

ФИО соискателя Максимов Владимир Владимирович

Название диссертации: *«Катализаторы на основе полиметаллических сульфидов переходных металлов, модифицированные калием для синтеза кислородсодержащих органических соединений из синтез-газа»*

Шифр специальности – 1.4.14 – Кинетика и катализ

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института
<http://zioc.ru/>

18 января 2022 года

Дата приема к защите

25 января 2022 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

28 января 2022 года

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук (ИОХ РАН)

На правах рукописи



МАКСИМОВ ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ

**КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАЛИЕМ ДЛЯ
СИНТЕЗА КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА**

1.4.14 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории катализа переходными металлами и их соединениями №38 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН).

Научный руководитель: **Коган Виктор Миронович**
доктор химических наук, заведующий лабораторией катализа переходными металлами и их соединениями №38 Института органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН

Официальные оппоненты: **Чередниченко Александр Генрихович**
доктор химических наук, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии химического факультета Российского университета дружбы народов (РУДН).

Ишутенко Дарья Игоревна
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Перспективные технологии переработки возобновляемого органического сырья и аккумуляирования водорода» Самарского государственного технического университета (СамГТУ).

Ведущая организация: Всероссийский Научно-Исследовательский институт по переработке нефти (ВНИИ НП).

Защита состоится «05» апреля 2022 г. в 11.00 на заседании Диссертационного совета 24.1.092.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте <http://zioc.ru/>.

Автореферат разослан «7» февраля 2022 года.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.092.02
кандидат химических наук



Е.А. Редина

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы

В последние десятилетия, в связи с резким увеличением потребности в экологически чистых топливах и, одновременно, ухудшением качества перерабатываемого сырья, большое внимание уделяется синтезу высших спиртов (ВС) из синтез-газа. Важнейшими направлениями развития топливной промышленности стало получение низкосернистых углеводородных топлив и спиртовых (оксигенатных) топливных присадок. Использование спиртосодержащих топливных смесей позволяет повысить октановое число моторного топлива и уменьшить токсичные выхлопы CO, NO_x и частиц сажи в атмосферу. Добавки ВС (C₂₊) к углеводородным топливам предпочтительнее метанола, вследствие их меньшей летучести и растворимости.

В настоящее время для получения синтез-газа наиболее перспективно нетопливное использование ископаемых углей. Россия обладает значительными запасами ископаемых углей, в частности, бурого угля. В процессе ожижения бурых углей получают полезные продукты, такие как синтез-газ и жидкие углеводороды, но существуют серьезные ограничения для применения, полученного таким способом синтез-газа. Синтез-газ, полученный ожижением бурого угля, содержит примеси серосодержащих соединений вплоть до сотен ppm.

Между тем, применение сульфидных катализаторов изменяет требования к очистке синтез-газа от примесей серы. Использование катализаторов на основе дисульфида молибдена, модифицированного щелочным металлом, позволяет исключить глубокую очистку сырья от серы, что упрощает технологическую схему и снижает производственные затраты. Основными продуктами конверсии синтез-газа на этих катализаторах являются метанол, C₂₊-спирты и углеводороды. Структура углеродной цепи продуктов в основном, линейная, спирты – первичные.

Принципиальная возможность использования катализаторов на основе дисульфида молибдена, модифицированного щелочным металлом, для получения спиртов из синтез-газа (СГ) с серосодержащими примесями была впервые показана *Dow Chemical Company* и *Union Carbide Corporation* в середине 1980-х годов. К сегодняшнему дню в США выдан ряд патентов на методы синтеза спиртов на основе

сульфидных катализаторов и на методики получения кобальт-молибденовых катализаторов синтеза спиртов.

Цель и задачи работы

Целью данной работы является исследование роли модификатора (калия) и металла-промотора (Nb, Fe, Co, Ni) в формировании и функционировании активной фазы катализатора на основе полиметаллических сульфидов переходных металлов в условиях конверсии синтез-газа и этанола для направленного синтеза продуктов.

Для достижения поставленной цели, были решены следующие задачи:

- Синтез и физико-химические исследования (порометрия, элементный анализ, ПЭМ, СЭМ, РФЭС) нескольких серий (K)-(Co)-MoS₂ катализаторов, нанесенных на Al₂O₃.
- Изучение влияния щелочного металла-модификатора калия и металлов-промоторов Fe, Co, Ni на функционирование активных центров (АЦ) в конверсии синтез-газа.
- Исследование влияния природы различных инертных (Ar, He, N₂) и реакционной (H₂) атмосфер на выход различных оксигенатов в реакции конверсии этанола.
- Установление корреляции в ряду «состав-свойства-активность» синтезированных катализаторов.
- Разработка методов синтеза кислородсодержащих соединений на MoS₂-катализаторах.

Научная новизна и практическая значимость работы

Впервые с применением экспериментальных и расчетных подходов проведено комплексное исследование влияния модификатора (калия) и различных металлов-промоторов (Nb, Fe, Co и Ni) на образование и функционирование АЦ в реакциях конверсии СГ и этанола. В результате этого исследования возникло новое понимание роли металла-модификатора (калия) и металлов-промоторов в формировании и механизме работы активной фазы сульфидных катализаторов в реакциях синтеза оксигенатов и их производных. Предложен механизм конверсии

синтез-газа на молибден-сульфидных катализаторах, позволяющий связать селективность образования целевых продуктов с составом катализатора.

Предложена схема маршрутов конверсии этанола на $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KCoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталитических системах. Предложены методы управления селективностью образования кислородсодержащих соединений в конверсии этанола.

На основании разработанной схемы превращения синтез-газа и промежуточных продуктов предложен метод синтеза кислородсодержащих соединений различных классов на MoS_2 -катализаторах различного состава и показана роль отдельных компонентов активной фазы для варьирования селективности отдельных продуктов.

Личный вклад соискателя

Автор занимался сбором и обобщением литературных данных по тематике работы. Непосредственно участвовал в постановке цели и задач в данной работе. Самостоятельно проводил синтез и испытания каталитических образцов в конверсии синтез-газа и этанола на проточных каталитических установках высокого давления и анализ полученных данных. Активно участвовал в написании научных статей. Результаты научной работы были доложены на отечественных и международных конференциях.

Степень достоверности и апробация работы

По результатам работы было опубликовано 3 статьи в научных высокорейтинговых журналах (Journal of Catalysis, Catalysis Today, ChemCatChem). Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: V конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (Октябрь 18-21, 2016, Россия, Звенигород); Российская научная конференция «Левинтерские чтения» (Ноябрь 3-5, Россия, Самара); VII Молодежная конференция ИОХ РАН (Май 17-18, 2017, Россия, Москва); International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (June 4th-8th, 2017, México, México City), 13th European Congress on Catalysis (August 27-31, 2017, Italy, Florence); 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to

Industrial Level” (May 20-23, 2018, Moscow, Russia); Organic & Hybrid Functional Materials and Additive Technologies (ChemTrends-2018) (September 23-27, Moscow, Russia); 12th International Symposium on Heterogeneous Catalysis (August 26-29, 2018, Sofia, Bulgaria); Molecular Aspect of Catalysis by Sulphide (May, 19-23th, 2019, France, Cabourg).

Объем и структура работы

Диссертационная работа содержит следующие главы: введение, литературный обзор, объекты и методы исследования, три части с результатами и обсуждениями с предварительными заключениями, общие выводы, список литературы и приложения. Общее число страниц диссертации – 150. Работа содержит 335 ссылок, 14 таблиц, 6 схем и 40 рисунков. Каждая глава предваряется введением и заканчивается выводами.

Во **введении** обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, обсуждены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **главе 1** представлен литературный обзор, в котором раскрыто современное состояние развития каталитических систем на основе дисульфида молибдена для конверсии синтез-газа в спирты и другие оксигенаты. Особое внимание уделено влиянию природы различных промоторов и модификаторов на активность молибден сульфидных катализаторов в условиях конверсии СГ.

В **главе 2** приведены методики приготовления катализаторов, описаны методы исследования их физико-химических и каталитических свойств.

В работе использовали катализаторы, приготовленные методом пропитки по влагоемкости носителя γ -Al₂O₃ (размер фракции 0.2-0.5 мм). В качестве прекурсоров металлов активной фазы использовали: парамолибдат аммония ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) (Acrus, хч), H₃PMo₁₂O₄₀ (Acrus, хч), ацетат кобальта (Co(CH₃COO)₂·4H₂O) (Alfa Aesar), ацетат никеля (Ni(CH₃COO)₂·4H₂O) (Alfa Aesar), ацетат железа (Fe(C₂H₃O₂)₂·4H₂O) (Acrus, хч), оксалат железа ((FeC₂O₄)·2H₂O) (Alfa Aesar), гидроксид калия (KOH) (Acrus, хч). Дополнительными реагентами были: лимонная кислота (хч), щавелевая кислота (хч) и NH₄OH (25% раствор). После

приготовления проводили сушку с последующим сульфидированием образцов элементарной серой в автоклаве.

Сульфидный катализатор загружали в проточную каталитическую установку с насосом высокого давления. Для процесса конверсии синтез-газа процесс проводили при 50 атм и температурах 300-360 °С (с шагом 20 °С). Для процесса конверсии этанола параметры процесса: 25 атм и 320 °С, расход этанола 0.3 мл/мин и общий объем поданного этанола 30 мл.

Анализ исходных и полученных газов проводили методом газовой хроматографии на приборе ЛХМ-80 снабженным двумя набивными колонками (детектор – катарометр; газ-носитель – гелий; колонки Porapak Q и Молекулярные сита СаА). Анализ полученных жидких продуктов проводили на хроматографе Кристалл 2000М (пламенно-ионизационный детектор; газ-носитель – гелий; колонка НР-FFAP).

Измерение текстурных характеристик носителей и катализаторов, в частности, удельной площади поверхности, объема пор и распределения пор по размерам, было произведено методом порометрии при низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Измерения проводились на установке ASAP 2020 Plus instrument (Micromeritics, USA) при 77 К.

Элементный состав образцов определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на EDX-7000 X-ray fluorescence spectrometer (Shimadzu).

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000 и методом просвечивающей электронной микроскопии (TEM) на электронном микроскопе Hitachi HT7700.

В **главе 3** приведены результаты и обсуждение каталитических исследований влияния природы различных промоторов и калия на активность катализаторов в конверсии синтез-газа.

В **главе 4** приведены результаты и обсуждение каталитических исследований влияния калия на активность CoMoS_2 катализатора в конверсии синтез-газа.

В **главе 5** приведены результаты и обсуждение каталитических исследований конверсии этанола в атмосферах Ar, N_2 , He, H_2 на MoS_2 катализаторах различного состава.

3. Исследование влияния природы различных промоторов и калия на активность катализаторов в конверсии синтез-газа

Для исследования влияния природы различных металлов-промоторов и калия на каталитическую активность молибденсульфидных катализаторов была синтезирована и испытана серия (К)-Me-MoS₂, где Me = Nb, Fe, Co и Ni. В качестве носителя был выбран оксид алюминия. Методом XRF был определён элементный состав синтезированных катализаторов и методом порометрии были определены удельная площадь поверхности и объем пор (табл. 3.1).

Таблица 3.1. Результаты элементного анализа и порометрии для молибденсульфидных катализаторов промотированных Me = Nb, Fe, Co, Ni и модифицированных K, и чистого носителя γ -Al₂O₃.

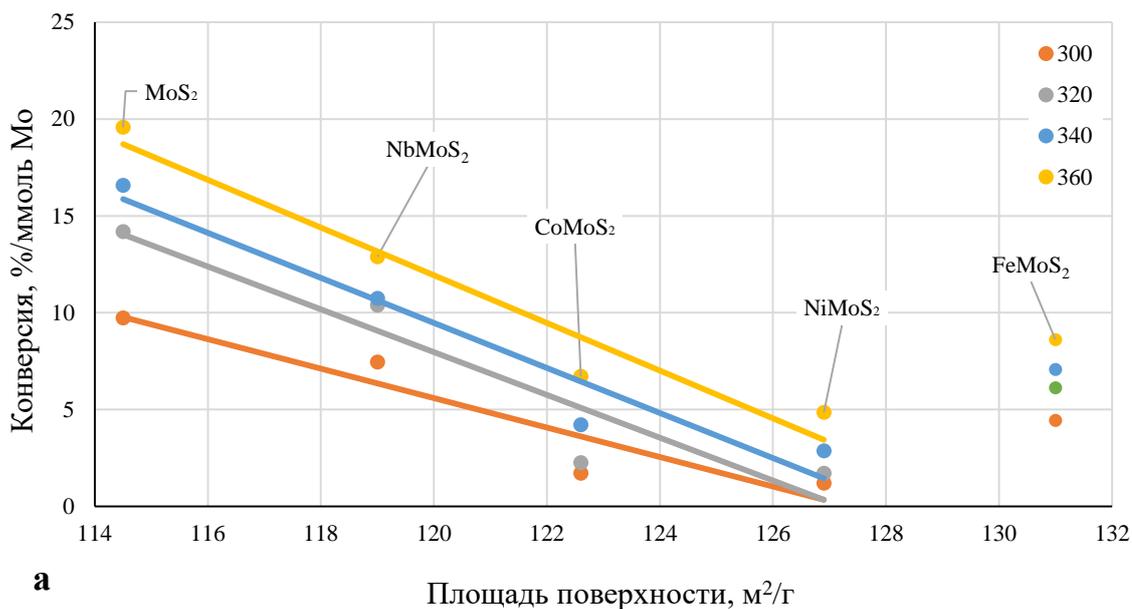
Катализатор	Содержание, % ^{мас}			r^*	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г
	Mo	Me	K			
γ -Al ₂ O ₃	—	—	—	—	171.2	0.64
MoS ₂ /Al ₂ O ₃	12.2	—	—	—	114.5	0.44
NbMoS ₂ /Al ₂ O ₃	13.0	5.3	—	0.30	119.0	0.39
FeMoS ₂ /Al ₂ O ₃	10.9	2.1	—	0.25	131.0	0.38
CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	11.1	2.9	—	0.30	122.6	0.34
NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃	12.8	3.1	—	0.28	126.9	0.37
KMoS ₂ /Al ₂ O ₃	12.5	—	10.4	—	79.3	0.35
KNbMoS ₂ /Al ₂ O ₃	12.9	4.8	9.5	0.28	82.9	0.30
KFeMoS ₂ /Al ₂ O ₃	12.8	2.1	9.3	0.22	69.6	0.28
KCoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	12.6	2.8	8.1	0.27	77.4	0.28
KNiMoS ₂ /Al ₂ O ₃	14.3	3.1	10.2	0.26	85.7	0.31

* $r = Me/(Me+Mo)$, мольное отношение (степень промотирования)

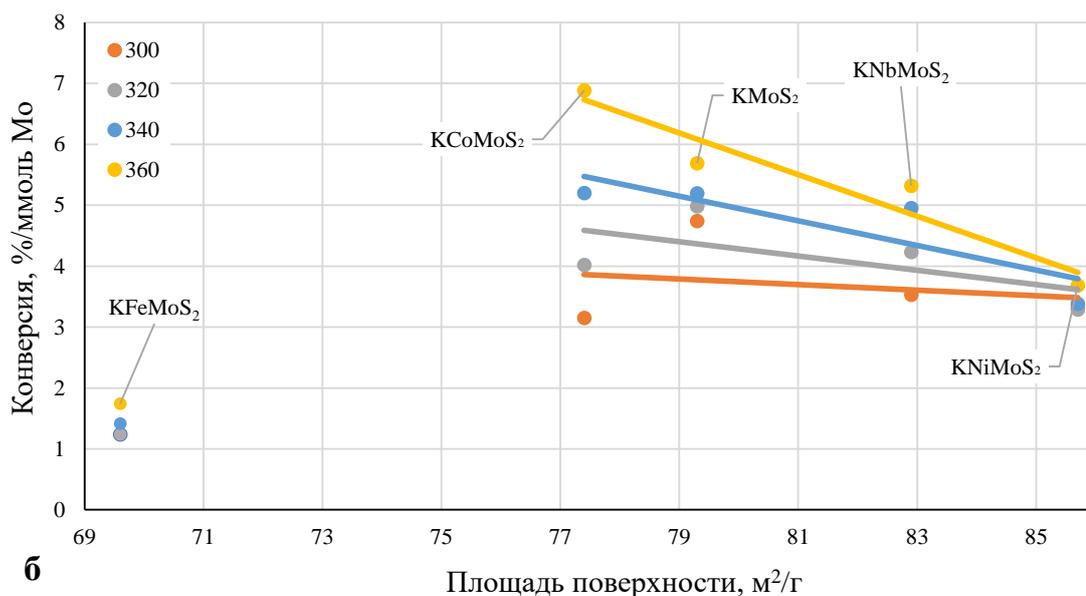
Содержание молибдена в полученных образцах находилось в пределах от 11 до 14 %^{мас}. Степень промотирования $r = Me/(Mo+Me)$ находилась в интервале 0.22-0.30 (мольное отношение). Содержание калия в образцах находилось в пределах 8-10 %^{мас}. Модификация калием не приводила к изменению степени промотирования r .

Нанесение активной фазы уменьшало удельную поверхность и объема пор (табл. 3.2). Добавление калия приводило к полуторному уменьшению площади поверхности, в то же время, объем пор уменьшался незначительно. Уменьшение величины удельной площади поверхности может быть объяснено тем, что только часть введенного калия внедряется путем интеркаляции в межслойное пространство кристаллита сульфида молибдена. Калий может как замещать протоны в кислотных

группах на поверхности носителя (Brønsted центры), так и вступать в реакцию с анионами из реакционной среды, и, тем самым, блокируя поры носителя.



а



б

Рисунок 3.1. Зависимость конверсии синтез-газа (%/ммоль Мо) от удельной поверхности (м²/г) для а) без калия и б) с калием (Me)-MoS₂ образцов (Me = Nb, Fe, Co, Ni). Условия проведения реакции: P = 5.0 МПа; T = 300–360 °C; GHSV = 760 л·ч⁻¹·(кг кат)⁻¹; масса катализатора 3 г; состав синтез-газа (% об.) CO:H₂:Ar = 45:45 :10.

Наибольшую конверсию среди всех образцов показал непрототированный дисульфид молибдена (рис. 3.1 а). Прототирование исходного MoS₂ металлами Nb, Fe, Co и Ni приводило к уменьшению конверсии СГ в следующем ряду: MoS₂>NbMoS₂>FeMoS₂>CoMoS₂>NiMoS₂.

При введении калия наблюдалось увеличение конверсии СГ на CoMoS_2 и NiMoS_2 катализаторах, а в случае MoS_2 , NbMoS_2 , FeMoS_2 конверсия уменьшалась (рис. 3.1 б). Конверсия СГ уменьшалась в следующем ряду: $\text{KCoMoS}_2 > \text{KMoS}_2 > \text{KNbMoS}_2 > \text{KNiMoS}_2 > \text{KFeMoS}_2$.

Промотирование исходного дисульфида молибдена калием приводило к незначительному увеличению селективности образования жидких продуктов (рис. 3.2). При добавлении Fe, Co и Ni селективность образования жидких продуктов увеличивалась. В случае немодифицированных калием образцов среди жидких продуктов были обнаружены только углеводороды $\text{C}_5\text{-C}_{20}$. Несмотря на то, что селективность образования жидких продуктов увеличивалась, их средний выход составлял $\sim 1\%$. Модификация калием исходного дисульфида молибдена, а также

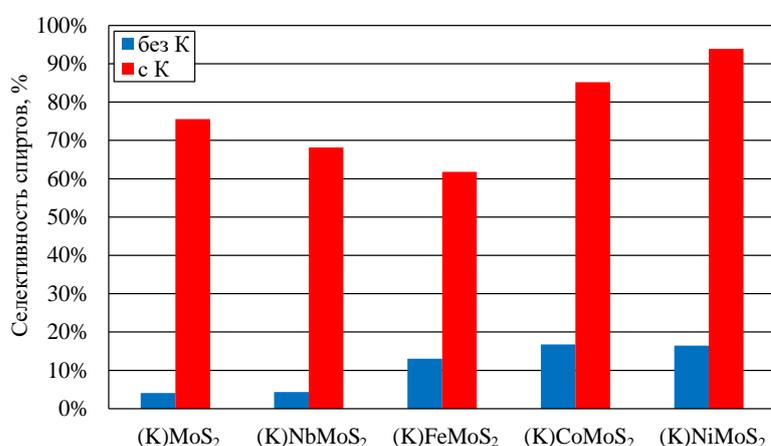


Рисунок 3.2. Селективность образования спиртов в конверсии синтез-газа на (K)-(Me)- MoS_2 катализаторах (Me= Nb, Fe, Co, Ni) при 340 °С.

Nb, Co и Ni-содержащих образцов значительно увеличивала как селективность образования (рис. 3.2), так и выход жидких продуктов. При добавлении Co и Ni наблюдалось увеличение выхода жидких продуктов примерно в 10 раз.

Добавление калия к железосодержащему катализатору значительно снижало конверсию синтез-газа (рис. 3.2, KFeMoS_2 $\sim 2\%$ конверсия СГ), тем самым, значительно снижало выход жидких продуктов (1.8% выход жидких продуктов).

На рисунке 3.3 показаны зависимости коэффициентов роста цепи α_i от числа атомов углерода (i) в промежуточных продуктах на (K)-(Me)- MoS_2 катализаторах. Коэффициенты роста углеродной цепи для калий-модифицированных катализаторов были выше по сравнению с немодифицированными образцами. Это указывает на то, что калий увеличивает активность в реакции внедрения молекулы CO по связи металл-углерод поверхностного алкильного интермедиата.

Активность каталитических систем на основе MoS_2 обусловлена присутствием координационно-ненасыщенных центров (КНЦ) на S- и M- ребрах.

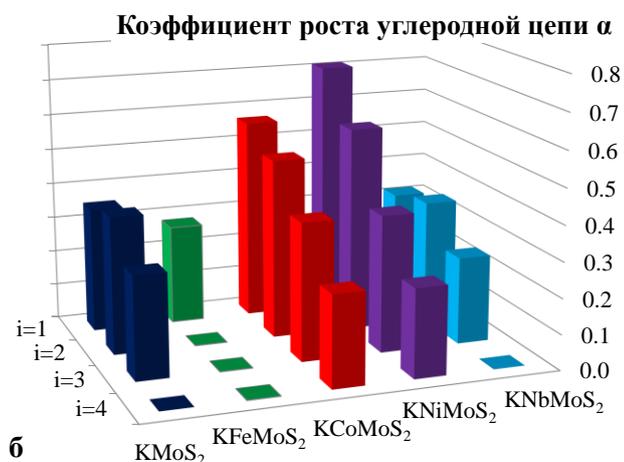
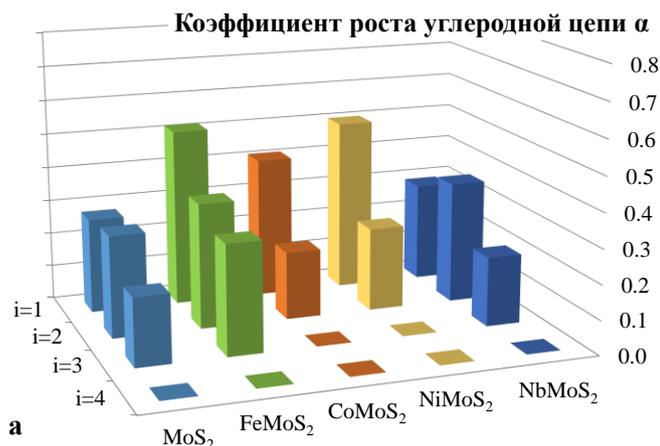


Рисунок 3.3. Коэффициент роста цепи α_i для $i = 1, 2, 3, 4$ на (Me)-MoS₂, где Me = Nb, Fe, Co, Ni для а) без калия, для б) с калием.

реакции гидрирования молекулы CO. В случае М-рёбер – ребрах кристаллита MoS₂, ограниченных терминальными атомами металла, следствием промотирования, было образование как одиночных, так и двойных вакансий (рис. 3.4 б, в). Одиночные вакансии образовывались в случае (К)-MoS₂, (К)-NbMoS₂ и KFeMoS₂ катализаторов. Образование двойных вакансий наблюдалось на АЦ FeMoS и (К)-MeMoS, где Me= Co, Ni. Предположительно, данные вакансии активны в условиях конверсии CO. Средство к сере двойных вакансий на АЦ KFeMoS было значительно выше, чем в случае Co и Ni промоторов. Это может быть возможным объяснением очень низкой конверсии СГ на KFeMoS₂ образце (По этой причине на рисунке 3.1 Fe-содержащие катализаторы были исключены из общей зависимости). Добавление калия приводило к снижению конверсии в случае MoS₂ и NbMoS₂, почти полному подавлению конверсии СГ на KFeMoS₂ и увеличению на KCoMoS₂ и KNiMoS₂. Мы

Схематично эти КНЦ показаны на рисунке 3.4. Промотирование исходного MoS₂ d-металлами приводило к образованию смешанной MeMoS₂ (Me= Nb, Fe, Co, Ni) активной фазы. В этой фазе часть атомов молибдена на ребрах замещается атомами промотора. Промотирование атомами Fe, Co или Ni приводило к формированию преимущественно одиночных вакансий на S-ребрах – ребрах кристаллита MoS₂, ограниченных терминальными атомами серы - (рис. 3.4 г, д). Эти ребра не способны к активации водорода и, следовательно, неактивны в

предполагаем, что активность Fe, Co, Ni- промотированных катализаторов в конверсии СГ определяется наличием двойных вакансий (рис. 3.4 б, в).

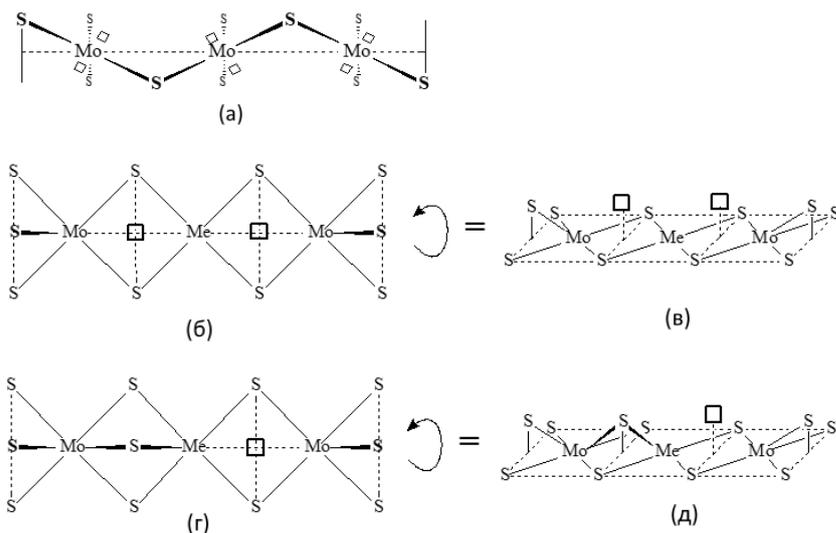


Рисунок 3.4. Строение активных центров MoS_2 -катализатора с вакансиями на атомах молибдена. Координационные вакансии отмечены пустыми квадратами. (а) Активный центр (непромотированный) на S-ребре, вид спереди. Активный центр (двойная вакансия) на M-ребре (Me= Mo, Fe, Co, Ni) (б) вид сбоку и (в) вид сверху. Активный центр (одиночная вакансия) на M-ребре (г) вид сбоку и (д) вид сверху.

Небольшая разница между активностью MoS_2 и NbMoS_2 -катализаторов может объясняться близкой электронной структурой атомов ниобия и молибдена, при которой влияние природы атомов ниобия на АЦ в конверсии не столь велико, как, для Fe, Co или Ni.

4. Исследование влияния калия на активность CoMoS_2 катализатора в конверсии синтез-газа

Таблица 4.1. Состав синтезированных и испытанных катализаторов.

Катализатор	Состав, %мас.		
	Mo	Co	K
$\text{K}_{5.0}\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	12.0	3.7	5.0
$\text{K}_{7.5}\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	12.0	3.7	7.5
$\text{K}_{10.0}\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	12.0	3.7	10.0
$\text{K}_{15.0}\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	12.0	3.7	15.0
$\text{K}_{10.0}\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	12.0	0.0	10.0
$\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	12.0	3.7	0.0

нанесенные на оксид алюминия (уд. площадь поверхности $183 \text{ м}^2/\text{г}$, Объем пор $0.80 \text{ см}^3/\text{г}$). В таблице 4.1 представлен состав приготовленных и испытанных катализаторов в условиях конверсии синтез-газа в спирты.

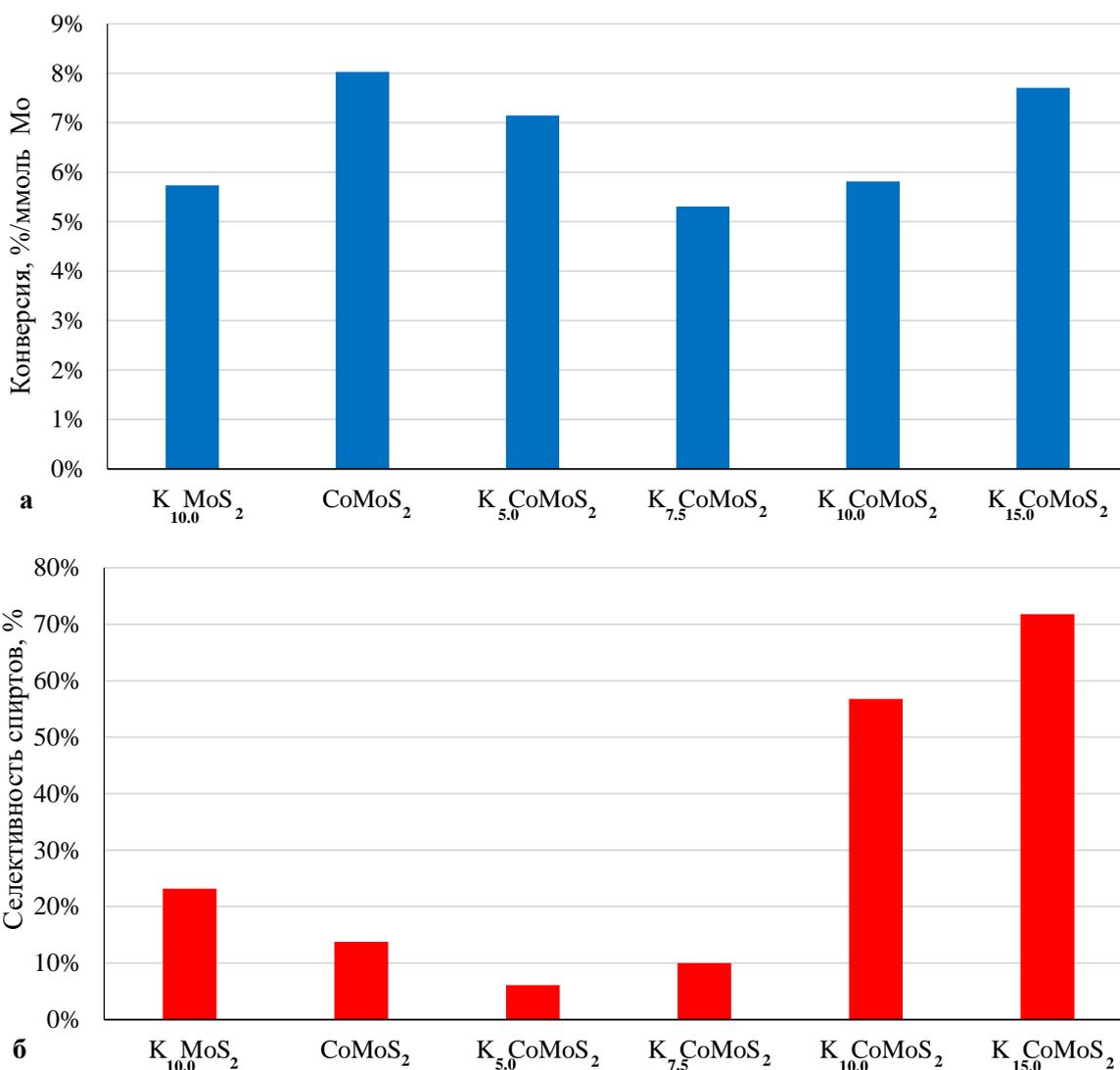


Рисунок 4.1. а) Конверсия синтез-газа и б) селективность жидких продуктов на (K)- $CoMoS_2$ катализаторах, $KMoS_2$ и $CoMoS_2$.

Высокая конверсия СГ на образце, содержащем 5%^{мас} калия, достигается за счет высокого выхода углеводородов. Из рисунка 4.1 (а) видно, что увеличение содержания калия с 7.5 до 15.0%^{мас} в образцах приводит к увеличению конверсии синтез-газа. Для непромотированного кобальтом образца конверсия составила 6 %/ммоль Мо. Максимум конверсии СГ (8% с 1 ммоль Мо) наблюдался на образце $CoMoS_2$.

На рисунке 4.1 (б) показана селективность по жидким продуктам. Модификация калием исходного $CoMoS_2$ приводила в случаях 5%^{мас} и 7.5%^{мас} к снижению селективности по жидким продуктам, а в случаях 10.0%^{мас} и 15.0%^{мас} к резкому росту. Катализатор без промотора показал селективность на уровне 23%. Для образца, не содержащего калий, основными жидкими продуктами были

углеводороды (УВ). Увеличение содержания калия способствовало повышению выхода C₁-C₅ спиртов. Отмечено, что в спиртовой фракции продукта преобладает этанол.

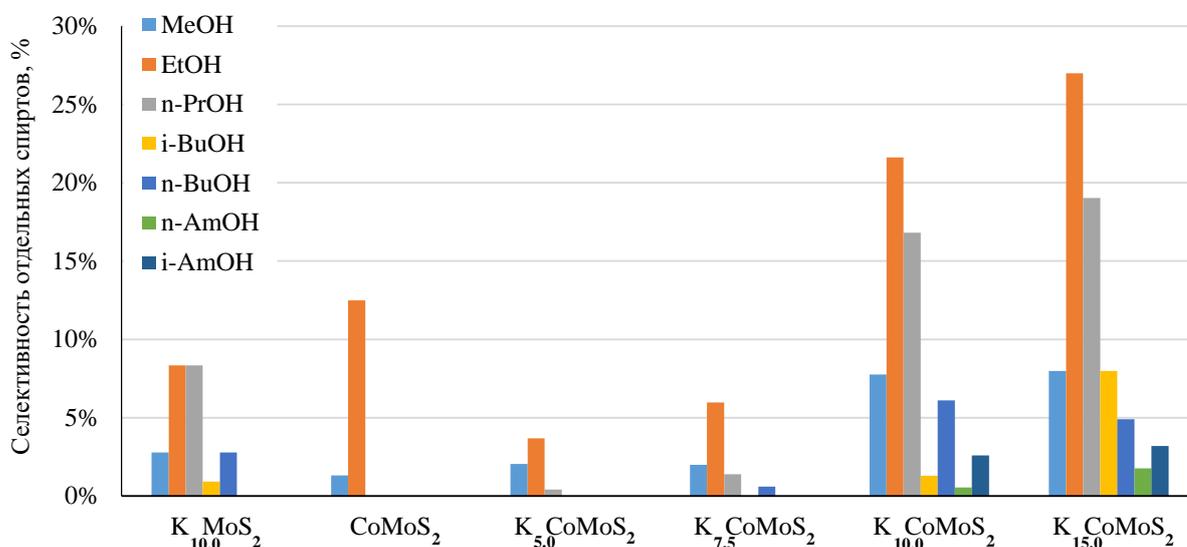


Рисунок 4.2. Селективности образования различных спиртов на (K)-CoMoS₂ катализаторах, KMoS₂ и CoMoS₂.

На рисунке 4.2 показана селективность образования отдельных спиртов. Для всех образцов, содержащих калий и кобальт, селективность по этанолу была максимальной. В случае добавления 10.0%^{мас} и 15.0%^{мас} калия наблюдалось образование изо-продуктов. На катализаторе с калием, но без промотора наблюдалось образование этанола и пропанола в равных количествах. Промотированный кобальтом без калия катализатор показал образование преимущественно этанола в небольших количествах и УВ. Кроме C₁-C₅ спиртов также были получены сложные эфиры, кетоны и разветвленные спирты.

Таблица 4.2. Зависимость морфологических параметров дисульфида молибдена от количества калия в образце.

Образец	Средняя длина слоя, нм	Среднее число слоев
K _{5.0} CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	4.59	1.84
K _{7.5} CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	4.90	1.93
K _{10.0} CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	5.38	2.14
K _{15.0} CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	6.27	2.43
K _{10.0} MoS ₂ /Al ₂ O ₃	5.02	2.12

В табл. 4.2. приведены средние значения числа слоев и длины кристаллитов в образцах с различным содержанием калия по данным ПЭМ.

На рисунке 4.3 показана зависимость числа оборотов (Turnover frequency – TOF) для АЦ конверсии синтез-газа в спирты от геометрических параметров кристаллитов. Видно, что с увеличением среднего числа слоев и длины слоев увеличивается TOF. Катализатор без промотора

показал низкие значения TOF. На рисунке 4.3 и в таблице 4.2 показано влияние К на структуру кристаллитов MoS₂ и каталитическую активность. С ростом содержания многослойных кристаллитов MoS₂ выход спиртов увеличивался. Следовательно, спирты были получены на активных центрах, модифицированных калием, расположенных на ребрах кристаллита MoS₂. Таким образом можно контролировать отношение спирты/углеводороды за счет изменения концентрации К. Количество активных центров, расположенных на «ребрах», увеличивается с увеличением числа слоев в кристаллите. Спирты образуются преимущественно на низкокоординационных ненасыщенных активных центрах, расположенных на «рёбрах» кристаллита. Таким образом, увеличение количества слоев в кристаллите MoS₂ и уменьшение доли активных центров на «обручах» способствуют образованию спиртов и подавляют образование алканов.

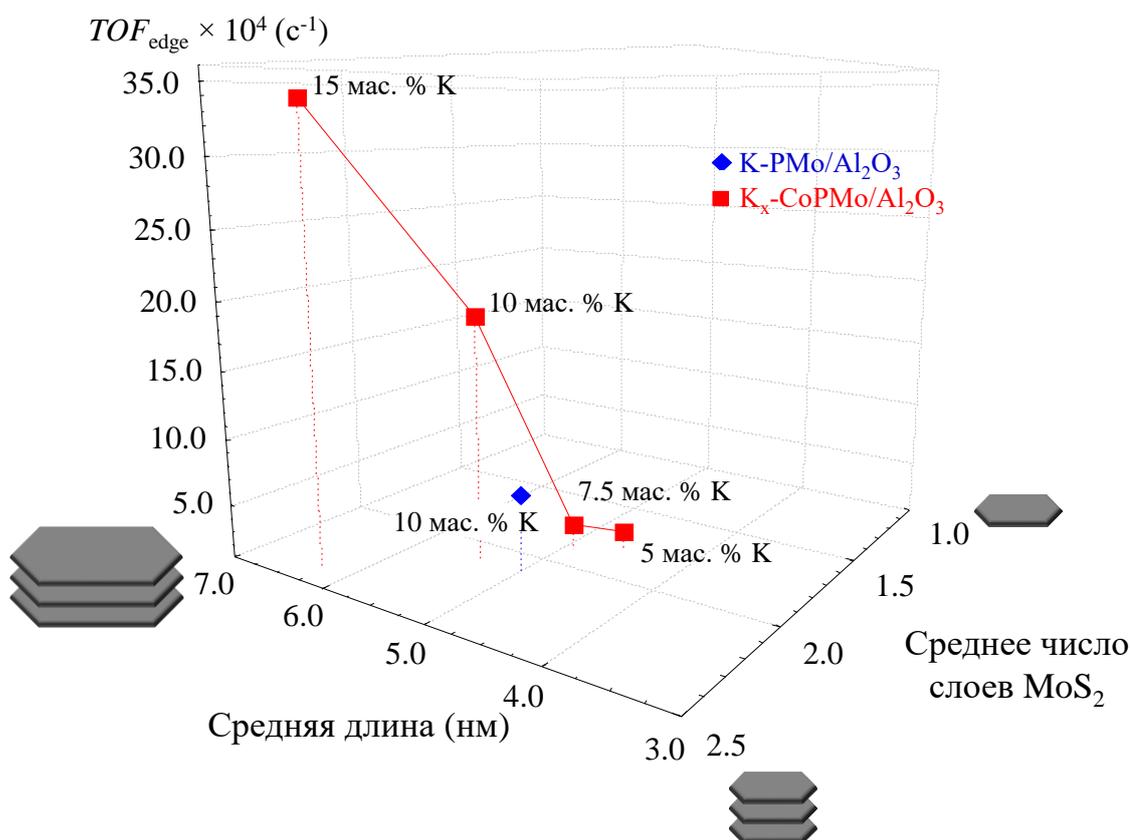
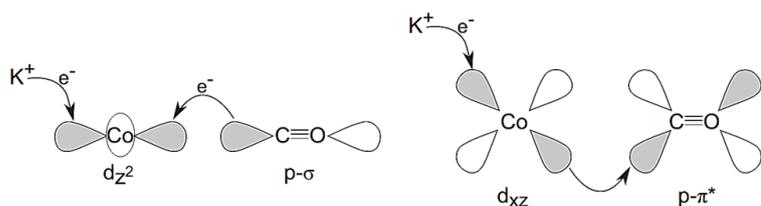


Рисунок 4.3. Зависимость TOF_{edge} синтеза спиртов от среднего размера и числа слоев в кристаллитах K_xCoMoS_2 ($x = 5-15$ %^{мас}) и $K_{10.0}MoS_2/Al_2O_3$.

Влияние калия на каталитическую активность может быть объяснено уменьшением электронного дефицита на *d*-орбиталях атомов металла в АЦ. Калий

способствует передаче электронной плотности (схема 4.1) на d -орбиталь атома кобальта и, тем самым, препятствует прямому донированию электронов с молекулы



СО на кобальт и облегчает обратное донирование электронов на разрыхляющие орбитали молекулы СО.

Схема 4.1. Схематичное представление влияния калия на электронное состояние АЦ CoMoS.

Следствием чего является

снижение кислотности Льюиса АЦ. Кроме того, калий способствует диссоциативной адсорбции молекулярного водорода на АЦ.

Был предложен механизм конверсии СО и предложена схема влияния калия в конверсии синтез-газа на $KCoMoS_2$ катализаторе (схема 4.2).

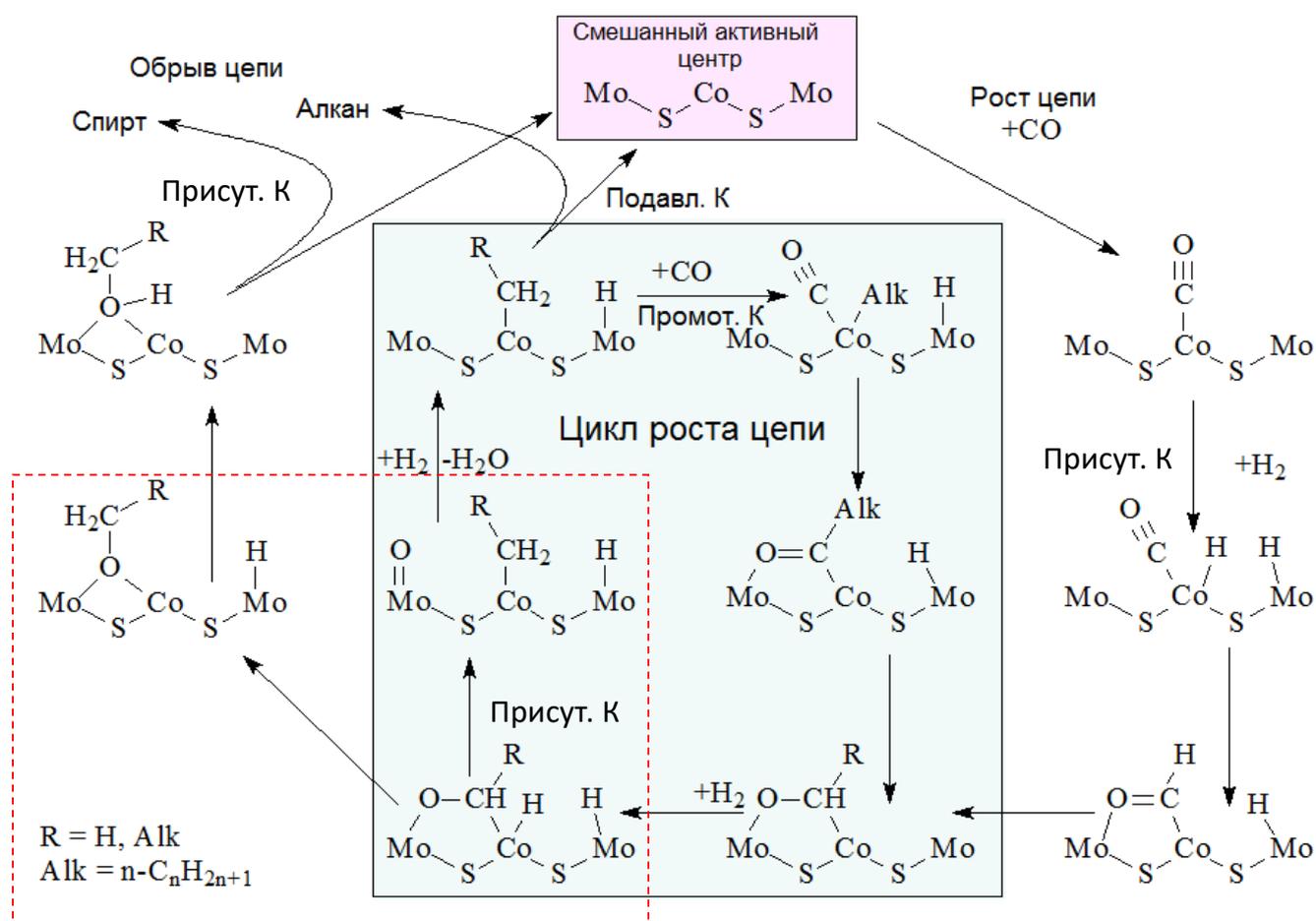


Схема 4.2. Схема конверсии синтез-газа на $KCoMoS_2$ катализаторе. Красным квадратом отмечена «развилка» на образование алкоксидного или алкильного интермедиатов из адсорбированного альдегид-подобного интермедиата.

Согласно предложенной схемы, молекула СО адсорбируется на Со-Мо активных центрах сильнее, чем Н₂. Это означает, что водород адсорбируется после СО. Далее происходит внедрение молекулы СО по связи металл-водород с последующим восстановительным элиминированием и дальнейшим образованием адсорбированного альдегидо-подобного интермедиата. Гидрирование полученного интермедиата приводит к образованию спирта, но не влечет за собой расщепление связи С–О с дальнейшим ростом цепи. В случае отсутствия калия, поляризация связи Мо–О высока и связь С–О разрывается с образованием алкил-подобного интермедиата. Этот фрагмент может участвовать как в образовании углеводов, так и дальнейшем росте цепи (отмечен на схеме 4.2 красным квадратом). В свою очередь, рост цепи может протекать с внедрением молекулы СО и дальнейшим образованием спирта.

5. Исследование конверсии этанола в атмосферах Ar, N₂, He, H₂ на MoS₂ катализаторах различного состава

В таблице 5.1 представлены данные элементного состава катализаторов на основе MoS₂ и их текстурные характеристики (включая носитель). С увеличением содержания металлов в катализаторе уменьшалась как общая площадь образца, так и его общий объем пор. Содержание молибдена в полученных образцах находилось в пределах от 12.2% до 13.9%. Степень промотирования $r = Me/(Mo+Me)$ катализаторов CoMoS₂ и KCoMoS₂ была практически одинакова (0.33 и 0.34, соответственно). Модификация калием не влияла на степень промотирования. Содержание калия находилось в узком интервале.

Таблица 5.1. Результаты элементного анализа и порометрии для катализаторов на основе MoS₂.

Катализатор	Содержание, % ^{мас}			r^*	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г
	Mo	K	Co			
MoS ₂ /Al ₂ O ₃	13.1	—	—	—	127.5	0.498
KMoS ₂ /Al ₂ O ₃	13.9	10.2	—	—	87.6	0.348
CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	12.2	—	3.7	0.33	93.4	0.312
KCoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	12.3	12.5	3.8	0.34	57.7	0.241

* $r = Me/(Me+Mo)$, мольное отношение

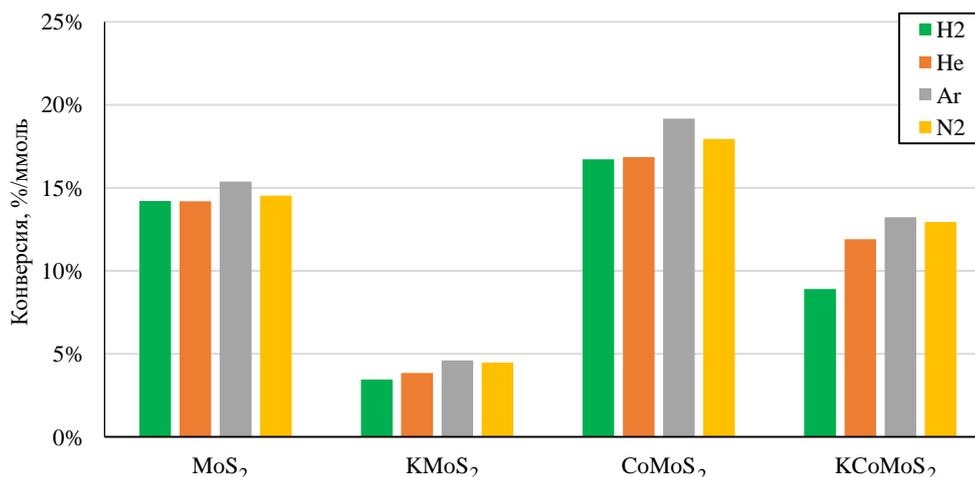


Рисунок 5.1. Конверсия этанола в Ar, N₂, He и H₂ средах на (K)-(Co)-MoS₂ катализаторах.

Конверсия этанола в Ar, N₂, He и H₂ средах на (K)-(Co)-MoS₂ катализаторах показана на рисунке 5.1. Конверсия этанола на MoS₂ была около 15%/ммоль Мо. Добавление калия к исходному катализатору приводило к значительному снижению конверсии этанола (до значений меньше 5%). Промотирование кобальтом, наоборот, увеличивало конверсию до значения ~17%. Катализатор, промотированный кобальтом и модифицированный калием, показал уровень конверсии (~14.5%) близкий к конверсии на MoS₂. Видно, что конверсия в атмосфере водорода либо равна, либо ниже конверсии в атмосферах инертных газов. Наименьший уровень конверсии наблюдался на KMoS₂ катализаторе (~3%), наибольший – CoMoS₂ (~16%). Максимальное снижение конверсии при переходе от инертной к реакционной атмосфере наблюдалось на KCoMoS₂ катализаторе, где в среднем конверсия снизилась на ~5%.

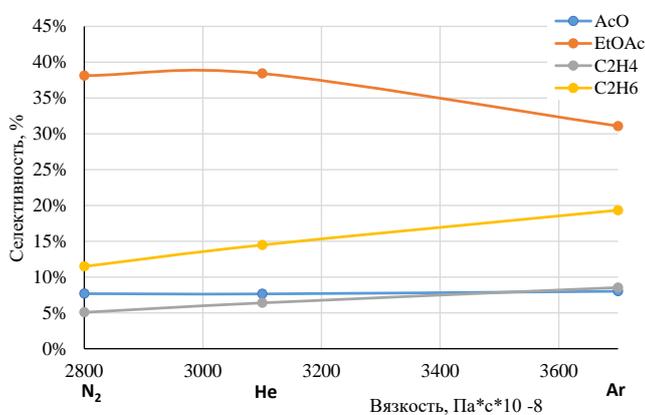


Рисунок 5.2. Зависимости селективности ацетальдегида, этилацетата и УВ (этана, этилена) от вязкости атмосферы проведения конверсии этанола.

В средах различных инертных газов конверсия этанола для MoS₂, KMoS₂, CoMoS₂, KCoMoS₂ снижалась в ряду: Ar > N₂ > He. Максимальное снижение было обнаружено в случае катализатора CoMoS₂. На рисунке 5.2 показано влияние природы атмосферы

проведения конверсии этанола на селективность 4^x основных продуктов. Видно, что с увеличением вязкости увеличивается селективность ацетальдегида, этана и этилена, а селективность этилацетата уменьшается.

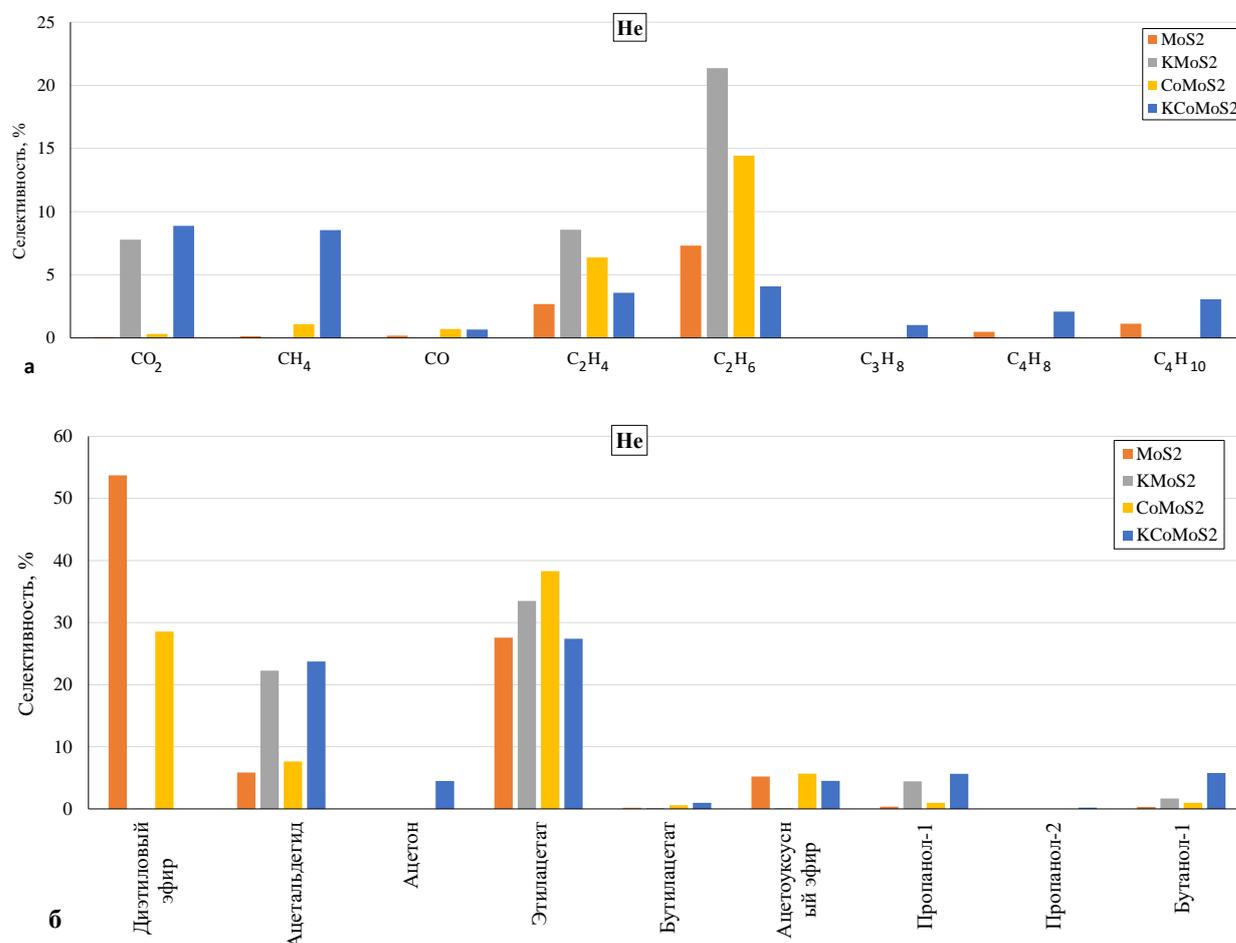


Рисунок 5.3. Селективность образования на катализаторах различного состава в атмосфере гелия: а) CO₂, CO и УВ, б) ацетона, ацетальдегида, различных эфиров и спиртов

Основными продуктами конверсии этанола в атмосфере гелия на дисульфиде молибдена и на кобальт-промотированном катализаторе являются этилацетат, ацетальдегид и ацетоуксусный эфир, а также диэтиловый эфир (рис. 5.3 б). Диэтиловый эфир образуется на чистом носителе Al₂O₃ и при добавлении кобальта наблюдается уменьшение выхода диэтилового эфира и увеличение выхода этилацетата. Это обусловлено снижением общей кислотности образца и конкурирующей конверсией этанола на атомах кобальта АЦ. На них образуются этилацетат, ацетальдегид и ацетоуксусный эфир.

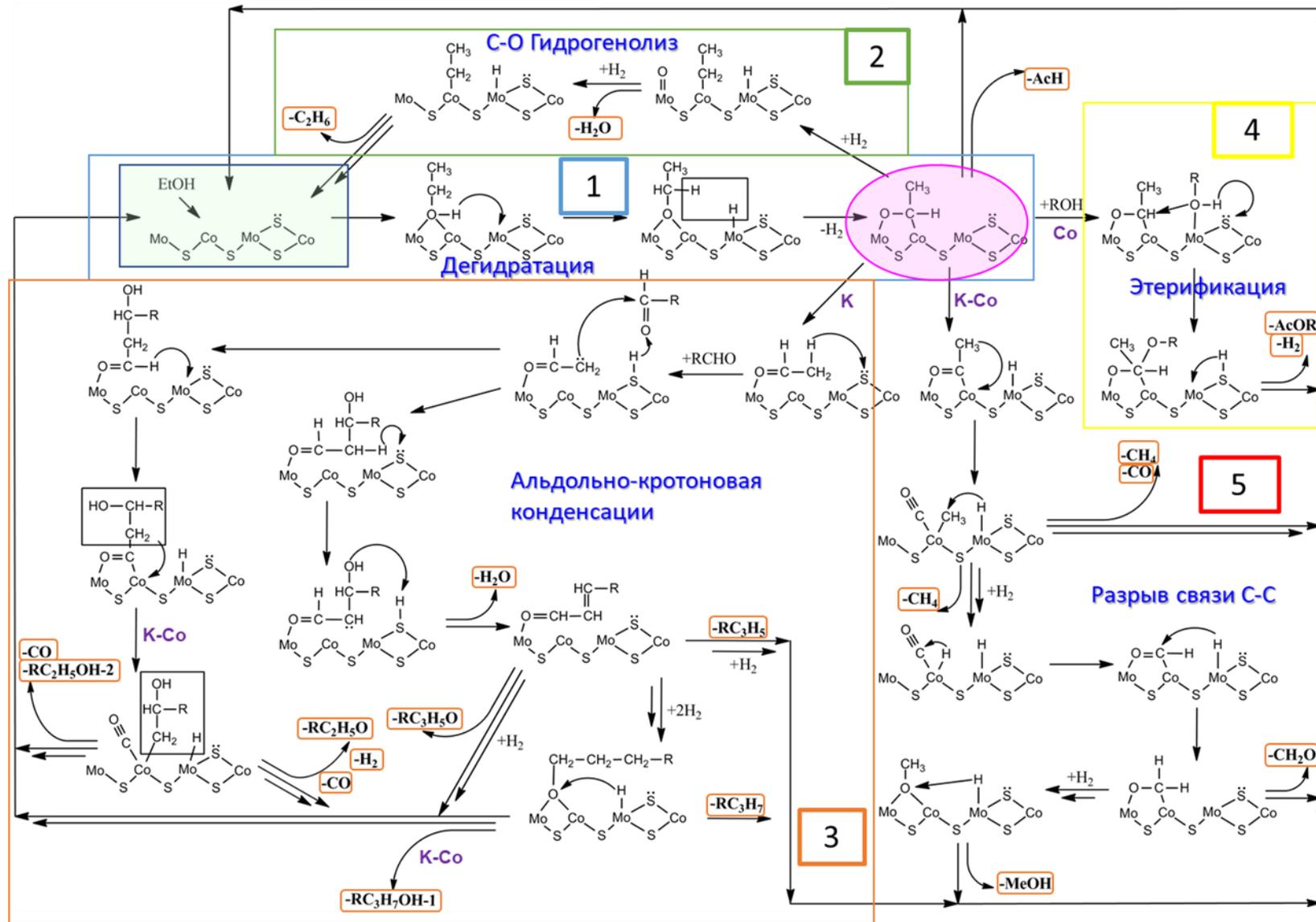
MoS₂ и CoMoS₂ показали низкую селективность образования диэтилового эфира по сравнению с калий содержащими образцами (рис. 5.3 б). Добавление калия уменьшало кислотность образца, следствием чего являлось подавление выхода

диэтилового эфира. Селективность пропанола-1 существенно не изменялась при добавлении кобальта к KMoS_2 (4.4% и 5.7%, KMoS_2 и KCoMoS_2). Значит, образование пропанола-1 происходило не на кобальт-молибденовых, а на молибденовых АЦ. Выход бутанола-1 был выше на катализаторе, промотированном кобальтом (рис 5.3 б).

Пропанол-1 может образовываться на MoS_2 катализаторах, модифицированных калием, путем внедрения СО в адсорбированный алкильный интермедиат. Образование бутанола-1 может происходить как за счет сдвигания молекул этанола (альдольной конденсации), так и за счет внедрения СО. Добавление калия способствовало реакциям внедрения СО. В случае катализаторов, промотированных кобальтом, молекулы СО легче координируются на промотированных, чем на непромотированных АЦ. В пользу этого говорит то, что селективность СО была ниже на KCoMoS_2 катализаторе по сравнению с KMoS_2 (рис. 5.3 а). По-видимому, на KCoMoS_2 СО расходуется в реакциях внедрения, например, для образования бутанола-1.

На основании полученных данных была предложена схема путей превращения этанола (схема 5.1). Основными продуктами были EtOAc , AcH , BuOH-1 , PrOH-1 . Можно выделить пять основных путей конверсии. Первый — дегидрирование этанола до основного промежуточного продукта - уксусного альдегида. Второй — гидрогенолиз связи С-О с получением УВ. Третий — альдольная конденсация с получением первичных и вторичных спиртов. Четвёртый — этерификация с получением эфира. Пятый — разрыв связи С-С с получением метана, СО, метанола и формальдегида.

Добавление кобальта к MoS_2 приводило к увеличению селективности этилацетата (рис. 5.3 б), в реакции окислительной этерификации. Модификация MoS_2 и CoMoS_2 катализаторов калием существенно увеличивает селективность C_1 продуктов, таких, как метан, CO_2 , СО. На KCoMoS_2 катализаторе наблюдалось образование ацетона и пропанола-2. Присутствие калия в промотированных кобальтом активных центрах, способствует разрыву связи С-С в альдольном интермедиате и/или реакции внедрения СО.



5.1. Схема путей превращения этанола на (K)-(Co)-MoS₂ катализаторах.

Основные выводы из работы

1. Изучено влияние природы промотора в катализаторах MeMoS_2 ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), модифицированных калием, на каталитическую активность и селективность в реакциях синтеза спиртов из синтез-газа. Впервые объяснено различие промотирующего действия этих металлов. Промотирование M-ребра железом, кобальтом и никелем приводит к образованию двойных вакансий, которые являются активными центрами в конверсии синтез-газа, а промотирование S-ребра этими металлами подавляет активацию водорода, что приводит к снижению конверсии синтез-газа. Конверсия синтез-газа может протекать на непромотированном S-ребре (K)- MoS_2 катализатора.

2. Добавление калия приводит к восстановлению атомов металла катализатора. Для катализаторов, модифицированных калием, коэффициенты роста углеродной цепи выше по сравнению с немодифицированными образцами. Полученные экспериментальные результаты согласуются с данными квантово-химических расчетов о том, что калий облегчает внедрение молекулы CO в связь металл-углерод поверхностного алкильного интермедиата и альдольной конденсации.

3. Предложен новый механизм конверсии синтез-газа в спирты на KCoMoS_2 катализаторах, основными этапами которого является рост цепи за счет адсорбции CO, диссоциативная адсорбция H_2 , образование формильных интермедиатов на поверхности катализатора, цикл роста цепи и разделение на образование спиртов и углеводородов. Этот механизм более адекватно отражает полученные результаты.

4. Изучено превращение этанола на сульфидах переходных металлов. Показано, что продуктами конверсии этанола на молибден-сульфидных катализаторах являются оксигенаты различных классов (простые и сложные эфиры, спирты, альдегиды, кетоны). Основными направлениями превращения этанола, протекающими на молибденсульфидном катализаторе, являются: разрыв связи C-O, разрыв связи C-C, окислительная этерификация, альдольная конденсация. Присутствие кобальта промотирует реакции этерификации. Добавление калия к исходному дисульфиду молибдена способствует реакции альдольной конденсации. Совместное влияние калия и кобальта благоприятствует реакциям разрыва C-C связей на KCoMoS_2 -катализаторе. На основании полученных экспериментальных

данных предложена схема превращения этанола на активных центрах молибден-сульфидных катализаторов.

5. Полученные результаты являются основой для синтеза сульфидных катализаторов конверсии синтез-газа и этанола с высокими селективностями по целевым продуктам.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Nikulshin P. A., **Maximov V.V.**, Kogan V.M. Experimental and computational study of syngas and ethanol conversion mechanisms over K-modified transition metal sulfide catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2016. – Vol. 344. – P. 841-853.
2. Permyakov E.A., Dorokhov V.S., **Maximov V.V.**, Nikulshin P.A., Pimerzin A.A., Kogan V.M. Computational and experimental study of the second metal effect on the structure and properties of bi-metallic MeMoS-sites in transition metal sulfide catalysts // *Catalysis Today*. – 2017. – Vol. 305. – P. 19-27.
3. **Maximov V.V.**, Permyakov E.A., Dorokhov V.S., Wang A., Kooyman P.J., Kogan V.M. Effect of Promoter Nature on Synthesis Gas Conversion to Alcohols over (K)MeMoS₂/Al₂O₃ Catalysts // *ChemCatChem*. – 2020. – Vol. 12. – № 5. – P. 1443-1452.
4. **Максимов В.В.**, Превращение этанола на модифицированных калием Со-Мо-сульфидных катализаторах / Максимов В.В., Дорохов В.С., Пермяков Е.А., Коган В.М. // Сборник тезисов Всероссийской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». — Звенигород, Московская область, Россия – 2016.
5. **Максимов В.В.**, Получение оксигенатов различных классов на модифицированных калием Со-Мо-сульфидных катализаторах / Максимов В.В., Дорохов В.С., Пермяков Е.А., Коган В.М. // Сборник тезисов Всероссийской конференции «Левинтерские чтения». — Самара, Россия — 2016.
6. **Максимов В.В.**, Конверсия этанола в средах реакционных и инертных газов на (К)(Со)MoS/Al₂O₃ катализаторах / Максимов В.В., Дорохов В.С., Пермяков Е.А. // Сборник тезисов Всероссийской конференции «VII Молодежная конференция ИОХ РАН». — Москва, Россия — 2017.
7. **Maximov V.V.**, Nano-sized K-modified transition metal sulphides as promising active phase for design of bifunctional catalysts for HDS of oil fractions and syngas conversion

into alcohols and other oxygenates / Kogan V.M., Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Nikulshin P.A., Maximov V.V. // Book of abstracts of International conference «International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF 2017)». — México City, México — 2017.

8. **Maximov V.V.**, Synthesis and conversion of higher alcohols over alkali-modified transition metal sulfides / Kogan V.M., Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Nikulshin P.A., Maximov V.V. // Book of abstracts of International conference «13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT 2017)». — Florence, Italy — 2017.

9. **Maximov V.V.**, Nano-sized K-modified transition metal sulphides as promising active phase for design of bifunctional catalysts for syngas conversion into alcohols and other oxygenates / Maximov V.V., Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Kogan V.M. // Book of abstracts of International conference «5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level». — Moscow, Russia — 2018.

10. **Maximov V.V.**, Nano-sized K-modified transition metal sulphide catalysts for syngas conversion into alcohols and other oxygenates / Maximov V.V., Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Kogan V.M. // Book of abstracts of International conference «12th International Symposium on Heterogeneous Catalysis». — Sofia, Bulgaria — 2018.

11. **Maximov V.V.**, Directional synthesis of alkali-modified transition metal sulfide catalysts for syngas conversion into higher alcohols and other oxygenates / Kogan V.M., Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Maximov V.V. // Book of abstracts of International conference «Organic & Hybrid Functional Materials and Additive Technologies (ChemTrends-2018)». — Moscow, Russia — 2018.

12. **Maximov V.V.**, Bifunctional nano-sized K-modified transition metal sulphide catalysts for syngas conversion into alcohols and other oxygenates / Maximov V.V., Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Kogan V.M. // Book of abstracts of International conference «Molecular Aspect of Catalysis by Sulphide (MACS 2019)». — Cabourg, France — 2019.