

УДК 66.092.094.25.097

DOI: 10.15372/KhUR20160213

Твердофазный синтез массивных катализаторов гидродесульфирования на основе молибденита и малых количеств полярных жидкостей

Т. А. ФЕДУЩАК¹, М. А. УЙМИН², А. С. АКИМОВ¹, М. А. МОРОЗОВ¹, Т. В. ПЕТРЕНКО¹, В. А. ВОСМЕРИКОВ¹, С. П. ЖУРАВКОВ³¹Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)

E-mail: taina@ipc.tsc.ru

²Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург 620990 (Россия)³Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
проспект Ленина, 30, Томск 634050 (Россия)

Аннотация

Впервые, в одну стадию, методом твердофазной механоактивации коммерческого молибденита синтезированы образцы MoS_2 с малыми добавками полярных жидкостей. Обсуждаются физико-химические характеристики катализаторов, полученные с привлечением методов седиментационного анализа, РСА, РФЭС, ПЭМ, термического анализа. Обнаружена высокая активность катализатора с малыми добавками метанола в модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена. Показано, что уровень дефектности не определяет гидродесульфлирующую способность монокатализаторов в модельной реакции. Исследована взаимосвязь между физико-химическими характеристиками катализаторов и их активностью в модельной реакции. Сделаны выводы о маршрутах протекания реакции на основе анализа состава гидродесульфураторов методом хромато-масс-спектрометрии.

Ключевые слова: механоактивация, дисульфид молибдена, нанокатализаторы, гидродесульфирование

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наноразмерный дисульфид молибдена (MoS_2) привлекает все большее внимание исследователей в качестве катализатора и фоточувствительного элемента в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии или в иных оптоэлектронных устройствах. Об этом свидетельствует спонтанный рост тематических публикаций [1]. В литературе описаны многочисленные подходы к получению MoS_2 в высокодисперсном состоянии. Например, высокотемпературное разложение тетрамолибдата аммония [2] или взаимодействие гептамолибдата аммония с элементарной серой [3], электровзрывного нанопорошка Mo и элементарной серы, в ус-

ловиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [4], реакция сульфидирования оксида Mo серой в условиях механообработки [5] и др. Обычно завершающей стадией является измельчение продукта в условиях механоактивации в жидкой дисперсионной среде. Конечный продукт (MoS_2) различается формой нанокристаллов, каталитической активностью и фотопроводящей способностью.

Перспективным представляется подход, предполагающий использование минерала молибденита (MoS_2 , коммерческий продукт) в качестве размерного прекурсора активного компонента массивного сульфидного катализатора. Авторы работы [6] получали катализатор из очищенного минерала молибденита в активационной мельнице оригинальной кон-

струкции, в среде бутанола. Продукт характеризовался высокой концентрацией дефектов и по уровню активности в модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена (ДБТ), а также гидроочистки тяжелой нефтяной фракции не уступал лучшему японскому промышленному нанесенному катализатору сравнения.

В данной работе исследовано влияние условий механообработки крупнокристаллического дисульфида молибдена в присутствии малых добавок полярных жидкостей на структурные особенности образующихся нанокристаллитов, а также их активность в модельной реакции гидрогенолиза ДБТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение катализаторов

Катализаторы готовили из коммерческого крупнодисперсного порошка дисульфида молибдена (MoS_2 , очищенный молибденит марки ДМИ-7). Содержание основного вещества (MoS_2) составляет 99.72 %, фракции размером ≤ 7 мкм не менее 99.00 %. Порошок ДМИ-7 подвергали механоактивации (МА) в вертикальной вибрационной мельнице при соотношении масс порошка и шаров, равном 1 : 60, частоте 16 Гц, амплитуде 2 мм в атмосфере аргона. Добавки полярных жидкостей (CH_3OH и H_2O) к MoS_2 составляли 100 и 200 мкл (метанола) и 100 мкл (воды) на 3 г молибденита. Массовое соотношение реагентов $\text{MoS}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (H_2O) было равным 38 : 1 и 18 : 1 соответствен-

но. Время МА для метанола (100 мкл) составило 1.5, 3, 5 и 8 ч, для 200 мкл – 5, 8, 12 и 16 ч; для 100 мкл воды – 8 ч. Образцы хранили в сухом аргоновом боксе. В обозначении образцов катализаторов, например, $^*\text{MoS}_2 + 100\text{CH}_3\text{OH}(8)$, символ “*” означает, что образец подвергали МА; $100\text{CH}_3\text{OH}(8)$ – добавка метанола к MoS_2 составляет 100 мкл, а время совместной МА реагентов равно 8 ч.

Седиментационный анализ

Распределение частиц по размерам в образцах определяли с помощью дисковой центрифуги CPS Disk Centrifuge DC24000 (CPS Instruments, США). Условия съемки: диапазон размеров 0.1–4 мкм, частота вращения 2330 мин^{-1} . Подготовка пробы к анализу: 20 мг образца, 20 мг синтанола (ПАВ) и 5 мл воды, обработка в УЗ-ванне 2 мин. Затем осуществляли ввод пробы.

Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Рентгенографические исследования выполнены с использованием дифрактометра Discover D8 (Bruker, Германия) в интервале углов 8–46°, в монохроматическом CuK_α -излучении. Размеры нанокристаллитов L определяли по областям когерентного рассеяния образцов. Значения межплоскостных расстояний ($D002$) найдены с привлечением уравнения Дебая–Шеррера [7]. Вклад микродеформаций оценивали по изменению величин $D002$

ТАБЛИЦА 1

Структурные параметры и каталитическая активность исходных и механоактивированных образцов MoS_2 в присутствии и отсутствии воды и метанола

Номер образца	Катализаторы	L , нм	$D002$, Å	$\Delta d/d \cdot 10^3$	c/a	Остаточная сера, $S_{\text{ост}}$, мкг/г	Константа, k , ч^{-1}
1	$\text{MoS}_2(0)$	50	6.15	2.1	3.888	405	0.22
2	$^*\text{MoS}_2(4)$	20	6.15	2.6	3.909	385	0.08
3	$^*\text{MoS}_2(8)$	12	6.20	8.8	3.954	105	0.46
4	$^*\text{MoS}_2 + 100\text{H}_2\text{O}(8)$	13	6.19	3.5	3.921	161	0.25
5	$^*\text{MoS}_2 + 100\text{CH}_3\text{OH}(8)$	25	6.19	2.3	3.912	3	0.65
6	$^*\text{MoS}_2 + 100\text{CH}_3\text{OH}(12)$	10	6.17	8.6	3.945	172	0.26
7	$^*\text{MoS}_2 + 200\text{CH}_3\text{OH}(8)$	24	6.15	3.0	3.906	50	0.39
8	$^*\text{MoS}_2 + 200\text{CH}_3\text{OH}(12)$	14	6.17	2.4	3.916	7	0.35

и внутренних упругих микродеформаций $\Delta d/d$. Уровень дефектности и микронапряжений оценивали по изменению параметров элементарной ячейки (c/a ; табл. 1). Математическую обработку результатов осуществляли с использованием порошковой базы данных PDF-4+ Международного центра дифракционных данных (ICDD).

Метод просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ)

Электронно-микроскопические исследования образцов проводили с использованием электронного микроскопа JEM-2010 (Jeol Ltd., Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Пространственное разрешение прибора составляет 1.4 \AA по решетке.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Все эксперименты выполнены на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS с использованием излучения AlK_α ($h\nu = 1486.6 \text{ эВ}$). Шкалу энергий связи $E_{\text{св}}$ предварительно откалибровали по положению пиков основных уровней золота и меди $\text{Au}4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Образцы наносилились в виде порошка на двухсторонний проводящий медный скотч. Для калибровки использовалась линия $\text{C}1s$ ($E_{\text{св}} = 284.8 \text{ эВ}$) от углерода, присутствующего на поверхности катализатора. Для анализа изменений атомных концентраций элементов по глубине применяли методику ионного травления поверхности образцов. Травление проводилось с помощью ионной пушки IQE 11/35 (SPECS) с энергией ионов аргона 1.05 кВ, плотность тока составляла $6\text{--}8 \text{ мкА/см}^2$. Скорость травления поверхности (оценка проводилась по калиброванным тонким пленкам InAs/SiO_2 и Al_2O_3) составила $0.3\text{--}0.5 \text{ нм/мин}$, суммарное время травления для образцов – 5 и 15 мин. Дополнительно проведена запись отдельных спектральных регионов элементов, представленных в образцах, с целью определения их химического состояния. Проводилась запись линий $\text{S}2p$, $\text{S}2s + \text{Mo}3d$, $\text{C}1s$ и $\text{O}1s$. Обзорные спектры и отдельные регионы записывались с энергией пропускания $\text{HV} = 20 \text{ эВ}$. Определение относительно-

го содержания элементов на поверхности катализаторов и соотношение их атомных концентраций, как для исходной поверхности, так и после ее травления ионами аргона, осуществлялось по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [8].

Синхронный термический анализ с масс-спектрометрией (СТА-МС)

Исследования методом совмещенной термогравиметрии (ТГ/ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с масс-спектрометрическим анализом (МС) летучих продуктов выполнены с использованием прибора STA-449C (Netzsch), совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C. Нагрев образцов до и после их участия в модельной реакции гидрогенолиза ДБТ осуществляли на воздухе (скорость потока 20 мл/мин) до температуры $650 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$. Для обработки ТГ/ДСК-результатов использовали программу Proteus Analysis.

Определение каталитической активности

Активность приготовленных каталитических систем оценивали в модельной реакции гидрогенолиза ДБТ. Критериями оценки служили уровень остаточной серы (анализатор серы Oxford Instruments Lab-X 3500 SCL) в гидрогенизатах и константы скорости превращения модельных соединений. Эксперименты по тестированию катализаторов выполняли в автоклаве типа Autoclave Engineers с вместимостью реактора 100 мл, при давлении 3.4 МПа , температуре $340 \text{ }^\circ\text{C}$ ($S_{\text{исх}} = 500 \text{ мкг/г}$). Катализатор, помещенный в реактор, в течение 1 ч выдерживали в токе азота при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$, затем в атмосфере водорода (при температуре $390 \text{ }^\circ\text{C}$); навеска катализатора 0.64 г ; объем гексадекана, содержащего ДБТ, 80 мл . Состав продуктов в гидродесульфуризаторах идентифицировали по результатам хромато-масс-спектрометрического анализа (ХМС) с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы Thermo Scientific (Германия). Константы

скорости гидрогенолиза ДБТ определяли, исходя из предположения о псевдопервом порядке превращения ДБТ:

$$C_{\text{ДБТ}} = C_{\text{ДБТ}}^0 e^{-kt} \quad (1)$$

Из тангенса угла наклона зависимости $\ln(C_{\text{ДБТ}}^0/C_{\text{ДБТ}})$ от времени t получали соответствующие значения константы скорости. Пробы объемом 0.5 мл из реактора отбирали через 0.5, 1, 2, 3, 4, 6 и 7 ч.

На основе товарного реагента MoS_2 приготовлены две серии однокомпонентных катализаторов (см. табл. 1) при различном времени их МА. Первая серия – в присутствии малых количеств полярных жидкостей (вода, метанол), а вторая – без них. Далее приведены результаты по исследованию структуры образцов до и после их участия и каталитической активности в модельной реакции гидрогенолиза ДБТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам седиментационного анализа, дисперсность приготовленных катализаторов (см. табл. 1) описывается асимметричными куполообразными дифференциальными кривыми. Частицы каталитических образцов агломерированы и содержат две фракции: 120–145 нм и свыше 188 нм, причем массовая доля более тонкой фракции составляет 21–25 %.

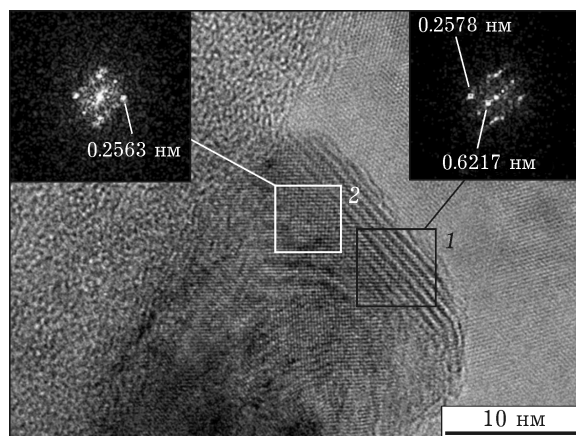


Рис. 1. Электронная микрофотография катализатора $^*\text{MoS}_2 + 100\text{CH}_3\text{OH}(8)$ после реакции. На вставках приведены Фурье-изображения для областей 1 и 2.

Средний размер частиц наиболее тонкой фракции частиц для системы $^*\text{MoS}_2 + 100\text{CH}_3\text{OH}(8)$ равен 139 нм. На электронной микрофотографии катализатора $^*\text{MoS}_2 + 100\text{CH}_3\text{OH}(8)$ до его участия в реакции наблюдаются участки со слоистой структурой. Моно- и мультислойные фрагменты MoS_2 с линейным размером $L \geq 20$ нм и числом слоев от 10 до 20 агломерированы, характеризуются слабой взаимной упорядоченностью, содержат множественные дефекты. Обнаружено увеличение межплоскостных расстояний от 0.615 нм (как в исходном MoS_2) до 0.622, 0.639, 0.658 нм и выше.

ТАБЛИЦА 2

Значения энергии связи элементов и соотношение их атомных концентраций в изученных образцах

Номер образца	Образцы	Энергии связи элементов, эВ				Соотношение атомных концентраций		
		S2p	Mo3d	C1s	O1s	S/Mo	$\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$	$\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{4+}$
1	$^*\text{MoS}_2 + 100\text{CH}_3\text{OH}(8)$ Ar-0 мин; исходный	162.3 169.2	229.2	284.8	532.1	2.1	0.61	0.69
2	$^*\text{MoS}_2 + 100\text{CH}_3\text{OH}(8)$ Ar-5 мин 169.0	162.2	229.1	284.8	531.9	1.4	0.23	0.39
3	$^*\text{MoS}_2 + 100\text{CH}_3\text{OH}(8)$ Ar-15 мин 168.9	162.1	228.9	284.8	531.8	1.1	0.16	0.32
4	$^*\text{MoS}_2 + 100\text{CH}_3\text{OH}(8)$, после реакции	162.3 169.2	229.2	284.8	532.2	2.1	0.03	0.06
5	$^*\text{MoS}_2 + 100\text{CH}_3\text{OH}(8)$ Ar-5 мин	162.3	229.0	284.8	532.1	1.5	0	0
6	$^*\text{MoS}_2 + 100\text{CH}_3\text{OH}(8)$ Ar-15 мин	162.2	228.8	284.8	532.0	1.3	0	0

Дисперсность катализатора $^*MoS_2 + 100CH_3OH(8)$ после его участия в модельной реакции повышается (рис. 1). В нанокристаллических пачечных структурах появляются новые дефекты, угловые сдвиги и расщепление слоев по типу эксфолиации. Эти тенденции характерны для всего ряда исследованных катализаторов.

Отчасти это согласуется с литературными данными о повышении значений текстурных характеристик для нанесенных катализаторов после их участия в процессе гидроочистки [9].

Известно, что активность любых катализаторов определяется состоянием их активной фазы [10]. Применительно к исследованным катализаторам важно знать, в каком состоянии находятся Mo и S на их поверхности. В табл. 2 приведены характеристики РФЭС-спектров для образцов $^*MoS_2 + 100CH_3OH(8)$ до и после модельной реакции.

О положении пиков в обзорных РФЭС-спектрах образцов можно судить по энергии связи элементов. В спектрах уровня $Mo3d$ энергия связи основного пика молибдена ($Mo3d5/2$) равна 229.2 эВ, что характерно для молибдена в сульфидном окружении, например в соединении MoS_2 . В спектре $S2p$ изученных образцов наблюдается интенсивный пик с энергией связи, равной 162.3 эВ (см. табл. 2), что свойственно сульфидам (сера находится в состоянии S^{2-}). Кроме того, в спектрах исходного образца $^*MoS_2 + 100CH_3OH(8)$ наблюдались пики со стороны больших значений энергии связи (~ 169.0 эВ). Пик с энергией связи (169 ± 0.2) эВ характерен для серы, связанной с кислородом, например в виде сульфат-ионов (SO_4^{2-}) или иных мостиковых структур [11, 12]. Соотношение сульфатной и сульфидной форм серы (SO_4^{2-}/S^{2-}) для данного образца равно 0.61 (см. табл. 2). В ходе аргонного травления поверхности исходного образца $^*MoS_2 + 100CH_3OH(8)$ количество сульфатной серы уменьшается. Это свидетельствует о том, что в приповерхностном слое катализатора присутствует частично окисленная сера вследствие его взаимодействия с воздухом. В катализаторе после реакции соотношение сульфатной и сульфидной форм серы существенно ниже (0.03, см. табл. 2), а уже после 5 мин травления поверхности ионами аргона сульфатная сера на поверхности не обнаруживается.

При этом данные РФЭС для образцов после реакции и после их обработки ионами Ar практически идентичны. Это подтверждает поверхностный характер окисления образцов.

Известно, что, чем выше дисперсность реагента и уровень его дефектности, тем выше его реакционная способность. Аналогичный подход используется и при оценке уровня активности каталитических систем. Например, в [6] при получении катализаторов с высокой гидродесульфурющей способностью в модельной реакции гидрогенолиза ДБТ наиболее высокая концентрация дефектов, которую авторы также определяют по РСА-характеристикам образцов, служит основным ориентиром. Тем не менее вопросы влияния размерного фактора, концентрации дефектов и межплоскостных расстояний на активность массивных сульфидных катализаторов, полученных МА, освещены в литературе недостаточно полно [2, 6].

На рис. 2 приведены рентнограммы исследованных катализаторов. Видно, что для всех образцов повторяются дифракционные линии при 14 (002), 33 (100), 40 (103) и 44° (105), характерные для исходного MoS_2 . Их уширение обусловлено дроблением крупных кристаллов на мелкие блоки, слабо ориентированные друг относительно друга, а также образующимися дефектами, микронапряжениями и микродеформациями. Как следует из данных табл. 1, измельчение исходного MoS_2 в течение 4 ч сопровождается уменьшением размеров его кристаллов в 2.5 раза

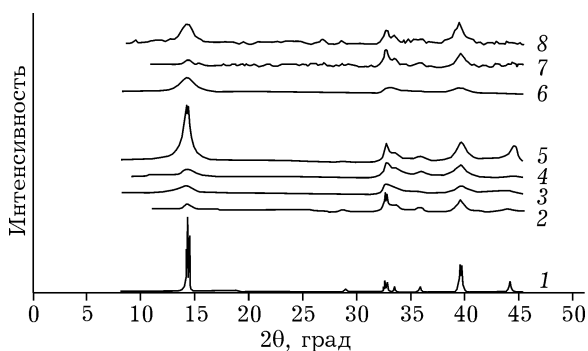


Рис. 2. Дифрактограммы катализаторов: 1 – $MoS_2(0)$, 2 – $^*MoS_2(4)$, 3 – $^*MoS_2(8)$, 4 – $^*MoS_2 + 100H_2O(8)$, 5 – $^*MoS_2 + 100CH_3OH(8)$, 6 – $^*MoS_2 + 100CH_3OH(12)$, 7 – $^*MoS_2 + 200CH_3OH(8)$, 8 – $^*MoS_2 + 200CH_3OH(12)$.

(L ; образец № 2); внутренние упругие микронапряжения ($\Delta d/d$) и микродеформации в элементарных ячейках (c/a) образующихся нанокристаллитов возрастают, но межплоскостные расстояния ($D002$) остаются неизменными. Увеличение времени МА того же образца до 8 ч приводит к четырехкратному возрастанию внутренних упругих напряжений в $^*MoS_2(8)$ и четырехкратному уменьшению размеров его кристаллов ($\Delta d/d$; см. табл. 1, образцы № 1, 3).

В то же время для систем № 3–5 (см. табл. 1), приготовленных при времени МА, равном 8 ч, но в присутствии эквивалентного количества CH_3OH и H_2O (100 мкл), структурные изменения носят иной характер. С одной стороны, допирование малых количеств полярных жидкостей незначительно влияет на межплоскостные расстояния (см. табл. 1). Вместе с тем, значения внутренних упругих напряжений для них уменьшаются в ряду: $^*MoS_2(8) > ^*MoS_2 + 100CH_3OH(8) > ^*MoS_2 + 100H_2O(8)$. Это соответствует эффекту нивелирования упругих микронапряжений в образующихся MoS_2 -нанокристаллитах, возникающих в ходе МА в присутствии полярных добавок.

Допирование в ходе МА к MoS_2 микроколичеств воды, вопреки литературным данным, не способствует существенному повышению его гидродесульфурирующей способности (см. табл. 1, образец № 4). Исследование влияния времени МА в интервале 5–16 ч для системы $^*MoS_2 + 200CH_3OH$ показало, что при 12 ч МА она проявляет наибольшую активность в модельной реакции ($S_{ост} = 7$ мкг/г; $k = 0.35$ ч⁻¹; см. табл. 1, образец № 8). Для 100 мкл метанола оптимальное время МА в диапазоне 1.5–16 ч составляет 8 ч. Это соответствует системе $^*MoS_2 + 100CH_3OH(8)$ и $S_{ост} = 3$ мкг/г ($k = 0.65$ ч⁻¹, см. табл. 1, образец № 5).

Согласно данным хромато-масс-спектрометрии, в составе гидродесульфуризаторов модельной реакции в случае $^*MoS_2 + 200CH_3OH(12)$ и $^*MoS_2 + 100CH_3OH(8)$ присутствуют бифенил, циклогексилбензол и тетрагидродибензотиофен (<5 %). Это указывает на преимущественное протекание реакции через крекинг связи C–S. Гидродесульфурирующая способность образцов $^*MoS_2 + 100CH_3OH(8)$ и $^*MoS_2 + 200CH_3OH(12)$, содержащих микроколичества метанола, в 40 и 20 раз превы-

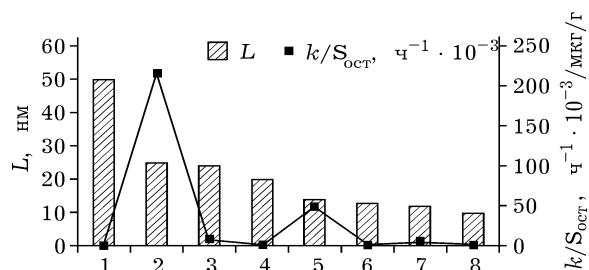


Рис. 3. Размер L и относительная активность $k/S_{ост}$ катализаторов: 1 – $MoS_2(0)$, 2 – $^*MoS_2 + 100CH_3OH(8)$, 3 – $^*MoS_2 + 200CH_3OH(8)$, 4 – $^*MoS_2(4)$, 5 – $^*MoS_2 + 200CH_3OH(12)$; 6 – $^*MoS_2 + 100H_2O(8)$, 7 – $^*MoS_2(8)$, 8 – $^*MoS_2 + 100CH_3OH(12)$. $k/S_{ост}$ – относительная активность.

шает каталитическую активность образца $^*MoS_2(8)$ без метанола.

С привлечением термического метода СТА-МС обнаружено, что вода и метанол покидают образцы $^*MoS_2 + 100H_2O(8)$ и $^*MoS_2 + 100CH_3OH(8)$ при температурах на 80 и 120 °C выше их температуры кипения. Это может быть обусловлено структурной или химической связанностью полярных микродобавок нанокристаллитами MoS_2 .

На рис. 3, 4 показана зависимость относительной активности катализаторов ($k/S_{ост}$) от размера и уровня дефектности их нанокристаллитов. Серия приготовленных нанокристаллитов соответствует среднему уровню дефектности: $L = 12$ –50 нм, $D002 = 6.19$ –6.20 Å; $\Delta d/d = (2.1 \cdot 10^{-3})$ – $(8.6 \cdot 10^{-3})$, $c/a = 3.888$ –3.954 (см. табл. 1).

Двумя пиками на рис. 3 отражается резкое увеличение десульфурирующей способнос-

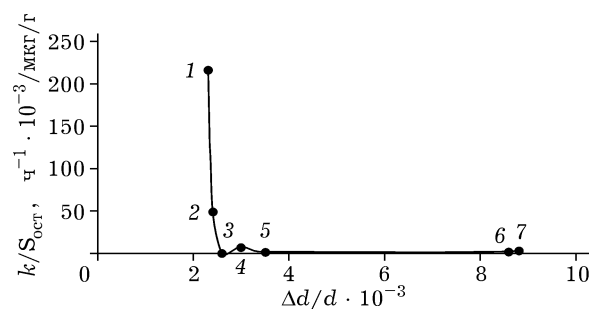


Рис. 4. Активность $k/S_{ост}$ и внутренние упругие микродеформации ($\Delta d/d \cdot 10^{-3}$) в катализаторах: 1 – $^*MoS_2 + 100CH_3OH(8)$, 2 – $^*MoS_2 + 200CH_3OH(12)$, 3 – $^*MoS_2(4)$, 4 – $^*MoS_2 + 200CH_3OH(8)$, 5 – $^*MoS_2 + 100H_2O(8)$, 6 – $^*MoS_2 + 100CH_3OH(12)$, 7 – $^*MoS_2(8)$.

ти ($k/S_{\text{ост}}$) для двух CH_3OH -содержащих образцов (№ 2 и 5), которые характеризуются средним значением размеров кристаллитов (25 и 25 нм соответственно, см. табл. 1). Следовательно, корреляции удельной каталитической активности со средним размером частиц нет. С точки зрения прогнозирования активности образцов очевидна и низкая характеристичность межплоскостного расстояния ($D002$) в нанокристаллитах, а также значенный микродеформаций в их элементарных ячейках (c/a , см. табл. 1).

Изменение значений внутренних упругих микродеформаций ($\Delta d/d \cdot 10^3$) для катализаторов № 1–3 укладывается в очень узкий интервал (2.4–2.6, см. рис. 4). Первые два образца обладают высокой удельной активностью и очень высокой гидродесульфорирующей способностью ДБТ (см. табл. 1, рис. 4). При этом катализатору № 2 соответствует $\Delta d/d \cdot 10^3 = 2.6$ и высокое значение $S_{\text{ост}} = 385$ мкг/г (см. табл. 1, рис. 4). Катализаторы № 4–7 (см. рис. 4) характеризуются гораздо более высокими значениями $\Delta d/d \cdot 10^3$ (3–9), однако также малоактивны.

Следовательно, такие структурные характеристики, как дисперсность и дефектность MoS_2 -нанокристаллитов, напрямую не связаны с активностью метанолсодержащих монокатализаторов в модельной реакции гидрогенолиза ДБТ, что не вполне согласуется с литературными данными [2, 6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены однокомпонентные массивные сульфидные катализаторы на основе молибденита, содержащие в малых количествах полярные жидкости. Присутствие микроколичеств метанола в ходе МА молибденита способствует пороговому увеличению активности каталитических систем.

Авторы выражают благодарность В. И. Зайковскому, И. П. Просвириной и В. В. Власову за плодотворное сотрудничество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mingxiao Y., Winslow D., Zhang D., Pandey R., Yap Y. K. // *Photonics*. 2015. Vol. 2. P. 288–307.
- Polyakov M., Indris S., Schwamborn S., Mazheika A., Poisot M., Kienle L., Bensch W., Muhler M., Gruner W. // *J. Catalysis*. 2008. Vol. 260. P. 236–244.
- Иртегов Ю., Ан В., Коробочкин В. // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 8. С. 621–625.
- Peng Y., Meng Z., Zhong C., Lu J., Yang Z., Qian Y. // *Mater. Chem. Physics*. 2002. Vol. 73. P. 327–329.
- Muijsers J., Weber T., Vanhardeveld R., Zandbergen H., Niemantsverdriet J. // *J. Catalysis*. 1995. Vol. 157. P. 698–705.
- Kouzu M., Uchida K., Kuriki Y., Ikaza F. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. Vol. 276. P. 241–249.
- De la Rosa M., Texier S., Berhault G., Camacho A., Yacamán M., Mehta A. // *J. Catalysis*. 2004. Vol. 225. P. 288–299.
- Scofield J. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1976. Vol. 8. P. 129–137.
- Никульшин П. А., Можяев А. В., Ишутенко Д. И., Минаев П. П., Ляшенко А. И., Пимеризин А. А. // *Кинетика и катализ*. 2012. № 5. С. 660–672.
- Крылов О. В. *Гетерогенный катализ*. М: Академкнига, 2004. 679 с.
- Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A., Eliche-Quesada D. // *Fuel*. 2008. Vol. 87. P. 1195–1206.
- Zhuang S.-X., Yamazaki M., Omata K., Takahashi Y., Yamada M. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2001. Vol. 31. P. 133–143.

