

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

*На правах рукописи*



ДОРОХОВ Виктор Сергеевич

**КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ  
МЕТАЛЛОВ ДЛЯ СИНТЕЗА СПИРТОВ ИЗ СО И Н<sub>2</sub>**

02.00.15 – Кинетика и катализ

02.00.13 – Нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ: доктор химических наук  
**Виктор Миронович Коган**

доктор химических наук, профессор,  
чл.-корр. РАН **Альберт Львович Лапидус**

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор технических наук, профессор  
**Евгений Сергеевич Мортиков**

доктор химических наук, профессор  
**Валентин Филиппович Третьяков**

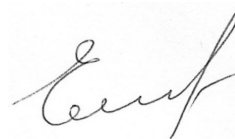
ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук**

Защита диссертации состоится *17* декабря 2013 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета Д 002.222.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН.

Автореферат разослан *15 ноября* 2013 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д 002.222.02  
кандидат химических наук



Елисеев О.Л.

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Спирты применяются во многих отраслях промышленности. В нефтехимическом синтезе спирты широко используются в качестве растворителей, полупродуктов для душистых веществ, пластификаторов, экстрагентов и др. При производстве топлив спирты используются для повышения октанового числа. В данной области наиболее востребованы спирты с количеством углеродных атомов больше 2. В качестве добавок к топливу  $C_{2+}$ -спирты предпочтительнее метанола, что связано с их меньшей летучестью и лучшей растворимостью в углеводородах (УВ). Одним из источников производства спиртов является синтез-газ, получаемый из природного сырья. Он может содержать от нескольких единиц до десятков ppm сернистых примесей.

В промышленности  $C_{2+}$ -спирты в основном получают гидроформилированием олефинов и ферментативным брожением углеводов, метанол -- каталитической конверсией синтез-газа. Каталитическая конверсия синтез-газа представляет собой более перспективный метод получения  $C_{2+}$ -спиртов. В качестве катализаторов синтеза метанола выступают оксидные системы на основе ZnCu или ZnCr, которые дезактивируются очень малыми концентрациями сернистых соединений ( $>0.1$  ppm  $H_2S$ ). Оксидные катализаторы. В отличие от них, катализаторам на основе сульфида молибдена необходимо присутствие 50-100 ppm  $H_2S$  в сырье для предотвращения удаления сульфидной серы, сохранения активности и продления срока жизни катализатора. Также сульфидные катализаторы более устойчивы к воздействию  $CO_2$  и закоксовыванию, чем другие катализаторы. Использование сульфидов переходных металлов, модифицированных щелочными металлами, может решить проблему отравления катализаторов серой и позволит получать метанол и  $C_{2+}$ -спирты из синтез-газа.

На сегодняшний день нет достоверных сведений о структуре и функционировании активных центров сульфидных катализаторов, и остаются неизученными следующие вопросы: 1) как влияет природа и морфология носителя на активность катализатора; 2) каков механизм промотирования сульфида молибдена щелочными и переходными металлами; 3) какова структура активных центров и механизм реакции образования спиртов.

**Цель работы.** Разработать принципы создания эффективных сульфидных катализаторов на основе молибдена, промотированного кобальтом и модифицированного калием для синтеза спиртов из синтез-газа.

Для достижения поставленной цели планировалось исследовать активность катализаторов, синтезированных из различных предшественников, изучить влияние носителя и модификатора на морфологию активной фазы и каталитическую активность, исследовать влияние добавления этанола и этилена в сырьё и на основании проведенных исследований предложить механизм синтеза спиртов на сульфидах переходных металлов. По результатам

работы планировалось определить способы синтеза эффективного катализатора синтеза спиртов.

**Научная новизна.** Впервые проведено сравнительное изучение каталитической активности сульфидных катализаторов различного состава в реакциях синтеза спиртов из синтез-газа и гидрообессеривания сераорганических соединений. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучено влияние калия на структуру кристаллитов сульфида молибдена. В ходе экспериментов по совместной конверсии синтез-газа и этанола было установлено, что рост цепи происходит путём присоединения к углеводородному фрагменту звена  $C_1$ . Предложен механизм конверсии синтез-газа в спирты и углеводороды.

**Практическая значимость.** Разработан эффективный катализатор синтеза спиртов на основе сульфида молибдена, промотированного кобальтом и модифицированного калием – 8.6 мас. % Mo, 3.1 мас. % Co, 8.9 мас. % K на носителе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  / 0.8 мас. % C. Катализатор позволяет получать целевые продукты ( $C_{2+}$ -спирты) в условиях меньшего расхода сырья и меньших давлений, чем образцы катализаторов, описанные в литературе.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на Конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2011 г.); V Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2012 г.); Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» («Левинтерские чтения») (Самара, 2012 г.); III Международной молодежной научно-практической конференции «Коршуновские чтения» (Тольятти, 2012 г.); IV Российской конференции Актуальные проблемы нефтехимии (с международным участием) (Звенигород, 2012 г.); International Conference «Catalysis in Organic Synthesis» (ICCOS-2012) (Москва, 2012 г.); IX International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Санкт-Петербург, 2012 г.); VI<sup>th</sup> International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides (MACS-2013) (Сатильи, Франция, 2013 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 3 статьи (в журналах перечня ВАК) и 8 тезисов докладов.

**Личный вклад соискателя.** Диссертант лично выполнял синтезы катализаторов, проводил каталитические испытания в реакции конверсии синтез-газа, обрабатывал данные экспериментов и участвовал в их интерпретации, принимал участие в обобщении данных и планировании экспериментов.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методов исследования, результатов и их обсуждения, выводов и списка

литературы. Работа изложена на \_\_\_ страницах, включает \_\_\_ рисунков и \_\_\_ таблиц. Список литературы содержит \_\_ наименований.

## Основное содержание диссертации

### Введение

Обоснована актуальность темы диссертации, изложены проблемы, связанные с отравлением оксидных катализаторов соединениями серы, и перспективы применения сульфидных катализаторов.

### 1. Литературный обзор

Применяемые для получения спиртов и углеводов из синтез-газа катализаторы на основе оксидов ZnCu или ZnCr и восстановленного Co [1,2] высокочувствительны к примесям серы [3] и нуждаются в очистке сырья до уровня серы несколько единиц ppb. Использование катализаторов на основе модифицированного щелочным металлом дисульфида молибдена позволит решить проблему устойчивости катализатора к отравлению серой [4,5]. Кроме того, сульфид молибдена более устойчив к воздействию CO<sub>2</sub> и закоксуыванию, чем другие катализаторы [5].

Известно, что на поверхности дисульфида молибдена возможно образование углеводов из синтез-газа, а его модифицирование щелочными металлами позволяет получать спирты. Предполагается [6,7], что щелочной металл повышает дисперсность активной фазы, способствует снижению гидрирующей активности катализатора, активации молекулы CO. Ключевым этапом реакции синтеза спиртов является рост углеводородной цепи путем внедрения молекулы CO по связи углерод–металл в адсорбированном алкильном интермедиате, что приводит к образованию преимущественно линейных первичных спиртов.

Катализаторы на основе дисульфида молибдена, промотированные кобальтом или никелем, широко используются в реакции гидрообессеривания (ГДС). Согласно "рёберно-обручевой" модели, на поверхности кристаллитов сульфида молибдена существуют активные центры двух типов [8]. Центры, расположенные на боковых "рёбрах" кристаллитов ответственны за реакцию гидрогенолиза связи C-S, а центры, расположенные на "обруче" – за реакцию гидрирования (ГИД) и, частично, обессеривания.

В качестве концептуальной основы данной диссертационной работы была принята модель межслойной динамики активных центров MoS<sub>2</sub>-катализаторов в реакции ГДС [9,10]. Эта модель предполагает, что в кристаллите дисульфида молибдена слои с терминальными атомами серы всегда чередуются со слоями с терминальными атомами молибдена. Более активный в реакции гидрогенолиза C-S связи ("быстрый") центр представляет собой

совокупность промотированного и непромотированного кластеров  $\text{MoS}_2$ , расположенных на одном (тип I) или на соседних (тип II) слоях его кристаллита. Менее активный в гидрогенолизе (“медленный”) центр представляет собой единичный кластер непромотированного сульфида молибдена (Рис. 1), на этом центре преимущественно протекает реакция ГИД. Основные положения модели заключаются в том, что в условиях реакции ( $P_{\text{H}_2}$ ,  $T = 300\text{--}400^\circ\text{C}$ ) между слоями кристаллита дисульфида молибдена возможен обмен атомами водорода, серы и промотора, а скорость таких миграций характеризует активность катализатора.

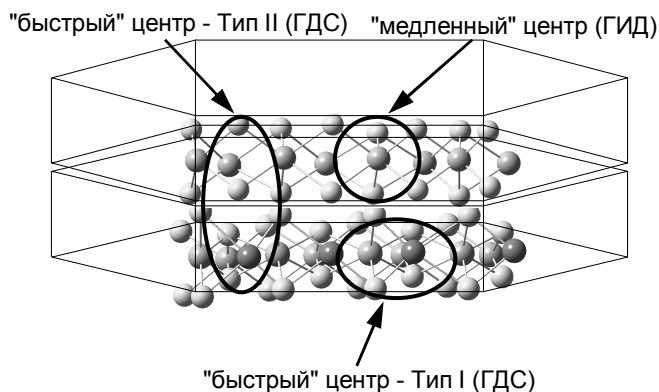


Рис. 1. Схема промотированного  $\text{Co}$  кристаллита  $\text{MoS}_2$ . Тёмно-серый –  $\text{Co}$ , серый –  $\text{Mo}$ , светло-серый –  $\text{S}$ .

## 2. Описание методик экспериментов

Катализаторы синтезированы с использованием следующих материалов в качестве носителя: сибунит, оксид алюминия, модифицированный диоксидом кремния оксид алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ), покрытый углеродом оксид алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ ), титаносиликат ( $\text{Ti}_{0.03}\text{Si}_{0.97}\text{O}_2$ ).

Алюмосиликат  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (с содержанием  $\text{SiO}_2$  6 мас. %) был приготовлен золь-гельным методом с использованием псевдобемита и кремниевой кислоты в качестве исходных компонентов и формованием методом экструзии. Экструдаты носителя высушивали при  $110^\circ\text{C}$  (6 ч) на воздухе и прокаливали при  $550^\circ\text{C}$  (2 ч).

Нанесение углеродного покрытия было проведено пропиткой оксида алюминия смесью изопропанола и глицерина или водным раствором глюкозы, после чего органические соединения подвергали пиролизу при  $600^\circ\text{C}$  в атмосфере азота. Количество образовавшегося углерода измерялось методом термогравиметрии.

Титаносиликат синтезировали темплатным методом в автоклаве, снабженном механической мешалкой, при давлении 0.25 МПа. В качестве исходных веществ использовали тетрабутилат титана  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  в виде раствора в толуоле и щелочной раствор кремниевой кислоты  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В качестве структурообразующих компонентов использовали этаноламин и хлористый аммоний. Синтез проводили в две стадии. На первой стадии при перемешивании и температурах  $70\text{--}110^\circ\text{C}$  (48 ч) получали золь; вторую стадию –

гелеобразование – проводили без перемешивания при 80°C (72 ч). Затем полученный гель промывали водой и этиловым спиртом, отфильтровывали и подвергали термообработке на воздухе при 95–500°C (15 ч).

Текстурные свойства носителей определяли на адсорбционном порозиметре Autosorb-1 (“Quantachrome”) методом низкотемпературной адсорбции азота. Удельную поверхность рассчитывали по модели Брунауэра-Эммета-Теллера при относительном парциальном давлении  $P/P_0$  от 0.05 до 0.30. Общий объем пор и его распределение по радиусам определяли из анализа десорбционной кривой с использованием модели Баррета-Джойнера-Халенда.

Таблица 1. Состав синтезированных катализаторов

Обозначение	Носитель	Концентрация металла (мас. %)		
		Mo	Co	K
K1	Сибунит	12.0	3.7	10.0
K2	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.0	3.7	10.0
K3	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	12.0	3.7	10.0
C0	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.6	3.1	8.9
C0.8	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / C0.8%	8.6	3.1	8.9
C1.3	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / C1.3%	8.6	3.1	8.9
C1.6	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / C1.6%	8.6	3.1	8.9
C4.8	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / C4.8%	8.6	3.1	8.9
K0	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	12.0	3.7	0.0
K4	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	12.0	3.7	5.0
K5	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	12.0	3.7	15.0
K6	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	12.0	3.7	10.0
K7	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	12.0	3.7	7.5
K10	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	12.0	0.0	10.0
T22	Ti <sub>0.03</sub> Si <sub>0.97</sub> O <sub>2</sub>	12.0	3.7	10.0

Катализаторы готовили пропиткой носителя по влагоемкости, в качестве предшественников активной фазы использовали ацетат кобальта (Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), лимонную кислоту (C<sub>6</sub>O<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), фосфомолибденовую кислоту (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>), парамолибдат аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) и гидроксид калия (KOH) (табл. 1). После пропитки образцы сушили при 60°C (2 ч), 80°C (2 ч), 110°C (5 ч) на воздухе. Образец на сибуните (K1) сушили при 50°C (5 ч) на воздухе. При получении катализатора K6 носитель сначала пропитывали раствором KOH, сушили и прокаливали при 550°C, затем пропитывали цитратом кобальта и H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> и сушили при 60°C (2 ч), 80°C (2 ч) и 110°C (5 ч) на воздухе. Образец T22 получали последовательным нанесением предшественников Mo и Co из стабилизированных гексаметилентетрамином золь на мезопористый Ti<sub>0.03</sub>Si<sub>0.97</sub>O<sub>2</sub> с последующей пропиткой KOH и прокаливанием при 500°C. Перед каталитическими испытаниями все образцы

сульфидировали сероводородом при 360°C в атмосфере водорода под давлением 6.1 МПа в течение 1 ч.

Каталитические свойства образцов в реакции синтеза спиртов изучали в установке с проточным трубчатым реактором под давлением (внутренний диаметр 15 мм). Условия проведения реакции:  $P = 5.1$  МПа,  $T = 300\text{--}360^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{кат}} = 3$  г, объемная скорость –  $760 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}$ , размер частиц катализатора – 0.2–0.5 мм. Навеску катализатора разбавляли гранулами кварца до 5 мл, чтобы выдерживать постоянную высоту слоя катализатора в реакторе. Сырьём для синтеза служил синтез-газ с добавкой аргона (объёмное соотношение  $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{Ar} = 1.0 : 1.0 : 0.2$ ). Аргон использовали в качестве внутреннего стандарта для хроматографии. Газообразные продукты реакции отбирали после 4-х часов реакции при каждой температуре и анализировали хроматографически. Жидкие продукты собирали после завершения синтеза при температурах 300–360°C и анализировали методами хроматографии, ЯМР и масс-спектрометрии.

С целью изучения влияния добавок в синтез-газ на каталитическую активность были проведены эксперименты с использованием этилена и этанола. С этанолом в качестве добавки к синтез-газу было проведено четыре эксперимента (табл. 2.). Этанол во всех случаях подавали в реактор с помощью хроматографического поршневого насоса со скоростью 0.3 мл/мин при температуре 320°C. В первом эксперименте проводили импульсную подачу этанола в течение 1 часа с отбором продуктов до, во время и после окончания подачи этанола; общее время эксперимента составило 18 часов. Во втором – осуществляли непрерывную подачу этанола в течение 4 часов. В третьем эксперименте использовали раствор этанола в октане с концентрацией 2.2 мас. %, который подавали в реактор в течение 4 часов. Четвёртый эксперимент проведён для проверки реакционной способности этанола в реакции гидрирования в отсутствие оксида углерода. Оксид углерода в синтез-газе заменён на азот.

Для проведения экспериментов с добавкой этилена использованы смеси газов  $\text{Ar}:\text{CO}:\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2$  в соотношениях 0.2:1.0:0.2:1.0 и 0.2:1.0:1.0:2.0, испытания проводили при температурах 320°C и 360°C.

Поскольку молекулы CO, этанола и этилена содержат разное количество атомов углерода, расчеты конверсии, селективности и выхода продуктов проводили на количество атомов углерода в исходных веществах. Для определения отношения количества углерода в составе добавки к количеству углерода в CO введена величина  $R_C$ . Для расчетов мольного отношения углерода в исходных веществах  $R_C$ , конверсии углерода  $X_C$  и выхода продуктов  $Y_C$  применяли следующие формулы:



$$R_C = \frac{2 \cdot n_{EtOH, C_2H_2}}{n_{CO}}; \quad X_C = 1 - \frac{2 \cdot n_{EtOH, C_2H_2}^{после\_реакции} + n_{CO}^{после\_реакции}}{2 \cdot n_{EtOH, C_2H_2}^{в\_сырье} + n_{CO}^{в\_сырье}}; \quad Y_C = \frac{N \cdot n_{прод.}}{2 \cdot n_{EtOH, C_2H_2}^{в\_сырье} + n_{CO}^{в\_сырье}}$$

где  $n$  – количество вещества, моль;  $N$  – количество атомов углерода в молекуле.

Для тестирования катализаторов с разным содержанием калия в реакции ГДС 1.5 см<sup>3</sup> катализатора (размер частиц 0.2–0.5 мм) загружали в проточный трубчатый микрореактор и проводили процесс при следующих условиях:  $P = 1.5$  МПа,  $T = 220^\circ\text{C}$ , объемная скорость потока сырья – 5.0 ч<sup>-1</sup>, объемное соотношение  $\text{H}_2$  : сырьё = 100 : 1. Сырьё: смесь  $n$ -гексена-1 (36 мас. %), тиофена (1000 ppm S) и  $n$ -гептана (в качестве растворителя).

*Таблица 2.* Состав сырья в каталитических испытаниях с добавлением в синтез-газ этанола и этилена. Приведены объёмные соотношения компонентов газа и мольное отношение углерода в добавке и CO ( $R_C$ )

Номер опыта	Сырьё			Способ подачи добавки	$R_C$
	Компоненты газа	Соотношение	Добавка		
1	CO : H <sub>2</sub> : Ar	1.0 : 1.0 : 0.2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	импульсный	9.8
2	CO : H <sub>2</sub> : Ar	1.0 : 1.0 : 0.2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	непрерывный	9.8
3	CO : H <sub>2</sub> : Ar	1.0 : 1.0 : 0.2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	непрерывный	0.2
4	N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub>	1:1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	непрерывный	–
5	Ar:CO:C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :H <sub>2</sub>	0.2:1.0:0.2:1.0	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	непрерывный	0.3
6	Ar:CO:C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :H <sub>2</sub>	0.2:1.0:1.0:2.0	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	непрерывный	2.2

Газообразные продукты реакции анализировали на хроматографе ЛХМ-80 (детектор – катарометр) с двумя колонками длиной 1 м каждая, заполненными молекулярными ситами и Рогарак Q соответственно. Жидкие продукты анализировали на хроматографе Модель 3700 ("ГРАНАТ") с пламенно-ионизационным детектором, хромато-масс-спектрометре "Finnigan" с капиллярной колонкой TR-5MS и на ЯМР-спектрометре Bruker AM300.

Микроструктуру поверхности катализаторов изучали методом СЭМ с полевой эмиссией на электронном микроскопе Hitachi SU8000 с установкой рентгеновского микроанализа Oxford Instruments. Перед съёмкой образцы фиксировали с помощью проводящего клея на столике диаметром 25 мм, и проводили напыление проводящего слоя углерода толщиной 15 нм. Съёмку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ и рабочем расстоянии 18.4 мм. Морфологию образцов исследовали с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя.

Морфологию активной фазы изучали методом ПЭМ. Анализы проводили на приборах Теспаі G2 20F ("FEI Company") с LaB<sub>6</sub>-катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ и Теспаі G2 30F с LaB<sub>6</sub>-катодом при ускоряющем напряжении 300 кВ. Образцы катализаторов наносили на медную сетку, покрытую углеродной пленкой. Снимки ПЭМ всех образцов получали в светлом поле в условиях недофокусировки без объективной апертуры (фазовый

контраст) при увеличении около 200000. Среднюю длину кристаллитов  $\text{MoS}_2$  и число слоев дисульфида молибдена в упаковке активной фазы катализатора определяли, принимая в расчет более 500 частиц, расположенных на 10–15 различных участках поверхности.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Влияние морфологических свойств носителя на каталитическую активность

В табл. 3 представлены морфологические характеристики носителей, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота.

Таблица 3. Характеристики поверхности носителей по данным адсорбции–десорбции азота

Носитель	$S_{нов}$ ( $\text{м}^2/\text{г}$ )	$V_{пор}$ ( $\text{см}^3/\text{г}$ )	$D_{пор}$ ( $\text{Å}$ )
Сибунит	233	0.375	38
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	183	0.804	157
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	220	0.747	124
$\text{Ti}_{0.03}\text{Si}_{0.97}\text{O}_2$	39	0.110	40
$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{C}1.3\%$	165	0.757	157
$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{C}4.8\%$	179	0.784	157

Для определения влияния морфологии носителя на каталитическую активность были приготовлены катализаторы на основе сибунита (K1),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (K2),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (K3) и титаносиликата (T22) с содержанием Mo 12.0 мас. %, Co 3.7 мас. %, K 10 мас. % (табл. 4). По результатам каталитических испытаний выявлена линейная зависимость конверсии CO от объёма пор носителя ( $V_{пор}$ ) (рис. 2).

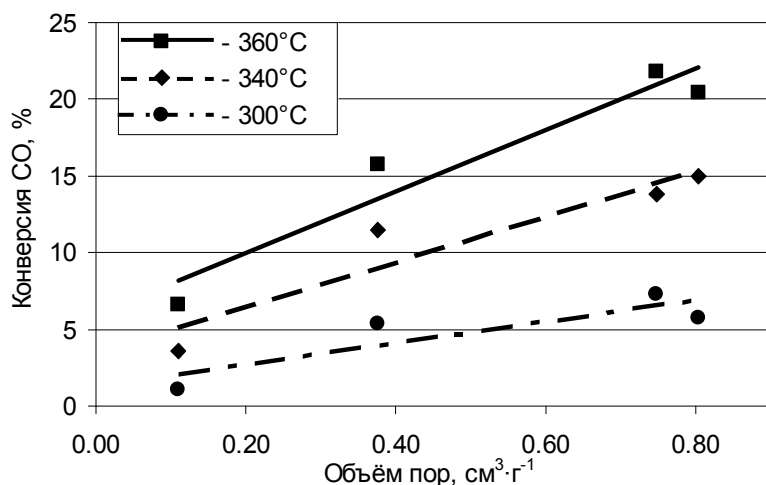


Рис. 2. Зависимость конверсии CO от объёма пор носителя и температуры.

Титаносиликат обладает одной из наименее развитых поверхностей среди представленных в данном эксперименте носителей. Следствием этого явилась низкая активность приготовленного на его основе катализатора. Образцы катализаторов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , которые обладают наибольшим объёмом пор, показали самые

высокие значения конверсии СО. На катализаторе на основе сибунита реакция образования спиртов протекала наиболее селективно (отношение выхода спиртов к выходу углеводородов = 3.8). Таким образом, использование в качестве носителя материалов на основе углерода с большим объемом пор должно благоприятствовать образованию спиртов.

Таблица 4. Результаты испытаний KCoMoS-катализаторов в реакции конверсии синтез-газа (T = 360°C)

Образец	Конверсия СО, %	Выход продуктов, %					$\Sigma$ спирты / $\Sigma$ УВ
		CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2+</sub> УВ	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2+</sub> спирты	
K1	15.7	4.9	1.5	0.5	0.6	7.2	3.8
K2	20.4	8.3	1.9	0.3	1.1	6.1	3.1
K3	21.8	10.0	2.2	2.9	0.7	4.0	0.9
K4	26.8	13.7	4.7	7.7	0.3	0.5	0.1
K5	28.9	12.6	3.6	1.0	1.3	9.3	2.3
K6	24.2	11.6	2.8	3.5	0.4	5.0	0.8
K7	19.9	9.9	2.8	6.2	0.4	0.6	0.1
K10	21.5	10.7	2.8	5.5	0.2	2.3	0.3
C0	16.3	8.1	1.2	0.9	0.7	4.7	1.8
C0.8	18.2	6.1	0.3	0.0	0.8	10.9	39.3
C1.6	19.2	7.8	0.3	0.0	0.8	7.3	27.0
C4.8	18.4	8.4	1.2	0.0	1.1	7.1	6.9
T22	6.7	3.0	0.6	0.0	1.1	2.0	5.2

Оксид алюминия наиболее широко применяемый носитель в промышленности, в то же время сульфидные катализаторы более активны при нанесении на углеродные носители [1,5]. В связи с этим представляло интерес изучение активности катализаторов на основе оксида алюминия с промежуточным угольным покрытием, нанесенным на его поверхность пиролизом органических соединений. Для определения оптимального количества углерода, наносимого на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, были приготовлены катализаторы C0, C0.8, C1.6, C4.8 с содержанием углерода 0 – 4.8 мас. %. Нанесение углеродного покрытия практически не влияет на диаметр пор (изменение менее 0.2 Å) (табл. 3.). Присутствие 1.3 мас. % углерода приводит к небольшому снижению удельной поверхности (18 м<sup>2</sup>/г) и объёма пор (0.047 см<sup>3</sup>/г). Увеличение количества углерода до 4.8 мас. % позволяет компенсировать снижение площади поверхности и объёма пор за счет образования новых пор. Таким образом, текстурные характеристики носителей с разным содержанием угля сохраняются в близком диапазоне.

Результаты каталитических испытаний образцов C0, C0.8, C1.6, C4.8 показывают, что углеродное покрытие способствует росту конверсии СО и селективности образования спиртов (рис. 3). Отношение выходов спиртов к углеводородам на катализаторе,

приготовленном с использованием оксида алюминия с 0.8 мас. % углерода, в 16 раз выше, чем на катализаторе на основе чистого  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

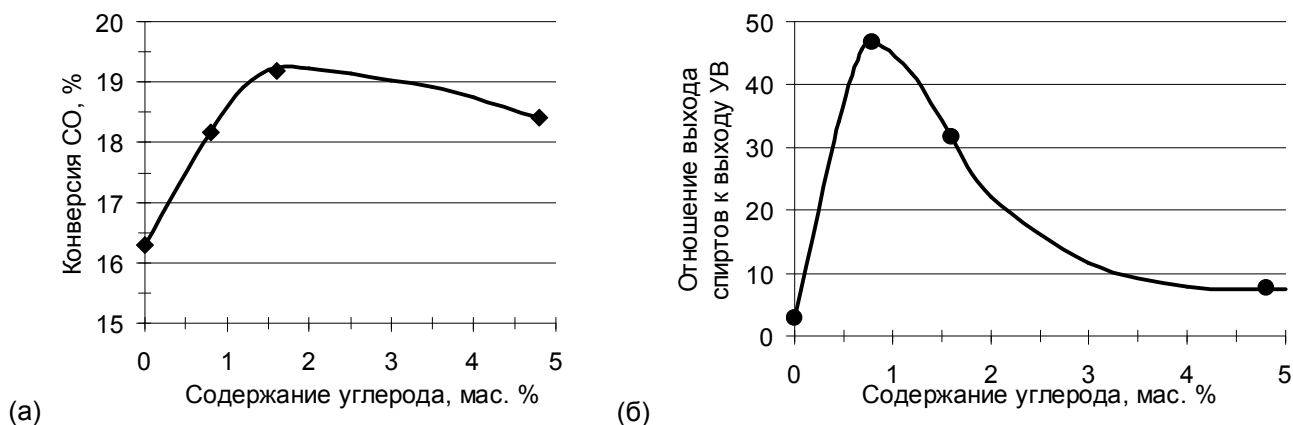


Рис. 3. Влияние содержания углерода на поверхности носителя на активность  $\text{KMoS/C/Al}_2\text{O}_3$  катализаторов: (а) – зависимость конверсии CO от содержания угля; (б) – зависимость отношения выхода спиртов к выходу УВ от содержания угля.

Аналогичная зависимость каталитической активности молибденсульфидных катализаторов от содержания угля на поверхности оксида алюминия, проходящая через максимум при 1.0-1.5 мас. %, ранее наблюдалась для реакции гидрообессеривания [11], что указывает на схожий характер взаимодействия активной фазы с носителем. Вероятно, во время пропитки оксида алюминия предшественниками углеродного покрытия (в качестве которых были использованы глицерин, пропанол и глюкоза), они адсорбируются на льюисовских кислотных центрах. Это приводит к снижению общей кислотности носителя и способствует формированию кристаллитов сульфида молибдена с большим числом слоёв (CoMoS-фаза II типа).

### 3.2. Влияние содержания калия на активность катализатора в реакции синтеза спиртов

Предварительные испытания промышленного катализатора гидрообессеривания НКЮ-220 (8.13 мас. % Mo, 3.23 мас. % Ni,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), не содержащего щелочной металл, показали, что при давлении 2.0 МПа и температуре 340°C конверсия CO составляет 88.7 %, продуктами реакции являются углеводороды  $\text{CH}_4\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$  и  $\text{CO}_2$  (табл. 5).

Таблица 5. Состав продуктов конверсии синтез-газа на катализаторе НКЮ-220. Условия синтеза: P = 2.0 МПа; T = 340°C;  $V_{\text{газа}} = 5$  л/ч

Вещество	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\Sigma(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{-C}_{23}\text{H}_{48})$	$\text{CO}_2$
Выход, %	11.5	7.2	7.5	4.3	8.3	49.4
Селективность, %	16.5	10.4	10.9	6.2	12.0	71.1

С целью определения зависимости активности катализатора от концентрации калия были проведены испытания катализаторов с различным содержанием калия в диапазоне от 0 до 15 мас. % (табл. 4). При содержании калия до 5 мас. % выход спиртов наименьший.

Увеличение содержания калия в активной фазе катализатора приводит к возрастанию выхода спиртов и подавлению реакции образования углеводородов (рис. 4). Селективность образования  $\text{CO}_2$  сохраняется в диапазоне 40–50% и не зависит от концентрации калия. При этом изменяется состав углеводородной фракции, в отсутствие калия образуются углеводороды  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , тогда как при 15 мас. % калия единственным углеводородом является метан. Основную часть получаемых при конверсии синтез-газа жидких продуктов составляют спирты  $\text{C}_1\text{-C}_4$  (>85 мас. %), этанол и пропанол преобладают над метанолом, бутанол присутствует в форме первичных линейного и изомерного спиртов.

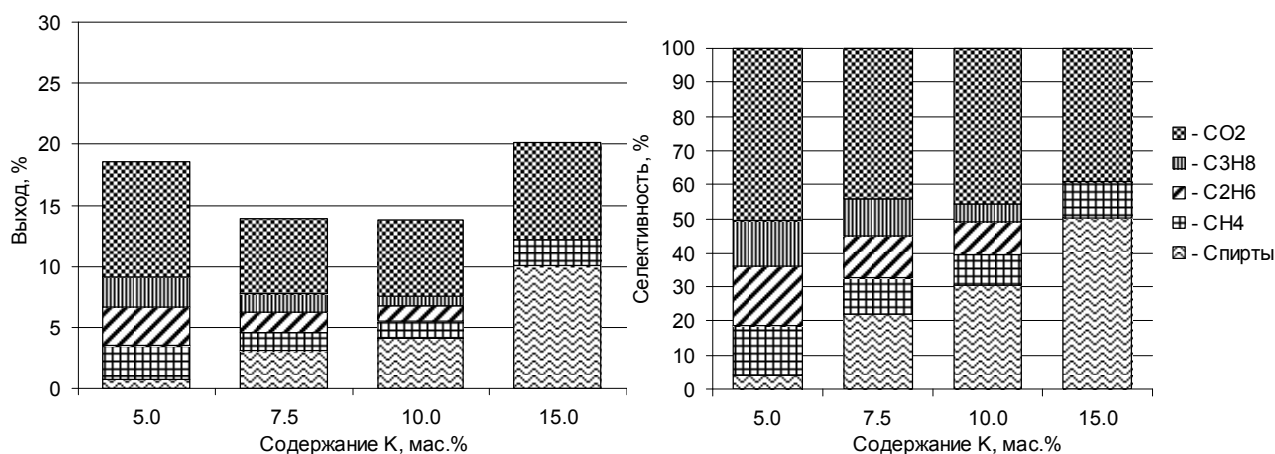


Рис. 4. Влияние содержания калия в активной фазе на выход и селективность продуктов реакции конверсии синтез-газа ( $T=340\text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 3.3. Влияние концентрации калия на активность катализатора в реакциях ГДС и ГИД

Калий существенно влияет на каталитическую активность в реакциях ГДС тиофена и ГИД *n*-гексена-1 (рис. 5). В указанных реакциях калий является ядом. Добавление калия до 10 мас. % в активную фазу приводит к резкому снижению конверсии *n*-гексена, но в малой степени понижает активность в реакции десульфидирования. Из этого следует, что активные центры ГИД более чувствительны к присутствию калия, чем активные центры ГДС. С точки зрения рёберно-обручевой модели это означает, что калий первоначально модифицирует активные центры, расположенные на обручах кристаллитов дисульфида молибдена. Повышение концентрации калия до 15 мас. % приводит к отравлению центров гидрогенолиза C-S связи, расположенных на рёбрах кристаллитов, что видно по снижению кривой конверсии тиофена. Таким образом, варьируя концентрацию калия в активной фазе катализатора, можно изменять селективность реакций ГИД и ГДС, поскольку соответствующие этим реакциям активные центры обладают разной чувствительностью к калию.

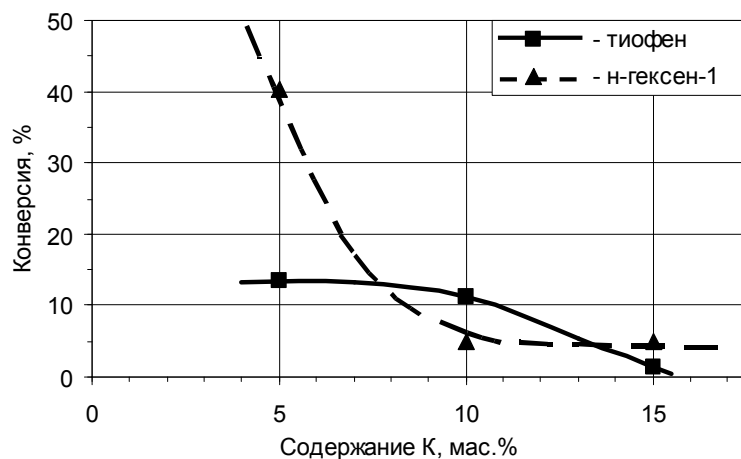


Рис. 5. Влияние концентрации калия в активной фазе на конверсию тиофена и *n*-гексена ( $T=340^{\circ}\text{C}$ ).

### 3.4. Влияние последовательности пропитки катализатора на его активность

Результаты испытаний катализаторов с различной последовательностью нанесения компонентов активной фазы (К3 и К6) в реакциях гидрообессеривания тиофена, гидрирования *n*-гексена и конверсии синтез-газа представлены на рис. 6.

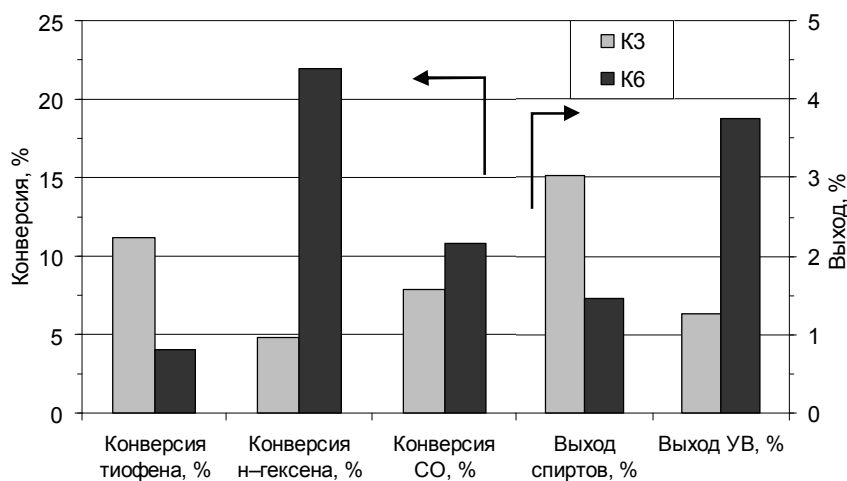


Рис. 6. Сравнение активности катализаторов с одновременным нанесением всех компонентов (К3) и предварительным нанесением калия на носитель (К6).

В процессе синтеза катализатора К6 калий был нанесен на носитель до молибдена и кобальта, в то время как все компоненты активной фазы катализатора К3 были нанесены одновременно. Судя по конверсии *n*-гексена и выходу углеводородов, гидрирующая активность образца К6 заметно выше гидрирующей активности образца К3. С точки зрения рёберно-обручевой модели это означает, что модифицирование поверхности носителя калием приводит к образованию кристаллитов дисульфида молибдена с большим линейным размером и меньшим числом слоёв. Возможно, калий образовал на поверхности оксида алюминия основные центры, что привело к усилению взаимодействия активной фазы с носителем.

### 3.5. Влияние промотирования кобальтом на каталитическую активность в реакции конверсии синтез-газа

При испытании образцов K3 ( $\text{KCoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) и K10 ( $\text{KMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) (табл. 4) установлено, что присутствие кобальта способствует повышению отношения выхода спиртов к выходу углеводородов. Можно заключить, что роль промотирования кобальтом состоит в понижении гидрирующей активности и ускорении реакции образования спиртов. Из работы [10] известно, что при соотношении  $\text{Mo} : \text{Co} = 2 : 1$  происходит увеличение высоты кристаллитов дисульфида молибдена  $\text{CoMoS}$ -катализаторов, из чего следует рост числа активных центров на ребрах кристаллита и уменьшение числа активных центров гидрирования, расположенных на обрубках. Можно предположить, что кобальт модифицирует активную фазу  $\text{KCoMoS}$ -катализаторов аналогичным образом. Атомы кобальта “декорируют” ребра кристаллита  $\text{MoS}_2$ , ускоряя протекающие на них реакции гидрообессеривания и синтеза спиртов. Это подтверждает сходство природы активных центров в этих реакциях.

### 3.6. Влияние добавок этанола и этилена в синтез-газ на каталитическую активность в реакции синтеза спиртов

Добавление в синтез-газ этанола или этилена вызывает существенное изменение скорости реакции и состава продуктов. Результаты эксперимента с импульсной подачей этанола в реактор представлены на рис. 7. Рост конверсии  $\text{CO}$  начинается через 30 минут после начала подачи этанола в реактор (рис. 7а). Наблюдаемый индукционный период может быть объяснён лимитированием скорости реакции хемосорбцией реагентов. Повышенная активность катализатора сохраняется в течение 1 ч после прекращения подачи этанола, в этот период времени увеличивается выход  $\text{C}_{2+}$ -спиртов в продуктах реакции (рис. 7б).

Добавление избытка этанола ( $R_C=9.8$ ) резко увеличивает конверсию  $\text{CO}$ , как видно из рис. 8а,б. В то же время добавление этанола, разбавленного октаном ( $R_C=0.2$ ), не приводит к изменению конверсии  $\text{CO}$ . Отмечено, что конверсия этанола, разбавленного октаном, существенно ниже конверсии этанола в присутствии синтез-газа. Этанол вовлекает  $\text{CO}$  в каталитический цикл, и образование пропанола происходит путём взаимодействия молекул этанола и  $\text{CO}$ , адсорбированных на активных центрах катализатора.

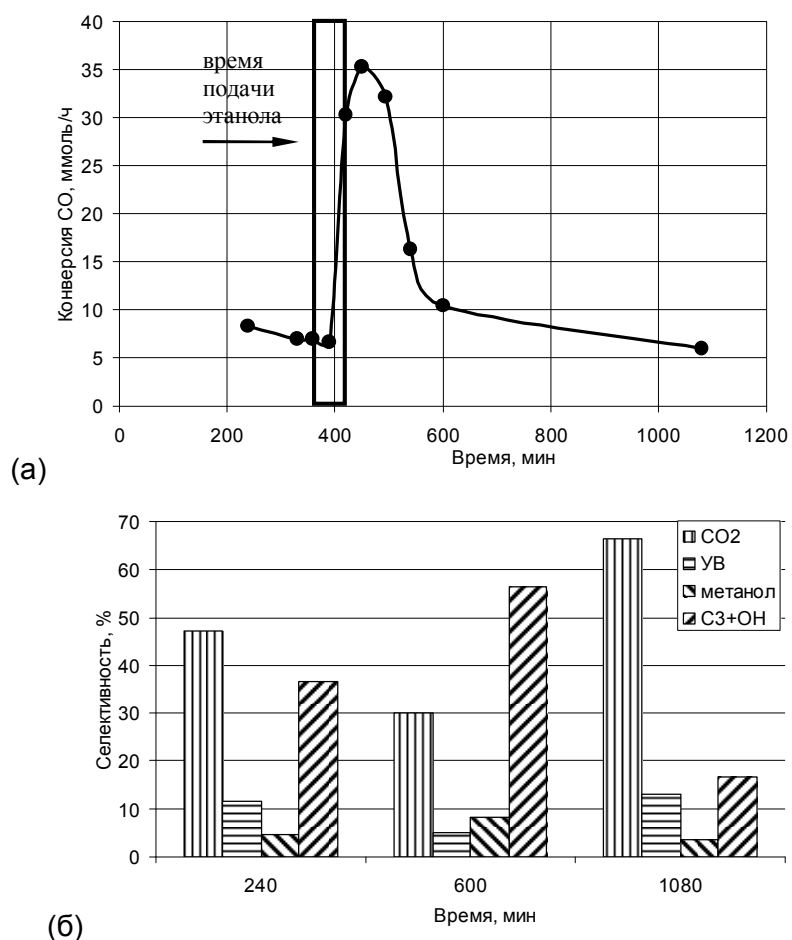


Рис. 7. Изменение каталитической активности образца C0.8 при импульсной подаче этанола: (а) – изменение конверсии CO; (б) – изменение селективности продуктов.

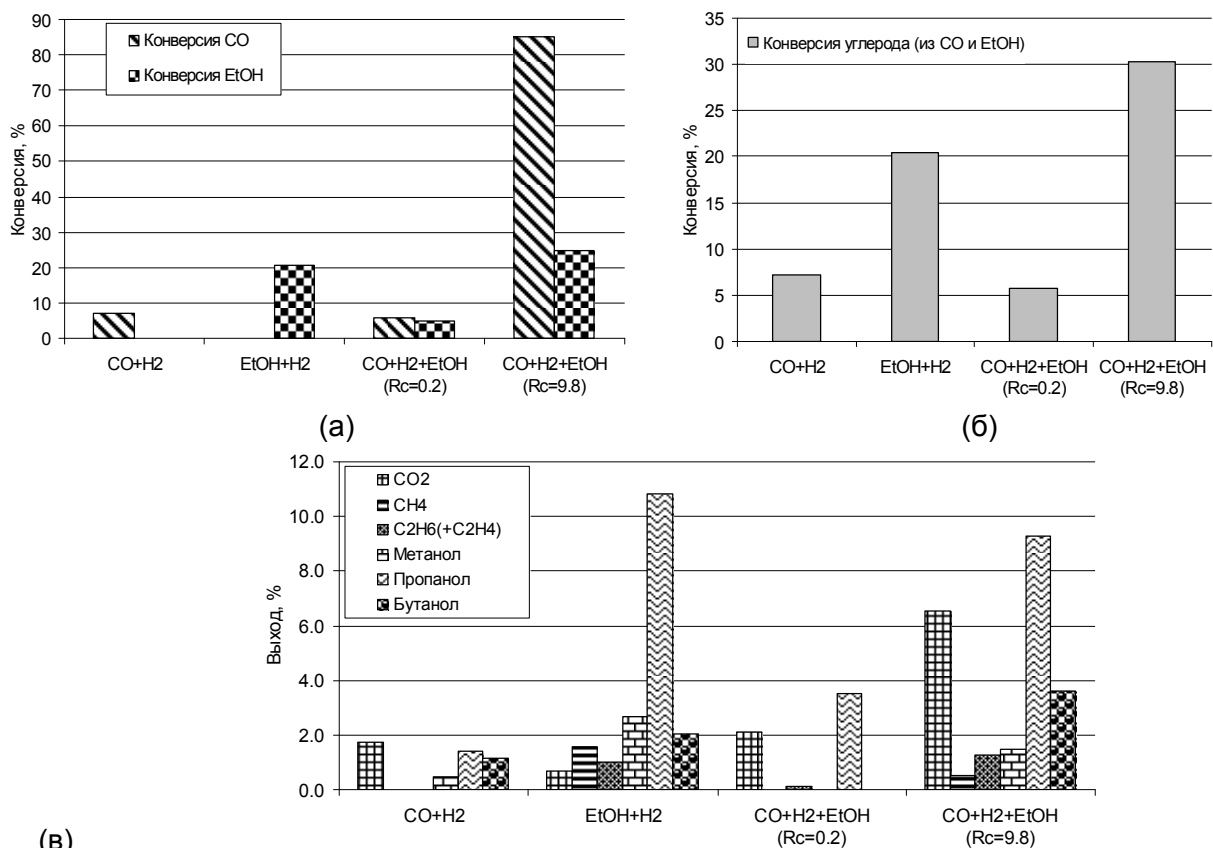


Рис. 8. Сравнение конверсии CO, этанола (а) и углерода (б) и выходов продуктов реакции (в) в экспериментах с разным соотношением этанола и CO в сырье.



Основным продуктом гидрирования этанола в отсутствие CO является пропанол. Среди продуктов были также обнаружены следующие вещества:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , и различные спирты (рис. 8в). Присутствие метана и метанола в продуктах реакции указывает на то, что конверсия  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  включает разрыв связи C-C, и образование пропанола происходит при взаимодействии частиц  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_2$ . В случае совместной конверсии этанола с синтез-газом в качестве частицы  $\text{C}_1$  выступает CO. Таким образом, наращивание углеводородной цепи происходит в результате добавления единичных углеродных звеньев, а не присоединением углеродных фрагментов  $\text{C}_{2+}$ .

Присутствие этилена в синтез-газе заметно влияет на выход продуктов реакции и способствует существенному увеличению конверсии CO (рис. 9). Этилен проявляет высокую реакционную способность. Увеличение конверсии CO в присутствии этилена в низкой концентрации ( $R_C=0.3$ ) оказывается выше, чем при использовании этанола ( $R_C=0.2$ ). Вероятно, координация  $\pi$ -орбиталей этилена на  $d$ -орбиталях переходных металлов способствует его высокой конверсии.

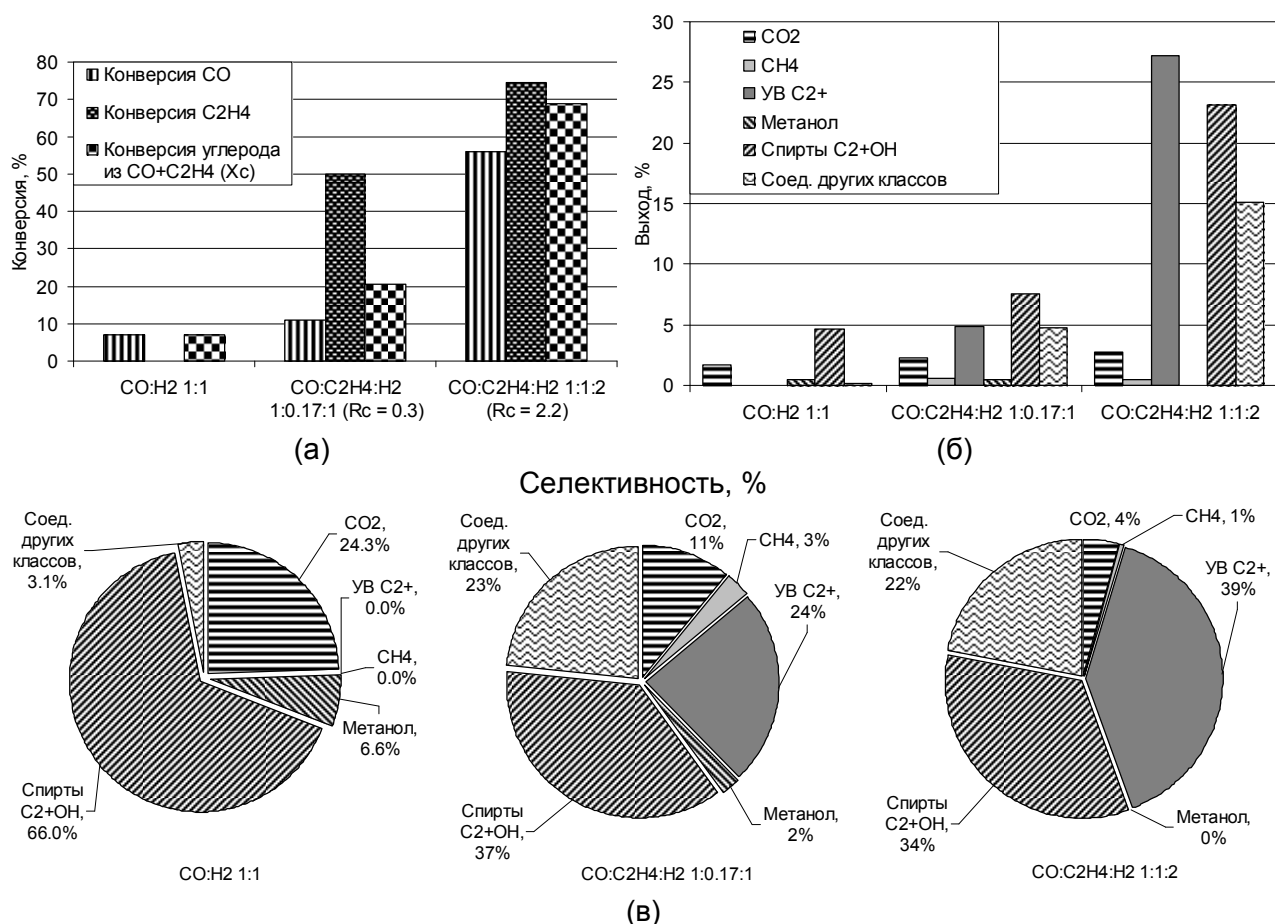


Рис. 9. Результаты экспериментов с добавлением этилена в синтез-газ в разных соотношениях ( $T=320^\circ\text{C}$ ): (а) – конверсии CO, этилена и углерода; (б) – выходы продуктов реакции; (в) – селективности образования продуктов. Соединения других классов включают альдегиды кетоны, простые и сложные эфиры, кислоты.

В продуктах реакции синтез-газа в присутствии этанола и этилена кроме спиртов были также обнаружены простые и сложные эфиры, альдегиды, кетоны и органические кислоты. Следовательно, использование добавок этанола и этилена в синтез-газ позволяет получать широкий спектр соединений различных классов. Дальнейшая разработка этого подхода может быть эффективной для управления селективностью в процессах одновременного получения различных классов органических соединений (one-pot synthesis).

### 3.7. Изучение поверхности катализаторов методом СЭМ

Микроструктура активной фазы образцов различного состава, нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ , была изучена методом СЭМ. На микрофотографиях поверхности  $\text{KCoMoS}$ -катализатора видны кристаллиты, линейный размер и форма которых позволяет их соотнести с кристаллитами дисульфида молибдена (рис. 10). Типичный размер кристаллитов дисульфида молибдена составляет 10-30 нм. Образование видимых на рис. 10а кристаллитов размером около 100 нм может быть обусловлено модифицированием дисульфида молибдена калием.

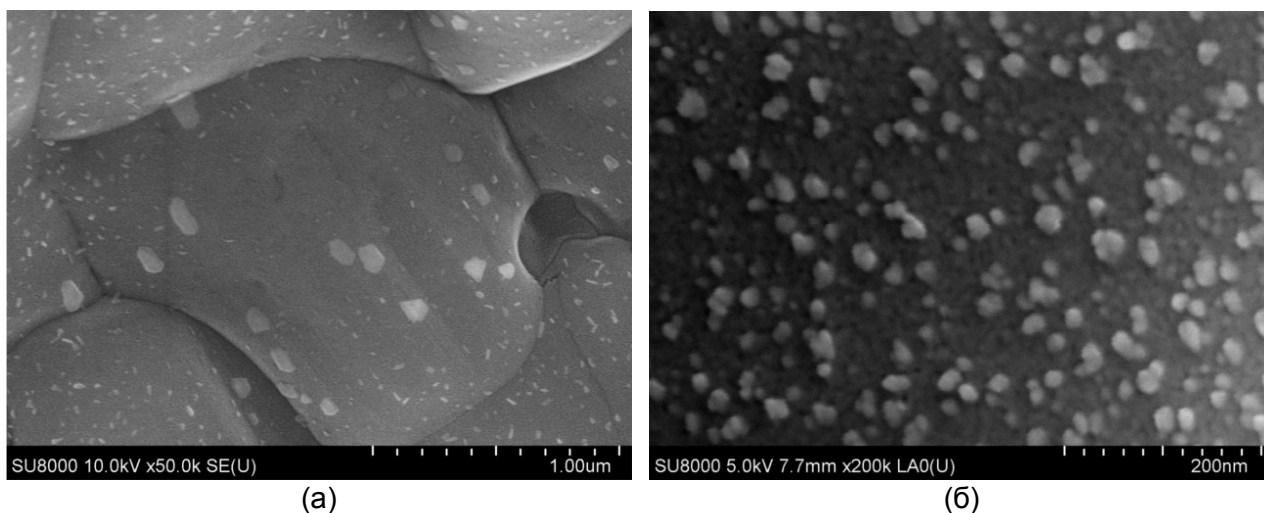


Рис. 10. Изображения поверхности  $\text{KCoMoS}$ -катализатора с увеличением в 50 тыс. раз (а) и в 200 тыс. раз (б), полученные методом СЭМ.

Модифицирование дисульфида молибдена калием и кобальтом приводит к образованию аморфной фазы, которая ранее не наблюдалась для катализаторов гидрообессеривания. Изображение данной фазы полностью совпадает с картами распределения элементов  $\text{Mo}$ ,  $\text{K}$  и  $\text{S}$  по поверхности катализатора (рис. 11).

Характеристический сигнал кобальта перекрывается с фоновым рентгеновским излучением, поэтому нельзя достоверно оценить распределение кобальта по поверхности образца, однако аморфная фаза обнаружена только для промотированных кобальтом катализаторов. На основе полученных снимков можно заключить, что щелочной металл образует единую фазу с сульфидом молибдена и существенно изменяет его структуру.

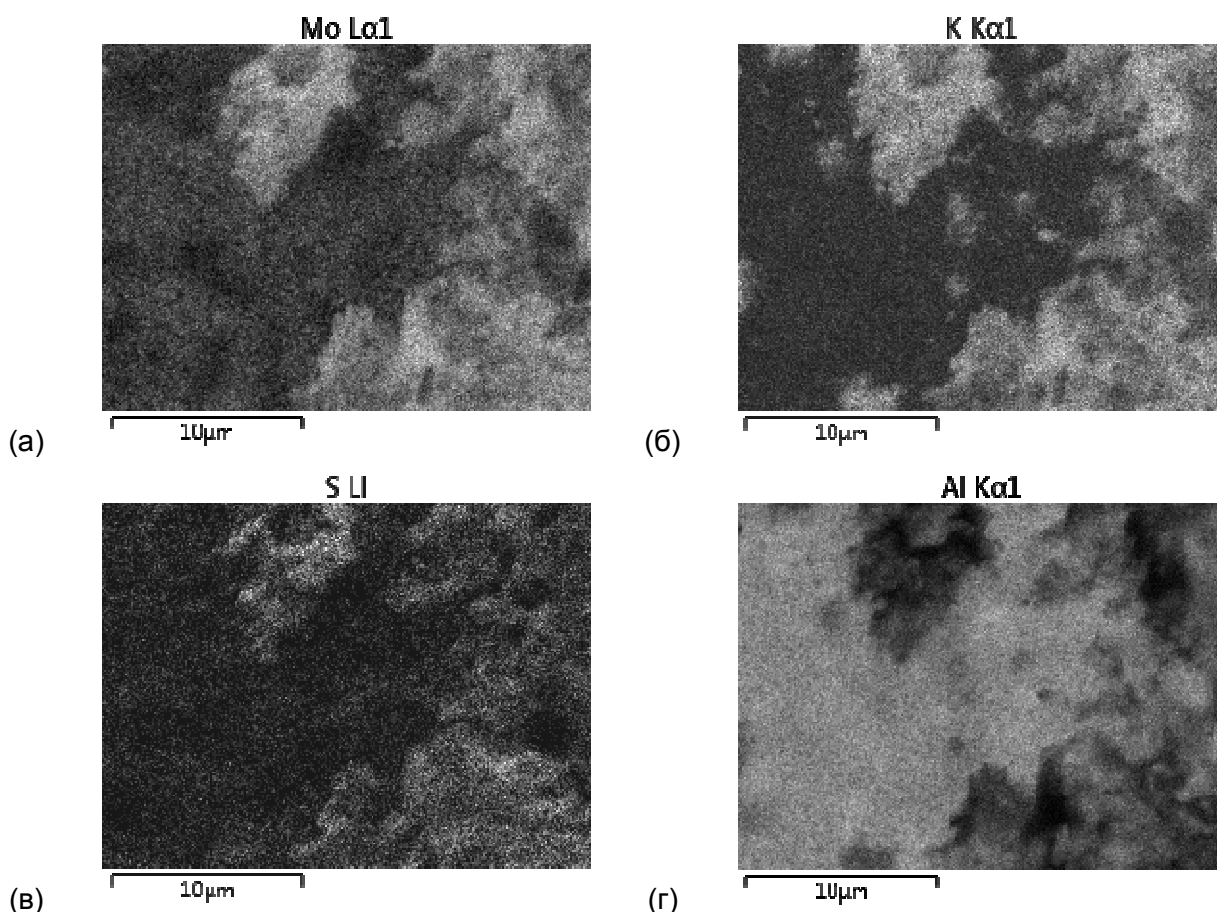


Рис. 11. Карты распределения Mo (а), K (б), S (в) и Al (г) на поверхности катализатора, полученные с помощью электронного микроскопа. Светлые области обозначают соответствующий элемент.

### 3.8. Изучение морфологии активной фазы методом ПЭМ

Для более подробного изучения микроструктуры активной фазы был применён метод ПЭМ. На снимках ПЭМ (рис. 12) видно, как добавка калия влияет на структуру кристаллита  $\text{MoS}_2$ . Повышение концентрации калия до 10 мас. % приводит к увеличению количества слоев (табл. 6), благодаря чему, в соответствии с концепцией межслойной динамики, образуются новые центры гидрообессеривания, и, несмотря на отравление калием, активность катализатора в этой реакции уменьшается незначительно (рис. 5).

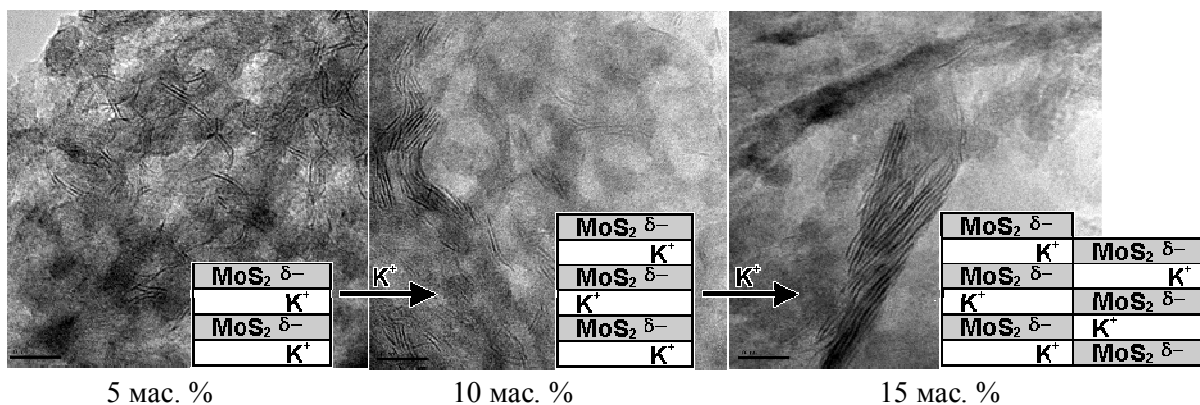


Рис. 12. Снимки ПЭМ активной фазы катализаторов с содержанием калия 5-15 мас. % и предполагаемая схема изменения морфологии кристаллита  $\text{MoS}_2$  при интеркаляции калия.

В то же время активность в реакции гидрирования *n*-гексена значительно снижается. По-видимому, это связано с тем, что калий первоначально модифицирует активные центры, расположенные на обручах кристаллита сульфида молибдена, ответственные за реакцию гидрирования. При увеличении концентрации калия до 15 мас. % происходит соединение отдельных кристаллитов боковыми гранями, что приводит к увеличению их линейного размера. Вследствие этого появляются дополнительные центры гидрирования, и конверсия *n*-гексена-1 выходит на плато (рис. 5). Снижение гидрообессеривающей активности объясняется как модифицированием активных центров калием, так и “слипанием” кристаллитов и сокращением количества доступных центров на поверхности структуры. Структурные изменения кристаллита, наблюдаемые с помощью ПЭМ, можно объяснить интеркаляцией калия в пространство между слоями кристаллита MoS<sub>2</sub> (рис. 12). Координирование интеркалированного калия на сере может делать более прочной связь между слоями и облегчать построение структур с бóльшим числом слоев при содержании калия 10 мас. %, а при содержании калия 15 мас. % – привести к слипанию кристаллитов боковыми гранями.

Таблица 6. Влияние концентрации калия на структуру кристаллитов MoS<sub>2</sub> по данным ПЭМ

Образец.	K0	K4	K3	K5
K, мас. %	0	5	10	15
Среднее число слоев в упаковке	1.5	1.5	1.7	1.7
Средняя длина частиц, нм	3.84	3.88	3.77	4.88

Графики, отражающие зависимость выхода продуктов синтеза спиртов и УВ от морфологии кристаллитов MoS<sub>2</sub>, приведены на рис. 13. С увеличением доли многослойных кристаллитов MoS<sub>2</sub> выход спиртов растет (рис. 13а), тогда как выход УВ уменьшается (рис. 13б). Это позволяет предположить, что спирты образуются на модифицированных калием активных центрах, расположенных на ребрах кристаллитов MoS<sub>2</sub>.

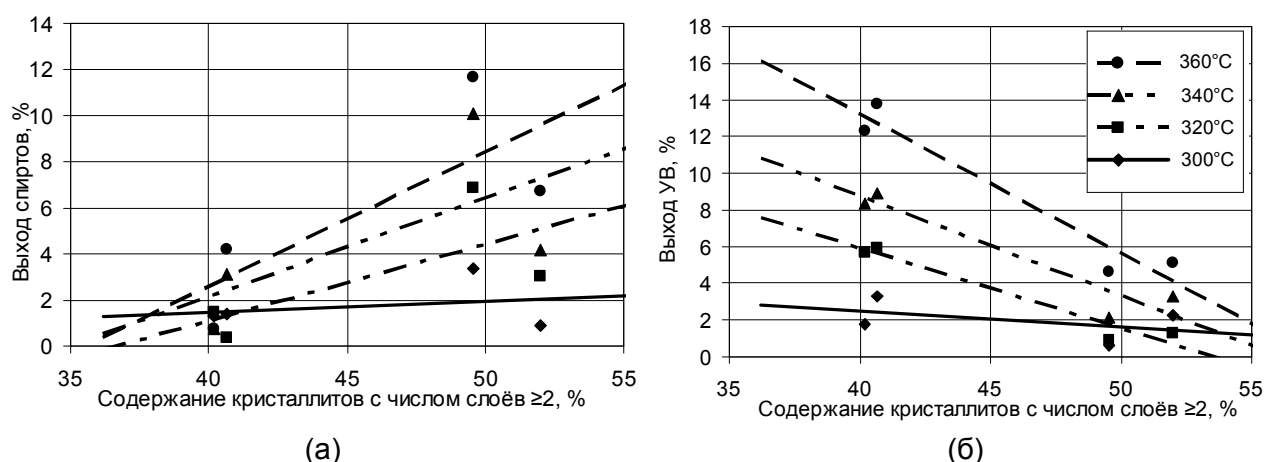


Рис. 13. Зависимость выходов продуктов конверсии CO от содержания многослойных кристаллитов MoS<sub>2</sub> при температурах 300-360°C: (а) - спирты; (б) – УВ.

### 3.9. Механизм конверсии синтез-газа на KCoMoS-катализаторе

Применив модель межслойной динамики для объяснения механизма конверсии синтез-газа на сульфидированных KCoMo-катализаторах, мы получили возможность объяснить экспериментально наблюдаемое нами промотирующее действие калия в этих системах. Были найдены общие закономерности работы активных центров сульфидов переходных металлов в реакциях гидрогенолиза сераорганических соединений и конверсии синтез-газа. Сравнение результатов испытаний образцов с содержанием калия 0–15 мас. % в реакциях синтеза спиртов и гидрообессеривания с данными морфологии кристаллитов MoS<sub>2</sub> позволило соотнести между собой активные центры, на которых протекают эти реакций.

В соответствии с моделью [9,10] активный центр представляет собой объединение двух единичных кластеров дисульфида молибдена, один из которых промотирован Co, с атомом K, интеркалированным между слоями дисульфида молибдена (рис. 14). Структурные изменения кристаллита, наблюдаемые с помощью ПЭМ (рис. 12), можно объяснить внедрением калия между слоями MoS<sub>2</sub>. Роль Co заключается в активации молекулы CO. Калий стабилизирует связь C-O и препятствует её разрыву, благодаря чему формируется гидроксогруппа спирта.

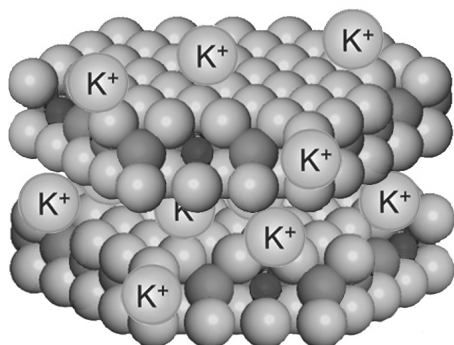


Рис. 14. Схематическое представление модифицированного K и промотированного Co кристаллита MoS<sub>2</sub>. Co – маленькие тёмные шары, S – большие светлые, Mo – большие тёмные.

На первом этапе механизма (рис. 15) углерод молекулы CO адсорбируется на вакансии, образованной после десорбции сульфидной серы с ребра кристаллита дисульфида молибдена. После частичного гидрирования углерода диссоциативно адсорбированным водородом длина связи углерод-кислород увеличивается, и кислород может координироваться на интеркалированных между слоями кристаллита ионах калия. Координация кислорода на ионах калия стабилизирует алкоксильный интермедиат и позволяет сохранить связь C-O от разрыва, благодаря чему продуктом реакции становится спирт.

Координация кислорода на атоме молибдена или кобальта соседнего кластера приводит к гидрогенолизу связи C-O. Образовавшийся алкильный фрагмент может быть прогидрирован до углеводорода или вступить в реакцию роста цепи. Рост углеводородной

цепи происходит путем внедрения следующей молекулы CO по связи углерод-молибден. Кислород новой молекулы CO может координироваться на К или Мо, что определяет образование спирта или углеводорода в качестве продукта реакции. В описанном механизме рост углеводородной цепи происходит таким образом, что углерод новой молекулы CO оказывается концевым в молекуле спирта, это обуславливает преимущественное образование первичных спиртов. Присутствие *изо*-бутанола среди продуктов реакции свидетельствует о том, что рост цепи может происходить по  $\alpha$ - или  $\beta$ -углеродному атому адсорбированной алкильной частицы.

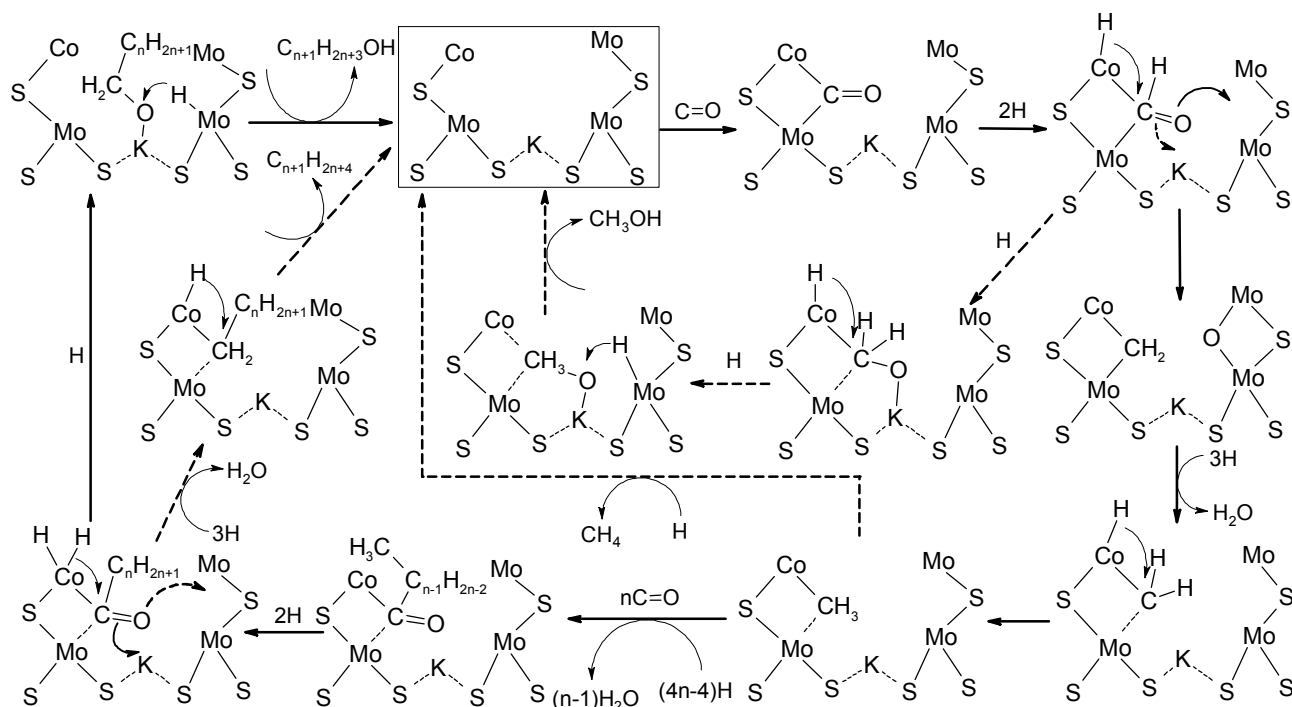


Рис. 15. Предполагаемый механизм конверсии синтез-газа на активных центрах KCoMoS-катализатора. Начало каталитического цикла обозначено прямоугольником.

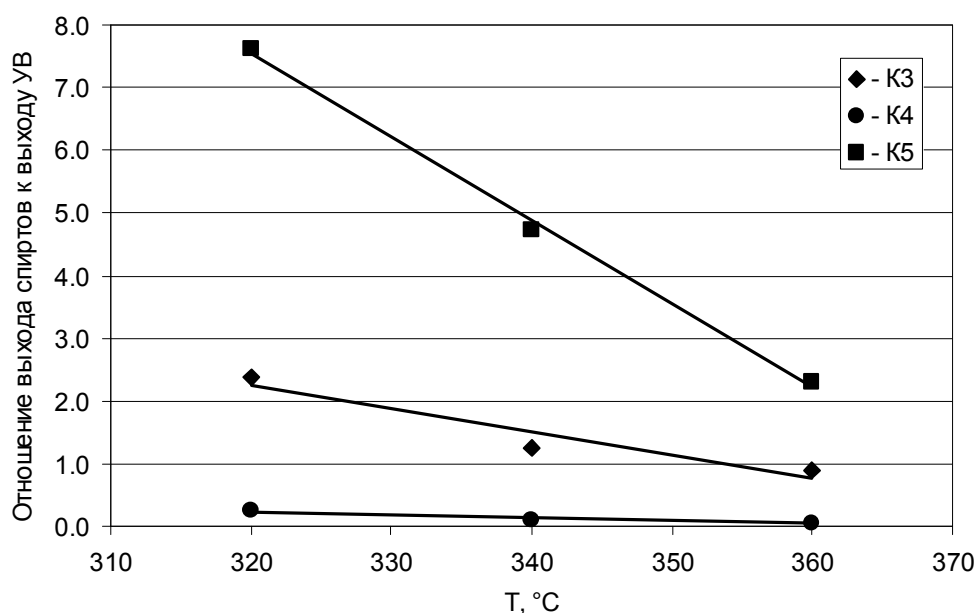


Рис. 16. Зависимость отношения выхода спиртов к выходу УВ от температуры для катализаторов K3, K4 и K5.

Установлено, что с повышением температуры отношение выхода спиртов к выходу углеводородов уменьшается (рис. 16). Это свидетельствует о том, что при повышении температуры образование спиртов становится кинетически менее выгодным, чем гидрогенолиз связи С-О и гидрирование алкильного фрагмента до углеводорода. Данное наблюдение согласуется с предложенным механизмом и соответствует разветвлению реакции (непрерывные и пунктирные стрелки на рис. 15).

С помощью предложенного механизма реакции можно объяснить наблюдаемое преобладание  $C_{2+}$ -спиртов над метанолом среди продуктов реакции (табл. 4). Если образование спиртов происходит на ребрах кристаллитов дисульфида молибдена, то адсорбированный алкильный фрагмент может быть вовлечен в реакцию роста цепи с адсорбированным СО, расположенным на одном из двух соседних слоёв того же ребра (рис. 17). Следовательно, вероятность роста углеродной цепи с участием метильного фрагмента на ребре выше, чем на обруче или однослойном кристаллите.

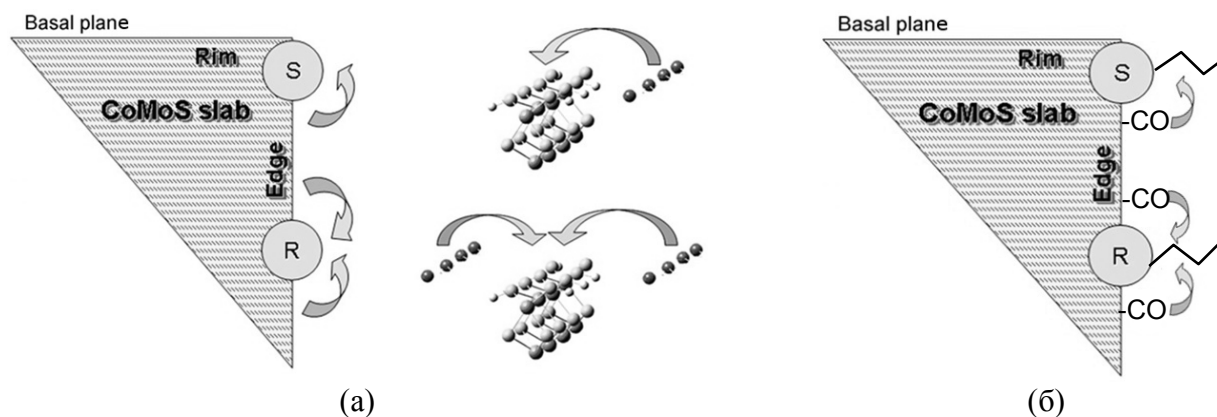


Рис. 17. Схема миграции атомов Co на активные центры, расположенные на обруче и ребре кристаллита  $MoS_2$  (а) [9]. Влияние расположения центра адсорбции углеводородного фрагмента на рост цепи при образовании спиртов (б).

Образование углеводородов на обручах кристаллитов дисульфида молибдена согласуется с положением рёберно-обручевой модели [8], согласно которой на обручах кристаллитов  $MoS_2$  преимущественно протекают реакции гидрирования. Это положение объясняется в рамках концепции межслойной динамики тем, что на обручах находится больше “медленных” активных центров [10].

## Выводы

1. Изучено влияние морфологии носителя на каталитическую активность катализаторов на основе сульфидов молибдена и кобальта, модифицированных калием. Показано, что развитая поверхность ( $V_{\text{пор}} = 0.750-800 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $D_{\text{пор}} = 120-160 \text{ \AA}$ ) носителя благоприятна для создания сульфидных катализаторов получения спиртов из синтез-газа. Углеродное

- покрытие (1 мас. %) оксида алюминия способствует росту селективности образования спиртов на сульфидных катализаторах из СО и Н<sub>2</sub>.
2. Изучено влияние концентрации калия в активной фазе сульфидных СоМо-катализаторов. Показано, что введение калия существенно модифицирует морфологию кристаллитов дисульфида молибдена, увеличивая среднее число слоёв кристаллитов при концентрации калия до 10 мас. % и средний линейный размер – при концентрации калия выше 10 мас. %. Показано, что щелочной металл образует единую фазу с сульфидом молибдена и существенно изменяет его структуру. Сделано предположение, что образование спиртов и углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> обусловлено формированием активных центров, содержащих калий, в активной фазе (Со)МоS-катализатора.
  3. Предложен механизм образования спиртов на сульфидных КСоМоS-катализаторах. Согласно этому механизму, активными центрами, ответственными за синтез спиртов, являются модифицированные щелочным металлом центры, расположенные на рёбрах кристаллитов дисульфида молибдена. В описанном механизме рост углеводородной цепи происходит таким образом, что углерод новой молекулы СО оказывается концевым в молекуле спирта, это обуславливает преимущественное образование первичных спиртов. С помощью предложенного механизма реакции можно объяснить наблюдаемое преобладание С<sub>2+</sub>-спиртов над метанолом среди продуктов реакции.
  4. Предложен эффективный катализатор синтеза алифатических спиртов из СО и Н<sub>2</sub>: 8.6 мас. % Мо, 3.1 мас. % Со, 8.9 мас. % К на носителе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 0.8 мас. % С. Катализатор позволяет получать С<sub>2+</sub>-спирты в условиях меньшего расхода сырья и меньших давлений, чем известные образцы, описанные в литературе.

### Список цитируемой литературы

- [1] Surisetty V.R., Dalai A.K., Kozinski J. Alcohols as alternative fuels: an overview. // Appl. Catal. A. General. 2011. V. 404. P. 1-11.
- [2] Лapidус А.Л. Научные основы синтеза жидких углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> в присутствии кобальтовых катализаторов. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 12. С. 2681-2698.
- [3] Koizumi N., Murai K., Ozaki T., Yamada M. Development of sulphur tolerant catalysts for the synthesis of high quality transportation fuels. // Catal. Today. 2004. V. 89. P. 465-478.
- [4] Christensen J.M., Mortensen P.M., Trane R., Jensen P.A., Jensen A.D. Effects of H<sub>2</sub>S and process conditions in the synthesis of mixed alcohols from syngas over alkali promoted cobalt-molybdenum sulphide. // Appl. Catal. A. General. 2009. V. 366. P. 29-43.



- [5] Feng M. Review of molybdenum catalysts for direct synthesis of mixed alcohols from synthesis gas. // *Recent Patents Catal.* 2012. V. 1. P. 13-26.
- [6] Santisteban J.G., Bogdan C.E., Herman R.G., Klier K. Mechanism of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alcohol synthesis over alkali/MoS<sub>2</sub> and alkali/Co/MoS<sub>2</sub> catalysts. // *Proc. 9th ICC.* Calgary: Chemical Institute of Canada, 1988. V. 2. P. 561-568.
- [7] Fang K., Li D., Lin M., Xiang M., Wei W., Sun Y. A short review of heterogeneous catalytic process for mixed alcohols synthesis via syngas. // *Catal. Today.* 2009. V. 147. P. 133-138.
- [8] Daage M., Chianelli R.R. Structure-function relations in molybdenum sulphide catalysts – the rim-edge model. // *J. Catal.* 1994. V. 149. P. 414-427.
- [9] Kogan V.M., Nikulshin P.A. On the dynamic model of promoted molybdenum sulphide catalysts. // *Catal. Today.* 2010. V. 149. P. 224-231.
- [10] Kogan V.M., Nikulshin P.A., Rozhdestvenskaya N.N. Evolution and interlayer dynamics of active sites of promoted transition metal sulphide catalysts under hydrodesulphurization condition. // *Fuel.* 2012. V. 100. P. 2-16.
- [11] Nikulshin P.A., Tomina N.N., Pimerzin A.A., Kucherov A.V., Kogan V.M. Investigation into the role of the intermediate carbon carrier on the catalytic activity of the HDS catalysts prepared using heteropolycompounds. // *Catal. Today.* 2010. V. 149. P. 82-90.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

***Статьи в журналах перечня ВАК***

1. Дорохов В.С. и др. Изучение превращения синтез-газа в спирты на нанесенных CoMo-сульфидных катализаторах, промотированных калием. // *Кинетика и катализ.* 2013. Т. 54. № 2. С. 253-262.
2. Дорохов В.С. и др. Механизм превращения синтез-газа в спирты на сульфидах переходных металлов. // *Доклады Академии наук, Сер. хим.* 2013. Т. 451. № 3. С. 291-295.
3. Елисеев О.Л., Латыпова Д.Ж., Мовсумзаде Э.М., Дорохов В.С., Коган В.М., Лapidус А.Л. Кобальт-циркониевые катализаторы синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>. // *Химия твердого топлива.* 2013. № 2. С. 30-34.

***Тезисы докладов на российских и международных конференциях***

4. Дорохов В.С., Елисеев О.Л., Коцарева К.В., Трусова Е.А., Коган В.М. Исследование наноструктурированных катализаторов на основе сульфидов переходных металлов для синтеза спиртов. // *Конференция молодых ученых по нефтехимии.* 2011. Звенигород. С. 111-112.
5. Дорохов В.С. и др. Катализаторы синтеза спиртов на основе сульфидов переходных металлов, модифицированных щелочными металлами. // V Молодежная конференция ИОХ РАН. 2012. Москва. С. 19-20.

6. Дорохов В.С. и др. Исследование активности катализаторов на основе сульфида молибдена, модифицированного калием, в реакциях синтеза спиртов и гидрообессеривания. // Всероссийская научная конференция «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» («Левинтерские чтения»). Самара. 2012. С. 45-46.
7. Дорохов В.С. и др. Изучение каталитической активности сульфидов переходных металлов, модифицированных калием, в реакциях синтеза спиртов и гидрообессеривания. // III Международная молодежная научно-практическая конференция «Коршуновские чтения». Тольятти. 2012. С. 163-165.
8. Dorokhov V.S., Ishutenko D.I., Nikulshin P.A., Eliseev O.L., Lapidus A.L., Kogan V.M. Novel TMS-based catalysts for synthesis of mixed alcohols. // International Conference Catalysis in Organic Synthesis (ICCOS-2012). Moscow. 2012. P. 161.
9. Dorokhov V.S. et al. Application of the Concept of Interlayer Dynamics for Design of Novel TMS-Based Catalysts for Synthesis of Mixed Alcohols. // IX International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions. St. Petersburg. 2012. P. 290.
10. Дорохов В.С. и др. Изучение каталитической активности сульфидов переходных металлов, модифицированных калием, в реакциях синтеза спиртов и гидрообессеривания. // IV Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии». Звенигород. 2012. С. 296-297.
11. Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Kogan V.M. On the mechanism of alcohol formation over TMS catalysts. // VI<sup>th</sup> International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides (MACS). Satillieu (France). 2013. P. 158.

Научная работа была поддержана аспирантским грантом фирмы “Haldor Topsøe AS” (Дания) на 2011-2013 год.