

УДК 66.092.094.25.097

DOI: 10.15372/ChUR20190112

Двухкомпонентные массивные катализаторы Ni(Co)–MoS₂ на основе молибденита, их гидродесульфурующая способность в модельных реакциях и гидроочистке дизельной фракции

Т. А. ФЕДУЩАК¹, М. А. УЙМИН², В. В. МАЙКОВ², Е. В. МИКУБАЕВА¹, А. С. АКИМОВ¹, М. А. МОРОЗОВ¹, С. П. ЖУРАВКОВ³, Т. В. ПЕТРЕНКО¹, А. В. ВОСМЕРИКОВ¹, Н. А. ЖИРОВ¹, В. М. КОГАН⁴

¹Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск (Россия)

E-mail: taina@ipc.tsc.ru

²Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, Екатеринбург (Россия)

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск (Россия)

⁴Институт органической химии РАН, Москва (Россия)

Аннотация

Представлен твердофазный способ получения массивных двухкомпонентных сульфидных катализаторов путем механохимического сочетания коммерческих порошков молибденита, кобальта и никеля. Приведены физико-химические характеристики катализаторов, обсуждается их активность в модельных реакциях гидродесульфирования дибензотиофена, 4,6-диметилдибензотиофена, в том числе, в присутствии карбазола и фенантрена, а также в процессе гидроочистки S-компонентов дизельной фракции.

Ключевые слова: массивные катализаторы, порошки, механоактивация, гидродесульфурующая способность, гидроочистка, модельные реакции, дизельная фракция

ВВЕДЕНИЕ

В области гидроочистки нефтяных топливных фракций наблюдается рост количества публикаций по массивным сульфидным катализаторам [1, 2]. Это катализаторы без носителя, с высокой концентрацией активного компонента. Потребность в новых каталитических системах возрастает из-за неуклонного утяжеления добываемого и перерабатываемого нефтяного сырья [3, 4].

В литературе подробно описаны рецептуры приготовления массивных сульфидных катализаторов гидроочистки с привлечением методов твердофазной механоактивации (МА) [5–7]. Продуктами являются сульфиды MoS₂ и WS₂ в на-

норазмерном состоянии. Прямые методы получения массивных сульфидных катализаторов в одну стадию не требуют дополнительной стадии сульфидирования и использования растворных технологий. В этом состоит преимущество применения очищенного минерала молибденита (MoS₂) как размерного прекурсора активного каталитического компонента. Условия механического измельчения молибденита, приводимые в литературных источниках, обычно соответствуют режиму наибольшего вклада воздействий «ударного» характера по сравнению со «сдвиговыми» деформациями. В такого рода условиях специфичность MoS₂, как представителя дихалькогенидов d-переходных металлов, обладающих слоистой структурой, реализуется слабо.

Между тем известно, что слоистые наноструктуры дихалькогенидов d -переходных металлов (2H-MCh_2 , где $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) и их интеркаляционные нанофазы перспективны для создания многофункциональных наноматериалов различного назначения. Это и водородсодержащие наноматериалы, водородные наносенсоры, высокоанизотропные полупроводниковые наноматериалы, твердые наносмазки, а также нанокатализаторы [8–10].

Ранее мы сообщали о разработанном нами прямом одностадийном способе получения наноразмерных однокомпонентных MoS_2 -каталитических систем в условиях «сухого» измельчения молибденита при невысоких значениях ускорения мелющих тел ($g \leq 50 \text{ м}^2/\text{с}$), для которых обнаружен «пороговый» эффект увеличения активности в модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена (ДБТ) [11, 12]. В исследованных условиях слоистая структура MoS_2 подвергается преимущественно продольной фрагментации, что приводит к послойному смешиванию реагентов в режиме пластических деформаций и последующему образованию наноразмерных кристаллитов MoS_2 .

Известно, что гидродесульфуряющая способность нанесенных катализаторов гидроочистки дизельных фракций, например $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Mo/W-S/Al}_2\text{O}_3$, существенно снижается в присутствии конденсированных полициклических ароматических и гетероароматических структур [13]. Объяснением служит конкурентная адсорбция последних на активных каталитических центрах с S -содержащими соединениями. Аналогичные сведения для массивных катализаторов в литературных источниках отражены слабо.

Целью данной работы было получение двухкомпонентных систем $\text{Ni}(\text{Co})\text{-MoS}_2$ твердофазным способом в одну стадию, определение их физико-химических свойств и гидродесульфуряющей активности в модельных реакциях гидрогенолиза ДБТ, 4,6-диметилдобензотиофена (ДМДБТ), в том числе, в присутствии фенантрена (ФН) и карбазола (КР), а также при гидроочистке компонентов дизельной фракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Для получения двухкомпонентных каталитических систем использовали: коммерческие крупнодисперсные порошки дисульфида молибдена (MoS_2 , ДМИ-7, получен из очищенного минерала молибденита, содержание основного вещества 99.72 %), кобальта (произведен электро-

литическим методом для целей порошковой металлургии и получения магнитов, средний размер 70 мкм, ГОСТ 9721–79, марка ПК-1у) и никеля (произведен электрохимическим осаждением из водных растворов солей металлов с последующей сушкой и термообработкой в восстановительной среде, средний размер 35 мкм, ТУ 1793-001-07622839-2002, марка ПНЭ-1).

Синтез катализаторов и условия выполнения модельных реакций

Исходные реагенты подвергали МА под вакуумом 10^{-5} Торр в вибрационной мельнице КМ-1 с частотой и амплитудой вибрации 16 Гц и 2 мм соответственно, при их различных массовых соотношениях: $\text{Co}(\text{Ni})/\text{MoS}_2$ (1 : 1, 1 : 3, 1 : 5, 1 : 7, 1 : 10) в интервале времени 0.5–24.0 ч.

Эксперименты по определению каталитической активности образцов выполняли в реакторе закрытого типа Autoclave Engineers Bolted Closure (емкость 100 мл) при температуре 340 °С, давлении водорода 3.4 МПа, скорости перемешивания 600 об/мин, в растворе гексадекана (объем 80 мл), при времени реакции $t = 8$ ч. Исходная концентрация ДБТ и ДМДБТ в пересчете на серу составляла $S_{\text{исх}} = 500$ м. д. Активность каталитических систем оценивали по содержанию остаточной серы ($S_{\text{ост}}$, м. д.) и константам скорости превращения ДБТ/ДМДБТ (k , ч^{-1}). Модельную реакцию в присутствии ФН (500 м.д., образцы растворены в 80 мл гексадекана) и КР (50 м. д. в пересчете на азот) также выполняли в автоклаве при 340 °С, давлении 3.4 МПа (избыток по $\text{H}_2 = 4 : 1$) в течение $t = 8$ ч.

Помимо модельных реакций гидрогенолиза, выполнялись эксперименты на натуральном смешевом сырье. Смесевую дизельную фракцию (ДФ) готовили путем смешивания (90 % мас. прямогонной фракции + 10 % мас. фракции каткрекинга Рязанского НПЗ). Содержание серы в ДФ составило 2.08 % мас., азота – 184 м. д., общее содержание ароматических углеводородов – 48.9 % мас. (моноциклические + бициклические + трициклические структуры), плотность 0.8574 г/см³. Перед использованием ДФ разбавляли в гексадекане в 40.2 раза, что соответствует содержанию серы $S_{\text{исх}} = 500$ м. д., как и в модельных реакциях. Эксперименты выполнены в стационарном режиме автоклавирования.

Инструментальные методы исследований

УФ-спектроскопия. Изменение концентрации ДБТ в промежуточных пробах для расчета констант скорости превращения дибензотиофена (k , ч^{-1}), определяли на спектрофотометре

Uvikon-943 (Kontron Instruments, Италия) аналитическая длина волны $\lambda = 324$ нм.

Хромато-масс-спектрометрия. Состав гидродесульфуризаторов по окончании модельных реакций (8 ч) идентифицировали в соответствии с результатами хромато-масс-спектрометрического анализа (компьютерная библиотека масс-спектров NIST-5) с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы Thermo Scientific (Германия).

Рентгенофлуоресцентный анализ для определения содержания серы в продуктах гидрогенолиза ДФ и модельных реакций проводили на анализаторе OXFORD Instruments Lab-X 3500 SCL.

Электронная микроскопия. Морфологию поверхности катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборах Philips CM-30 (Нидерланды) и JEOL JEM-2010 (Япония).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре Discover D8 (Bruker, Германия) в интервале углов 8–46 град, в монокроматическом CuK_α -излучении. Размеры нанокристаллитов L (длина базальных граней) определены в соответствии с областями когерентного рассеяния (ОКР) образцов. Значения межплоскостных расстояний D_{002} найдены с помощью уравнения Дебая – Шеррера. Математическую обработку результатов осуществляли с использованием порошковой базы дан-

ных PDF-4+ Международного центра дифракционных данных (ICDD).

Контроль за изменением магнитных свойств исходных реакционных смесей и механоактивированных продуктов осуществляли по кривым намагничивания (изменение намагниченности насыщения), которые были записаны на весах Фарадея.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Один из важнейших факторов, который определяет активность катализатора и состав продуктов реакции, – это количественное соотношение составляющих его компонентов. Предварительный скрининг образцов (табл. 1) с наиболее выраженной гидродесульфурирующей активностью относительно S-содержащих модельных соединений (ДБТ и ДМДБТ) показал следующие результаты. Для Co-содержащих образцов АК-25 и АК-47, приготовленных при $t_{\text{МА}} = 8$ ч и массовых отношениях 1 : 7 и 1 : 10 (атомные отношения 1 : 2.6 и 1 : 3.8, Co/Mo = 0.4 и 0.3 соответственно) минимальное остаточное содержание серы в ряду приведенных Co-катализаторов составляет $S_{\text{ост}} = 25$ и 26 м. д. Различие в составе продуктов для образцов АК-25 и АК-47 выражается в некотором повышении содержания бифенила (БФ, от ~ 77 до 86 %) и синхронном понижении циклогексилбензола (ЦГБ, от

ТАБЛИЦА 1

Двухкомпонентные каталитические системы в модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена (ДБТ). $S_{\text{исх}} = 500$ м. д., температура 340 °С, давление 3.4 МПа (избыток по $\text{H}_2 = 4 : 1$), время реакции 8 ч

Шифр образца	Состав	Соотношение Co(Ni) + MoS ₂ /Mo		Время МА, ч	S _{ост} , м. д.	k, ч ⁻¹	Продукты		
		Массовое	Атомное ¹				БФ	ЦГБ	ТГДБТ ³
АК-54	Co/MoS ₂	1 : 1	1 : 0.4	4	409	0.15	79.13	19.56	1.31
АК-55		1 : 3	1 : 1.1	4	144	0.25	83.41	16.37	0.22
АК-66		1 : 5	1 : 1.9	4	62	0.85	57.76	42.24	–
АК-67		1 : 5	1 : 1.9	8	92	0.49	81.8	18.2	–
АК-65		1 : 7	1 : 2.6	4	31	0.88	51.58	48.42	–
АК-25		1 : 7	1 : 2.6	8	25	0.68	77.21	22.79	–
АК-56		1 : 10	1 : 3.8	4	53	1.65	78.61	21.39	–
АК-47	Ni/MoS ₂	1 : 10	1 : 3.8	8	26	0.64	86.32	13.73	–
АК-57		1 : 7	1 : 2.6	4	30	0.62	74.30	25.70	–
АК-49		1 : 7	1 : 2.6	8	87	0.29	53.88	46.12	–
АК-58		1 : 10	1 : 3.7	4	15	0.60	30.70	69.31	–
АК-50		1 : 10	1 : 3.7	8	117	0.25	74.54	24.98	0.48
АК-58* ²		1 : 10	1 : 3.7	4	15	0.74	19.21	59.70	21.09

Примечание. Прочерк означает, что количество ТГДБТ составляет менее 0.0026 %.

¹ Атомное соотношение Co(Ni)/Mo в системах Co(Ni)/MoS₂.

² АК-58* – 4,6-диметилдобензотиофен как модельное соединение (ДМДБТ).

³ ТГДБТ – тетрагидродибензотиофен.

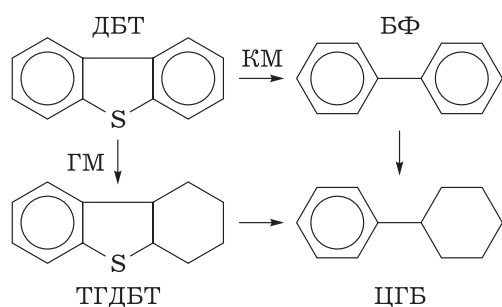


Рис. 1. Схема реакции гидрогенолиза дибензотиофена (ДБТ). ТГДБТ – тетрагидродибензотиофен, БФ – бифенил, ЦГБ – циклогексилбензол, КМ и ГМ – «крекирующий» и «гидрирующий» маршруты соответственно.

~ 23 до 14 %). Следовательно, в исследованных условиях конверсия осуществляется преимущественно по «крекирующему» маршруту (рис. 1), посредством разрыва связи C–S с образованием БФ и последующим его гидрированием до ЦГБ.

В первых систематических исследованиях активности каталитических систем, которые содержат оксидные прекурсоры CoMo и NiMo, нанесенные на оксид алюминия [14], рассматривался вопрос каталитической активности как функции атомного соотношения Co(Ni)/Mo. Установлено, что «промоторный эффект» в нанесенных катализаторах в большей мере проявляется при атомных соотношениях Co/Mo, равных 0,3, а для Ni/Mo – 0,6. Для массивных катализаторов (см. табл. 1) указанные значения почти согласуются для Co (0,4–0,3; для АК-25, например, 1/2,6 ~0,4), но в два раза ниже для Ni (0,3).

Для Ni-содержащих систем оптимальное время МА составляет 4 ч. Изменение массового соотношения компонентов от 1 : 7 (АК-57) до 1 : 10 (АК-58) (или снижение доли промотора от 1 : 2,6 до 1 : 3,7; см. табл. 1) приводит к увеличению глубины десульфирования ($S_{\text{ост}} = 30$ м. д. \rightarrow 15 м. д. соответственно). При этом количество БФ в продукте понижается в 2,5 раза, но возрастает присутствие циклогексилбензола в ряду ЦГБ = 26 \rightarrow 46 \rightarrow 60 \rightarrow 69 % (для катализаторов АК-57 \rightarrow АК-49 \rightarrow АК-58* \rightarrow АК-58). Для образцов АК-58* и АК-58 такого рода тенденции свидетельствуют о возрастании вклада «гидрирующего» маршрута реакции. Значения констант скорости реакции составляют для них 0,60 и 0,74 ч⁻¹ соответственно ($S_{\text{ост}} = 15$ м. д.; см. табл. 1). Примечательно, что два указанных образца (АК-58* и АК-58) представляют собой результаты гидроdesульфирования ДМДБТ и ДБТ соответственно. Согласно литературным данным, 4,6-диметилдибензотиофен относится к особо устойчивым S-содержащим структурам в условиях гидроочистки. Результат, касающийся одного и того же уровня гидроdesульфирования

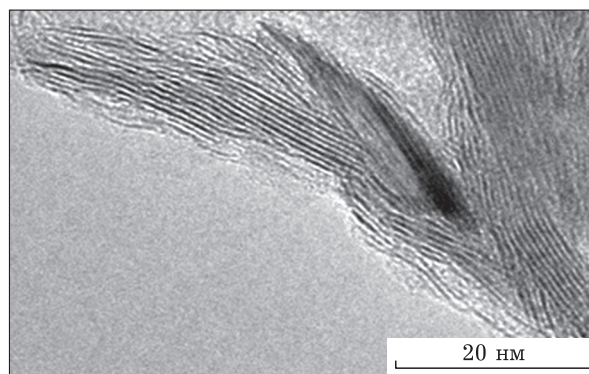


Рис. 2. ПЭМ-снимок для систем Co(Ni)/MoS₂.

для обеих модельных структур в исследованных условиях прежде не был описан в литературных источниках. Кроме того, образец АК-58* (см. табл. 1) отличается повышенным содержанием ТГДБТ (21%), как промежуточного соединения десульфирования. Данный экспериментальный факт указывает на еще бо́льший вклад гидрирующей способности катализатора и, возможно, еще в бо́льшей мере исчерпывающего гидроdesульфирования ($S_{\text{ост}} < 15$ м. д.) при увеличении времени реакции.

Как следует из рис. 2, наночастицы металла на ПЭМ-снимке не наблюдаются. Но слоистая структура молибденита после МА сохраняется. В то же время на профилях дифрактограмм (рис. 3, а, б) присутствуют рефлексы, которые соответствуют металлам (Ni/Co) и MoS₂ в двухкомпонентных катализаторах (табл. 2, катализаторы № 4 и 5 и табл. 1, образцы АК-58 и АК-25).

Следует особо отметить, что посредством метода РФА были обнаружены только рефлексы, относящиеся к фазам MoS₂ и Co(Ni). При этом смешанные сульфидные Co(Ni)–S/MoS₂ или Co(Ni)–S фазы не обнаружены. Такой вывод правомерно сделать на основании отсутствия изменений в намагниченности смеси исходных реагентов и МА катализаторов, полученных на их основе. Это означает, что в конкретно использованных условиях МА не происходит топомического пересульфидирования промотора, как ранее было обнаружено для трехкомпонентной системы MoS₂ + Co(Ni) + нанолмазы [15].

Результаты обработки РСА-спектров (см. табл. 2) свидетельствуют о том, что после механической обработки линейные размеры L , межплоскостные расстояния D_{002} , внутренние упругие микронапряжения $\Delta d/d$ и параметры элементарных ячеек c/a промотор-содержащих MoS₂-нанокристаллитов, как отражение уровня дефектности, изменяются.

Наблюдаются следующие сходства и различия для образцов МА-молибденита и двухком-

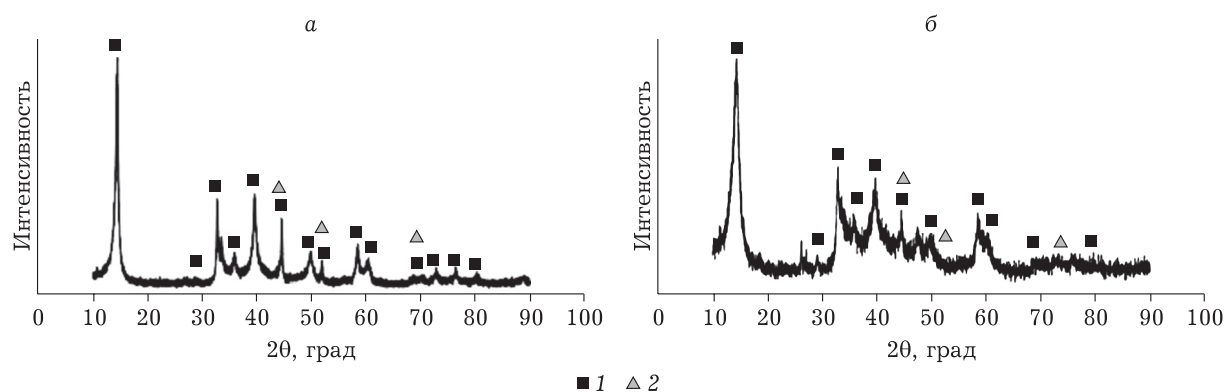


Рис. 3. Диффрактограммы катализаторов: а – АК-58, Ni/MoS₂ = 1 : 10, t_{МА} = 4 ч; б – АК-25, Co/MoS₂ = 1 : 7, t_{МА} = 8 ч; 1 – рефлексы, относящиеся к Mo; 2 – рефлексы от промоторов Co/Ni.

ТАБЛИЦА 2

Структурные параметры образцов и их гидродесульфуряющая способность относительно дибензотиофена

№ п/п	Катализаторы	Время МА, ч	Результаты PCA				k, ч ⁻¹	S _{ост.} , м. д.
			L, нм	D ₀₀₂ , Å	Δd/d · 10 ³	c/a		
1	MoS ₂ (0)	0	50	6.15	2.1	3.888	0.22	405
2	*MoS ₂ (4)	4	20	6.15	2.6	3.909	0.08	385
3	*MoS ₂ (8)	8	12	6.20	8.8	3.954	0.46	105
4	Ni/MoS ₂ = 1 : 10	4	21	6.19	7.2	3.914	0.74	15
5	Co/MoS ₂ = 1 : 7	8	10	6.21	8.5	3.951	0.88	25

Примечание. *MoS₂ (8) – молибдендисульфид, механоактивированный в течение 8 ч.

пONENTНЫХ образцов, полученных при времени механообработки, равном 4 и 8 ч (см. табл. 2). Для времени t_{МА} = 4 ч средняя длина базальных граней кристаллов L исходного молибденита MoS₂ (0) снижается в 2.5 раза и составляет 20 и 21 нм для образцов *MoS₂ (4) и Ni/MoS₂ = 1 : 10 соответственно. Значения протяженности базальных граней нанокристаллитов, образующихся в ходе МА в течение 8 ч также близки: L = 12 нм для *MoS₂ (8) и L = 10 нм для образца Co/MoS₂ = 1 : 7. Таким образом, можно полагать, что присутствие промотора не оказывает существенного влияния на фрагментацию базальных граней нанокристаллитов. В большей мере такого рода влияние характерно для изменения времени МА.

Наблюдаемые различия в изменениях межплоскостных расстояний в кристаллитах также не столь значительны: диапазон 6.15–6.21 Å.

В соответствии с данными, приведенными в табл. 2, для образцов сравнения собственно молибденита MoS₂ (№ 1–3) без промоторов (t_{МА} = 4 и 8 ч) наблюдается рост внутренних упругих напряжений (Δd/d · 10³) от 2.1 до 8.8, как и микродеформации в элементарных ячейках в диапазоне от 3.888 до 3.954. Вместе с тем следует отметить, что наибольшей активностью в ряду 2-компонентных катализаторов обладает Ni-содержащий образец (S_{ост.} = 15–16 м. д.), изменение структурных параметров для которого незначительно (см. табл. 2).

Активность двухкомпонентных систем в присутствии карбазола и фенантрена

Как следует из данных табл. 3, при отсутствии модельных азотистых и ароматических соединений (КР и ФН) гидродесульфуряющая способность на Ni-содержащем катализаторе

ТАБЛИЦА 3

Гидродесульфуряющая способность двухкомпонентных катализаторов в модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена (ДБТ) в присутствии карбазола (КР) и фенантрена (ФН), м. д.

Катализаторы	Остаточное содержание серы S _{ост.} в модельные смеси			
	ДБТ	ДБТ + ФН	ДБТ + КР	ДБТ + ФН + КР
Co/MoS ₂ = 1 : 7, t _{МА} = 8 ч	25	16	133	24
Ni/MoS ₂ = 1 : 10, t _{МА} = 4 ч	15	15	136	15

в 1.5 раза выше, чем на Со-содержащем. Более высокая активность может быть обусловлена большим вкладом «гидрирующей» способности для Ni-промотированного образца (см. рис. 1 и табл. 1, АК-58, 70 % ЦГБ). Тогда модельная реакция одновременно протекает по двум маршрутам – «крекирующему» и «гидрирующему», что в свою очередь приводит к меньшему содержанию остаточной серы в продуктах.

В модельной реакции на ДБТ при введении в реакционную смесь ФН (см. табл. 3) обнаружен новый эффект. Суть его состоит в том, что ФН не оказывает влияния на гидродесульфурящую активность Ni-содержащего катализатора, но приводит к увеличению активности Со-содержащего образца ($S_{\text{ост}}$ снижается в 1.6 раза, с 25 до 16 м. д.). В то же время при добавлении в реакционную смесь КР в равной мере снижается гидродесульфурящую способность обоих катализаторов, что полностью согласуется с литературными данными [13]. При одновременном присутствии ФН и КР в реакционной смеси снижения каталитической активности не обнаружено. Иными словами, ФН как конденсированная ароматическая структура практически полностью «нейтрализует» ингибирующий эффект КР, как модельного гетероатомного азотистого соединения. Причина такого рода эффекта пока не ясна.

Таким образом, найдены условия, при которых ароматические соединения не влияют на гидродесульфурящую способность двухкомпонентных массивных катализаторов. Обнаружен эффект влияния ФН как ингибитора негативного действия нейтральных азотистых соединений в присутствии новых массивных двухкомпонентных сульфидных катализаторов.

Гидродесульфурящая способность Ni/MoS₂-катализатора относительно S-компонентов дизельных фракций

На данном этапе исследований вместо модельных соединений ДБТ или ДМДБТ брали смесь прямогонной дизельной фракции (90 %) и фракции каткрекинга (10 %) Рязанского НПЗ. Аликвота ДФ добавлена к гексадекану таким образом, чтобы в тестируемом растворе, как и в модельных реакциях, сера присутствовала в количестве 500 м. д. После гидродесульфурения реакционной смеси на основе ДФ для двухкомпонентной системы Ni/MoS₂ = 1 : 10 уровень $S_{\text{ост}}$ = 44 м. д. Следует отметить, что понижение содержания серы более чем в 11 раз происходит в условиях минимального избытка по H₂ (4 : 1), в то время как условия традицион-

ной гидроочистки предполагают избыток по H₂ в 200–1200 раз [13]. Это свидетельствует о значительных потенциальных возможностях практического использования исследованных двухкомпонентных катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показано, что двухкомпонентные массивные сульфидные катализаторы могут быть получены в одну стадию путем твердофазного механохимического сочетания коммерческих микронных порошков молибденита, никеля и кобальта. Определены оптимальные соотношения промотор/активный компонент. Обнаружен положительный синергизм для такого рода каталитических систем с фенантреном в реакциях гидродесульфурения модельной смеси дибензотиофен + фенантрен + карбазол, который полностью нивелирует присутствие карбазола и повышает гидродесульфурящую способность Со-содержащей системы. Показано, что более высокая активность Ni-содержащих катализаторов обусловлена их высокой гидрирующей способностью. При этом корреляция между дефектностью и каталитической активностью отсутствует. Результат, полученный для системы Ni/MoS₂ на смешанной дизельной фракции как модели, свидетельствует о перспективности такого рода катализаторов.

Работа выполнена в рамках проекта № V.46.2.1 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук. Механообработка и магнитные измерения порошков выполнены в ИФМ УрО РАН в рамках темы «Магнит», № АААА-А18-118020290129-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Eijsbouts S., Mayo S. W., Fujita K. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. Vol. 322. P. 58–66.
- 2 Yoosuk B., Kim J., Song C., Ngamcharussrivichai C., Prasasarakich P. // Catal. Today. 2008. Vol. 130. P. 14–23.
- 3 Stanislaus A., Marafi A., Rana M. S. // Catal. Today. 2010. Vol. 153, Nos. 1–2. P. 1–68.
- 4 Babich I. V., Moulajn J. A. // Fuel. 2003. Vol. 82, Issue 6. P. 607–631.
- 5 Plantenga F., Leliveld R. // Appl. Catal. A: Gen. 2003. Vol. 248. P. 1–7.
- 6 Молчанов В. В., Буянов П. А. // Усп. химии. 2000. № 5. С. 476–493.
- 7 Masato K., Kunio U., Yasunori K., Fumikazu I. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. Vol. 276. P. 241–249.
- 8 Duphil D., Bastide S., Rouchaud J. S., Pastol J. L., Legendre B., Lévy-Clément C. // Nanotechnol. 2004. Vol. 15, Issue 7. P. 828–832.
- 9 Li Q., Li M., Chen Z., Li C. // Mater. Res. Bull. 2004. Vol. 39, Issue 7–8. P. 981–986.

- 10 Berdinsky A. S., Chadderton L. T., Yoo J. B., Gutakovsky A. K., Fedorov V. E., Mazalov L. N., Fink D. // *Appl. Phys. A: Mater. Sci.&Proc.* 2005. Vol. 80, Issue 1. P. 61–67.
- 11 Feduschak T., Akimov A., Morozov M., Vlasov V., Kogan V. // *Comptes Rendus Chimie.* 2016. Vol. 19, Issue 10. P. 1315–1325.
- 12 Федущак Т. А., Уймин М. А., Акимов А. С., Морозов М. А., Петренко Т. В., Восмеригов А. В., Журавков С. П. // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 2. С. 209–215.
- 13 Старцев А. Н. Сульфидные катализаторы: синтез, структура, свойства. Новосибирск: Гео, 2007. 206 с.
- 14 Beuther H., Flinn R. A., McKinley J. B. // *Ind. Eng. Chem.* 1959. Vol. 51. P. 1349–1350.
- 15 Федущак Т. А., Уймин М. А., Ермаков А. Е., Акимов А. С., Щеголева Н. Н., Петренко Т. В., Журавков С. П., Восмеригов А. В. // *Химия уст. разв.* 2013. Т. 21, № 6. С. 683–687. URL: <http://www.sibran.ru/journals/KhUR/>

