

ПО МАТЕРИАЛАМ
КОНФЕРЕНЦИИ

УДК 66.092.094.25.097

НОВЫЕ НАНОПОРОШКОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ГИДРОДЕСУЛЬФИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНИТА

© 2021 г. Т. А. Федущак^{1,*}, М. А. Уймин², В. В. Майков², А. С. Акимов¹, С. П. Журавков³,
А. В. Восмериков¹, И. П. Просвирин⁴, Л. М. Величкина¹, А. А. Степанов¹, В. М. Коган⁵

¹ Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634021 Россия

*E-mail: taina@ipc.tsc.ru

² Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620137 Россия

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

⁴ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

⁵ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН Москва, 119991 Россия

Поступила в редакцию 11 декабря 2020

После доработки 31 марта 2021

Принята к публикации 25 мая 2021

Получены новые массивные однокомпонентные нанесенные сульфидные катализаторы в условиях твердофазного диспергирования молибденита MoS_2 при разных временах его механообработки и количестве микродобавок полярных и неполярных жидкостей. Обнаружена химическая деградация нанокристаллических образцов на воздухе, которая сопровождается образованием поверхностных сульфат-анионов, экранирующих каталитически активные Мо-центры. Показано, что опосредованные корреляции между гидродесульфидирующей способностью MoS_2 -порошков с концентрацией сульфат-анионов на их поверхности, а также значениями рН водной фазы суспензий образцов, включая диэлектрическую проницаемость органических допантов, могут служить реперными признаками их высокой активности в модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена. Выявлен наиболее активный образец, способный к его циклическому использованию, при длительном сохранении каталитических свойств на неизменном уровне. Обсуждаются маршруты конверсии дибензотиофена, состав продуктов, возможная структура активных центров в катализаторах, а также глубина обессеривания компонентов дизельной фракции.

Ключевые слова: нанопорошковые катализаторы, механоактивация, допанты, микродобавки жидкостей, каталитическая активность, гидроочистка

DOI: 10.31857/S0028242121040110

Современные тенденции в области гидроочистки нефтяных топливных фракций все в большей мере ориентированы на поиск подходов к созданию новых катализаторов нефтепереработки [1]. Эффективное решение этой проблемы может быть связано с применением высокодисперсных каталитических систем субмикронных размеров, как наиболее подходящих для реструктурирования и «развертывания» нефтяных глобул в условиях суспензионных процессов.

Особый интерес представляют прямые способы получения массивных сульфидных катализаторов на основе очищенного минерала молибденита (MoS_2), как размерного прекурсора активного компонента. Обычно механическое измельчение MoS_2 выполняют в шаровых планетарных мельницах [2] в среде органических растворителей. Известно, что деформация и разрушение крупных фрагментов твердого тела в условиях механоактивации (МА)

в значительной мере облегчается в среде жидкостей, обладающих высокой энергией смачивания, которое обусловлено силами электростатического взаимодействия диполей жидкости с ионами на поверхности кристаллов [3].

Ранее было описано измельчение молибденита в среде бутанола в шаровой планетарной мельнице в условиях интенсивных ударных воздействий на субстрат при высоких значениях ускорения $g = 300\text{--}500 \text{ м}^2/\text{с}$ [4]. Недостаток полученных нанокристаллитов состоял в потере их каталитической активности уже после первого цикла применения в модельной реакции гидродесульфирования дибензотиофена (ДБТ) и гидроочистки нефтяного сырья из-за зауглероживания. Причины авторы не комментируют.

Следует отметить, что внимание исследователей [4] традиционно фокусируется на условиях получения образцов с наибольшим уровнем дефектности. Такого рода ориентир согласуется с классическими подходами к приготовлению МА-материалов с выраженными каталитическими свойствами [5]. Обычно [4] для «высокодефектного» измельчения молибденита выбирают режим наибольшего вклада «ударных» воздействий. Между тем хорошо известно, что MoS_2 , являясь представителем дихалькогенидов d -переходных металлов со слоистой структурой, обладает способностью к образованию интеркаляционных соединений (соединения внедрения между слоями), а также к эксфолиации (расслаиванию на одиночные нанокристаллы).

Ранее мы сообщали о разработанном одностадийном прямом способе получения наноразмерных MoS_2 -каталитических систем в условиях «сухого» измельчения молибденита [6]. Способ реализован в вибрационной мельнице, в присутствии малых количеств метанола или воды при невысоких значениях ускорений мелющих тел ($g \leq 50 \text{ м}^2/\text{с}$). Под действием сдвиговых напряжений слои MoS_2 подвергаются преимущественно продольной фрагментации, что сопровождается их послойным смещением, смешиванием и измельчением в режиме пластических деформаций с последующим образованием наноразмерных кристаллитов MoS_2 . Было обнаружено, что температура удаления допантов (метанол, вода) из MoS_2 -образцов превышает их температуры кипения на $70\text{--}100^\circ\text{C}$, что дает воз-

можность предполагать химическую и структурную связанность последних с межслоевым пространством молибденита. На сегодня в научной литературе информации о структуре и свойствах такого рода систем недостаточно.

Цель настоящего исследования – получение порошковых катализаторов гидродесульфирования в одну стадию посредством прямого измельчения молибденита в присутствии малых количеств полярных и неполярных жидкостей, определении их физико-химических свойств, а также каталитической активности в модельной реакции конверсии дибензотиофена и в процессе гидроочистки компонентов дизельной фракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили измельчением очищенного минерала молибденита (технический порошок дисульфида молибдена MoS_2 , марки «мелкодисперсный», ДМИ-7) методом механоактивации (МА) в вибромельнице в присутствии (или в отсутствие, для сравнения) микроколичеств органических жидкостей: метанола, этанола, бутанола, гексана и воды, как допантов, в количествах $25\text{--}200 \text{ мкл}$ на 3 г молибденита. Диспергирование молибденита выполнено при значениях ускорений мелющих тел ($g \leq 50 \text{ м}^2/\text{с}$; частота 16 Гц ; амплитуда 2 мм ; диаметр шаров 20 мм) в условиях преимущественного воздействия сдвиговых напряжений, для времени (τ) МА, равном $0.5; 5.0; 8.0; 12.0$ и 16.0 ч . Обозначения катализаторов по тексту: $^*\text{MoS}_2+100\text{CH}_3\text{OH}(8)$, означает, что образец механически активирован (*) в присутствии 100 мкл метанола в течение 8 ч .

Площадь удельной поверхности приготовленных катализаторов определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на приборе Сорбтометр-М.

Морфологию поверхности катализаторов определяли с привлечением метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборах PhilipsCM-30 (Нидерланды) и JEM-2010 (JEOL Ltd., Япония).

Дифракционный рентгеновский анализ (XRD) приготовленных образцов выполнен с использованием дифрактометра D8-Discover (Bruker, Германия) в диапазоне углов $\sim 8^\circ\text{--}46^\circ$ с использованием

монокристаллического излучения CuK_α . Размеры нанокристаллитов (L , протяженность базальных граней) определяли по областям когерентного рассеяния (ОКР) образцов. Межплоскостные расстояния (D002) рассчитывали с использованием уравнения Дебая–Шеррера [7]. Вклад микродеформаций оценивали по изменению значений межплоскостных расстояний (D_{002}) и внутренних упругих микродеформаций $\Delta d/d$, уровень кристаллографической дефектности и микродеформаций – по вариациям параметров элементарной ячейки (c/a).

Исследования MoS_2 -образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) выполнены на фотоэлектронном спектрометре SPECS с использованием излучения AlK^* ($h^* = 1486.6$ эВ). Шкала энергии связи (E_b) была предварительно откалибрована в соответствии с положением пиков основных энергетических уровней для золота $\text{Au}4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и меди $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Образцы наносили в порошкообразном виде на биадгезивную проводящую медную ленту. Для калибровки использовали линию $\text{C}1s$ ($E_b = 284.8$ эВ) углерода, присутствующего на поверхности катализатора. Для уровней $\text{S}2p$ энергии связи в MoS_2 соответствуют 162.3 и 169.2 эВ (пики сульфидной и частично окисленной серы), а для $\text{Mo}3d$ это пик при 229.2 эВ (типичное состояние Mo^{4+}). Пик уровня $\text{C}1s$ расположен при 284.8 эВ.

Для анализа изменения атомных концентраций элементов по глубине использовали методику ионного травления поверхности образцов. Травление проводили с помощью ионной пушки IQE 11/35 (SPECS) с энергией ионов аргона 1.05 кВ и плотностью тока 6.8 мкА/см². Для определения химического состояния элементов на поверхности образцов проводили регистрацию отдельных спектральных диапазонов. Были записаны линии $\text{S}2p$, $\text{S}2s + \text{Mo}3d$, $\text{C}1s$ и $\text{O}1s$ [8].

ИК-спектры порошков записаны на спектрофотометре SPECORDM-80 в таблетках с KBr.

Кислотность водной фазы порошковых суспензий определяли потенциометрическим методом, с использованием микропроцессорного лабораторного pH-метра производства HANNA Instruments.

Активность MA- MoS_2 -образцов оценивали в модельной реакции конверсии дибензотиофена (ДБТ, $S_{\text{исх}} = 500$ ppm) в соответствии с уровнем зна-

чений остаточной серы ($S_{\text{ост}}$) в гидродесульфуризациях, а также констант скорости конверсии ДБТ (k , ч⁻¹) [9]. Эксперименты выполнены в реакторе закрытого типа «Autoclave Engineers Bolted Closure» (объем 100 мл) при температуре 340°C, давлении водорода 3.4 МПа, скорости перемешивания 600 об/мин в растворе гексадекана (объем 80 мл) для времени реакции 0.5–16 ч. Исходная концентрация дибензотиофена (ДБТ, 0.17 г) в пересчете на серу составляла $S_{\text{исх}} = 500$ ppm (м.д.). Масса навески катализатора 0.64 г.

Катализатор, помещенный в реактор, в течение 1 ч выдерживали в токе азота при температуре 150°C, а затем на стадии активирования в атмосфере $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ (соотношение газов в реакторе 9:1) при температуре 390°C. Навеска катализатора составляла 0.64 г, объем *n*-гексадекана, содержащего ДБТ, 80 мл. После реакции жидкую фазу и порошок разделяли декантацией. Гексадекан анализировали на предмет остаточной серы ($S_{\text{ост}}$) методом рентгено-флуоресцентного анализа (Спектроскан SW-D3). Состав продуктов модельной реакции определяли методом хромато-масс-спектрометрического анализа (ХМС) (магнитный хромато-масс-спектрометр DFS фирмы Thermo Scientific, Германия).

Наиболее активный катализатор, выявленный в ходе экспериментов, был использован в процессе гидроочистки компонентов смесевой дизельной фракции (ДФ). Гидроочистку ДФ выполняли в стационарном режиме автоклавирования на смесевом сырье Рязанского НПЗ, которое содержит 90 мас. % прямогонной фракции и 10 мас. % фракции каталитического крекинга. Исходное содержание серы в ДФ составляло 2.08 мас. %, азота 184 ppm, общее содержание ароматических углеводородов 48.9 мас. %, плотность 0.8574 г/см³. Перед помещением в реактор ДФ разбавляли в *n*-гексадекане в 40.2 раз, что соответствует содержанию серы $S_{\text{исх}} = 500$ ppm, как и в модельной реакции для ДБТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а–г приведены электронные микрофотографии исходного молибденита ДМИ-7 (рис. 1а), метанолсодержащего нанокристаллического образца, полученного в ходе измельчения MoS_2 без допантов (рис. 1б), а также образца

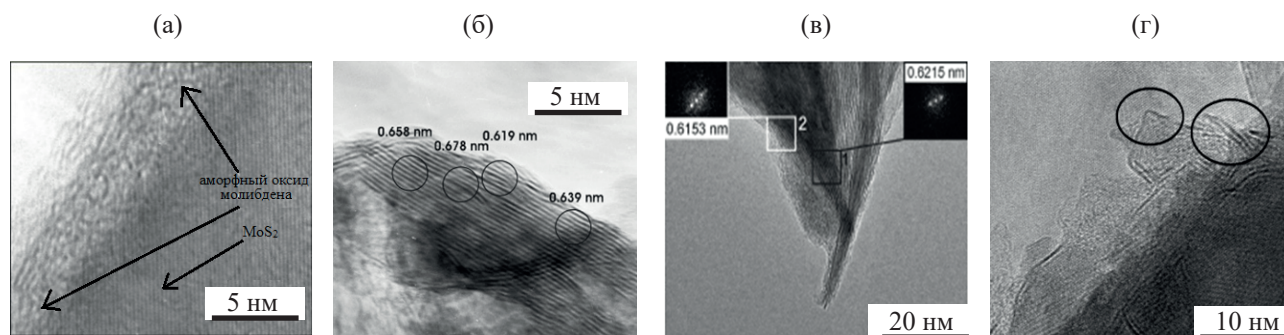


Рис. 1. Электронные микрофотографии катализаторов: (а) – исходный молибденит ДМИ-7; (б) – *MoS₂(8); (в) – *MoS₂+100CH₃OH(8) до проведения модельной реакции; (г) – *MoS₂+100CH₃OH(8) после проведения модельной реакции.

(рис. 1в и г) до и после его участия в модельной реакции соответственно.

Фурье-преобразование участков 1 и 2 в метанолсодержащем образце (рис. 1в) визуализирует типичный набор плоскостей (002) и (103) гексагональной структуры MoS₂ с межплоскостными расстояниями 0.6153 и 0.6217 нм [10]. Дисперсность катализатора *MoS₂+100CH₃OH(8) после его участия в модельной реакции повышается (рис. 1г). Слабо ориентированные моно- и мультислойные MoS₂-структуры с линейным размером $L \geq 20$ нм и числом слоев в них от 10 до 20 содержат множественные дефекты, агломераты (рис. 1б, в). В нанокристаллитных пачечных структурах после реакции наблюдаются угловые сдвиги и расщепление слоев по типу эксфолиации (рис. 1г).

На рис. 2 представлены профили дифрактограмм образцов, а в табл. 1 результаты их обработки, включающие данные о протяженности ба-

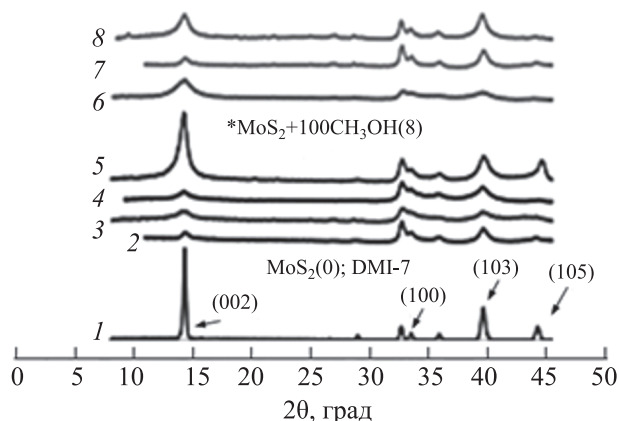


Рис. 2. Профили дифрактограмм для MoS₂-образцов.

зальных граней MoS₂-нанокристаллитов (длина, L , ОКР), межплоскостных расстояниях D_{002} , величине внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) и микродеформаций в элементарных ячейках (c/a), возникших в ходе МА.

Как следует из данных табл. 1, возрастание времени механообработки в инертной среде в отсутствие допантов в порядке 0...4...8 ч, сопровождается снижением среднего размера базальных граней образующихся MoS₂-нанокристаллитов с 50 до 20 и 12 нм (табл. 1; рис. 2). При этом значения внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d \times 10^3$) возрастают согласно последовательности 2.1...2.6...8.8, а микродеформации в элементарных ячейках (c/a) – в ряду 3.89...3.91...3.95 (табл. 1). Если измельчение молибденита выполняется в присутствии метанола (время МА = 8 ч), то в отличие от воды (табл. 1, образец № 4), метанол (образец № 5) ингибирует процесс измельчения исходного крупнокристаллического субстрата (ДМИ-7) и нивелирует уровень дефектности (c/a). Средний размер базальных граней для MoS₂-нанокристаллитов почти вдвое выше, чем для варианта с допированной водой ($L = 25$ и 13 нм, табл. 1). В то же время, повышение количества метанола от 100 до 200 мкл (№ 5 и № 6; время МА = 8 ч) практически не влияет на дисперсность образующегося порошка (25 и 24 нм). Аналогичный эффект зафиксирован и для времени измельчения субстрата 12 ч (образцы № 7 и № 8; 100 и 200 мкл метанола), когда различие в дисперсности частиц МА-молибденита незначительно ($L = 10$ нм и 14 нм; табл. 1).

В соответствии с известными литературными данными, в нанесенных катализаторах, например,

Таблица 1. Дифракционные характеристики нанокристаллитов молибдендисульфида и площадь удельной поверхности порошков (метод БЭТ)^a

№ образца	Катализатор	Длина L , нм	D_{002} , Å	$\Delta d/d \times 10^3$	c/a	$S_{уд}$, м ² /г
1	MoS ₂ (0) (ДМИ-7)	50	6.15	2.1	3.888	0.19
2	*MoS ₂ (4)	20	6.15	2.6	3.909	–
3	*MoS ₂ (8)	12	6.20	8.8	3.954	2.0
4	*MoS ₂ +100H ₂ O(8)	13	6.19	3.5	3.921	1.7
5	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(8)	25	6.19	2.3	3.912	1.8
6	*MoS ₂ +200CH ₃ OH(8)	24	6.15	3.0	3.906	1.5
7	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(12)	10	6.17	8.6	3.945	–
8	*MoS ₂ +200CH ₃ OH(12)	14	6.17	2.4	3.916	2.2

^a Принцип обозначения МА-образцов (время МА, дозируемая жидкость, ее объем) приведен в экспериментальной части.

состава Ni(Co)–Mo(W)–S/γ-Al₂O₃, оптимальный размер MoS₂-нанокристаллитных пачек на поверхности носителя составляет 4–5 нм при среднем количестве слоев в пачечных структурах 1.5±0.4 [11]. Для массивных же катализаторов, полученных в условиях термического разложения тиомолибдата аммония с последующим измельчением образующегося MoS₂ в среде растворителей [12], средний размер упорядоченных областей когерентного рассеяния (L) составляет 20–30 нм, а количество слоев в нанокристаллитных упаковках не превышает 10–15. Число единичных слоев в пачках для приготовленного ряда катализаторов составляет 10–20. Протяженность базальных плоскостей превышает 15–20 нм. Ранее, когда измельчение молибденита выполнялось авторами [4] в жидкой среде избытка бутанола, величина площади удельной поверхности полученного порошкового катализатора составила 81 м²/г.

MoS₂-порошки, изучаемые в данной работе, были получены в одну стадию путем механического измельчения очищенного минерала молибденита. Они также представляют собой наноразмерные кристаллиты со средним размером $L < 50$ нм (табл. 1). Но в то же время, значения площади их удельной поверхности, в отличие от ранее описанных систем [4, 11, 12], соответствуют неожиданно низким значениям ($S_{уд} = 1.5–2.2$ м²/г). Причина может состоять в следующем.

В области химии нанопорошков металлов, причины различия в характеристиках, полученных по методу БЭТ (табл. 1), традиционно связывают с процессами агломерации и конгломерации наночастиц, образованием новых объемных иерархи-

ческих структур [13]. Как известно, структурная энергонасыщенность в наносистемах нивелируется посредством релаксации внутренних напряжений в кристаллитах, а также путем «схлопывания» внешних граней наночастиц между собой. В свою очередь, причина химической деградации нанообъектов обусловлена вторичной конверсией нестабильных и метастабильных поверхностных соединений при их взаимодействии с компонентами окружающей среды. Продукты могут обладать различной силой адгезии и когезии. Эти процессы происходят порой одновременно и их трудно разделить. Так что значения $S_{уд}$, приведенные в табл. 1, на самом деле являются «кажущимися», поскольку они соответствуют наноразмерным кристаллитам в агломерированном состоянии. Причины образования собственно агломератов раскрываются далее (табл. 2).

Хорошо известно, что любое химическое взаимодействие для гетерогенных систем начинается на границе раздела фаз. Так что при оценке каталитической способности образцов МА-молибденита, важно располагать информацией о химическом состоянии их поверхности. В табл. 2 приведены результаты обработки рентгеновских фотоэлектронных спектров порошковых MoS₂-образцов, до и после их участия в модельной реакции гидрогенолиза ДБТ, а также данные по изменению атомных концентраций элементов по глубине поверхностного слоя, изучаемых с помощью травления поверхности ионами Ag⁺. Образцы в табл. 2 сгруппированы по шести группам (I–VI). Допанты в группах расположены в порядке уменьшения их диэлектрической проницаемости.

Таблица 2. Результаты РФЭС-анализа каталитических образцов, полученных механическим измельчением молибдена (время МА = 8 ч)

Образец ^а	МА-катализаторы	Соотношение		Содержание SO ₄ ²⁻ , %
		S/Mo	SO ₄ ²⁻ /S ²⁻	
I-группа: исходные CH ₃ OH-допированные катализаторы до реакции, объем допанта 200–25 мкл				
S-1	*MoS ₂ +200CH ₃ OH(8)	2.2	0.69	40.8
S-2	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(8)	2.1	0.52	34.4
S-3	*MoS ₂ +50CH ₃ OH(8)	2.3	0.24	19.2
S-4	*MoS ₂ +25CH ₃ OH(8)	2.2	0.20	17.1
II-группа: CH ₃ OH-катализаторы до реакции, но после травления их поверхности ионами Ag ⁺ , объем допантов 200–25 мкл				
S-1-Ar	*MoS ₂ +200CH ₃ OH(8)-Ar	1.4	0.28	21.8
S-2-Ar	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(8)-Ar	1.2	0.21	17.2
S-3-Ar	*MoS ₂ +50CH ₃ OH(8)-Ar	1.8	0.10	9.3
S-4-Ar	*MoS ₂ +25CH ₃ OH(8)-Ar	1.3	0.06	5.5
III-группа: катализаторы до реакции, допанты – метанол, этанол, бутанол, гексан, объем 100 мкл				
S-2	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(8)	2.1	0.52	34.4
S-5	*MoS ₂ +100C ₂ H ₅ OH(8)	2.2	0.31	23.7
S-6	*MoS ₂ +100C ₄ H ₉ OH(8)	2.2	0.24	19.1
S-7	*MoS ₂ +100C ₆ H ₁₄ (8)	2.1	0.25	20.0
IV-группа – образцы III-группы, но после травления их поверхности ионами Ag ⁺				
S-2-Ar	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(8)-Ar	1.2	0.21	17.2
S-5-Ar	*MoS ₂ +100C ₂ H ₅ OH(8)-Ar	1.3	0.10	8.8
S-6-Ar	*MoS ₂ +100C ₄ H ₉ OH(8)-Ar	1.4	0.06	6.1
S-7-Ar	*MoS ₂ +100C ₆ H ₁₄ (8)-Ar	1.3	0.09	8.6
V-группа: катализаторы после реакции				
S-2-1	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(8)	1.2	0.03	3.0
S-5-1	*MoS ₂ +100C ₂ H ₅ OH(8)	1.3	0.04	5.0
VI-группа: катализаторы после реакции и после ионного травления Ag ⁺ ; 10 мин				
S-2-1-Ar	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(8)-Ar	1.2	0	0
S-5-1-Ar	*MoS ₂ +100C ₂ H ₅ OH(8)-Ar	1.3	0	0

^а Жидкости-допанты в III-группе расположены в порядке уменьшения значений их диэлектрической проницаемости.

В I-группе табл. 2 приведены РФЭС-характеристики катализаторов, приготовленных путем механического диспергирования MoS₂ в присутствии 200–25 мкл CH₃OH. Отсюда следует, что уменьшение объема допанта в ряду 200...100...50...25 мкл, сопровождается снижением концентрации SO₄²⁻-анионов на поверхности MoS₂-нанопорошков от ~40 до 17%. Для сульфат-сульфидного соотношения (SO₄²⁻/S²⁻) также наблюдается синхронное уменьшение значений от 0.69 до 0.20. Обозначенные тенденции сохраняются и после ионного (Ag⁺) травления поверхности тех же образцов (табл. 2; II-я группа).

Для образцов же III-ой группы, полученных в присутствии 100 мкл спиртов и гексана, тенден-

ции в изменении контролируемых величин носят иной характер. Для порошков молибдена с *n*-бутанолом и *n*-гексаном, количественное присутствие сульфат-анионов на поверхности практически равнозначно (~ 19–20%), как и соотношение SO₄²⁻/S²⁻ (0.24–0.25). Напротив, очевидны различия между CH₃OH- и C₂H₅OH-допированными образцами (S-2 и S-5, табл. 2, III-группа) (34.4 и 23.7 соответственно).

В то же время, для гексан-содержащего образца IV-группы (S-7-Ar), сродство SO₄²⁻-анионов к поверхности оказывается выраженным в той же мере, как и для этанол-содержащего молибдендисульфида (S-5-Ar). Присутствие сульфат анионов 8.6 и 8.8% соответственно.

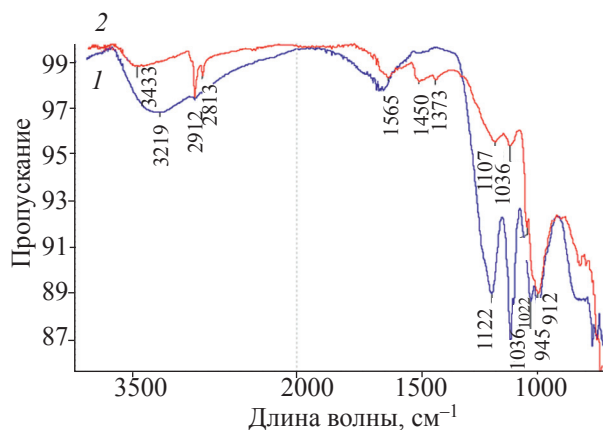


Рис. 3. ИК-спектры образцов (1) «до» и (2) «после» реакции.

В V-группе табл. 2 приведены данные по сульфид-сульфатному составу поверхности катализаторов S-2-1 и S-5-1 после их участия в модельной реакции ГДС ДБТ. Присутствие сульфат-анионов снижается в 11 и в 5 раз соответственно, причем, их связь с каталитической поверхностью после участия в модельной реакции ослабевает настолько, что после облучения ионами Ag^+ (VI-группа), поверхностные сульфат-анионы не обнаруживаются (0%).

Данные ИК-спектроскопии для катализатора $*MoS_2 + 100CH_3OH(8)$ «до» и «после» его участия в реакции (рис. 3; спектры 1 и 2 соответственно), согласуются с результатами РФЭС и дополняют их. На поверхности исходного порошка (рис. 3, 1), помимо полос, которые можно отнести к колебаниям сульфат-иона SO_4^{2-} ($1150-850\text{ см}^{-1}$), в области 1630 см^{-1} присутствуют деформационная полоса слабо адсорбированной воды. А частотные полосы в области $1016-1118$ и $1144-617\text{ см}^{-1}$, свидетельствуют в пользу валентных колебаний связей: $\nu(S-O; S=O)$ и $\nu(Mo-O-Mo$ или $Mo=O)$ и SO_4^{2-} . Спектр катализатора после реакции значительно беднее (рис. 3, 2), однако, он свидетельствует о присутствии оксидов молибдена на поверхности.

Следует отметить еще несколько моментов. В соответствии с литературными данными, сульфат-а-

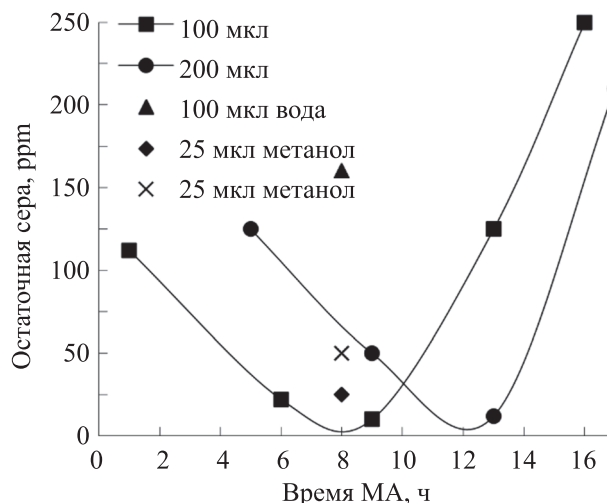


Рис. 4. Влияние времени измельчения молибденита и количества допантов на гидродесульфурующую способность порошковых образцов молибденита.

нионы или их предшественники могут находиться на поверхности порошков преимущественным образом в ковалентносвязанных состояниях [14]. При этом, вследствие взаимодействия с влагой воздуха (рис. 3, 1), следовые количества кислот могут присутствовать и на поверхности (табл. 2). Очевидно, что именно данное обстоятельство создает непосредственные предпосылки к «агломерированию» наноразмерных порошковых частиц и низким значениям $S_{уд}$, о которых упоминалось выше (табл. 1). При попадании лабильных соединений с поверхности порошков в водную среду легко образуются соответствующие кислоты. Добавление хлорида бария к водной фазе порошковых суспензий сопровождается выпадением творожистого осадка сульфата бария, что является аналитическим тестом на присутствие сульфат-анионов [15] и, собственно, серной кислоты. Предшественниками H_2SO_4 могут быть не только сульфат-анионы, но также иные, легко гидролизуемые S-O- и O=S-содержащие соединения, которые способны переходить с поверхности частиц катализаторов в водную фазу, обуславливая низкие значения pH (табл. 3) и агрегацию порошковых частиц.

На рис. 4 приведены результаты предварительного скрининга эффективности гидродесульфирования (ГДС) ДБТ ($S_{ост}$) в присутствии образцов, приготовленных во временном интервале диспер-

Таблица 3. Катализаторы, значения pH водных фаз их суспензий, гидродесульфуряющая способность и состав продуктов реакции ГДС ДБТ

№	Катализатор	S _{ост} , ppm ^a	Состав продуктов реакции ^b , %				pH ^b	Константа ^f , k, ч ⁻¹
			БФ	ЦГБ	ТГДБТ	БЦГ		
1	MoS ₂ (0); (ДМИ-7)	405	–	–	–	–	2.44	0.22
1.1	*MoS ₂ (8)	105	53.8	45.6	0.61	Отс.	2.10	0.46
1.2	*MoS ₂ +100H ₂ O(8)	161	44.2	53.7	2.12	Отс.	2.11	0.25
1.3	*MoS ₂ +200CH ₃ OH(12)	7	49.0	50.0	1.03	Отс.	2.80	0.35
S-1	*MoS ₂ +200CH ₃ OH(8)	50	88.2	11.1	0.70	Отс.	2.60	0.39
S-2	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(8)	3	43.0	57.0	Отс.	Отс.	2.10	0.65
S-3	*MoS ₂ +50CH ₃ OH(8)	25	92.9	7.1	0.09	Отс.	2.30	0.38
S-4	*MoS ₂ +25CH ₃ OH(8)	47	83.6	13.2	3.21	0.13	2.56	– ^d
S-5	*MoS ₂ +100C ₂ H ₅ OH(8)	20	91.1	8.9	Отс.	Отс.	2.27	0.40
S-6	*MoS ₂ +100C ₄ H ₉ OH(8)	28	94.2	5.8	Отс.	Отс.	2.38	0,41
S-7	*MoS ₂ +100C ₆ H ₈ (8)	47	91.4	8.6	Отс.	Отс.	2.41	–
1.4	«Холостой» ^e	470	–	–	–	–	2.44	–

^a Гидродесульфуряющая способность порошков относительно ДБТ;

^b Состав продуктов модельной реакции по данным ХМС, где БФ – бифенил, ЦГБ – циклогексилбензол, ТГДБТ – тетрагидродибензотиофен (результаты хромато-масс-спектрометрии);

^b Значения pH водной фазы порошковых суспензий;

^f Константа скорости конверсии ДБТ, k, ч⁻¹;

^d Обозначение «–» соответствует отсутствию данных;

^e Вместо порошкового катализатора взято 0.01 мл H₂SO₄.

гирования молибденита 0.5–16.0 ч и при допировании метанола в количествах от 25 до 200 мкл. Как следует из данных рис. 4, увеличение объема метанола от 100 до 200 мкл сопровождается необходимостью (с точки зрения глубины ГДС) продления времени МА-измельчения образца с 8-ми до 12 ч. Только при этом условии (рис. 4) остаточное содержание серы снижается с 50 до S_{ост} = 7 ppm. С учетом результатов, приведенных на рис. 4, основная часть экспериментов в данной работе выполнена на образцах со временем МА = 8 ч (табл. 3).

Как следует из данных табл. 3, для 4-х образцов S-1–S-4, приготовленных при одинаковом времени МА = 8 ч (рис. 3, табл. 3), снижение объема допированного метанола от 200 мкл до 100, 50 и 25 мкл, сопровождается изменением значений S_{ост} в продуктах ГДС ДБТ в ряду 50...3...25...47 ppm соответственно. Причем, разница в количестве метанола лишь на 50 мкл, сопровождается 8-ми кратным уменьшением значений по остаточной сере в гидродесульфуризате (табл. 3, катализаторы S-3 и S-2, S_{ост} = 25 и 3 ppm соответственно). Это позволяет отметить «пороговый» характер возрастания

активности для образца S-2. Такого рода эффекты отражают высокую структурную чувствительность молибденита к количеству допируемого метанола в ходе МА, и, как следствие, изменению каталитической активности образцов. Возможно, это обусловлено слоистой структурой субстрата

Из данных табл. 3 следует, что образцы 1.3 и S-2 обеспечивают наибольшую глубину конверсии ДБТ (S_{ост} = 7 ppm и 3 ppm соответственно). Однако при этом наблюдаются почти двукратное различие в константах скорости реакции (0.35 и 0.65 соответственно). Оба образца получены при разных временах МА (12 и 8 ч) и при разных микроколичествах допированного метанола (200 и 100 мкл). Значения pH (табл. 3), которые отражают количественный уровень присутствия сульфат-анионов и других кислотообразующих S–O-структур на поверхности порошков, составляют 2.8 и 2.1. Последнее значение – самое низкое в исследованном ряду образцов. Состав продуктов реакции для катализатора S-2 представлен бифенилом (БФ) и циклогексилбензолом (ЦГБ) в количествах 43 и 57 % соответственно (рис. 5, маршрут реакции «1»). В

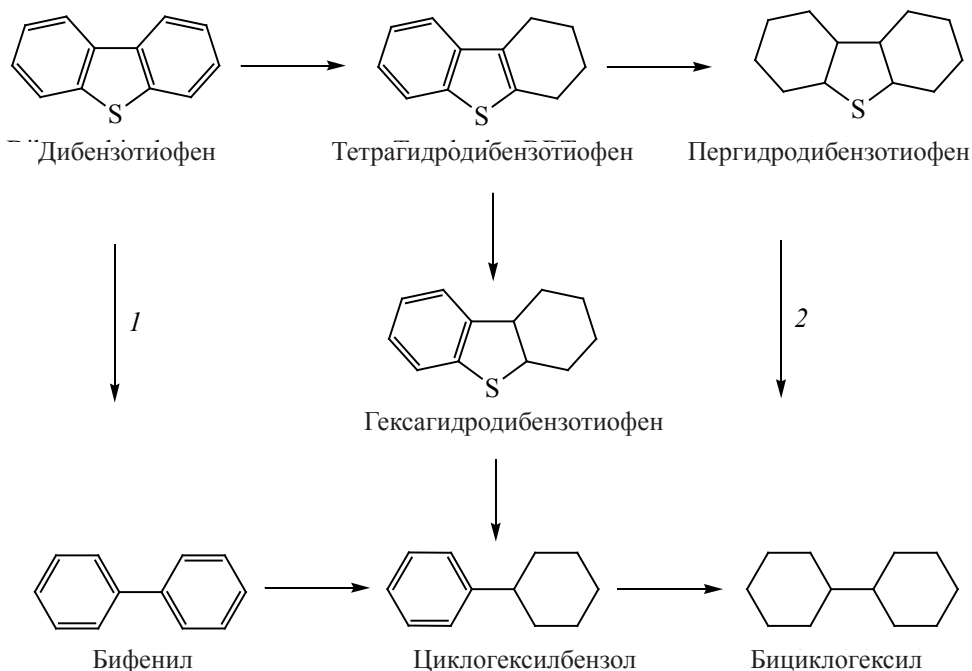


Рис. 5. Схема конверсии дибензотиофена.

составе гидродесульфуризатора, полученного в присутствии образца 1.3 (табл. 3), БФ и ЦГБ найден почти в равных количествах (49 и 50 %).

Для каталитической системы $*\text{MoS}_2 + 200\text{CH}_3\text{OH}$ (12) обнаружено появление еще и третьего продукта в количестве 1% (табл. 3, образец 1.3) – тетрагидродибензотиофена (ТГДБТ), который от-

сутствует в гидродесульфуризаторе для катализатора S-2.

Замена метанола на этанол, бутиловый спирт и гексан (S-5, S-6 и S-7, табл. 3) сопровождается преимущественной конверсией ДБТ в БФ в количестве 91–94%. Катализаторы размещены в табл. 3 в порядке уменьшения диэлектрической проницаемости (ϵ) их допантов. Такого рода подход находит отражение в изменении механизма реакции и увеличении вклада «крекирующего» («прямого») маршрута (рис. 5, маршрут «1»). Однако уровень конверсии ДБТ при этом остается невысоким ($S_{\text{ост}} = 20\text{--}47$). Константа скорости реакции гидродесульфирования ДБТ наибольшая (0.65 ч^{-1}) для образца S-2.

Интересен результат эксперимента, выполненного в присутствии протонной кислоты H_2SO_4 в количествах, когда обеспечивается значение $\text{pH} = 2.1$, характерное для наиболее активного катализатора S-2. По сравнению с ним, катализ протонной кислотой обеспечивает гидродесульфурющий эффект в модельной реакции только до $S_{\text{ост}} = 470 \text{ ppm}$ (табл. 3, образец 1.4, $S_{\text{исх}} = 500 \text{ ppm}$).

Для более явного представления характера взаимосвязи между результатами РФА и РФЭС

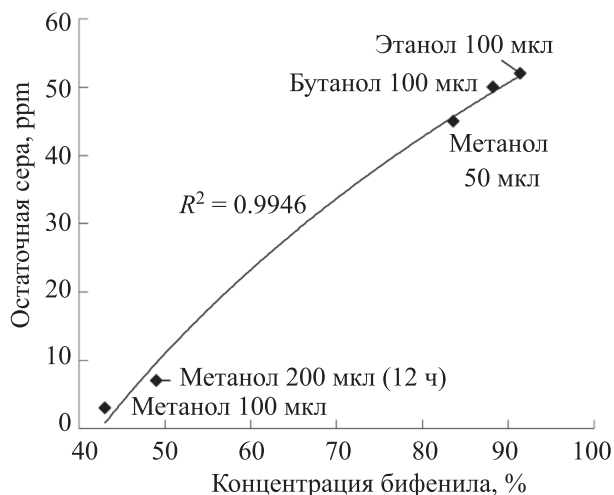


Рис. 6. Взаимосвязь глубины ГДС ДБТ ($S_{\text{ост}}$) и содержания в продуктах бифенила (время МА = 8 ч и 12 ч).

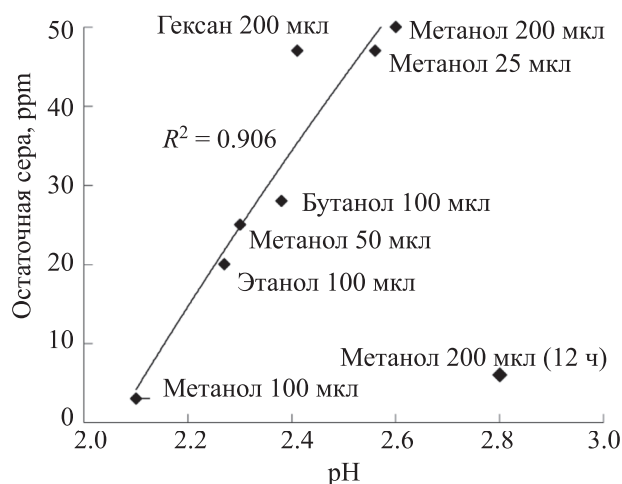


Рис. 7. Зависимость $S_{\text{ост}}$ в продуктах реакции от значений pH водных суспензий порошковых катализаторов, время МА = 8 ч.

(табл. 1–2) с каталитической активностью образцов (табл. 3) на рис. 6 приведена полиномиальная кривая, полученная для наиболее активных образцов ($S_{\text{ост}} < 30$ ppm, табл. 3), которая отражает взаимосвязь между содержанием остаточной серы и БФ в продуктах.

Из рис. 6 следует, что проявление высокого уровня гидродесульфурющей способности для массивных сульфидных катализаторов, исследованных в данной работе, сопровождается образо-

ванием бифенила в количествах менее 50%, что соответствует маршруту конверсии ДБТ по «крекирующему механизму». Иными словами, присутствие бифенила в продуктах гидродесульфирования ДБТ в количестве, не превышающем 50%, является не только маркером «прямого» маршрута реакции, но и высокой гидродесульфурющей способностью катализаторов в исследованной серии.

На рис. 7 приведена линейная корреляция для кластерной совокупности точек, которая отражает опосредованную взаимосвязь между значениями pH водных фаз суспензий (табл. 3) CH_3OH -допированных нанопорошков (для времени МА = 8 ч) и глубиной десульфирования ДБТ в их присутствии.

Достоверность линейной аппроксимации (рис. 7) составляет $R^2 = 0.9927$. В область линейной корреляции не попадают образцы со временем МА = 12 ч, допированные гексаном, водой и метанолом (рис. 7). Обращает на себя внимание тот факт, что значения pH водных фаз суспензий порошков лежат в сильноокислой области pH 2.1–2.6. При этом для диапазона $S_{\text{ост}} < 50$ ppm выраженной корреляции между количеством метанола (от 25 до 200 мкл) и гидродесульфурющей способностью образца с соответствующим значениям pH не прослеживается. Однако значения pH водной фазы порошковых суспензий могут рассматриваться в ка-

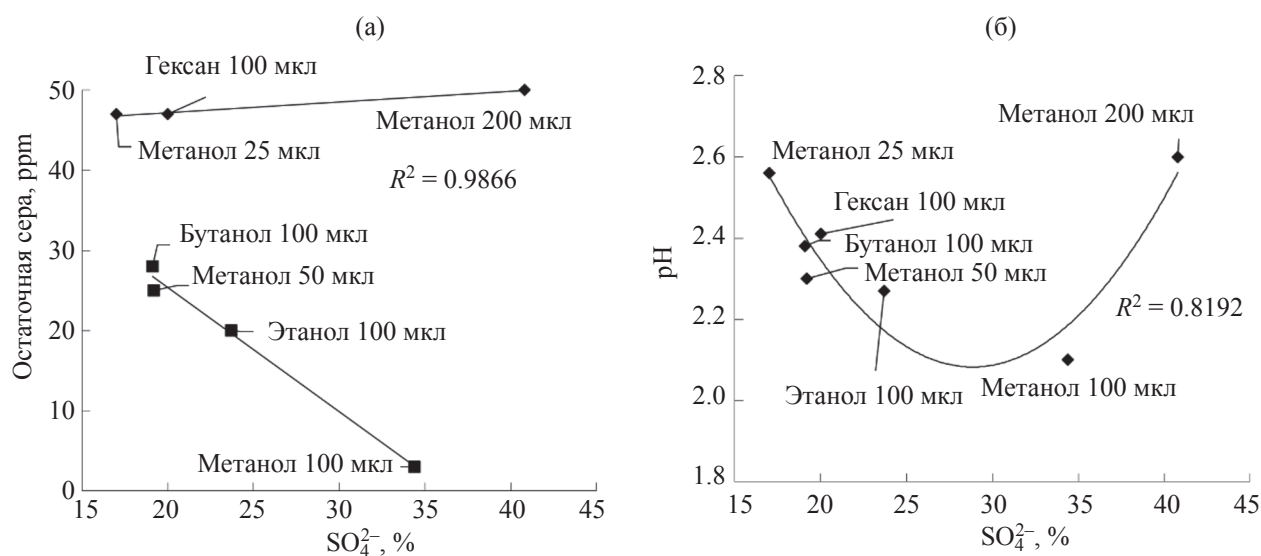


Рис. 8. Влияние поверхностной концентрации сульфат-анионов на содержание остаточной серы в продуктах гидродесульфирования и значения pH водной фазы порошковых суспензий: (а) – гидродесульфурющая способность порошков в зависимости от концентрации сульфат-анионов на их поверхности, время МА = 8 ч; (б) – взаимосвязь значений pH порошковых дисперсий с концентрацией сульфат-анионов на их поверхности.

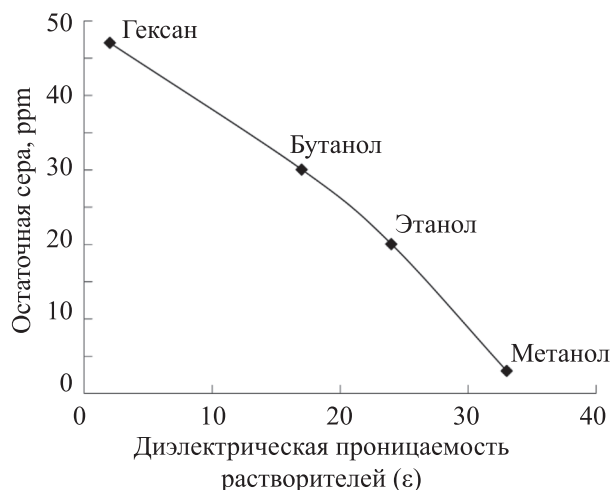


Рис. 9. Влияние величины диэлектрической проницаемости допированных органических жидкостей на каталитическую активность порошков; время МА = 8 ч, объем допантов 100 мкл.

честве прогностического признака каталитической активности порошка.

Следует закономерный вопрос – в какой же степени значения рН обусловлены присутствием именно сульфат-анионов на поверхности МА-порошков молибденита? В определенной мере ответ отражен на рис. 8а, где представлена зависимость между значениями $S_{ост}$ и поверхностной концентрацией сульфат-анионов (РФЭС). Как следует из рис. 8а (верхняя прямая), для наиболее активных образцов ($S_{ост} < 30$ ppm) наблюдается линейная зависимость между концентрацией сульфат-анионов на их поверхности (SO_4^{2-} %) и содержанием остаточной серы в продуктах реакции. В то время как три порошка, приготовленные в несколько иных условиях (рис. 8а, нижняя прямая), демонстрируют низкую гидродесульфирующую способность ($S_{ост} = 47–50$ ppm) в диапазоне концентрации $SO_4^{2-} = 8–43\%$.

На рис. 8б представлена зависимость полиномиального характера, которая подтверждает (рис. 3), что сульфат-анионы не являются единственными кислотообразующими субстратами в водной фазе порошковых суспензий (рис. 8б), которые лабильны, как и сульфат-анионы, и легко гидролизуются до соответствующих кислот.

Следует отметить, что в публикациях последних лет отмечается положительное влияние соеди-

нений, содержащих S–O-структурные фрагменты в сульфидных катализаторах, на их активность в процессах ГДС. Причина названного эффекта на сегодня не ясна. Изложенные в данной работе результаты согласуются с выводами других авторов применительно к каталитическим системам иного состава и способов получения [16].

При измельчении молибдендисульфида в дисперсионных жидких средах, происходит физическая сорбция растворителя на его поверхности [4]. Так что на конечные физико-химические свойства МА- MoS_2 существенное влияние может оказывать диэлектрическая проницаемость (ϵ) среды диспергирования [17], которая, в свою очередь, определяет кулоновскую силу взаимодействия между точечными зарядами на поверхности измельчаемого материала. Предварительные подтверждения сказанному уже были озвучены выше, при обсуждении результатов табл. 2 и табл. 3.

Специфичность MoS_2 -систем, представленных в данной работе, обусловлена не только различным типом и количеством допируемых жидкостей, но и, как следствие, неоднородным химическим составом вновь образующихся нанокристаллитных поверхностей. Это различные совокупности ионов, оксидов Mo, SO_4^{2-} -групп, S–H- и S–O-структурных фрагментов (рис. 3). Так как степень разделения индуцированных зарядов в полученных порошковых образцах (табл. 3) будет различаться из-за разницы в значениях ϵ , то ожидаемым будет и различный вклад допантов в каталитическую активность МА-образцов. В литературных источниках такого рода подход к оценке влияния микроколичеств допированных жидкостей прежде не рассматривался.

На рис. 9 приведена опосредованная взаимосвязь величины диэлектрической проницаемости органических жидкостей (интервал значений $\epsilon = 233$), использованных в данной работе в роли допантов, с каталитической активностью порошков на основе молибденита (для времени МА = 8 ч, объем добавки 100 мкл).

Как следует из рис. 9, гидродесульфирующая способность МА-образцов относительно ДБТ в модельной реакции ($S_{ост}$) изменяется от 3 до 47 ppm (табл. 3). Этот результат позволяет полагать, что в использованных условиях приготовления МА-порошков, обеспечивается свободный и равномер-

Таблица 4. Характеристики смесевой дизельной фракции (ДФ^а); катализатор гидроочистки *MoS₂+100CH₃OH(8)

Сырье	S, мас. %	N, ppm	ρ, г/см ³	Цетановый индекс (расчетный)	Ароматические соединения, мас. %			
					моно	ди-	три-	полициклические ароматические соединения
ДФ ^а	2.082	184	0.8574	49	22.92	11.15	1.84	12.99

Исходное содержание серы в дизельном сырье 2.082 мас. %
Общее содержание ароматических соединений в ДФ 48.90%
В разбавленной гексадеканом ДФ содержание S_{исх} = 500 ppm
После гидроочистки ДФ содержание S_{ост} = 62 ppm

^а Состав смесевой ДФ: прямогонная ДФ (90%) + ДФ стадии каталитического крекинга (10%) Рязанского НПЗ; температурный интервал 180–360°C.

ный доступ допантов к поверхности субстрата. Наблюдаемая на рис. 9 зависимость носит симбатный характер, когда с возрастанием значений диэлектрической проницаемости допанта возрастает и гидродесульфуряющая способность МА-образца. Приведенные данные переключаются с данными табл. 2.

Наибольшей гидродесульфуряющей способностью в исследованном ряду допантов обладает CH₃OH-молибденит (*MoS₂+100CH₃OH(8)). Для данного образца (табл. 3, S-2) показано, что его каталитическая активность сохраняется на неизменном уровне при 5-ти кратном циклическом использовании, в том числе, и после хранения в течение 6 месяцев (S_{ост} ≤ 3 ppm). Важно, что такого рода способность воспроизводится без промежуточной регенерации поверхности образца, при условии хранения его под слоем растворителя.

Ниже приводятся результаты гидроочистки смесевой дизельной фракции (ДФ) с высоким содержанием серы, азота и ароматических углеводородов, ее исходный состав приведен в табл. 4 в присутствии образца *MoS₂+100CH₃OH(8).

Из литературных источников хорошо известно [18], что присутствие в исходном сырье азотистых гетероароматических соединений, а также полиароматических конденсированных структур, существенным образом осложняет процесс гидроочистки. Это связано с конкуренцией и блокированием каталитически активных центров, а также их отравлением. Очевидно, что в соответствии с данными табл. 4, приведенный групповой состав дизельного сырья является достаточно «жестким» для проведения его гидроочистки в сравнительно

мягких обозначенных условиях по температуре и давлению.

Тем не менее, в процессе гидродесульфирования компонентов ДФ на катализаторе *MoS₂+100CH₃OH(8) было достигнуто снижение по содержанию остаточной серы в 8 раз (S_{ост} = 62 ppm). В соответствии с литературными данными, избыток водорода в гидропроцессах составляет 200–600–1000–1200 раз [19]. Условия экспериментов в данной работе соответствуют четырехкратному недостатку по H₂, что свидетельствует в пользу значительно большего ресурса предложенных новых катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях твердофазной механоактивации молибденита в инертной атмосфере, содержащей малые количества полярных/неполярных жидкостей, впервые получены новые массивные нанесенные однокомпонентные сульфидные катализаторы, обладающие высоким уровнем гидродесульфуряющей способности. Показано, что микроколичества допируемых полярных и неполярных жидкостей способны оказывать существенное влияние на дисперсность порошков, химическое состояние их поверхности и каталитическую активность, причем, в соответствии с диэлектрической проницаемостью органических допантов. При этом уровень дефектности нанокристаллитов МА-молибденита не является определяющим критерием их каталитической активности. Установлено, что химическая деградация образцов на воздухе сопровождается образованием поверхностных сульфат-анионов, экранирующих активные каталитические центры,

которыми могут являться ионы Мо в различных степенях окисления. Сульфат-анионы обуславливают агломерирование наночастиц, экранируют активные центры, способствуя сохранению активности образцов нанодисперсного молибденита на исходном уровне в течение длительного времени (6–12 месяцев). Механизм реакции гидрогенолиза ДБТ в большей мере соответствует «крекирующему» маршруту реакции. Даже при недостатке водорода в реакторе, в присутствии метанол-содержащего MoS₂-интеркалата (100 мкл), содержание серы в разбавленной ДФ снижается в шесть раз.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Федушак Таисия Александровна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2441-8148>

Уймин Михаил Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3906-8101>

Майков Владислав Владимирович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4028-4354>

Акимов Аким Семенович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7953-1477>

Журавков Сергей Петрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0127-302X>

Восмериков Александр Владимирович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7569-0902>

Просвирин Игорь Петрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0351-5128>

Величкина Людмила Михайловна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3137-3796>

Степанов Андрей Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1660-5568>

Коган Виктор Миронович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3999-1855>

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках проекта 0295-2021-0004 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук и Госзадания (тема «Магнит», Г.р. № ААА-А-А18-118020290129-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варакин А.Н., Сальников В.А., Пимерзин А.А., Никольшин П.А. Влияние кислородсодержащих соединений на глубину и селективность гидропревращений дибензотиофена и нафталина на массивных и нанесенных Co(Ni)MoS₂ катализаторах // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 12. С. 1622–1632. <https://doi.org/10.1134/S0044461819120132>
2. Eijsbouts S., Mayo S.W., Fujita K. Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application // Appl. Catalysis A: General. 2007. V. 322. P. 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.008>
3. Polyakov M., Indris S., Schwamborn S., Mazheika A., Poisot M., Kienle L., Bensch W., Muhler M., Grünert W. Mechanochemical activation of MoS₂—surface properties and catalytic activities in hydrogenation and isomerization of alkenes and in H₂/D₂ exchange // J. of Catalysis. 2008. V. 260. № 2. P. 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.10.005>
4. Kouzu M., Uchida K., Kuriki Y., Ikazaki F. Microcrystalline molybdenum sulfide prepared by mechanical milling as an unsupported model catalyst for the hydrodesulfurization of diesel fuel // Appl. Catalysis A: General. 2004. V. 276. № 1–2. С. 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.010>
5. Княжева О.А., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Дроздов В.А., Тренихин М.В., Леонтьева Н.Н., Василевич А.В., Лихолобов В.А. Механохимический синтез нанокристаллических никель-молибденовых соединений, их морфологические особенности и применение в катализе. III. Каталитические свойства массивных сульфидных Ni-Mo-катализаторов, синтезированных методом механохимической активации // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 1. С. 135–135. <https://doi.org/10.7868/S0453881114010055>
6. Федушак Т.А., Уймин М.А., Ермаков А.Е., Акимов А.С., Щеголева Н.Н., Петренко Т.В., Журавков С.П., Восмериков А.В. Использование механоактивации для получения сульфидных катализаторов гидрогенолиза // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. № 6. С. 683–687.
7. Feduschak T., Akimov A., Morozov M., Uymin M., Zaikovskii V., Prosvirin I., Vosmerikov A., Zhuravkov S., Vlasov V., Kogan V. Synthesis and characterization of mechanically activated bulky molybdenum sulphide catalysts // Comptes Rendus Chimie. 2016. № 19. P. 1315–1325. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.01.011>
8. Старцев А.Н., Захаров И.И. Сульфидные катализаторы гидрообессеривания: структура активного компонента и механизм каталитического действия // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 6. С. 579–601. <https://doi.org/10.1070/RC2003v072n06ABEH000772>

9. Gao D., Si M., Li J., Zhang J., Zhang Z., Yang Z., Xue D. Ferromagnetism in freestanding MoS₂-nanosheets // *Nanoscale Research Letters*. 2013. V. 8. № 1. Article number 129. P. 1–8. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-129>
10. Климов О.В. Бифункциональные катализаторы в гидрогенизационных процессах нефтепереработки // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2011. Т. 19. № 1. С. 59–66.
11. Uchida K., Kuriki Y., Tasaka Y., Kamiya K., Kawai K., Yoda S., Oshimura S., Yumura M., Ikazaki F. Ultrafine molybdenum sulfide particles prepared by mechanical milling and the catalytic activity // *J. Soc. powder Technology*. 1997. V. 34. № 9. P. 660–665. <https://doi.org/10.4164/sptj.34.660>
12. Kimura K. Catalytic activity of molybdenum sulfide prepared by mechanical milling // *Trans. MRS. Japan*. 2000. V. 25. P. 147–150.
13. Сергеев Г.Б. *Нанохимия*. М.: МГУ, 2003. 288 с.
14. Palache C., Frondel C., Dana J.D., Dana E.S., Berman H. *The System of Mineralogy*. Ed. J.D. Dana and E.S. Dana. New York: John Wiley & Sons, 1944. V. 1. P. 328–331.
15. Скуг Д.А., Уэст Д.М. *Основы аналитической химии*. М.: Мир. 1979. Т. 1. 480 с.
16. He Z., Que W. Molybdenum disulfide nanomaterials: structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction // *Applied Materials Today*. 2016. V. 3. P. 23–56. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.02.001>
17. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Логинова А.Н., Шарихина М.А., Жилкина Е.О., Еремина Ю.В. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных фракций на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторах // *Нефтехимия*. 2004. Т. 44. № 4. С. 274–277 [Tomina N.N., Pimerzin A.A., Loginova A.N., Sharikhina M.A., Zhilkina E.O., Eremina Yu.V. Catalytic hydrofining of petroleum fractions on modified nickel-molybdenum-alumina catalysts // *Petrol. Chemistry*. 2004. V. 44. № 4. P. 246–249].
18. Федущак Т.А., Уймин М.А., Акимов А.С., Морозов М.А., Петренко Т.В., Восмеригов А.В., Журавков С.П. Твердофазный синтез массивных катализаторов гидродесульфирования на основе молибденита и малых количеств полярных жидкостей // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016. Т. 24. № 2. С. 209–215. <https://doi.org/10.15372/KhUR20160213>
19. Овсиенко О.Л., Дорохов В.С., Гусева А.И., Криворученко Д.С., Пугачева Л.В., Сидельников И.В., Никульшин П.А. Физико-химические и функциональные характеристики материалов и катализаторов защитных слоев гетерогенных процессов гидроочистки. I. Материалы активной фильтрации (МАФ) // *Катализ в промышленности*. 2019. Т. 16. № 4. С. 316–328. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2019-4-316-328>