. Василина – к.х.н., директор департамента стратегического развития АТУ, Алматы, Казахстан
E-mail: vasilina.g@atu.edu.kz
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5407-6751>

К.М. Абдильдина – PhD, преподаватель КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
E-mail: kamilla.u.m21@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0474-5240>

Т.С. Абильдин – д.х.н., ГНС КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
E-mail: abildin54@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2710-7233>

Hydrogenation of a Model Aromatic Hydrocarbon over Nickel-Molybdenum Catalysts Based on Mesoporous Materials

A. Abdrasilova^{1,2*}, G. Vassilina³, K. Abdildina⁴, T. Abildin⁴

¹Institute of Combustion Problems, Bogenbay Batyr Str., 172, Almaty, Kazakhstan

²Kazakh-British Technical University, Tole Bi Str., 59, Almaty, Kazakhstan

³Almaty Technological University, Tole Bi Str., 100, Almaty, Kazakhstan

⁴Al-Farabi Kazakh National University, al-Farabi Ave., 71, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

This work investigates bifunctional nickel-molybdenum catalysts based on mesoporous aluminosilicates Al–HMS with different Si/Al ratios in the hydroaromatization of a model aromatic hydrocarbon. Mesoporous aluminosilicates were synthesized by a template method and characterized using X-ray diffraction, nitrogen adsorption-desorption, ammonia temperature-programmed desorption, and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. The results show that increasing the aluminum content in the Al–HMS framework leads to an increase in material acidity. Catalytic performance was evaluated in the hydroaromatization of 2-methylnaphthalene in a model mixture with n-hexadecane at temperatures of 220–300 °C and a hydrogen pressure of 6 MPa. An increase in temperature was found to enhance conversion, whereas a higher Si/Al ratio resulted in decreased conversion due to a reduced concentration of acidic sites. The highest catalytic efficiency was achieved over the Ni–Mo–Al–HMS(10)–H-bentonite catalyst at 240 °C and a reaction time of 5 h, providing a conversion of 97% and a selectivity toward the target product, 2-methyldecalin, of 93%. These results demonstrate the potential of mesoporous aluminosilicates as effective catalyst supports for hydroaromatization processes.

Keywords: mesoporous material, Si/Al, bifunctional catalysts, hydrogenation, model mixture

Мезокеуекті материалдар негізіндегі никель-молибден катализаторларында модельді ароматты көмірсутектерді гидрлеу

А.К. Абдрасилова^{1,2*}, Г.К. Василина³, К.М. Абдильдина⁴, Т.С. Абильдин⁴

¹Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы, Қазақстан

²Қазақстан-Британ техникалық университеті, Төле би к., 59, Алматы, Қазақстан

³Алматы технологиялық университеті, Төле би к., 100, Алматы, Қазақстан

⁴Әл-Фараби ат. Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даң., 71, Алматы, Қазақстан

АҢДАТПА

Бұл жұмыста әртүрлі Si/Al қатынастары бар мезокеуекті алюмосиликаттар Al–HMS негізіндегі никель-молибден бифункционалды катализаторлар модельді ароматты көмірсутекті гидроароматсыздандыру реакциясында зерттелді. Мезокеуекті алюмосиликаттар темплат әдіспен синтезделіп, рентгенфазалық талдау, азоттың төмен температуралы адсорбция-десорбциясы, аммиактың термобағдарламаланған десорбциясы және индуктивті байланысқан плазмалы атомдық-эмиссиялық спектроскопия әдістерімен сипатталды. Зерттеу нәтижелері Al–HMS құрылымындағы алюминий мөлшерінің артуы материалдардың қышқылдық қасиеттерінің өсуіне алып келетінін көрсетті. Каталитикалық сынақтар 220-300 °C температура аралығында және 6 МПа сутегі қысымында 2-метилнафталин мен н-гексадекан модельді қоспасында жүргізілді. Температураның жоғарылауы конверсияның артуына ықпал ететіні, ал Si/Al қатынасының артуы қышқылдық орталықтардың азаюына байланысты конверсияның төмендеуіне алып келетіні анықталды. Ең жоғары каталитикалық эффективтілік Si/Al = 10 болатын Ni–Mo–Al–HMS(10)–H-бентонит катализаторында 240 °C температурада және 5 сағаттық реакция уақытында байқалып, 97% конверсия мен мақсатты өнім 2-метилдекалин бойынша 93% селективтілікке қол жеткізілді. Алынған нәтижелер мезокеуекті алюмосиликаттардың гидроароматсыздандыру процестері үшін перспективті катализатор тасымалдағыштары екенін көрсетеді.

Түйін сөздер: мезокеуекті материал, Si/Al, бифункционалды катализаторлар, гидрлеу, модельді қоспа