

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

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н. Виктор Миронович Коган

Москва – 2022

## Содержание

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение.....                                                                          | 5  |
| 1. Литературный обзор .....                                                            | 10 |
| 1.1. Спирты в промышленности .....                                                     | 10 |
| 1.1.1. Основные области применения спиртов в промышленности .....                      | 10 |
| 1.1.2. Способы синтеза высших спиртов .....                                            | 12 |
| 1.2. Каталитическая конверсия синтез-газа.....                                         | 17 |
| 1.2.1. Получение синтез-газа в промышленности.....                                     | 17 |
| 1.2.2. Обзор катализаторов синтеза высших спиртов из синтез-газа .....                 | 19 |
| 1.2.3. Катализаторы синтеза метанола, модифицированные для синтеза высших спиртов..... | 19 |
| 1.2.4. Модифицированные катализаторы синтеза Фишера-Тропша .....                       | 20 |
| 1.2.5. Катализаторы на основе Rh.....                                                  | 22 |
| 1.2.6. Катализаторы на основе Mo .....                                                 | 24 |
| 1.3. MoS <sub>2</sub> катализаторы. Состав, структура и свойства .....                 | 27 |
| 1.3.1. Структура активной фазы MoS <sub>2</sub> катализаторов.....                     | 28 |
| 1.3.2. Модифицирование щелочными металлами .....                                       | 33 |
| 1.3.3. Промотирование MoS <sub>2</sub> металлами VIII группы.....                      | 38 |
| 1.3.4. Эффект природы носителя на синтез спиртов .....                                 | 43 |
| 1.3.5. Стабильность MoS <sub>2</sub> катализаторов.....                                | 46 |
| 1.4. Заключение .....                                                                  | 49 |
| 2. Объекты и методы исследования .....                                                 | 51 |
| 2.1. Приготовление катализаторов .....                                                 | 51 |
| 2.1.1. Пропитка носителя.....                                                          | 51 |
| 2.1.2. Термическая обработка катализатора .....                                        | 52 |
| 2.1.3. Сульфидирование катализатора .....                                              | 53 |
| 2.2. Каталитические испытания полученных образцов .....                                | 55 |
| 2.2.1. Схема каталитической установки.....                                             | 55 |
| 2.2.2. Условия проведения процесса .....                                               | 56 |
| 2.2.3. Блок анализа проб .....                                                         | 57 |

|                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.3. Определение текстурных характеристик катализаторов .....                                                          | 57  |
| 2.4. Определение элементного состава катализаторов.....                                                                | 58  |
| 2.5. Исследование образцов медом электронной микроскопии .....                                                         | 58  |
| 2.5.1. Сканирующая электронная микроскопия.....                                                                        | 58  |
| 2.5.2. Просвечивающая электронная микроскопия .....                                                                    | 59  |
| 2.6. Методика обработки экспериментальных данных .....                                                                 | 60  |
| 3. Исследование влияния природы различных промоторов и калия на активность катализаторов в конверсии синтез-газа ..... | 62  |
| 3.1. Анализ морфологических данных .....                                                                               | 62  |
| 3.2. Анализ данных элементного состава катализаторов.....                                                              | 64  |
| 3.3. Влияние природы промотора на конверсию синтез-газа.....                                                           | 65  |
| 3.4. Влияние природы промотора на селективности образования продуктов.....                                             | 68  |
| 3.4.1. Селективность образования целевых продуктов.....                                                                | 69  |
| 3.4.2. Селективность образования побочных продуктов .....                                                              | 72  |
| 3.5. Коэффициент роста цепи $\alpha$ .....                                                                             | 74  |
| 3.6. Обсуждение полученных результатов .....                                                                           | 75  |
| 3.7. Заключение .....                                                                                                  | 81  |
| 4. Исследование влияния калия на активность $\text{CoMoS}_2$ катализатора в конверсии синтез-газа.....                 | 82  |
| 4.1. Состав катализаторов и текстурные характеристики носителя .....                                                   | 82  |
| 4.2. Влияние различных концентраций калия на конверсию синтез-газа.....                                                | 83  |
| 4.3. Влияние содержания калия на селективность образования различных продуктов .....                                   | 84  |
| 4.3.1. Селективность образования целевых продуктов.....                                                                | 84  |
| 4.3.2. Селективность образования побочных продуктов .....                                                              | 86  |
| 4.4. Исследование каталитических образцов методами электронной микроскопии .....                                       | 88  |
| 4.5. Частота оборотов активного центра в конверсии синтез газа.....                                                    | 89  |
| 4.6. Коэффициент роста углеродной цепи.....                                                                            | 90  |
| 4.7. Обсуждение полученных результатов .....                                                                           | 92  |
| 4.8. Заключение .....                                                                                                  | 101 |

|                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5. Исследование конверсии этанола в атмосферах Ar, N <sub>2</sub> , He, H <sub>2</sub> на MoS <sub>2</sub> катализаторах различного состава ..... | 102 |
| 5.1. Анализ текстурных данных.....                                                                                                                | 102 |
| 5.2. Анализ данных элементного состава катализаторов.....                                                                                         | 103 |
| 5.3. Конверсия этанола в средах инертных газов .....                                                                                              | 104 |
| 5.3.1. Влияние промотирования и модифицирования на конверсию этанола .....                                                                        | 104 |
| 5.3.2. Селективность образования продуктов конверсии этанола .....                                                                                | 105 |
| 5.3.3. Влияние природы атмосферы на конверсию этанола .....                                                                                       | 108 |
| 5.4. Конверсия этанола в реакционной среде.....                                                                                                   | 109 |
| 5.4.1. Сравнение конверсии этанола в инертной и реакционной средах ...                                                                            | 109 |
| 5.4.2. Селективность образования различных продуктов.....                                                                                         | 110 |
| 5.5. Обсуждение полученных результатов .....                                                                                                      | 111 |
| 5.6. Заключение .....                                                                                                                             | 118 |
| Выводы .....                                                                                                                                      | 119 |
| Благодарности.....                                                                                                                                | 121 |
| Список сокращений и условных обозначений.....                                                                                                     | 122 |
| Приложение №1 .....                                                                                                                               | 123 |
| Приложение №2 .....                                                                                                                               | 123 |
| Приложение №3 .....                                                                                                                               | 124 |
| Приложение №4 .....                                                                                                                               | 125 |
| Список литературы .....                                                                                                                           | 127 |

## Введение

### 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 (СГ), получаемого из угля, попутного газа или биомассы. 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  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  и частиц сажи в атмосферу. Добавки ВС ( $\text{C}_{2+}$ ) к углеводородным топливам предпочтительнее метанола, вследствие их меньшей летучести и растворимости.

В настоящее время нетопливное использование ископаемых углей наиболее перспективно [1,2] для получения синтез-газа. 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. СГ полученный из природных источников, может содержать в себе большое количество серных примесей (возможное содержание – около сотен ppm серосодержащих примесей).

В середине 1980-х годов крупные химические компании *Dow Chemical Company* и *Union Carbide Corporation* запатентовали несколько каталитических систем, показав возможность использования каталитических систем на основе дисульфида молибдена, модифицированного калием, в качестве катализаторов превращения СГ в спирты. Основными продуктами конверсии синтез-газа на данных катализаторах, были метанол и высшие спирты, а побочными продуктами

являлись УВ. Строение полученных продуктов было преимущественно линейным, среди спиртов преобладающими были первичные спирты. Использование катализаторов на основе дисульфида молибдена упрощает очистку входящего СГ, и в перспективе может снизить капитальные и эксплуатационные затраты на производстве.

В 2011 году в Австрии была введена в эксплуатацию первая в мире пилотная установка для испытаний сульфидных катализаторов синтеза высших спиртов из синтез-газа. Пилотные испытания показали, что каталитические системы на основе  $\text{MoS}_2$  пригодны для получения спиртов из синтез-газа в промышленных масштабах. Предполагается, что на промышленных сульфидных катализаторах будет возможно получение спиртовой смеси, пригодной для использования в качестве топливных добавок.

### **Цель и задачи работы**

Целью данной работы является комплексное 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 нахождения способов направленного синтеза образующихся продуктов.

Для достижения поставленной цели, были решены следующие задачи:

- Проведены синтез и физико-химические методы анализа нескольких серий (K)-(Me)- $\text{MoS}_2$  катализаторов (серия с различным содержанием калия (Me=Co), серия с различными металлами-промоторами (Me=Nb, Fe, Co, Ni), серия с различным составом активной фазы молибден сульфидных катализаторов), нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Изучено влияние щелочного металла-модификатора калия и металлов-промоторов Fe, Co, Ni на функционирование АЦ в конверсии синтез-газа.

- Исследовано влияние природы различных инертных и реакционной атмосфер на выход различных оксигенатов в реакции конверсии этанола.
- Установлены корреляции в ряду «состав-свойства-активность» синтезированных катализаторов.
- Разработаны методы направленного синтеза кислородсодержащих соединений различных классов на  $\text{MoS}_2$ -катализаторах.

### **Научная новизна и практическая значимость работы**

Впервые проведено комплексное исследование влияния модификатора (калия) и металлов-промоторов Nb, Fe, Co и Ni на образование и функционирование АЦ в реакциях конверсии СГ и этанола. Результатом этого явились новые представления о роли металла-модификатора (калия) и металлов-промоторов в формировании и механизме работы активной фазы сульфидных катализаторов в реакциях синтеза оксигенатов и их производных. Предложен новый механизм конверсии синтез-газа на молибденсульфидных катализаторах.

Изучено влияние природы различных газов ( $\text{H}_2$ , Ar, He и  $\text{N}_2$ ), химического состава активной фазы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KCoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и условий проведения процесса на маршруты протекания конверсии этанола. Предложена схема маршрутов конверсии этанола на данных каталитических системах. Предложены методы управления селективностью различных кислородсодержащих продуктов в условия конверсии синтез-газа и конверсии этанола.

На основании разработанной схемы превращения синтез-газа и промежуточных продуктов предложен метод направленного синтеза кислородсодержащих соединений различных классов на  $\text{MoS}_2$ -катализаторах различного состава и показана роль отдельных компонентов активной фазы для варьирования селективности отдельных продуктов.

### **Личный вклад соискателя**

Автор занимался поиском, анализом 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 4<sup>th</sup>-8<sup>th</sup>, 2017, México, México City), 13<sup>th</sup> European Congress on Catalysis (August 27-31, 2017, Italy, Florence); 5<sup>th</sup> 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); 12<sup>th</sup> International Symposium on Heterogeneous Catalysis (August 26-29, 2018, Sofia, Bulgaria); Molecular Aspect of Catalysis by Sulphide (May, 19-23<sup>th</sup>, 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 – 152. Работа содержит 318 ссылок, 14 таблиц, 6 схем и 40 рисунков. Каждая глава предваряется введением и заканчивается выводами.

# **1. Литературный обзор**

## **1.1. Спирты в промышленности**

### **1.1.1. Основные области применения спиртов в промышленности**

С середины 19-го века и до настоящего времени, нефть для многих стран является основным источником энергии и продуктов органического синтеза. Неуклонный рост мировой экономики диктует постоянный рост спроса на энергоносители. Запасы нефти ограничены на ближайшую перспективу и поддержание текущего уровня добычи нефти за счет разработки новых месторождений с каждым годом становится все труднее. Одним из альтернативных способов компенсации нехватки энергоносителей является включение в промышленные циклы природного газа и угля, запасов последнего, по некоторым оценкам, при текущем уровне потребления, может хватить на 1000 лет [2,3].

В этой связи одной из задач, стоящей перед мировой экономикой, является диверсификация текущей сырьевой базы, т.е. постепенное замещение нефти альтернативными источниками энергии. Повышенный интерес к спиртам вызван их широким спектром применения в промышленности.

В нефтехимическом и полимерном синтезах спирты широко применяются в качестве как сырья, так и промежуточных соединений для синтеза душистых и поверхностно-активных веществ, экстрагентов и пластификаторов и проч. [4–7]. Анализ, проведенный Nexant [8], показал, что н-бутанол, который является важным промежуточным продуктом при производстве фармацевтических препаратов и пластмасс, был произведен в количестве 3.75 млн тонн в 2013 году и ожидается, что к 2030 году этот показатель увеличится до 5.61 млн тонн. Аналогично, объем рынка 2-этилгексанола, который является важным предшественником для пластификатора диэфира бис (2-этилгексил) фталата (ДЭГФ), в 2013 году составил 3,98 млн. тонн и, по прогнозам, увеличится до 5,70

млн. тонн за тот же период времени [8,9]. Длинноцепочечные (жирные) спирты ( $C_6$  -  $C_{22}$ ) также производятся в больших объемах, почти в равной степени из природных и ископаемых ресурсов, для производства поверхностно-активных веществ и моющих средств. В 2005 году их мировое производство составило около 2,5 млн. тонн [9] и ожидается, что оно вырастет до 3.3 млн тонн в 2022 [10].

В топливном синтезе спирты, особенно этанол и и-пропанол, используются как добавки для повышения октанового числа и эффективности сгорания топлива в автомобилях [11,12]. Такое применение спиртов приводит к уменьшению температуры горения топлива в двигателях внутреннего сгорания. За счет того, что воздушные смеси на основе спирта и бензина имеют большую глубину сгорания, в сравнение с традиционной воздушной смесью на основе бензина, это уменьшает выбросы СО, твердых частиц, ароматических соединений (например, бензпиренов) и оксидов азота. [13–15]. Применение спиртов будет возрастать в ближайшем будущем из-за постепенного прекращения использования метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) и возрастающей потребности в топливе для растущего населения мира [16].

Среди спиртов, наибольшим значением октанового числа обладает метанол. Главным недостатком применения метанола в топливной промышленности является расслоение фаз, даже из-за незначительных количеств воды в топливе. Этанол более предпочтителен метанолу для увеличения октанового числа топлива, за счет своего низкого парциального давления паров, которое приводит к высокой теплоте сгорания бензоспиртовой воздушной смеси и её хорошей устойчивости к расслоению. За счет других характеристик, таких как скрытая теплота испарения и летучесть, увеличивают перспективы применения топлив на основе этанола. В промышленности в качестве высокооктановой добавки используют смесь спиртов  $C_1$ - $C_4$  [13,16,17].

К.П.Д. двигателя внутреннего сгорания (ДВС) на бензоспиртовой смеси выше по сравнению с чисто углеводородным аналогом [13,14,16,17]. Хотя

применение топлива с повышенным содержанием этанола требует существенных доработок ДВС, его мощность повышается на ~20% [14].

Кроме того, для технологии топливных элементов этанол более предпочтителен метанолу, вследствие меньшей токсичности и большей энергоемкости [18].

### 1.1.2. Способы синтеза высших спиртов

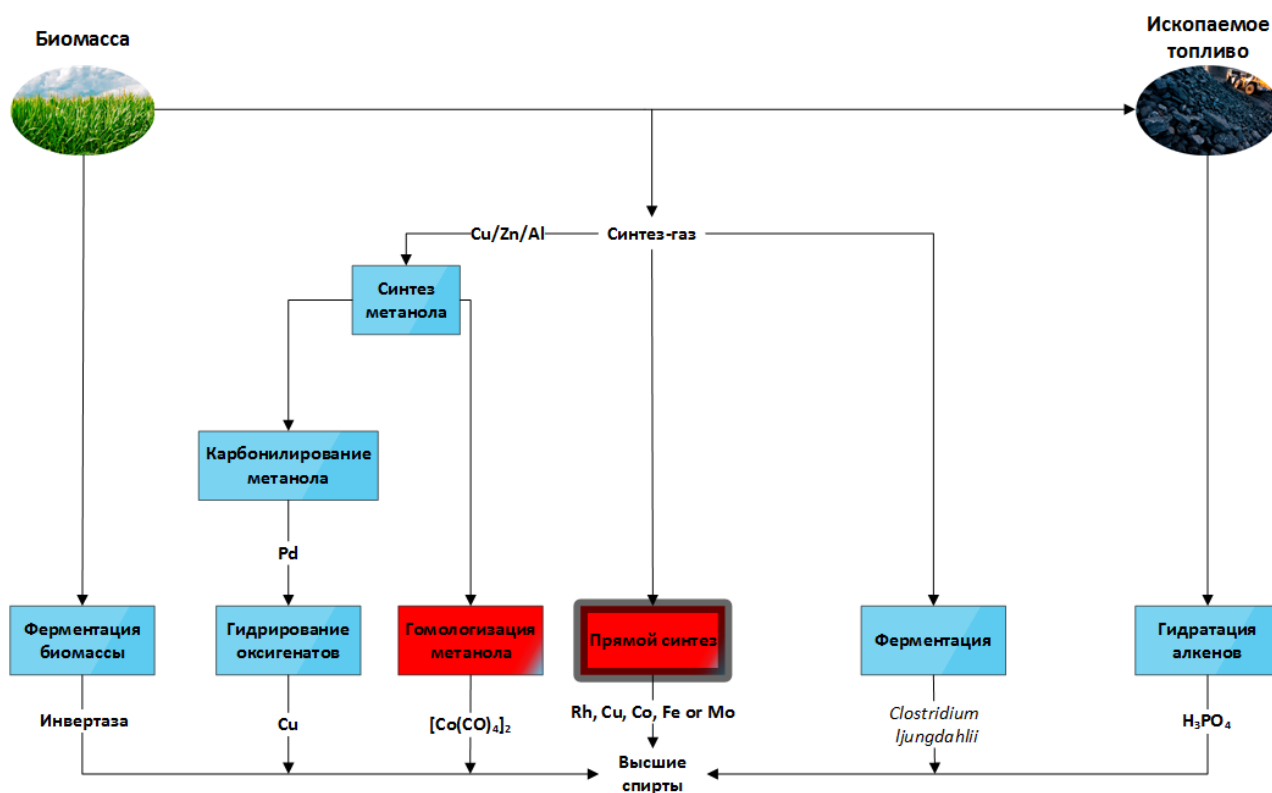


Рисунок 1.1. Внедренные (синие) и разрабатываемые (красные) маршруты для синтеза высших спиртов. Прямой синтез спиртов из синтез-газа выделен черным цветом. Адаптировано из [19].

Различают следующие способы получения спиртов (рис. 1.1):

1. Ферментативное брожение биомассы (углеводов).
2. Синтез метанола с последующим карбонилированием или гомологизацией.
3. Прямой путь через каталитическую конверсию синтез-газа.
4. Ферментация синтез-газа.
5. Гидратация и гидроформилирование алкенов.

В настоящее время, этанол и и-бутанол получают в основном путем сбраживания сахаров, полученных из крахмала или сахарного тростника [20–23], в то время как более тяжелые спирты в основном получают путем гидратации соответствующего алкена, полученного из нефти, на кислотных катализаторах (рис. 1.1) [24]. Оба процесса имеют свои недостатки. Процесс сбраживания сахаров требует больших энергозатрат на выделение продуктов [23], а процесс гидратации алкенов имеет низкую конверсию за один проход (~5%). Все это сдерживает широкое применение этих процессов в промышленности.

Интересным процессом является ферментация синтез-газа микроорганизмами *Clostridium ljungdahlii*. Данный процесс был проведен в маленьком масштабе и были получены преимущественно этанол и и-бутанол [25–28].

В настоящее время, на заводе с годовой мощностью в 275 тыс. тонн в Китае, получают этанол путем карбонилирования метанола в уксусную кислоту с последующим ее восстановлением [29].

Одним из перспективных источников для получения ВС является синтез-газ. Синтез-газ может быть получен из различных природных источников: природного газа, биомассы и угля (преимущественно бурые угли). Последние два источника могут содержать в себе значительные количества серосодержащих соединений.

Помимо описанных выше путей получения ВС, в литературе сообщалось о трех других процессах: превращение метанола в ВС [22], реакции присоединения СО к метанолу с получением диметилноксала и последующим гидрированием до этанола [30,31] и прямой конверсии синтез-газа в ВС (рис. 1.1, красный в черной рамке). Процесс каталитической конверсии является особенно многообещающим вариантом с точки зрения, как экологичности, так и капитально-эксплуатационных расходов.

Первое предложение о химико-каталитическом синтезе ВС из синтез-газа датируется 1930-ми годами и основывалось на концепции объединения синтеза Фишера-Тропша (ФТ) и синтеза метанола (СМ) с использованием катализатора, включающего функции сочетания С-С и гидрирования СО. На протяжении десятилетий исследовательская деятельность по синтезу ВС усиливалась в середине 1980-х и 2000-х годах, сразу после нефтяного кризиса в США в 1979 году и финансирования США исследований по производству целлюлозного этанола в начале 2000-х годов, соответственно. Тем не менее, достигнутые успехи не привели к созданию промышленных каталитических систем, обладающих достаточно хорошими характеристиками, чтобы оправдать их широкомасштабное внедрение. Действительно, только семь стендовых установок с максимальной годовой мощностью 12 тыс. тонн ВС были построены в мире [32,33]. Напротив, технологии ФТ и СМ, которые характеризуются одинаково низкой селективностью по отношению к желаемым продуктам и недостаточным одноступенчатым преобразованием получили широкое коммерческое распространение в мире.



Сотни заводов синтеза метанола с типичной годовой мощностью 0,87 - 1,8 млн. тонн разбросаны по всему миру. В качестве примера можно привести завод по производству газа и метанола Lurgi Atlas на Тринидаде [34], завод Kaveh в Бандар-Дайере (Иран) (Bandar Dayyer). Последний завод в Иране призван стать крупнейшим в мире заводом с ежегодным производством метанола 2 млн. тонн [35]. Эти заводы используют  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  при 493–573 К и 5–10 МПа [46]. Несмотря на то, что хорошие показатели всегда обеспечивают надежную основу для внедрения каталитической технологии, этот сценарий показывает, что другие переменные, такие как цена сырья, качество синтез-газа (определяется на основе соотношения  $\text{H}_2/\text{CO}$ , содержания примесей и проч.), потенциал интеграции технологии на заводах и внутренняя политика стран могут преобладать на этапах принятия решений.

Изменение цены на нефть [47], прорывы в технологии гидроразрыва сланцевых пород, способствующие добыче природного газа, а также возможность извлекать синтез-газ из био-сырья, оживили интерес к синтезу ВС из синтез-газа. Многими научными группами для лучшего понимания структуры поверхности и природы активных центров катализатора применялись *in situ* методы анализа [48,49]. Квантово-химические расчеты (DFT) на конкретных модельных поверхностях пролили свет на функциональные каталитические центры и на определяющие селективность элементарные этапы процесса [50–54]. Тем не менее, эти исследования еще не привели к созданию эффективных каталитических систем.

## 1.2. Каталитическая конверсия синтез-газа

### 1.2.1. Получение синтез-газа в промышленности

Синтез-газ является ценным химическим сырьем для получения различных классов продуктов в химических и нефтехимических синтезах, также СГ используется для восстановления железной руды [55]. В таблице 1.1 показана потребность в синтез-газе для получения различных химических продуктов. Видно, что тремя основными потребителями являются производство метанола, производство уксусного ангидрида и оксосинтез.

Таблица 1.1. Потребность в синтез-газе для мирового производства основных нефтехимических продуктов. Адаптировано из [55].

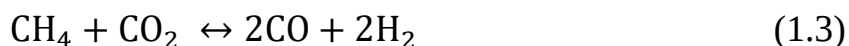
| Продукт              | Требуемое<br>соотношение<br>CO/H <sub>2</sub> ,<br>моль/моль | Объем производства,<br>т/год | Потребность в<br>синтез-газе, м <sup>3</sup> /ч<br>(при н.у.) |
|----------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Метанол              | 2:1                                                          | 160000–1275000               | 48000–1900000                                                 |
| Уксусная кислота     | 0:1                                                          | 275000–545000                | 18000–36000                                                   |
| Уксусный ангидрид    | 0:1                                                          | 90000                        | 3500                                                          |
| Продукты оксосинтеза | 2:1                                                          | 115000–275000                | 12000–25000                                                   |
| Фосген               | 0:1                                                          | 45000–160000                 | 3500–12000*                                                   |
| Муравьиная кислота   | 0:1                                                          | 45000                        | 3500                                                          |
| Метилформиат         | 0:1                                                          | 9000                         | 600                                                           |
| Пропионовая кислота  | 0:1                                                          | 45000–68000                  | 2400–3500                                                     |
| Метилметакрилат      | 1:1                                                          | 45000                        | 4700                                                          |
| 1,4-Бутандиол        | 2:1                                                          | 45000                        | 4700                                                          |

\*мощности предприятий, производящих 4,4-дифенилметандиизоцианат и толуиленидиизоцианат (продукты фосгенирования соответствующих диаминов)

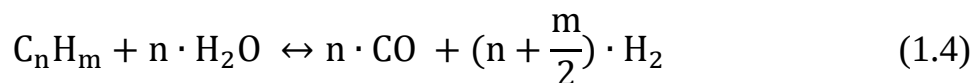
Разделяют следующие основные способы получения синтез-газа в промышленности:

- Паровая конверсия метана.
- Парциальное окисление углеводородов.
- Газификация угля.

Процесс паровой конверсии метана протекает на Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах при высоких температурах ~900°C. Данный процесс можно описать уравнениями (1.1-1.3):



Процесс парциального окисления УВ проходит при температурах выше 1300°C и может быть описан следующей схеме (1.4):



Процесс газификации углей базируется на взаимодействии перегретого водяного пара и ископаемых углей (преимущественно бурых) и может быть описан следующей схемой (1.5):



Внутри реактора газификации протекают, в основном, экзотермические и эндотермические реакции конверсии компонентов угля – углерода, водорода, кислорода. В качестве катализаторов используют отходы рудных обогатительных фабрик, измельченные природные минералы, отходы металлургических производств, содержащие железо, а также водные растворы солей железа.

В настоящее время нетопливное использование ископаемых углей относится к наиболее перспективным направлениям, поскольку позволяет получать продукты, ценность которых значительно превышает таковую у исходного угля [55]. Как правило, исходным сырьем для производства синтез-газа являются бурые угли. Тем самым полученный продукт будет содержать в себе большое количество различных примесей, в том числе серосодержащих. Для некоторых производств требуется более глубокая очистка синтез-газа и, тем самым, увеличение себестоимость конечного продукта (например, метанола).

### 1.2.2. Обзор катализаторов синтеза высших спиртов из синтез-газа

Как правило, катализаторы синтеза ВС можно разделить на четыре категории:

- модифицированные системы СМ;
- модифицированные системы ФТ;
- на основе Rh;
- на основе Mo.

Масштабы исследований каждой категории были различными на протяжении многих лет, а некоторые новые исследования были инициированы разработкой новых подходов в нанотехнологиях.

### 1.2.3. Катализаторы синтеза метанола, модифицированные для синтеза высших спиртов

В 1930 было обнаружено, что небольшие добавки щелочных металлов приводят к образованию высших спиртов на традиционных катализаторах синтеза метанола [56]. Дальнейшее исследование этих систем связано с попытками сдвинуть селективность в сторону высших спиртов. Модифицированные СМ катализаторы можно разделить на два типа:

1. низкотемпературные Cu-основные катализаторы ( $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu/ZrO}_2$ ,  $\text{Cu/CeO}_2$ ). Основные параметры проведения процесса:  $T = 523\text{--}573\text{ K}$ ,  $P = 1\text{--}5\text{ MPa}$ ,  $\text{GHSV} = 1200\text{--}9600\text{ ч}^{-1}$  и мольное отношение  $\text{H}_2/\text{CO} = 1\text{--}2.5$ ;

2. высокотемпературные Cr-основные катализаторы ( $\text{Zn-Cr}$  смешанный оксид). Основные параметры проведения процесса:  $T \geq 623\text{--}673\text{ K}$ ,  $P = 7\text{--}10\text{ MPa}$ ,  $\text{GHSV} = 3000\text{ ч}^{-1}$  и мольное отношение  $\text{H}_2/\text{CO} = 2.3\text{--}2.6$ .

В работе [57] было показано, что модифицирование щелочными металлами  $\text{Cu/ZnO}$  приводит к увеличению селективности по ВС в соответствии с увеличением основности металла, т.е.  $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ .

Промотирование данных систем кобальтом положительно сказывалось на выходе первичных спиртов, преимущественно этанола [58,59]. Наиболее распространёнными промоторами на ряду с Co были Fe, Ni, Mo, Mn и La. Промотирование СМ катализаторов на ряду с модифицированием калием показало улучшенную селективность по ВС. В работе [60] было показано, что эффективность промотирования находится в ряду: Fe > Co > Ni.

По результатам литературного анализа в таблице 1.2 представлены 10 лучших катализаторов синтеза метанола, модифицированных для синтеза высших спиртов.

Таблица 1.2. Топ 10 промотированных и нанесенных модифицированных катализаторов синтеза метанола.

| Номер | Кат-р                                                    | T, К | P, МПа | <sup>a</sup> GHSP, ч <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> /CO | X <sub>CO</sub> , % | S <sub>общ. спирт.</sub> , % | Y <sub>общ. спирт.</sub> , % | S <sub>ув</sub> , % | S <sub>CO<sub>2</sub></sub> , % | Ссылка |
|-------|----------------------------------------------------------|------|--------|------------------------------------|--------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------------------|--------|
| 1     | K-Cu <sub>45</sub> Zn <sub>45</sub> Al <sub>10</sub>     | 573  | 4      | 4860                               | 2                  | 22                  | 86 (11)                      | 19 (2)                       | 3                   | 11                              | [61]   |
| 2     | Cs-Cu/Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub> | 573  | 3      | 2400                               | 2                  | 35                  | 84 (46)                      | 29 (16)                      | 8                   | 6                               | [62]   |
| 3     | Cu/CeO <sub>2</sub>                                      | 573  | 3      | 2400                               | 2                  | 24                  | 83 (13)                      | 19 (3)                       | 8                   | 8                               | [62]   |
| 4     | K-Cu <sub>45</sub> Zn <sub>45</sub> Mn <sub>10</sub>     | 593  | 4      | 4860                               | 2                  | 12                  | 82 (12)                      | 10 (1)                       | 3                   | 16                              | [61]   |
| 5     | Cs-Cu/CeO <sub>2</sub>                                   | 573  | 3      | 2400                               | 2                  | 22                  | 81 (40)                      | 18 (9)                       | 9                   | 8                               | [62]   |
| 6     | Cs-Cu/ZnO                                                | 573  | 3      | 2400                               | 2                  | 17                  | 78 (33)                      | 13 (5)                       | 11                  | 9                               | [62]   |
| 7     | Cu/ZnO                                                   | 573  | 3      | 2400                               | 2                  | 17                  | 78 (5)                       | 14 (1)                       | 10                  | 10                              | [62]   |
| 8     | CuMnZrO <sub>2</sub>                                     | 573  | 8      | 8000                               | 2                  | 37                  | 64 (5)                       | 24 (2)                       | 18                  | 18                              | [63]   |
| 9     | Fe <sub>0.3</sub> CuMnZnO                                | 573  | 4      | 6000                               | 2                  | 45                  | 38 (27)                      | 17 (12)                      | 36                  | 25                              | [64]   |
| 10    | K-La-Cu/ZrO <sub>2</sub>                                 | 633  | 10     | 3000                               | 2.5                | 63                  | 34 (20)                      | 21 (12)                      | 31                  | 27                              | [65]   |

<sup>a</sup> Объемная скорость в см<sup>3</sup>×г×кат<sup>-1</sup>×ч<sup>-1</sup>.

S<sub>общ. спирт.</sub>, S<sub>ув</sub>, S<sub>CO<sub>2</sub></sub> – селективности, пересчитанные на углерод.

Углеродные селективности суммарно спиртов (S<sub>общ. спирт.</sub>) определялись исходя из приведенного в статьях распределения спиртов по массе.

Селективности и выходы высших спиртов (C<sub>2+</sub>) указаны в скобках.

#### 1.2.4. Модифицированные катализаторы синтеза Фишера-Тропша

Исследования модифицированных катализаторов ФТ были наиболее обширными среди всех категорий материалов для синтеза ВС. Первые попытки проведения реакции синтеза высших спиртов датируются 1978 годом, когда были опубликованы несколько патентов от Institut Français du Pétrole (IFP) [66–69]. Катализаторы содержали Co и Cu в качестве основных компонентов и были

модифицированы по меньшей мере двумя промоторами, выбранными из широкого диапазона переходных и щелочных металлов. Последующие исследования систем на основе Co по-прежнему были сосредоточены на Co-Cu из-за низкой стоимости прекурсоров и высокого выхода ВС, но некоторые работы исследовали связь Co с другими элементами, такими как Pd [67,68] или Pt [69]. За последние десятилетия механизм функционирования активных центров данных систем был исследован очень подробно. Было показано, что металлический Co катализирует диссоциацию CO, в то время как металлический Cu позволяет адсорбировать и внедрять молекулы CO [70–72]. Тесная связь между высокодисперсными компонентами Co и Cu стала важным параметром для высокой селективности по ВС.

Исследование катализаторов на основе Fe началось то же время, что и подача патентов IFP. В 1974 году Максимов и сотр. [73] исследовали катализатор синтеза высших спиртов на основе железа методом мессбауэровской спектроскопии. Позже, Киеннеманн (Kiennemann) и сотр. опубликовали работы по эффекту Dy и La на Fe(Cu)/SiO<sub>2</sub> [74] и на Fe-Cu-Mo-U-катализаторах, полученных путем совместного со-осаждения, в 1984 и 1993 годах, соответственно [75]. Основываясь на статьях, приведенных выше, можно предположить, что железо в основном используется для обеспечения диссоциативной адсорбции CO и создания центра роста углеродной цепи.

Катализаторы на основе Co и Fe, обычно работают при  $T = 473\text{--}623\text{ K}$ ,  $P = 2\text{--}7\text{ МПа}$ ,  $GHSV = 3000\text{--}10000\text{ ч}^{-1}$  и молярном отношении  $\text{H}_2/\text{CO} = 1/2$ . Катализаторы на основе Co и Fe с 2005 года изучались неоднородно (66 и 23 публикации, основанные на экспериментальных исследованиях, соответственно), но направление исследований были схожими: понимание природы активных центров, влияние промоторов и носителей и различные пути синтеза.

Дальнейшее исследование систем ФТ, модифицированных для получения ВС, было связано с использованием новых носителей (AM, CNT, Rh, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т.д.) и новых комбинаций исследований, включающих методы DFT и микрокинетического моделирования. Краткий список 10-ти лучших катализаторов синтеза ВС показан в таблице 1.3.

Таблица 1.3. Топ 10 наиболее эффективных модифицированных катализаторов синтеза ФТ.

| Номер | Кат-р                                                  | Т, К | Р, МПа | $\phi$ GHSV, ч <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> /CO | X <sub>CO</sub> , % | S <sub>общ. спирт</sub> , % | Y <sub>общ. спирт</sub> , % | S <sub>ув</sub> , % | S <sub>CO<sub>2</sub></sub> , % | Ссылка |
|-------|--------------------------------------------------------|------|--------|------------------------------|--------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------------------|--------|
| 1     | CoMo/AC                                                | 523  | 7.5    | 2000                         | 1                  | 42                  | 82 (65)                     | 34 (27)                     | 16                  | 2                               | [76]   |
| 2     | Co <sub>3</sub> Cu/CNT-h                               | 573  | 5      | 7200 <sup>b</sup>            | 1                  | 39                  | 74 (58)                     | 29 (23)                     | 21                  | 5                               | [77]   |
| 3     | (Cu <sub>1</sub> Co <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Al/CNT | 503  | 3      | 3900 <sup>b</sup>            | 2                  | 45                  | 65 (62)                     | 29 (28)                     | 34                  | 1                               | [78]   |
| 4     | CoCu/GE-LFO <sup>a</sup>                               | 573  | 3      | 3900 <sup>b</sup>            | 2                  | 50                  | 57 (51)                     | 29 (26)                     | 35                  | 8                               | [79]   |
| 5     | K-CuFe/SB <sup>a</sup>                                 | 593  | 5      | 6000                         | 2                  | 56                  | 63 (49)                     | 35 (27)                     | 9                   | 28                              | [80]   |
| 6     | CuFeMg-MMO                                             | 573  | 4      | 2000                         | 2                  | 57                  | 49 (37)                     | 28 (21)                     | 39                  | 12                              | [81]   |
| 7     | K-CoMo/(Co/CNT-h)                                      | 593  | 5      | 10000 <sup>b</sup>           | 2                  | 57                  | 47 (46)                     | 27 (26)                     | 13                  | 40                              | [82]   |
| 8     | (Cu <sub>1</sub> Co <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Al     | 523  | 3      | 3900 <sup>b</sup>            | 2                  | 52                  | 46 (45)                     | 24 (23)                     | 51                  | 3                               | [83]   |
| 9     | CoCuMn/AC                                              | 493  | 3      | 500                          | 2                  | 58                  | 40 (39)                     | 23 (23)                     | 55                  | 5                               | [22]   |
| 10    | CoCu/LaFeO <sub>3</sub>                                | 573  | 3      | 3900 <sup>b</sup>            | 2                  | 76                  | 35 (29)                     | 27 (22)                     | 39                  | 26                              | [84]   |

<sup>a</sup> SB: бимодальный кремнезем, полученный из силикагеля с золей диоксида кремния, GE-LFO: графеновый лист - композит LaFeO<sub>3</sub>, CF: углеродные волокна.

<sup>b</sup> Объемная скорость в см<sup>3</sup>×(г×кат)<sup>-1</sup>×ч<sup>-1</sup>.

S<sub>общ. спирт</sub>, S<sub>ув</sub>, S<sub>CO<sub>2</sub></sub> – селективности, пересчитанные на углерод.

Углеродные селективности суммарно спиртов (S<sub>общ. спирт</sub>) определялись исходя из приведенного в статьях распределения спиртов по массе.

Селективности и выходы высших спиртов (C<sub>2+</sub>) указаны в скобках.

### 1.2.5. Катализаторы на основе Rh

Прямая конверсия синтез-газа в C<sub>2+</sub> оксигенаты на Rh-содержащих катализаторах впервые была реализована в 1980-х, когда Union Carbide Corporation опубликовала несколько патентов на SiO<sub>2</sub>-нанесенных системах [85,86]. Предположения о возможности использования этого металла в реакции конверсии синтез-газа в спирты основывались на положении Rh в таблице Менделеева. Rh находится между такими элементами как Fe и Ru, которые способны к диссоциативной адсорбции CO, и Pd и Pt, которые CO не

диссоциируют. Тем не менее, для увеличения выхода  $C_{2+}$  продуктов и уменьшения образования углеводородов, необходимы добавки щелочных и/или переходных металлов.

Для каталитических систем на основе Rh было изучено множество металлов промоторов (Fe, Li, Mn и т.д.) и носителей, с целью увеличения селективности по  $C_{2+}$  оксигенатам и снижению выходов побочных продуктов [87–90]. Обзор современного состояния этого семейства катализаторов приведен в таблице 1.4, в которой собраны 10 лучших катализаторов на основе Rh, ранжированных по селективности  $C_{2+}$  оксигенатов.

Однако, узкое распределение высших спиртов и высокий расход дорогого Rh (3-5% по весу), являются главным недостатком этого семейства катализаторов и исключают их широкое промышленное применение. Действительно, даже при оптимизированных условиях проведения реакции ( $T = 523-593$  К,  $P = 0.1-3$  МПа (обычно 2 МПа),  $H_2/CO = 2$  и  $GHSV = 8000-10000$  ч<sup>-1</sup>) этанол является главным спиртовым продуктом (этиловый спирт: пропанол: бутанол=22:6:2 в молярном отношении) вследствие низкой способности Rh-основных катализаторов к образованию связи C–C [91]. Также необходимо отметить, что стабильность данных катализаторов не оценивалась. Единственным положительным моментом использования этих каталитических систем является их относительно стабильная работа в случае Rh нанесенного на углеродные нанотрубки в проточных условиях на протяжении 60 часов [92].

Таблица 1.4. 10 наиболее эффективных катализаторов на основе Rh.

| №  | Катализатор                                           | T, K | P, МПа | <sup>a</sup> GHSV, ч <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> /CO | X <sub>CO</sub> , % | S <sub>общ. спирт</sub> , % | Y <sub>общ. спирт</sub> , % | S <sub>ув</sub> , % | S <sub>CO<sub>2</sub></sub> , % | Ссылка |
|----|-------------------------------------------------------|------|--------|------------------------------------|--------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------------------|--------|
| 1  | Rh–Mn–Li–Fe/CMK-9                                     | 593  | 3      | 12000                              | 2                  | 14                  | 69 (55)                     | 10 (8)                      | 22                  | 9                               | [91]   |
| 2  | Rh–Mn–Li/Fe/SiO <sub>2</sub>                          | 573  | 3      | 10000 <sup>a</sup>                 | 2                  | 28                  | 65 (33)                     | 18 (9)                      | 34                  | 1                               | [90]   |
| 3  | Rh–Mn–Li–Fe/SiO <sub>2</sub>                          | 573  | 3      | 10000 <sup>a</sup>                 | 2                  | 28                  | 59 (23)                     | 17 (6)                      | 40                  | 1                               | [87]   |
| 4  | Rh–Mn/SiO <sub>2</sub>                                | 553  | 5.4    | 1700                               | 2                  | 39                  | 57 (54)                     | 22 (21)                     | 42                  | 1                               | [93]   |
| 5  | Rh–Mn–Li/SiO <sub>2</sub>                             | 573  | 3      | 10000 <sup>a</sup>                 | 2                  | 19                  | 57 (35)                     | 11 (7)                      | 42                  | 1                               | [88]   |
| 6  | Rh/Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub> | 548  | 2.4    | 2400 <sup>a</sup>                  | 2                  | 27                  | 52 (40)                     | 14 (11)                     | 38                  | 10                              | [94]   |
| 7  | Rh/Mn–Fe–OMC                                          | 573  | 5      | 12000                              | 2                  | 26                  | 50 (35)                     | 13 (9)                      | 38                  | 12                              | [95]   |
| 8  | Rh–Mn/MSN                                             | 543  | 3      | 6600 <sup>a</sup>                  | 2                  | 20                  | 51                          | 10 (10)                     | 47                  | 2                               | [96]   |
| 9  | Rh–Mn/SiO <sub>2</sub>                                | 558  | 2      | -                                  | 2                  | 36                  | 48 (14)                     | 17 (5)                      | 52                  | 0                               | [97]   |
| 10 | Rh–Mn/SiO <sub>2</sub>                                | 543  | 3      | 4000                               | 2                  | 17                  | 47 (20)                     | 8 (3)                       | 52                  | 1                               | [89]   |

CMK: кубически упорядоченный мезопористый углерод, OMC: упорядоченный мезопористый углерод, MSN: наночастицы мезопористого диоксида кремния.

<sup>a</sup> Объемная скорость в см<sup>3</sup>×г×кат<sup>-1</sup>×ч<sup>-1</sup>.

S<sub>общ. спирт</sub>, S<sub>ув</sub>, S<sub>CO<sub>2</sub></sub> – селективности, пересчитанные на углерод.

Углеродные селективности суммарно спиртов (S<sub>общ. спирт</sub>) определялись исходя из приведенного в статьях распределения спиртов по массе.

Селективности и выходы высших спиртов (C<sub>2+</sub>) указаны в скобках.

### 1.2.6. Катализаторы на основе Mo

Семейство катализаторов на основе Mo можно подразделить на следующие группы исходя из состава активной фазы:

- MoS<sub>2</sub>
- Mo<sub>2</sub>C
- MoO<sub>x</sub>
- MoP

MoS<sub>2</sub> модифицированный щелочными и/или переходными металлами, был впервые запатентован для синтеза ВС в конце 1980-х годов компанией Dow Chemical (ныне Dow DuPont) и является наиболее широко изученным типом катализатора в семействе Mo. Далее по степени изученности идут: Mo<sub>2</sub>C, MoO<sub>x</sub> и MoP (примерно 38, 22, 4 и 4 публикации, основанные на экспериментальных исследованиях с 2005 года, соответственно).

Условия проведения процесса синтеза ВС на этих катализаторах сильно различаются. Например, системы на основе  $\text{MoS}_2$  и  $\text{MoP}$  обычно используются при  $T = 533\text{-}603\text{ K}$ ,  $P = 5\text{-}10\text{ МПа}$ ,  $\text{GHSV} = 3600\text{-}5000\text{ ч}^{-1}$  и молярном отношении  $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ . Тогда как рабочие диапазоны катализаторов на основе  $\text{Mo}_2\text{C}$  шире:  $T = 493\text{-}633\text{ K}$ ,  $P = 3\text{-}10\text{ МПа}$ ,  $\text{GHSV} = 2000\text{-}5000\text{ ч}^{-1}$  и молярный  $\text{H}_2/\text{CO} = 1$  (обычно  $573\text{ K}$ ,  $8\text{ МПа}$  и  $2000\text{ ч}^{-1}$ ). Согласно [98,99],  $\text{MoO}_x$  обычно используется при  $T = 488\text{-}593\text{ K}$ ,  $P = 2\text{-}8\text{ МПа}$ ,  $\text{GHSV} = 1800\text{-}10000\text{ ч}^{-1}$  и молярное число  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ .

В таблице 1.5 показаны лучшие 10 катализаторов на основе  $\text{Mo}$  ранжированные в соответствии с выходом  $\text{C}_{2+}$  спиртов:

Таблица 1.5. 10 наиболее эффективных катализаторов на основе  $\text{Mo}$ .

| №  | Катализатор                                                | T, K | P, МПа | $\text{GHSV}, \text{ч}^{-1}$ | $\text{H}_2/\text{CO}$ | $X_{\text{CO}}, \%$ | $S_{\text{общ. спирт}}, \%$ | $Y_{\text{общ. спирт}}, \%$ | $S_{\text{ув}}, \%$ | $S_{\text{CO}_2}, \%$ | Ссылка |
|----|------------------------------------------------------------|------|--------|------------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------|--------|
| 1  | K-CoRhMoS <sub>2</sub> /CNT                                | 603  | 8,3    | 3600 <sup>б</sup>            | 1,25                   | 21                  | 86 (64)                     | 18 (13)                     | 6                   | 8                     | [100]  |
| 2  | K-NiMoO <sub>x</sub> -Ni/CNT-h                             | 558  | 8      | 10000 <sup>б</sup>           | 1                      | 15                  | 63 (31)                     | 9 (5)                       | 27                  | 10                    | [99]   |
| 3  | NiMoS <sub>2</sub>                                         | 583  | 6      | 1044                         | 2                      | 33                  | 61 (31)                     | 20 (10)                     | 14                  | 25                    | [101]  |
| 4  | K-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -mont | 553  | 10     | 2400                         | 2                      | 62                  | 50 (34)                     | 31 (21)                     | 30                  | 20                    | [102]  |
| 5  | K-NiMoO <sub>x</sub> /CNT                                  | 538  | 5      | 5000 <sup>б</sup>            | 1                      | 14                  | 50 (15)                     | 7 (2)                       | 34                  | 16                    | [98]   |
| 6  | K-CNT-NiMoS <sub>2</sub>                                   | 593  | 8      | 4000 <sup>б</sup>            | 1                      | 13                  | 43 (32)                     | 6 (4)                       | 20                  | 37                    | [103]  |
| 7  | K-MoP/SiO <sub>2</sub>                                     | 548  | 8,2    | 3960                         | 1                      | 8                   | 42 (21)                     | 3 (2)                       | 13                  | 45                    | [104]  |
| 8  | K-RhMoP/SiO <sub>2</sub>                                   | 548  | 8,2    | 3960                         | 2                      | 18                  | 38 (11)                     | 7 (2)                       | 18                  | 44                    | [105]  |
| 9  | K-CoMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 573  | 5      | 5000                         | 1                      | 9                   | 34 (31)                     | 3 (3)                       | 32                  | 34                    | [106]  |
| 10 | K-FeMo <sub>2</sub> C                                      | 573  | 8      | 2000                         | 1                      | 73                  | 19 (16)                     | 14 (12)                     | 33                  | 48                    | [107]  |

<sup>а</sup> Mont: монтмориллонит, CNT: углеродные нанотрубки, CNT-h: углеродные нанотрубки в виде «елочки» (Herringbone-type).

<sup>б</sup> Объемная скорость в  $\text{см}^3 \times (\text{г} \times \text{кат})^{-1} \times \text{ч}^{-1}$ .

$S_{\text{общ. спирт}}$ ,  $S_{\text{ув}}$ ,  $S_{\text{CO}_2}$  – селективности, пересчитанные на углерод.

Углеродные селективности суммарно спиртов ( $S_{\text{общ. спирт}}$ ) определялись исходя из приведенного в статьях распределения спиртов по массе.

Селективности и выходы высших спиртов ( $\text{C}_{2+}$ ) указаны в скобках.

Исходя из таблицы 1.5, катализаторы на основе  $\text{MoS}_2$  являются наиболее эффективными для практического выхода  $\text{C}_{2+}$  спиртов (1<sup>й</sup> и 2<sup>й</sup> катализаторы). Модифицирование щелочным металлами является необходимым, но не достаточным, условием для создания эффективного катализатора конверсии

синтез-газа в спирты. Щелочные металлы повышают общую селективность по спиртам, способствуя реакции внедрения СО в алкильные интермедиаты на поверхности катализатора. Природа данного эффекта не выяснена до конца.

Модификация щелочными металлами не изменяет распределение Андерсона-Шульца-Флори (ASF), что подтверждается исследованиями на нанесенном К-MoS<sub>2</sub> [52,108,109]. Кроме того, щелочные металлы снижают активность катализатора за счет блокирования каталитических центров и не способны подавлять образование СО<sub>2</sub> (селективность >40%). В последнее десятилетие в нескольких работах показано, что активность MoS<sub>2</sub> катализаторов, модифицированных щелочными металлами, зависит от площади поверхности носителя [53,54,105,110] и типа предшественника щелочного металла [106].

Данная работа посвящена системам на основе MoS<sub>2</sub>. Более подробно эти системы будут обсуждены в главе 1.3.

Промотированный железом Mo<sub>2</sub>C является вторым по эффективности типом катализатора на основе Мо (табл. 1.5, катализатор 10). Основной эффект щелочных промоторов на Mo<sub>2</sub>C принципиально такой же, как и на MoS<sub>2</sub>, и заключается в смещении селективности от УВ в сторону ВС, за счет промотирования реакции внедрения СО.

Системы на основе MoO<sub>x</sub> следуют за катализаторами на основе Mo<sub>2</sub>C с точки зрения максимального образования НА. Частичное восстановление оксидной фазы в металлический Мо в условиях реакции конверсии синтез-газа позволяет значительно повысить степень конверсии СО, но ВС не являются преобладающими продуктами реакции даже при добавлении К.

Наименее эффективными в плане выхода ВС являются катализаторы на основе МоР (табл. 1.5, катализаторы 7 и 8). Эти катализаторы показали значительно отличающееся распределение продуктов по сравнению с другими катализаторами. Они обладают явным преимуществом ингибирования

образования метанола и УВ, но имеют нежелательно высокую активность реакции WGS и селективность неспиртовых оксигенатов.

### **1.3. MoS<sub>2</sub> катализаторы. Состав, структура и свойства**

Сульфиды молибдена, промотированные металлами VIII группы, такими как кобальт или никель, нашли применение в качестве катализаторов гидроочистки при удалении различных нежелательных гетероатомов: азота, кислорода и серы, из нефтехимического сырья на нефтеперерабатывающих заводах [111–116].

В патентах, полученных компаниями Dow Chemicals и Union Carbide, было показано, что дисульфид молибдена, модифицированный щелочными металлами (Alkali), способен производить смешанные спирты из синтез-газа при повышенном давлении. Катализаторы Alkali/Mo могут использоваться в конверсии синтез-газа, как в металлической форме [124–128], а также в форме карбидов [114,129–134], оксидов [135], фосфидов [130–133] и сульфидов, причем сульфид, как сообщается, является предпочтительным состоянием катализатора. Предположительно по этой причине большая часть работ по катализаторам конверсии синтез-газа в спирты на основе молибдена сосредоточена на исследовании сульфидного состояния. Сульфиды молибдена, модифицированные щелочными металлами, в основном дают линейные первичные спирты. CO<sub>2</sub> и УВ с короткой цепью (преимущественно метан) являются основными побочными продуктами реакции. В работах [134–138] показано, что основными кислородсодержащими побочными продуктами конверсии являются простые и сложные эфиры, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты. В работе [138] было показано, что при добавлении сероводорода в синтез-газ наблюдается образование простейших тиолов. Было обнаружено [52–54], что промотирование катализатора металлами VIII группы, такими как Co, Ni и Fe, приводит к смещению распределения продуктов в сторону высших спиртов.

### 1.3.1. Структура активной фазы $\text{MoS}_2$ катализаторов

Были проведены обширные исследования структуры и свойств коммерческих  $\text{MoS}_2$  катализаторов процессов гидроочистки. Исследования методом EXAFS показали [139,140], что в нанесенном молибден сульфидном катализаторе, сульфид находится в форме  $\text{MoS}_2$  – фазы на носителе. Сходные результаты были даны в работах [141,142] относительно нанесенных модифицированных калием K- $\text{MoS}_2$  катализаторов. Сульфид  $\text{MoS}_2$  имеет слоистую структуру, представляющую собой слой из атомов Mo между двумя слоями из атомов S. Сульфид имеет гексагональную структуру, в которой атом Mo помещен в середину тригональной призмы, по углам которой расположены атомы S. На рисунке 1.3 показаны два вида  $\text{MoS}_2$  структур: вид сбоку и вид сверху.

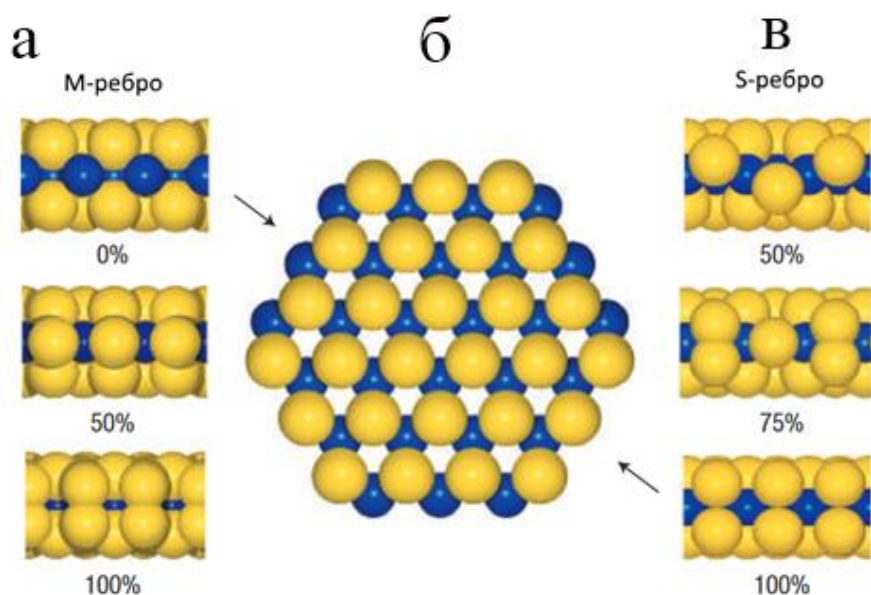


Рисунок 1.3. Шаровая модель гексагонального кристаллита  $\text{MoS}_2$ . Синим цветом отмечены атомы Mo, желтым цветом - атомы S. Стрелками отмечены M- и S- ребра. а) Вид сбоку на M-ребро кристаллита при 0, 50 и 100% уровнях сульфидирования ребра; б) вид сверху на базальную плоскость  $\text{MoS}_2$ ; в) Вид сбоку на S-ребро кристаллита при 50, 75 и 100% уровнях сульфидирования ребра. Рисунок воспроизведен из работы [143].

Базальная плоскость  $\text{MoS}_2$  (0001) инертна [144,145]. Несколько работ [146,147] по зондированию молекулами NO, CO и  $\text{O}_2$  показали, что каталитическая активность активной фазы связана с ребрами  $\text{MoS}_2$ . В работах [143,148] было показано, что плоскости дисульфида молибдена могут заканчиваться, либо атомами Mo ( $10\bar{1}0$ ), либо атомами S ( $\bar{1}010$ ). Данные плоскости получили названия M-ребро и S-ребро, соответственно. Однако, с энергетической точки зрения M-ребро не может быть чисто металлическим и в зависимости от условий сульфидирования и испытания катализаторов атомы Mo на M-ребре ( $101\bar{0}$ ) обычно покрыты мономерами или димерами серы [148–151]. Расположение серы по краям M- и S-ребер при различных уровнях покрытия серой (различные уровни сульфидирования ребра, измеряется в %) показано на рисунке 1.3.

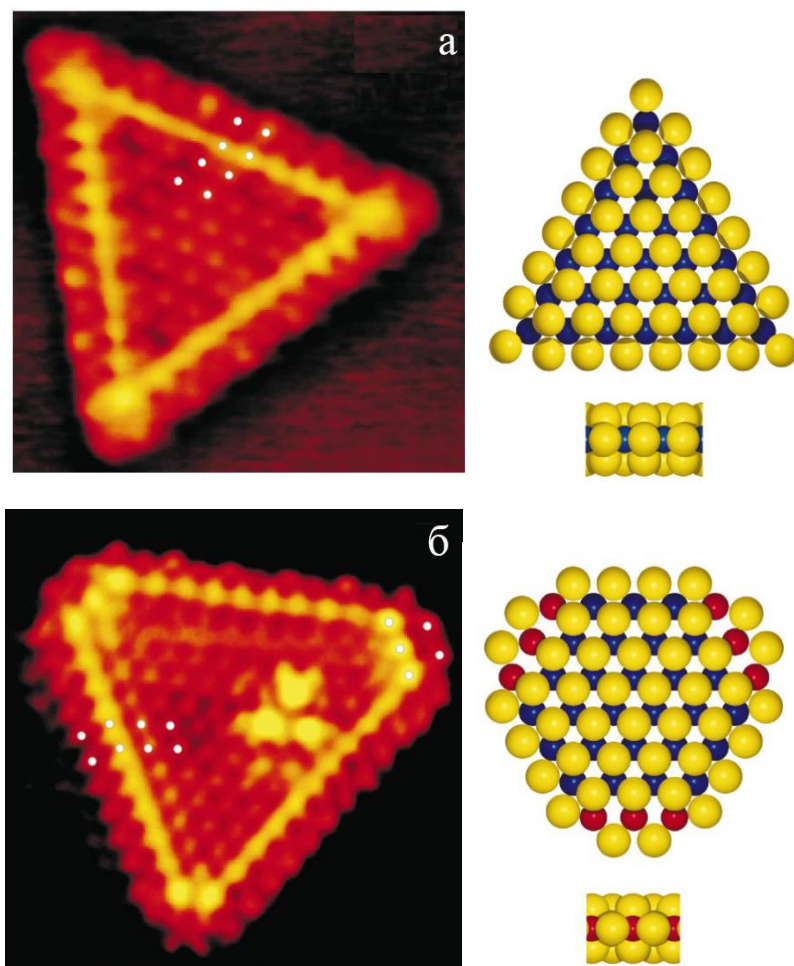


Рисунок 1.4. STM изображение ( $48 \text{ \AA} \times 53 \text{ \AA}$ ) однослойного нанокластера Co–Mo–S и соответствующая предположительная шаровая модель нанокластера в случае: а) треугольной и б) усеченной гексагональной форм. (Белые точки на STM-изображениях показывают возвышения). Адаптировано из [152].

Форма кристаллита (рис. 1.4)  $\text{MoS}_2$  определяется относительной стабильностью S- и М-ребер, которая зависит от атмосферы проведения сульфидирования оксидного предшественника [143,148,152,153]. При использовании атмосферы с высоким содержанием серы ( $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2 = 500$  моль/моль), М-ребро покрытое димерами серы является наиболее стабильным окончанием кристаллита  $\text{MoS}_2$  и последний имеет форму треугольника (рис. 1.4а), в котором реакционноспособно только М-ребро [148]. При проведении сульфидирования в более богатой водородом атмосфере ( $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2 = 0,07$  моль / моль), адсорбция водорода на краях стабилизирует S-ребра относительно М-ребер, и по этой причине кристаллит  $\text{MoS}_2$  приобретает усеченную

гексагональную форму (рис. 1.4б), которая раскрывает оба типа ребер [148,152]. Усеченная гексагональная форма кристаллита была названа «CoMoS» фазой. Подробнее об этой фазе написано в разделе 1.3.3. Условия проведения сульфидирования оксидных предшественников оказывают наиболее значительное влияние на форму и, следовательно, на каталитические свойства [148].

В реакциях гидроочистки, начиная с ранних работ [154,155], была выдвинута теория, согласно которой каталитическая активность  $\text{MoS}_2$  в связана с вакансиями на ребрах кристаллита. Образование вакансий, вызываемое добавлением атомарного водорода в нанокластеры  $\text{MoS}_2$ , наблюдалось с помощью метода STM [156]. Методом инфракрасной спектроскопии было показано [157], что интенсивность полос, связанных с адсорбированным CO на  $\text{MoS}_2$ , уменьшалась с увеличением воздействия  $\text{H}_2\text{S}$  на катализатор, тогда как увеличение интенсивности ИК полос CO наблюдалось с длительностью воздействия  $\text{H}_2$  на катализатор. Исходя из этого, можно предположить, что количество активных центров адсорбции молекул CO соответствует количеству вакансий. Оно может быть увеличено путем восстановления  $\text{MoS}_2$ -ребер водородом или уменьшено за счет блокирования АЦ серой из  $\text{H}_2\text{S}$ . Однако, вакансии на ребрах не являются единственным источником активности данных катализаторов. Исследования методом STM [143,156,158,159] показали наличие яркой кромки (brim). На рисунке 1.5 (а) показано смоделированное Mo-ребро полностью покрытое димерами S<sub>2</sub>. На STM изображениях, было найдено, что краевые выступы не совпадают с позициями димеров S<sub>2</sub>, а скорее отображают промежуточные области между двух димеров (рис. 1.5 (б)). Авторы заключили [158,160], что  $\text{MoS}_2$  кластеры треугольной формы прерываются Mo-ребрами, которые полностью покрыты димерами S<sub>2</sub>. За счет высокой электронной плотности данные ребра имеют металлические состояния.

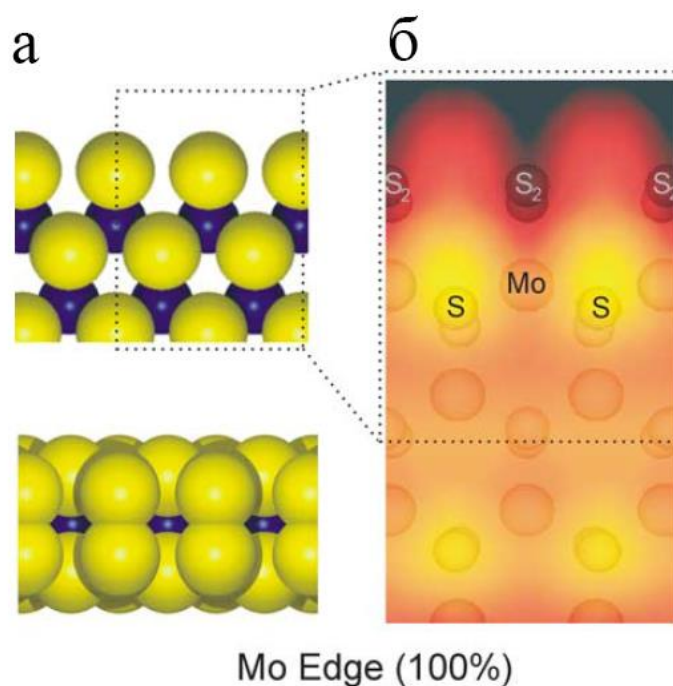


Рисунок 1.5. (а) вид сверху и вид сбоку для модели Мо-ребра покрытого димерами S<sub>2</sub> (100%), (б) смоделированное STM-изображение Мо-ребра.

Наличие кромки было впервые обнаружено на модельных каталитических системах, нанесенных на золото, но и MoS<sub>2</sub> нанесенный на углерод показал эту характерную кромку [161]. Исследования [144,159] показывают, что активные центры, расположенные на кромке, важны для активности сульфида. Согласно [162,163], гидрогенизирующая активность MoS<sub>2</sub> катализаторов связана с кромкой, проходящей вдоль верхнего края слоя MoS<sub>2</sub>. Методом Raman-спектроскопии было показано [164,165], что на сульфидах происходит диссоциативная адсорбция водорода и водород присутствует в форме поверхностных групп S-H. Проведенные расчеты методом DFT и полученные изображения методом STM показали, что водород может адсорбироваться как на М-ребре, так и на S-ребре, где атомы H расположены как частицы S-H [144,148,161,166].

### 1.3.2. Модифицирование щелочными металлами

В конверсии СГ, на катализаторах не содержащих калия практически не наблюдалось образование спиртов, независимо от уровня конверсии [167]. Добавление щелочного металла к сульфидному катализатору приводит к снижению его активности в реакциях гидрирования, и, как следствие, к значительному снижению выходов УВ [168] и одновременно к увеличению выхода спиртов [169].

Щелочные металлы способствуют как росту углеводородной цепи, так и образованию спирта [170–173]. Очевидно также, что щелочной металл влияет на адсорбцию молекул СО на катализаторе. Для немодифицированного катализатора адсорбция СО приводит к появлению характерных ИК-полос в диапазоне 2000-2200  $\text{см}^{-1}$  [168,174–176], характерных для СО, адсорбированного на обрубках кристаллита дисульфида молибдена [177,178]. Модифицирование щелочным металлом приводит к почти полному исчезновению характерных ИК полос и появлению новой серии полос в диапазоне 1350-1650  $\text{см}^{-1}$  [168,170,176], часть которых была отнесена к частицам формиатов [168,176]. В то же время Woo с сотр. [170] наблюдали полосы при 1400 и 1650  $\text{см}^{-1}$ , которые они объяснили «бикарбонатоподобными» разновидностями частиц С-О-К или С-О-Н, и предположили, что роль щелочного металла заключается в образовании частиц С-О-К. Наличие таких частиц поддерживает гипотезу о том, что адсорбированные щелочные металлы стабилизируют соседние кислородсодержащие промежуточные продукты. Авторы [184] полагают, что за счет растяжения связи С-С в ароматических (1550-1630  $\text{см}^{-1}$ ) и алифатических (1400-1500  $\text{см}^{-1}$ ) адсорбированных соединениях на обычных катализаторах гидроочистки появляются характерные ИК волны при аналогичных волновых числах для С-О-К.

В [179,180] было исследовано распределение щелочных металлов на поверхности  $\text{MoS}_2$ . Так, низкая концентрация щелочного металла на  $\text{MoS}_2$  приводит к образованию неупорядоченного верхнего слоя, состоящего из сильно ионизированных адсорбированных частиц. При более высокой концентрации эти частицы начинают формировать плоские островки, а при дальнейшем осаждении дают объемные структуры. В работе [181] были проведены опыты по адсорбции щелочных металлов на поверхности  $\text{WS}_2$  (0001), который имеет ту же структуру, что и  $\text{MoS}_2$  (0001). Методом спектроскопии ионного рассеяния, было показано, что добавление металла вызывает наибольшее ослабление сигнала W. Предположительно это объяснялось адсорбцией атомов металла в область между двумя атомами серы, непосредственно над атомом W. Расчеты методом DFT [182] показали, что это также предпочтительный центр адсорбции на  $\text{MoS}_2$ .

Окончательного ответа о расположении щелочного металла в активной фазе на данный момент нет. Первые DFT расчеты [183] на кластере  $\text{Mo}_7\text{S}_{14}$  показали, что обрuch кристаллита может быть предпочтительным центром адсорбции. Было выдвинуто предположение, что сниженная гидрогенизирующая активность сульфидных катализаторов, модифицированных щелочными металлами, предположительно связана с положением адсорбированных щелочных металлов на обрубке кристаллита. В работе [142] было выдвинуто предположение, что предельная адсорбционная емкость для молекул  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  уменьшается с увеличением содержания щелочных металлов. Последние DFT расчеты [52–54] показали, что вероятным, также, может быть расположение калия между слоями дисульфида молибдена (интеркаляция калия). Это предположение находит подтверждение в изменении межслойного расстояния в кристаллите вследствие модифицирования щелочными металлами [184–187].

Есть разные идеи относительно причин влияния щелочного металла на активность сульфидных катализаторов. Согласно [135], один из эффектов добавления металла заключается в стимулировании активации молекул  $\text{CO}$ , хотя

эффект в основном приводит к гидрированию без разрыва связи С-О. Другой эффект заключается в подавлении гидрирующей способности катализатора за счет блокирования кислотных активных центров на поверхности катализатора. Этот вывод находится в согласии с вышеупомянутым: предпочтительно адсорбция реагентов наблюдается на краевых участках (обручах) (между атомами серы, над металлом), связанных с активностью в реакциях гидрирования.

В работе [188] по получению метантиола на  $\text{KMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторе было показано, что увеличение отношения К/Мо приводит к увеличению линейного размера и числа слоев в кристаллитах дисульфида молибдена. Авторы [189], предположили, что катионы щелочного металла стабилизируют оксигенатные промежуточные соединения на поверхности катализатора. Данная стабилизация уменьшает активность катализатора в реакциях гидрирования и сдвигает селективность от образования УВ к образованию спиртов. Природа данного явления не изучена до конца.

Металлы Cs, Rb, K, Na и Li в основном применялись для модификации активной фазы катализаторов. Предположительно, более тяжелые щелочные металлы предпочтительнее Li или Na, но существуют сообщения о различиях в активности между K, Rb и Cs металлами-модификаторами. Так, Kinkade с сотр. сообщают, что порядок увеличения активности, следующий:  $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ . Iranmahboob с сотр. [190] обнаружили, что эффективность K как модификатора выше, чем Cs. Это подтверждают, Woo с сотр. [191], которые обнаружили, что эффективность модификации, следующая:  $\text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ . В некоторых патентах [134] также указывается, что калий является предпочтительным модификатором. Koizumi с сотр. [192] наоборот, наблюдали, что за счет меньшего изменения удельной площади  $\text{MoS}_2$  катализаторов, Rb и Cs, как правило, являются лучшими модификаторами, чем K. Причина такого разброса в результатах, вполне может заключаться в том, что эффекты от K, Rb и Cs настолько похожи, что различиями

могут являться иные неконтролируемые факторы. Исходя из аналогичных эффектов для Rb, Cs и K, но учитывая экономическую составляющую, предпочтительным модификатором является калий.

Несколько работ [181,182,193–195] были посвящены исследованию влияния адсорбции щелочного металла на базальную (0001) плоскость  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ . Адсорбция приводит к возникновению слабой плотности состояний на уровне Ферми, и поэтому базальная плоскость, стимулированная щелочным металлом, приобретает слабо металлический характер. Это означает, что обычно инертная базальная плоскость после модифицирования щелочным металлом, может адсорбировать на себе ряд электроотрицательных адсорбатов, таких как  $\text{H}_2\text{O}$ , спирты и кетоны, которые могут играть роль в синтезе спиртов [182,196,197]. Согласно [182], повышенная плотность состояний на уровне Ферми при адсорбции щелочного металла на базальной плоскости (0001)  $\text{MoS}_2$  исчезает при адсорбции различных адсорбатов, и, таким образом, заряд может передаваться на адсорбаты. Нельзя исключать, что обычно инертная базальная плоскость (0001) сульфида после модификации щелочным металлом приобретает некоторую активность во время конверсии синтез-газа.

Общий эффект добавления щелочного металла заключается в увеличении селективности и производительности по спиртам с соответствующим снижением селективности и производительности по углеводородам. Очень большие количества добавок металла приводят к замедлению роста селективности по спиртам, и снижению продуктивности по спиртам. Существуют различные данные об оптимальном уровне содержания щелочного металла, но, по общему мнению, всегда требуется его высокий уровень. Santiesteban с сотр. [135] проводили испытания катализатора  $\text{CsOOCH}/\text{MoS}_2$  (условия проведения:  $T=295^\circ\text{C}$ ,  $P=83$  бар, мольное отношение  $\text{H}_2/\text{CO}=0.96$ ) и обнаружили, что оптимальное содержание  $\text{CsOOCH}$  составляет около 20 мас.%. В аналогичных условиях, но при более низкой температуре  $256^\circ\text{C}$ , оптимальный уровень содержания металла

был в интервале 8-10 мас.% CsOOH. Youchang с сотр. [169] для катализатора  $K_2CO_3/MoS_2$  (условия эксперимента:  $T=250\text{ }^{\circ}C$ ,  $P=69$  бар, мольное отношение  $H_2/CO=1$ ) обнаружили, что селективность спирта линейно возрастает с массовым соотношением  $K_2CO_3/MoS_2$  до отношения, примерно, 0.2 (17 мас.%  $K_2CO_3$  в методе), но при дальнейшем увеличении отношения (вплоть до 30%  $K_2CO_3$ ), селективность по спирту стагнирует и мало изменяется даже при содержании  $K_2CO_3$  выше 30% масс. Iranmahboob с сотр. [198] для катализатора  $K_2CO_3/Co/MoS_2$ , нанесенного на глиняный носитель ( $P=140$  бар и  $T=290-320\text{ }^{\circ}C$ ) обнаружили, что оптимальное содержание  $K_2CO_3$  составляет 12.5 мас.% при мольном отношении  $Mo/Co=2$ . Как правило, оптимальное содержание щелочного металла увеличивается с повышением температуры, так как высокие температуры благоприятны для образования углеводородов [198–200].

Щелочной металл может быть введен путем смешивания с предшественниками активной фазы в твердом состоянии путем его измельчения или же наносится из водного раствора [135,201]. Использование метода сухого перемешивания приводит к неравномерному распределению щелочного металла по поверхности катализатора, но по данным работ [170,190] во время проведения процесса конверсии синтез-газа щелочные металлы распределяются по поверхности. Для правильной работы, металлы должны легко удалять свой противоион и равномерно распределяться по поверхности катализатора [172]. Согласно Lee с сотр. [172], мерой этого свойства (распространяться по поверхности) является величина значения  $pK_a$  сопряженной кислоты к основному противоиону щелочного модификатора. Например, для KCl низкое значение  $pK_a$  HCl, означает, что ионы калия из KCl будут плохо распространяться по поверхности катализатора, и поэтому, соль KCl не является хорошим предшественником щелочного модификатора. В работе [172] убедительно показано, что объемная производительность по спирту для

катализатора  $\text{MoS}_2$ , модифицированного щелочью, линейно увеличивается с величиной  $\text{pK}_a$  сопряженной кислоты к основному противоиону.

Считается, что для достижения стабильной активности свежеприготовленного сульфидированного катализатора требуется 10-20 часов работы в условиях реакции [170,172,176,201]. В течение этого периода селективность по спиртам увеличивается, а конверсия СГ снижается. Предположительно, этот индукционный период связан с распределением щелочного модификатора по поверхности, поскольку немодифицированные сульфиды достигают максимума стабильной работы без индукционного периода. Катализаторы, модифицированные солями щелочных металлов, которые не демонстрируют такого равномерного распределения (например,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), демонстрируют ограниченное изменение свойств (короткий индукционный период) в течение этого индукционного периода [170,172,176,191].

### **1.3.3. Промотирование $\text{MoS}_2$ металлами VIII группы**

Известно [111,202–205], что добавление металлов VIII группы, таких как  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ , позволяет улучшить активность катализаторов гидроочистки на основе  $\text{MoS}_2$ . Для  $\text{MoS}_2$  катализаторов модифицированных щелочным металлом добавление  $\text{Co}$  [134,201,206–210],  $\text{Ni}$  [134,206,211–213] и  $\text{Fe}$  [134,206], также имеет промотирующий эффект в конверсии СГ в спирты. Положительный эффект также наблюдается и при замене  $\text{MoS}_2$  на  $\text{ReS}_2$  или  $\text{WS}_2$  [206]. В патентной литературе обычно указывается что  $\text{Co}$  является предпочтительным промотором, и, вероятно, по этой причине большинство исследований сосредоточено на этом элементе. Но до сих пор, природа влияния металлов VIII группы на активность катализатора полностью не выяснена. В таблице 1.6 показано сравнение ненанесенных катализаторов с активной фазой на основе непромотированного и промотированного атомами  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Fe}$   $\text{K-MoS}_2$  [206].

Таблица 1.6. Сравнение  $K_2CO_3/MoS_2$  и  $K_2CO_3/Me/MoS_2$  (где  $Me=Co/Ni/Fe$ ); молярное отношение  $Me/Mo = 1:2$  [206]. Условия проведения эксперимента:  $P = 104.5$  бар,  $H_2/CO = 1$ , 50 ppm  $H_2S$ .

| Катализатор                                | $K_2CO_3/MoS_2$ | $K_2CO_3/Co/MoS_2$ | $K_2CO_3/Ni/MoS_2$ | $K_2CO_3/Fe/MoS_2$ |
|--------------------------------------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| T, °C                                      | 265             | 305                | 300                | 321                |
| GHSV, ч <sup>-1</sup>                      | 1200            | 1300               | 1330               | 1480               |
| конв. CO, мол.%                            | 33.1            | 39.0               | 33.1               | 27.1               |
| CO <sub>2</sub> селект., мол.%             | 31.3            | 33.5               | 32.9               | 36.9               |
| CO <sub>2</sub> -free селективность, мол.% |                 |                    |                    |                    |
| CH <sub>4</sub>                            | 20.2            | 12.6               | 18.0               | 7.4                |
| C <sub>2+</sub> УВ                         | 4.3             | 5.7                | 2.7                | 16.4               |
| Метанол                                    | 32.3            | 16.1               | 15.2               | 6.9                |
| Этанол                                     | 31.8            | 39.9               | 41.8               | 21.0               |
| Пропанол*                                  | 7.7             | 14.9               | 11.5               | 17.9               |
| Бутанол*                                   | 1.6             | 4.3                | 1.4                | 10.8               |
| Пентанол*                                  | 0.2             | 0.5                | 1.5                | 7.1                |

\* - селективность по всем изомерам.

Было показано (табл. 1.6) [208,210,214], что добавление атомов Co или Ni к  $K-MoS_2$  катализатору приводит к улучшению как активности, так и селективности по оксигенатам. Добавление металлов VIII группы также вызывает значительный сдвиг образования от УВ к высшим спиртам [99,215,216]. Селективность катализаторов, содержащих щелочной металл и металл VIII группы, в меньшей степени зависит от температуры, в сравнении с системами на основе  $MoS_2$  и модифицированными только щелочным металлом [134]. Данные катализаторы могут использоваться при температуре выше 300 °C и обеспечивать высокую CO<sub>2</sub>-free селективность по спирту (вплоть до 80 мол.%) [134].

Многочисленные исследования были проведены для выяснения состояния активной фазы при промотировании металлами VIII группы и в условиях конверсии в реакциях гидроочистки. Topsøe с сотр. [140,217–220] на основании данных мёссбауэрской спектроскопии предположили, что природа

промотирующего эффекта кобальта может объясняться образованием активной фазы «CoMoS». Атомы Co частично замещают атомы Mo в ребрах кристаллита MoS<sub>2</sub>, и атомы Co находятся в той же плоскости, что и молибден на М-ребрах [221]. Это замещение также происходит на S-ребрах смешанного сульфида [149,152,222,223]. Схожие данные были получены в работе [208] для K-Co-MoS<sub>2</sub> катализаторов нанесенных на углерод. Было показано, что в оксидной форме на поверхности катализатора молибден присутствует в форме частиц K–Mo–O, а атомы кобальта входят в состав частиц CoMoO<sub>4</sub> и CoMoO<sub>3</sub> в случае низких концентраций (предположительно вследствие восстановления углем при высоких температурах) и CoMoO<sub>4</sub> в случае высоких концентраций кобальта. Кроме того, в случае высоких концентраций кобальта помимо «Co–Mo–S» фазы, наблюдалось образование большого количества неактивной фазы Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. Промотирование MoS<sub>2</sub> атомом Ni приводит к образованию подобной фазы «Ni–Mo–S», а промотирование Fe предположительно также приводит к образованию фазы «Fe–Mo–S» [147,223–225]. В работе [226], была обнаружена повышенная активность катализаторов промотированных Cu. В работе [227] методом STM показали появление «Cu–Mo–S» фазы. Авторы [228], предположили что это связано со способностью меди к ассоциативной адсорбции CO. На рисунке 1.6 показано STM-изображение фазы «Co–Mo–S» вместе с шаровой моделью, которая иллюстрирует расположение атомов молибдена, серы и промотора в кристаллите.

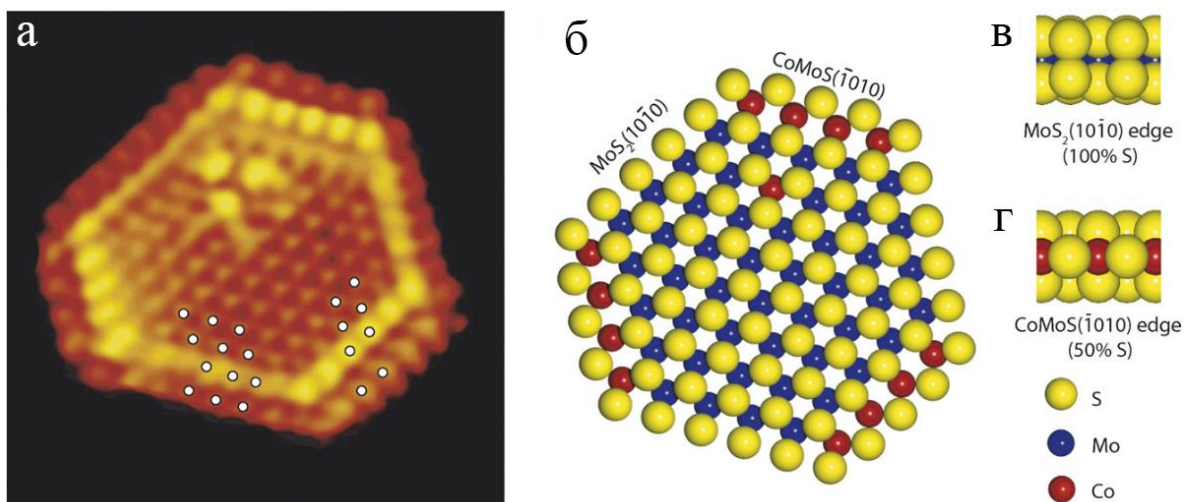


Рисунок 1.6. а) Полученные методом STM изображения с атомным разрешением фазы «Co-Mo-S». б) Шаровая модель «Co-Mo-S» фазы. в) Вид сбоку MoS<sub>2</sub> (1010) ребра. г) Вид сбоку промотированного кобальтом Co-Mo-S (1010) ребра. Цветовые обозначения: S: желтый, Mo: синий, Co: красный. Адаптировано из [223].

Добавление промотора VIII группы к MoS<sub>2</sub> оказывает значительное влияние, как на структуру, так и на свойства катализатора. Например, присутствие атомов Co на S-ребре служит для его стабилизации, в сравнении с М-ребром, и по этой причине, в аналогичных условиях сульфидирования оксидного предшественника, CoMoS<sub>2</sub>-катализатор имеет более усеченную гексагональную форму, чем чистый MoS<sub>2</sub> [152].

Сульфид кобальта, модифицированный щелочным металлом, сам по себе не является катализатором для синтеза спиртов [208]. Предполагается [208,229], что промотирующее действие кобальта связано только с образованием смешанной фазы «Co-Mo-S», однако достоверных экспериментальных данных в литературе не приводится. При добавлении модификатора калия, длина связи Co-S [209] не меняется и близка к длине связи Co-S в смешанной фазе «Co-Mo-S» [139,224]. Murchison с сотр. [134], применяя метод XRD для сульфидных катализаторов, промотированных кобальтом, наблюдали четкие сигналы от Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> на рентгенограммах. Эффективность таких катализаторов была ниже и полученные результаты были сопоставимы с обычным MoS<sub>2</sub> без Co. Эти наблюдения указывают на то, что фаза «Co-Mo-S» является активной фазой в

промотированном катализаторе, но есть также наблюдения, которые затрудняют полное исключение вклада в активность от других разновидностей сульфида кобальта.

Рост углеводородной цепи на сульфидных катализаторах может происходить за счет присоединения СО (реакция внедрения СО) к алкильной группе с образованием ацильных (acyl) частиц, которые далее гидрируются до соответствующего спирта [135,200,230]. Помимо этого, рост цепи может происходить за счет реакций альдольной конденсации [231]. Это предположение находит подтверждение в работе [232], в которой были проведены реакции конверсии синтез-газа с добавками меченного  $C^{13}$  этанола и этилена на  $K-MoS_2/Mg-Al_2O_3$ . ЯМР Анализ продуктов показал преимущественное обогащение атомами  $C^{13}$  на терминальных позициях в спиртах  $C_3-C_4$ , что говорит о преобладании реакции внедрения СО в процессах роста цепи. В случае карбонилирования этилена наблюдались схожие результаты. Помимо этого, найденный в продуктах  $C^{13}$ -1-бутанол при подаче  $C^{13}$ -этанола с СГ, говорит о наличии вторичного пути роста цепи – реакции альдольной конденсации.

Авторы [233,234] исследовали возможность применения сульфидных катализаторов в реакции карбонилирования метанола, которая связана с реакциями присоединения СО, протекающими в процессе обычного синтеза спиртов из СГ. Сульфиды  $CoMoS_2$  и  $Co_9S_8$  показывают заметную активность в реакции присоединения СО к метанолу, в то время как сульфид молибдена неактивен. Это может означать, что частицы сульфида кобальта, если они имеют правильную форму, способствуют росту углеводородной цепи на сульфидном катализаторе. В случае реакций сочетания спирта, которые могут представлять альтернативный путь роста цепи, сообщалось [235], что нанесенный сульфид кобальта проявляет активность в этой реакции. Можно предположить, что металлы VIII группы, такие как кобальт, никель, кроме промотирующего эффекта, обусловленного образованием фазы «Co-Mo-S», обеспечивают

собственный вклад в катализ, образуя соединения сульфида кобальта, способствующие реакции роста углеводородной цепи.

В патентах Dow Chemicals сообщается, что процесс конверсии СГ протекает в широком диапазоне мольных отношений Mo/Co, но предпочтительным является мольное отношение  $\text{Mo/Co} = 2$ . Более поздний патент сообщает об оптимальном отношении  $\text{Mo/Co}=1.1-2$ . Iranmahboob с сотр. [198] провели испытания серии катализаторов с различным содержанием калия и кобальта, и пришли к выводу, что катализаторы с мольным отношением  $\text{Mo/Co}=2$ , показывают наилучшие характеристики. Li с сотр. [208] также наблюдали лучшую производительность по спиртам для мольного отношения равного 2. Некоторые из этих оптимальных отношений Mo/Co могут казаться низкими по сравнению с количеством Co, которое может быть размещено на ребрах смешанной фазы «Co-Mo-S». Например, фаза  $\text{CoMoS}_2$ , показанная на рисунке 1.6, имеет отношение  $\text{Mo/Co} \sim 4$  моль/моль, но не следует ожидать, что весь добавленный кобальт будет включен только в смешанную «Co-Mo-S» фазу.

#### **1.3.4. Эффект природы носителя на синтез спиртов**

Сульфидный катализатор может быть приготовлен как из оксидных, так и из сульфидных предшественников [134]. Все катализаторы, используемые в данной работе, получены в оксидной форме, и затем сульфидированы.

В патентной литературе указано, что сульфид может использоваться как без носителя (bulk форма), так и нанесенный (supported) на различные носители, такие как: углерод (C),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MgO}$  и проч. Носитель изначально должен быть основным или его следует сделать таким, например, добавляя щелочной металл. Для катализаторов гидроочистки носителем обычно является оксид алюминия, так как он имеет большую площадь поверхности и за счет сильного взаимодействия с активной фазой даёт высокодисперсные частицы сульфида [111]. Однако известно [111,236,237], что использование углеродного носителя

также может способствовать появлению высокоактивных катализаторов гидроочистки.

Murchison с сотр. [134] сравнивали сульфиды, нанесенные на углеродный носитель и на оксид алюминия, и обнаружили, что селективность по спиртам значительно выше при использовании катализатора на углеродной подложке. Интересно отметить, что Murchison с сотр. [134] не наблюдали образования диметилового эфира (ДМЭ) ни на одном из двух нанесенных катализаторов. Bian с сотр. [238] проводили исследования катализаторов K/MoS<sub>2</sub> нанесенных на различные носители и обнаружили, что селективность по спиртам для катализаторов соответствует следующему порядку: bulk форма > SiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Различия обычно обусловлены кислотностью носителей. Повышенная кислотность носителя (например носители на основе оксида титана или оксида алюминия) может приводить к увеличению выхода продуктов дегидратации спирта, таких простые эфиры или ДМЭ [239,240]. По данным литературы, наиболее оптимальными носителями для систем на основе MoS<sub>2</sub> являются нейтральные соединения на основе угля или кремния, хотя они имеют свои недостатки [241,242]. Добавление компонентов активной фазы приводит к снижению кислотности носителя [52,243,244]. Например, осаждение оксидных предшественников активной фазы на оксид алюминия в значительной степени снижает изначальную кислотность носителя, так как активные компоненты в первую очередь связываются с наиболее сильными кислотными центрами на поверхности носителя [245–247]. Активность разложения этанола на сульфиде молибдена, нанесенном на оксид алюминия, значительно снижается при увеличении содержания молибдена [247].

Интересно отметить, что в работе [134] при сравнении углерода и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве носителей для K-MoS<sub>2</sub> фазы в продуктах не было обнаружено ДМЭ, хотя его образование ожидалось, вследствие сильной кислотности оксидного носителя. Другим фактором, способствующим снижению селективности реакций

дегидратации на катализаторе, нанесенном на оксидный носитель, может являться более сильное взаимодействие активной фазы с носителем, что отрицательно сказывается на активности сульфида в синтезе спирта. Candia с сотр. [248] наблюдали, что при сульфидировании Co-Mo катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, при высокой температуре ( $> 875$  K), а не при 675 K, получают катализаторы более активные в процессах гидрообессеривания. Авторы предположили наличие на поверхности носителя двух типов сульфидов. Один из них, сульфид, образованный при низкой температуре, обозначили сульфидом I типа, а сульфид, образованный при более высокой температуре – сульфидом II типа. Разница между этими двумя сульфидными структурами заключалась в том, что сульфид I типа имел связи Mo-O-Al с носителем, а для сульфида II типа таких связей не наблюдалось. На наличие этих связей также указывают экспериментальные наблюдения с использованием различных экспериментальных методов анализа катализаторов [249–252]. Расчеты DFT, выполненные Hinnemann с сотр. [253], также указали, что эти связи могут присутствовать на самом краю S-ребер кристаллита  $\text{MoS}_2$ . Кроме того, расчеты DFT показали, что наличие данных кислородных связей вблизи ребер, приводит к резкому увеличению энергии образования вакансий и, также, существенно влияет на энергию адсорбции водорода [253]. Это означает, что возможно изменение гидрирующей активности сульфидных катализаторов, на что указывают проведенные исследования катализаторов гидроочистки [254–257]. В работе [221] сообщалось, что сульфиды II типа образуют преимущественно многослойные кристаллиты. Более высокая активность кристаллитов II типа может быть обусловлена большей подвижностью отдельных слоев кристаллитов  $\text{MoS}_2$  на поверхности носителя вследствие более слабого взаимодействия с ним [258]. Для получения сульфидов II типа можно применить метод высокотемпературного сульфидирования. Но использование этого метода может привести к нежелательному спеканию частиц. В литературе

показаны методы получения сульфидов II типа, с использованием различных добавок (хелатирующих агентов) на этапе приготовления катализатора [251,258–260] и/или с помощью носителей, которые слабо взаимодействуют с сульфидной активной фазой [236,237,261].

Исходя из ранее предложенной «реберно-обручевой» модели для  $\text{MoS}_2$  катализатора, на кристаллитах которого присутствует два типа АЦ: центры ГИД, расположенные на обручах, и центры ГДС, расположенные на ребрах. В работе [110], было выдвинуто предположение что реакции образования спирта проходят на ребрах, а реакции образования УВ – на обручах кристаллита. Получение сульфида II типа предпочтительно, т.к. данный тип может иметь в составе кристаллита больше, чем один слой  $\text{MoS}_2$ , и, тем самым, иметь большее количество АЦ образования спирта на ребрах.

В патентной литературе указано, что носитель оптимально должен составлять 50-70 %<sup>мас</sup> от массы катализатора, т.е. для синтеза спирта требуются значительные концентрации активных металлов. Селективность по спиртам существенно возрастает с увеличением содержания металлов в активной фазе катализатора для  $\text{K/MoS}_2$  образцов нанесенных на углерод [262], и на оксид алюминия [247]. Увеличение доли активных металлов в активной фазе катализатора предположительно приводит к бóльшему количеству активных центров, тем самым к бóльшей активности в целом.

### **1.3.5. Стабильность $\text{MoS}_2$ катализаторов**

Полученный в промышленности синтез-газ из различных углеродных источников (например, бурого угля) содержит сотни ppm различных соединений серы ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ , меркаптаны и тиофены). Использование биомассы или природного газа для получения синтез-газа, снижает уровень содержания серы в СГ до десятков ppm [263]. Нормативными актами установлены следующие

уровни предельно допустимых содержаний в горючих газах: для  $\text{H}_2\text{S}$  – 15 ppm, для меркаптана – 27 ppm [264].

В процессе конверсии СГ на коммерческих  $\text{CrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  активность катализаторов резко снижается за счет отравления серой (рис. 1.6) [192]. При использовании катализаторов гидрирования  $\text{CO}$ , содержащих переходные металлы ( $\text{Co}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ni}$  и др.), в присутствии 0.1-10.0 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  в исходном сырье, активность этих систем уменьшается в 100-10000 раз вследствие блокировки АЦ серой [265–267].

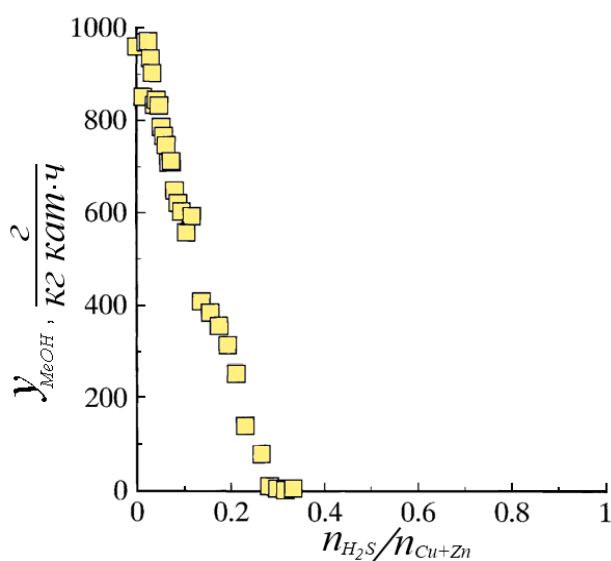


Рисунок 1.6. Влияние пропущенного сероводорода на выход метанола на коммерческом катализаторе состава  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Адаптировано из [192].

На заводах устанавливают специальные адсорбционные установки (адсорбент – оксид цинка) очистки СГ до ppm количеств серосодержащих примесей для предотвращения отравления катализаторов [268,269]. Использование дополнительного оборудования увеличивает как общую начальную стоимость и стоимость дальнейшего обслуживания, так и добавляет дополнительную сложность в контроле технологического процесса.

Использование MoS<sub>2</sub>-основных систем в качестве катализаторов снижает требования к очистке сырьевого синтез-газа, что позволяет уменьшить экономические затраты.

Courty с сотр. [135] показали, что катализатору требуется 50-100 ppmv H<sub>2</sub>S в синтез-газе для сохранения активного состояния. Однако, было замечено [270], что активная фаза катализатора K-MoS<sub>2</sub>/C стабилизируется в условиях конверсии синтез-газа, не содержащего серы после 100 часового периода инициирования. Bian с сотр. [141] испытывали катализатор K/MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, работающий без H<sub>2</sub>S в синтез-газе, и обнаружили, что для достижения стабилизированной активности катализатора требуется 200 часов. Используя метод XPS и анализ на общее содержание серы, было обнаружено, что дисульфид молибдена восстанавливался с MoS<sub>2,5</sub> до реакции до MoS<sub>1,8</sub> после 80 часов реакции и до MoS<sub>1,6</sub> после 200 часов реакции. Исследования методом EXAFS, также показали, что координационные числа Mo-S и Mo-Mo стабильного катализатора были значительно снижены по сравнению со свежесульфидированным катализатором [141].

Таким образом, кристаллиты дисульфида молибдена в чистом синтез-газе частично восстанавливаются, прежде чем катализатор достигнет стационарного состояния в условиях реакции. Сообщалось [207], что катализаторы синтеза спирта, промотированные кобальтом, не подвержены влиянию серы из сырья, при уровнях серы до 100 ppmv. В работе [271] было отмечено, что каталитические свойства не меняются при длительном воздействии синтез-газа, не содержащего серы. Другие исследования [199,272], наоборот, показали, что проведение процесса с чистым синтез-газом, приводит к постепенному снижению доли высших спиртов в продуктах.

В работе [272], было показано, что с повышением содержания серы выше 103 ppm, возможно более быстрое достижение стабильной работы K-CoMoS<sub>2</sub>/C катализатора. Рост селективности может быть связан с изменением степени сульфидирования ребер кристаллита в процессе конверсии СГ с

серосодержащими примесями. При окислении воздухом  $\text{MoS}_2$ -катализатора наблюдается [170,273] снижение общей активности и увеличение селективности по УВ. По данным из [273], испытание образца  $\text{KCoMoS}_2$  в течение полугода в процессе конверсии СГ с серосодержащими примесями ( $\text{H}_2\text{S}$ ) показало, что ожидаемый срок работы данного катализатора в таких условиях может составить до 2х лет (рис. 1.7).

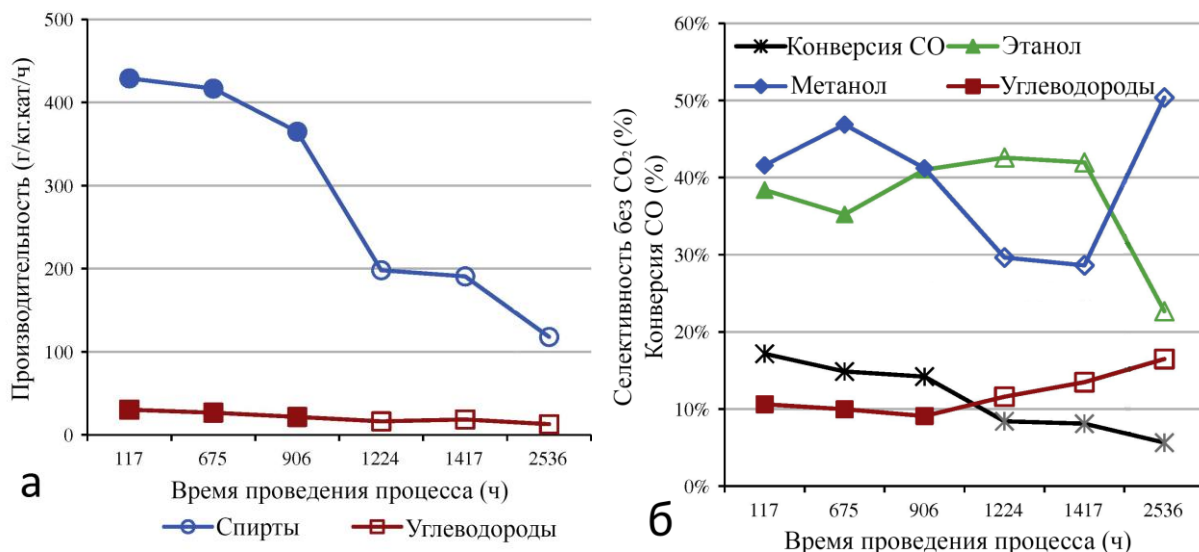


Рисунок 1.7. Зависимость общего выхода оксигенатов и УВ (а) и селективностей по отдельным продуктам (б) от общего времени проведения процесса конверсии СГ на  $\text{KCoMoS}_2$ -катализаторе с добавками  $\text{H}_2\text{S}$ . В качестве условий проведения процесса конверсии СГ были использованы: синтез-газ ( $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ ) + 100 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ ; температура  $320^\circ\text{C}$  и давление 11.2 МПа. [273].

#### 1.4. Заключение

На данный момент большинство исследований сосредоточено на разработке высокоселективных гетерогенных каталитических систем с целью получения высших спиртов и других оксигенатов из синтез-газа. Перспективным методом синтеза спиртов и других оксигенатов является конверсия синтез-газа на гетерогенных каталитических системах. Одним из сырьевых источников синтез-газа может являться бурый уголь (запасы которого в России колоссальны). При получении синтез-газа как из бурого угля, так и из биомассы или ПНГ, на выходе присутствует большое количество

серосодержащих примесей (в случае биомассы — это десятки ppm, для угля и ПНГ — сотни ppm). Это создает ограничения в выборе активной фазы для проведения процесса конверсии СГ.

В условиях проведения конверсии синтез-газа с серосодержащими примесями, стабильность сохраняли системы на основе  $\text{MoS}_2$  активной фазы. Использование только дисульфида молибдена в качестве активной фазы недостаточно для создания эффективного катализатора для синтеза высших спиртов. В результате конверсии СГ на  $\text{MoS}_2$  активной фазе получают преимущественно УВ. Важным фактором для сдвига селективности от УВ к ВС является модификация данной активной фазы щелочными металлами. С целью увеличения общей селективности по целевым продуктам (оксигенатам), в активную фазу добавляют различные атомы промоторы (например, Co, Ni и проч.). Несмотря на существенный прогресс в понимании структуры и функционирования АЦ на сульфидных катализаторах, остаются неизученными следующие вопросы: 1) роль щелочного металла и способ его влияния на функционирование АЦ промотированного сульфида молибдена в конверсии синтез-газа и конверсии этанола; 2) возможность применения различных промоторов и природа их воздействия на функционирование АЦ в реакции конверсии синтез-газа. На решение этих вопросов и было направлено настоящее исследование.

Решение поставленных вопросов, позволит выработать закономерности между составом сульфидного катализатора и каталитическими свойствами. На основе полученных закономерностей возможно выработать способы управления селективностью целевых продуктов за счет изменения состава активной фазы и/или изменения атмосферы проведения процесса, тем самым, получить высокоселективный гетерогенный катализатор синтеза высших спиртов и других оксигенатов из синтез-газа.

## 2. Объекты и методы исследования

### 2.1. Приготовление катализаторов

В данной работе в качестве носителя активной фазы был использован  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Оксид алюминия ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) был получен на Рязанском НПЗ (маркировка А-1) и использовался в работе после измельчения до фракции 0.2-0.5 мм. Приготовление катализаторов проводили в три стадии: пропитка носителя по влагоемкости органическими солями металл-предшественников, сушка, сульфидирование.

#### 2.1.1. Пропитка носителя

Катализаторы синтезировали методом пропитки носителя по влагоемкости водным раствором соответствующих предшественников. В качестве предшественников активной фазы были использованы: парамолибдат аммония  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  (Acrus, хч), фосфомолибденовая кислота  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (Acrus, хч), ацетат кобальта  $(\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  (Alfa Aesar), ацетат никеля  $(\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  (Alfa Aesar), ацетат железа  $(\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  (Acrus, хч), оксалат железа  $(\text{FeC}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar), гидроксид калия (KOH) (Acrus, хч). Дополнительными реагентами были: лимонная кислота (хч), щавелевая кислота (хч) и  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25% раствор). По литературным данным [274–277], добавление лимонной кислоты в пропиточный раствор благоприятно влияет на каталитическую активность, а также способствует образованию хелатных комплексов, тем самым, предотвращая выпадения осадка гидроксида соответствующего металла. Использование щавелевой кислоты обусловлено плохой растворимостью оксалатов металлов, как в дистиллированной воде, так и лимонных растворах. Расчётное количество лимонной и щавелевой кислот находили из мольного отношения 2:1 (кислота: металл-промотор). Раствор гидроксида аммония применяли для облегчения растворения парамолибдата аммония.

Для расчета объема пропиточного раствора использовали следующую формулу:

$$V = V_{\text{вл}} \cdot m,$$

где:  $V$  – объем пропиточного раствора (суммарный объем пор носителя),  $\text{см}^3$ ;  
 $V_{\text{вл}}$  – влагоемкость носителя (удельный объем пор),  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  
 $m$  – масса использованного носителя, г.

Приготовление пропиточного раствора проводили в три стадии:

- колба 1: при активном перемешивании и нагревании ( $T=50-60^\circ\text{C}$ ) в расчетном количестве дистиллированной воды растворяли лимонную кислоту и далее растворяли соль ацетат (получался ярко окрашенный раствор). Для солей оксалатов применяли щавелевую кислоту, соответственно;
- колба 2: в расчетное количество дистиллированной воды добавляли  $\sim 0.5$  мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  с дальнейшим растворением парамолибдата аммония при нагревании ( $T=50-60^\circ\text{C}$ ). Далее, после получения прозрачного раствора, добавляли гидроокись калия (получался прозрачный раствор);
- после полного растворения гидроокиси калия в колбе 2, производили добавление раствора из колбы 1 в колбу 2 с получением ярко окрашенного финального раствора.

Далее, нагретую навеску носителя ( $T=50-60^\circ\text{C}$ ) пропитывали финальным раствором предшественников.

### **2.1.2. Термическая обработка катализатора**

Пропитанный носитель активно перемешивали в течение первых 10-15 минут. После мешали с периодичностью 1 раз в 10 минут до рассыпчатого состояния. После периодичность снижалась до 1 раза в час до конца сушки.

Сушку проводили в две стадии: при  $60^\circ\text{C}$  в течение 2 часов и при  $100-100^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. Выбор максимальной температуры в  $100-110^\circ\text{C}$  основан на работах [277,278], которая показывает что при образовании комплексов Co-Mo

для предотвращения их разложения температура сушки не должна превышать 150°C.

### 2.1.3. Сульфидирование катализатора

Непосредственно перед каталитическими испытаниями образцы подвергали газофазному сульфидированию. В качестве сульфидирующего агента использовалась элементарная сера. Предварительно, сера подвергалась очистке путем перекристаллизации в толуоле.

Сульфидирование проводили в специальной установке (рис. 2.1)

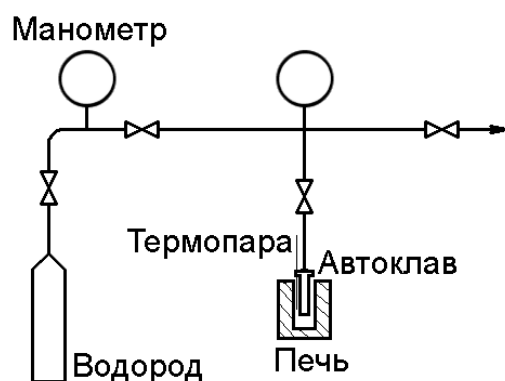
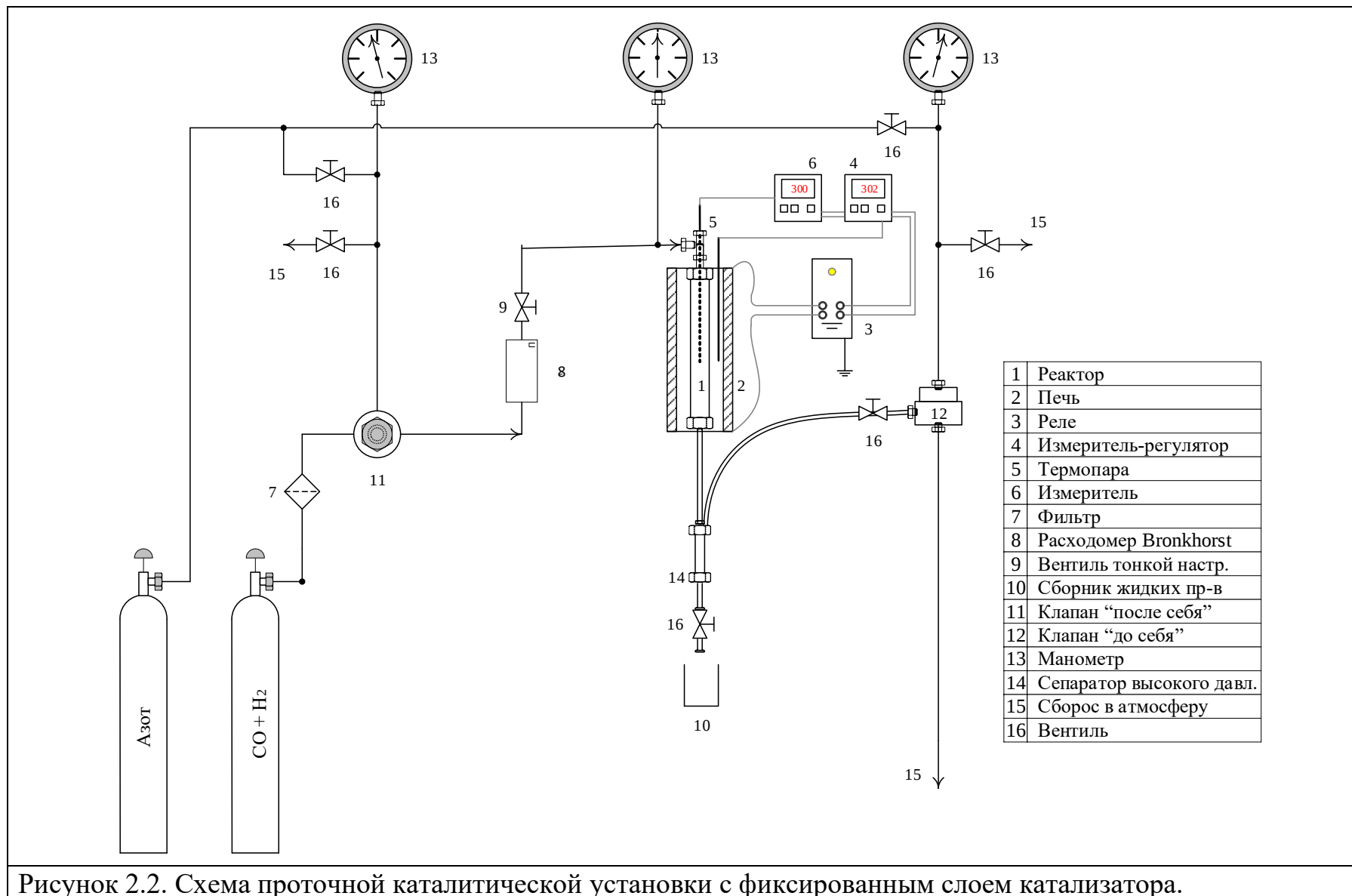


Рисунок. 2.1. Схема установки для сульфидирования.

В автоклав объемом  $\sim 21 \text{ см}^3$  загружали навеску катализатора массой 2 г. Далее в автоклав засыпали расчетное количество серы (катализатор: сера - 1: 5). Автоклав присоединяли к установке, опрессовывали и продували водородом (с периодичность 3 раза). После автоклав опускали в печь с расплавом Вуда разогретым до 360°C. Сульфидирование проводили в течение 1 часа при температуре 360°C и давлении водорода 6.1 МПа.



## 2.2. Каталитические испытания полученных образцов

### 2.2.1. Схема каталитической установки

Испытания каталитической активности полученных образцов проводили в установке с проточным трубчатым реактором (1,  $D_{\text{усл}}=15$  мм) с фиксированным слоем катализатора под давлением (Рис. 2.2). Реактор был помещен в электрическую вертикальную печь (2) с 1<sup>ой</sup> зоной нагрева. Температуру измеряли двумя термопарами (5) - непосредственно в реакторе в слое катализатора и в середине печи (2). К термопаре внутри слоя катализатора был подключен измеритель (6). Сигнал с термопары из печи был задающим и регулятор-измеритель (4) управлял электрическим сигналом. Электромагнитное реле (3) подавало электрический ток на обмотку печи (2). Сырье (синтез-газ) подавалось под давлением из баллона по главной магистрали. Расход сырья измерялся электронным расходомером Bronkhorst (8) и регулировался вентилем тонкой настройки (9). Давление в реакторе задавалось и поддерживалось двумя обратными клапанами (11 и 12). Манометры (13) измеряли давления в обоих клапанах и реакторе. Для создания противодействия на обоих обратных клапанах использовался азот из вспомогательной линии, который подавался из 40-литрового баллона. И использованный азот стравливали непосредственно в помещение. Отходящие газы из реактора (1) попадали в сепаратор высокого давления (14), в котором происходила конденсация жидких продуктов. Выхлоп из установки был выведен под рабочую тягу. После окончания эксперимента жидкие продукты анализировали методом ГЖХ

Для каталитических испытаний конверсии этанола, на одну из установок был установлен хроматографический поршневой насос высокого давления (на рисунке 2.2 не показан). Этанол подавался непосредственно в реактор.

## 2.2.2. Условия проведения процесса

Ранее, в нашей лаборатории были проведены предварительные эксперименты по определению влияния диффузионных эффектов на активность катализаторов в конверсии синтез-газа. При фиксированном  $P = 5.0$  МПа и  $T = 360^\circ\text{C}$  при различных скоростях потока, максимум конверсии СГ наблюдался при объемной скорости потока газа ( $GHSV$ ) =  $760 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}$ . Поэтому в последующих экспериментах для получения максимальной конверсии, а также для возможности сравнения экспериментальных данных были использованы данные параметры.

*Условия проведения каталитического превращения СГ:*  $P = 5.0$  МПа,  $T = 300\text{--}360^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{кат}} = 3$  г, размер частиц катализатора –  $0.2\text{--}0.5$  мм,  $GHSV = 760 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}$ . Перед каждой загрузкой реактора производили замер насыпной плотности 3 г катализатора. Для поддержания постоянной высоты слоя (для того, чтобы термопара находилась в середине слоя) навеску катализатора разбавляли кварцем фракции  $0.2\text{--}0.5$  мм до 5 мл. Температура менялась ступенчато с шагом  $20^\circ\text{C}/4$  часа.

Сырьем для каталитических испытаний выступал синтез-газ. Состав смеси был следующим:  $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{Ar} = 1.0 : 1.0 : 0.2$  (объемное соотношение). Аргон использовался в качестве внутреннего стандарта для газовой хроматографии.

Условия проведения каталитического превращения этанола: в качестве атмосферы проведения реакции использовались реакционная ( $\text{H}_2$ ) и инертные ( $\text{N}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ) атмосферы;  $P=2.5$  МПа;  $T=320^\circ\text{C}$ ; расход этанола  $0.3$  мл/мин; суммарный объем этанола =  $30$  мл. Этанол предварительно подвергался дистиляционной перегонке с дефлегматором. Содержание этанола в сырье составляло  $96\%^{06}$ . После окончания подачи этанола ( $30$  мл), реактор продувался потоком газа при заданном давлении и температуре в течение  $1$  часа.

### 2.2.3. Блок анализа проб

В условиях превращения СГ, каждые 4 часа производили отбор газообразных проб. В условиях превращения этанола, отбор газообразных проб проводили после подачи 15 мл и 30 мл этанола. Газовые пробы собирали в газометры и далее анализировали методом ГЖХ.

Анализ производили на газовом хроматографе ЛХМ-80 с ДТП. Для анализа использовались две неполярные насадочные колонки длиной 1 м каждая, содержащие в качестве фаз молекулярные сита СаА (Ar, CH<sub>4</sub>, CO) и Porapak Q (CO<sub>2</sub>, C<sub>2+</sub>).

Сбор жидких производили по завершению эксперимента (16 ч для превращения СГ и через 12 часов для превращения этанола) и далее анализировали на газовом хроматографе КРИСТАЛЛ 2000М с ПИД. Использовали капиллярную колонку (50 м) с полярной фазой HP-FFAP.

В качестве газа-носителя на ГХ использовался гелий 5.0.

### 2.3. Определение текстурных характеристик катализаторов

Измерение текстурных характеристик носителей и катализаторов, в частности, удельной площади поверхности, объема пор и распределения пор по размерам, было произведено методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Измерения проводились на установке ASAP 2020 Plus instrument (Micromeritics, USA) при 77 К. Перед дегазированием установки, оксидные образцы продувались при атмосферном давлении в токе аргона, а сульфидные потоком водорода на протяжении 3 часов. Оксидные образцы дегазировали при 110°C на протяжении 4 часов при давлении 10<sup>-4</sup> мм Hg и сульфидные образцы при 250°C на протяжении 4 ч при 10<sup>-4</sup> мм Hg. Перед испытанием все ячейки были откалиброваны. В анализе использовали 0.1 грамм образца. Анализ был запрограммирован на получение минимум 25 точек на кривой адсорбции (10 точек для области 0.01-0.30 P/P<sub>0</sub> для BET, 6 между 0.3-0.6 P/P<sub>0</sub> для t-plot/ $\alpha$ -S) и 45 точек на кривой десорбции для V<sub>NH</sub>.

Удельная площадь поверхности рассчитывалась по уравнению BET. Общий объем пор определялся при относительном давлении  $P/P_0 = 0.99$ . Распределение мезопор по размерам было рассчитано по методу ВЈН [279]. Кумулятивный объем пор в течение десорбции, согласно методу ВЈН, был принят как объем мезопор. Объем микропор в образцах рассчитывался методом t-plot [280] и сравнением общего объема и объема мезопор. Некоторые образцы были отобраны для повторного анализа с целью уточнения ошибки. Ошибка составила менее 5%.

## **2.4. Определение элементного состава катализаторов**

Элементный состав образцов определяли методом рентгенофлюорисцентной спектроскопии на EDX-7000 X-ray fluorescence spectrometer (Shimadzu). Анод трубки – Rh; ток трубки 8 – 200 мА, напряжение 15-50 кВ. Все образцы были измельчены перед анализом. Ошибка данного метода  $\pm 1$  мас.%. Полученные спектры были обработаны по методу фундаментальных параметров [281].

## **2.5. Исследование образцов медом электронной микроскопии**

### **2.5.1. Сканирующая электронная микроскопия**

Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [282]. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего клея и напыляли на них проводящий слой металла (Au/Pd, 60/40) толщиной 7 нм при помощи метода магнетронного распыления описанного ранее [283]. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5-30 кВ и рабочем расстоянии 8-10 мм. Морфология образцов исследовалась с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя [283].

Было осуществлено EDX-SEM исследование образцов и их картографирование с помощью энерго-дисперсионного спектрометра Oxford Instruments X-max при ускоряющем напряжении 30 кВ и рабочем расстоянии 15 мм.

### **2.5.2. Просвечивающая электронная микроскопия**

Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [282]. Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) на электронном микроскопе Hitachi HT7700. Перед съемкой порошкообразные образцы помещали на медные сетки диаметром 3 мм, которые закрепляли в специальном держателе. Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ.

## 2.6. Методика обработки экспериментальных данных

Для упрощения расчета конверсии, выхода и селективности отдельных продуктов расчет производился на количество атомов углерода в исходных веществах.

### *Расчет конверсии синтез-газа*

Расчет конверсии синтез-газа производился по формуле 1. Данные по элементному составу катализаторов были использованы для расчета удельной конверсии синтез-газа (%/ммоль Мо) по формуле 2.

$$X_C = 1 - \frac{n_{CO}^{Вых}}{n_{CO}^{Вх}}, \quad (1)$$

$$X_C^{Mo} = \frac{X_C}{v_{Mo}} \quad (2)$$

где  $X_C$  – конверсия синтез-газа (%);  $X_C^{Mo}$  – удельная конверсия синтез-газа (%/ммоль Мо);  $n_{CO}^{Вых}$  и  $n_{CO}^{Вх}$  – содержание СО в ммоль, во входящем и выходящем газе, соответственно;  $v_{Mo}$  – содержание Мо в ммоль в соответствующем образце.

### *Расчет селективности*

Для данной реакции есть общепринятый подход [103,105,117,284] к расчету селективности без учета  $CO_2$  ( $CO_2$ -free селективность). Предпосылки использования этого подхода, следующие: в основном  $CO_2$  получается в WGS и реакции Будуара, и, тем самым, подразумевается как побочный продукт, не оказывающий влияние на выход других продуктов. По этой причине мы исключили  $CO_2$  при определении селективности.  $CO_2$ -free селективность была рассчитана по формуле 3:

$$S_i^{CO_2-free} = \frac{S_i}{1 - S_{CO_2}}, \quad (3)$$

где:  $S_i^{CO_2-free}$  –  $CO_2$ -free селективность для компонента  $i$ ;  
 $S_i$  – селективность компонента  $i$ ;  
 $S_{CO_2}$  –  $CO_2$  селективность.

### ***Расчет коэффициента роста углеродной цепи $\alpha$***

Коэффициент  $\alpha_i$  рассчитывался по формуле 4:

$$\alpha_i = \frac{\sum_{k>i} \frac{Y_k}{k}}{\sum_{k \geq i} \frac{Y_k}{k}}, \quad (4)$$

где  $\alpha_i$  – коэффициент роста цепи для  $i$  атомов углерода;

$Y_k$  – выход компонента с количеством атомов углерода  $k$ .

Коэффициент  $\alpha_1$  соответствует вероятности перехода от молекулы, содержащей 1 атом углерода к молекуле с 2<sup>мя</sup> атомами углерода,  $\alpha_2$  от 2 к 3 атомам углерода, и так далее.

### ***Расчет формальной степени окисления***

Образование вакансий на MeMoS активных центрах на М-ребре и их свойства можно понять, используя вычисленные формальные степени окисления краевых атомов и определяя соответствующие электронные состояния. Для расчета использовали следующую формулу (5):

$$OS_{Me} = \sum_i \frac{2}{N_i}, \quad (5)$$

где: индекс  $i$  – используется для перечисления атомов серы окружающих атом металла;  $N_i$  – количество металлов-соседей для  $i$ -го атома серы.

### ***Расчет конверсии этанола***

Расчет конверсии синтез-газа производился по формуле 6.

$$X_C^{EtOH} = 1 - \frac{\sum n_{C \text{ из продукта } i}^{Вых}}{n_{C \text{ из EtOH}}^{Вх}}, \quad (6)$$

где  $X_C^{EtOH}$  – конверсия этанола (%);  $n_{C \text{ из EtOH}}^{Вх}$  содержание углерода в исходном этаноле (моль);  $\sum n_{C \text{ из продукта } i}^{Вых}$  – суммарное количество углерода в полученных продуктах  $i$ .

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

#### 3.1. Анализ морфологических данных

В таблице 3.1 представлены текстурные характеристики носителя и катализаторов, промотированных Nb, Fe, Co и Ni и модифицированных K.

**Таблица 3.1**

Результаты морфологического анализа катализаторов промотированных Nb, Fe, Co и Ni и модифицированных K.

| Катализатор                                         | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Объем пор, см <sup>3</sup> /г | Средний диаметр пор, нм |      |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|------|
|                                                     |                                         |                               | мин                     | макс |
| γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | 171.2                                   | 0.64                          | 4.5                     | 14.9 |
| MoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 114.5                                   | 0.44                          | 3.7                     | 16.1 |
| NbMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 119.0                                   | 0.39                          | 3.8                     | 15.5 |
| FeMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 131.0                                   | 0.38                          | 3.7                     | 16.0 |
| CoMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 122.6                                   | 0.34                          | 3.9                     | 14.9 |
| NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 126.9                                   | 0.37                          | 3.8                     | 17.4 |
| KMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 79.3                                    | 0.35                          | 3.9                     | 15.0 |
| KNbMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 82.9                                    | 0.30                          | 3.7                     | 14.7 |
| KFeMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 69.6                                    | 0.28                          | 3.8                     | 16.0 |
| KCoMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 77.4                                    | 0.28                          | 3.7                     | 15.0 |
| KNiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 85.7                                    | 0.31                          | 3.7                     | 14.5 |

Исходный оксид алюминия имел бимодальное распределение пор с максимумами в 4.5 и 14.9 нм (рис. 3.1). По данным [285], для смежного процесса ГДС тяжелой нефти на CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при использовании носителя с бимодальным распределением пор реакции гидроразрыва больших молекул протекали в больших порах, а дальнейшие процессы ГДС происходили в узких порах. Также в работе [286] по сходному процессу Фишера-Тропша было показано, что с одной стороны, для катализаторов с широкими порами может наблюдаться более низкая дисперсия металлов из-за меньшей площади поверхности, а с другой, бимодальные системы содержат широкие поры для быстрой транспортировки продуктов и реагентов, а узкие поры для дисперсии металлов. В работах [287–289], Tsubaki с сотр. синтезировал серию Co-содержащих катализаторов, нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и показал увеличение

конверсии синтез-газа в процессе ФТ при использовании бимодальных носителей по сравнению с мономодальным (только узкими порами). Также с использованием бимодального носителя уменьшалась селективность как по  $\text{CH}_4$ , так и по  $\text{CO}_2$ . Использование бимодального оксида алюминия позволяет получить высокие значения конверсии СГ, уменьшить выход побочных продуктов ( $\text{УВ}$ ,  $\text{CO}_2$ ) и увеличить выход длинноцепочечных продуктов.

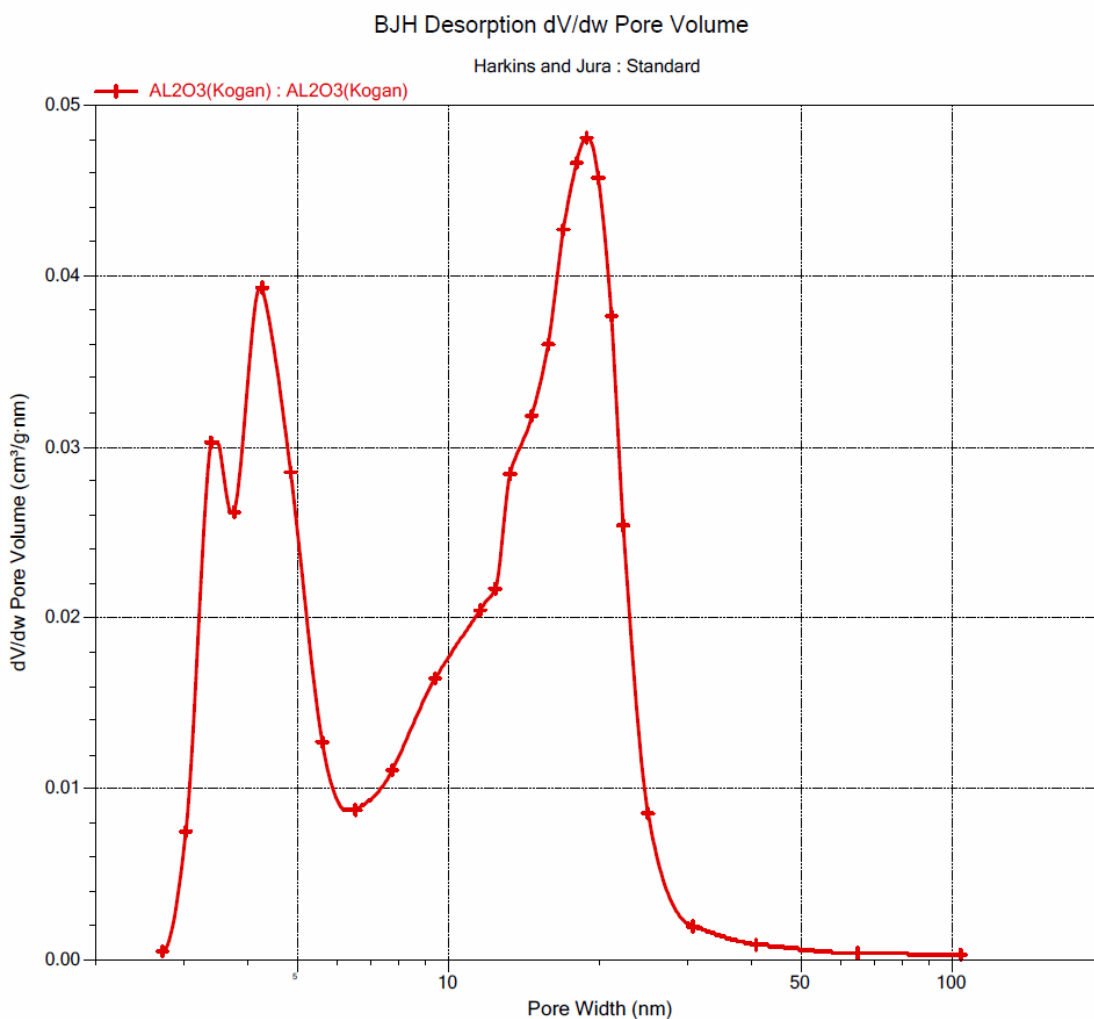


Рисунок 3.1. Распределение объема пор по диаметрам носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Нанесение активной фазы приводило к уменьшению удельной поверхности и объема пор (табл. 3.1). При добавлении калия наблюдается полуторное уменьшение 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. Так, для  $K_xMoS_2$ , возможно достигнуть только  $x \sim 0.4$  при использовании эффективных процессов прямой интеркаляции  $K(0)$  из растворов аммиака. Оставшийся калий может как замещать протоны в кислотных группах на поверхности носителя (Brønsted центры), так и вступать в реакцию с анионами из реакционной среды (образование карбониллов), и тем самым, блокируя поры носителя.

### 3.2. Анализ данных элементного состава катализаторов

В таблице 3.2 представлен элементный состав катализаторов, промотированных Nb, Fe, Co и Ni и модифицированных K.

**Таблица 3.2.** Результаты XRF метода для молибденсульфидных катализаторов промотированных Me = Nb, Fe, Co, Ni и модифицированных K

| Катализатор        | Содержание, мас. % |     |      | Отношение  |       |
|--------------------|--------------------|-----|------|------------|-------|
|                    | Mo                 | Me  | K    | $t_K^{**}$ | $r^*$ |
| $MoS_2/Al_2O_3$    | 12.2               | —   | —    | —          | —     |
| $NbMoS_2/Al_2O_3$  | 13.0               | 5.3 | —    | —          | 0.30  |
| $FeMoS_2/Al_2O_3$  | 10.9               | 2.1 | —    | —          | 0.25  |
| $CoMoS_2/Al_2O_3$  | 11.1               | 2.9 | —    | —          | 0.30  |
| $NiMoS_2/Al_2O_3$  | 12.8               | 3.1 | —    | —          | 0.28  |
| $KMoS_2/Al_2O_3$   | 12.5               | —   | 10.4 | 2.05       | —     |
| $KNbMoS_2/Al_2O_3$ | 12.9               | 4.8 | 9.5  | 1.31       | 0.28  |
| $KFeMoS_2/Al_2O_3$ | 12.8               | 2.1 | 9.3  | 1.40       | 0.22  |
| $KCoMoS_2/Al_2O_3$ | 12.6               | 2.8 | 8.1  | 1.16       | 0.27  |
| $KNiMoS_2/Al_2O_3$ | 14.3               | 3.1 | 10.2 | 1.30       | 0.26  |

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

\*\*  $t_K = K/(Me+Mo)$ , мольное отношение

Содержание молибдена в полученных образцах находилось в пределах от 11 до 14 %. Степень промотирования  $r = Me/(Mo+Me)$  находилась в интервале 0.22-0.30 (мольное отношение). Модификация калия не приводила к изменению степени промотирования  $r$ . Мольное отношение калия  $t_K = K/(Me+Mo)$  для промотированных образцов варьировалась в пределах 1.16-1.40.

### 3.3. Влияние природы промотора на конверсию синтез-газа

Суммарные данные по конверсии синтез-газа на промотированных и модифицированных калием катализаторах приведены в приложении №1.

На рисунке 3.2 приведена зависимость удельной конверсии СГ от площади поверхности немодифицированных калием каталитических образцов для всего диапазона температур.

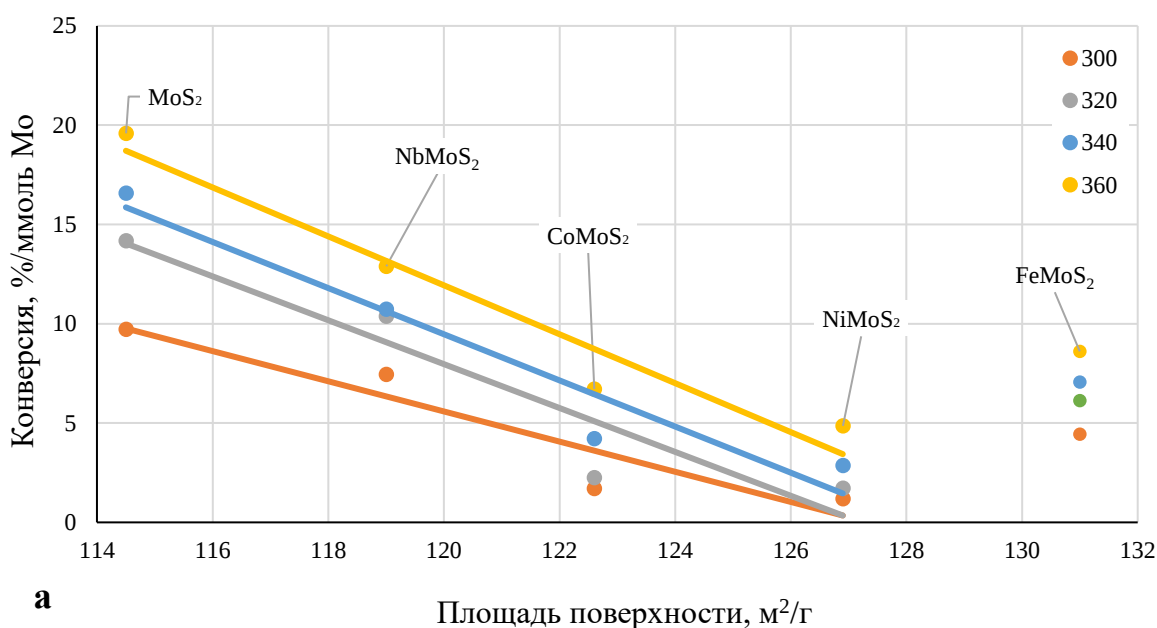


Рисунок 3.2. Зависимость конверсии синтез-газа (%/ммоль Мо) от удельной поверхности (м²/г) (Me)MoS₂ образцов (Me = Nb, Fe, Co, Ni). Условия проведения реакции: P = 5.0 МПа; T = 300–360 °C; GHSV = 760 л·ч⁻¹·(кг кат)⁻¹; масса катализатора 3 г; состав синтез-газа (% об.) CO:H₂:Ar = 45:45:10.

Наибольшую конверсию среди всех образцов показал непромотированный дисульфид молибдена (~20% при 360 °C). Промотирование MoS₂ металлами Nb, Fe, Co и Ni приводило к уменьшению конверсии СГ. Конверсия СГ уменьшалась в ряду: MoS₂ > NbMoS₂ > FeMoS₂ > CoMoS₂ > NiMoS₂. Катализатор, промотированный железом, имел наибольшую поверхность среди всех образцов, но конверсия СГ на нем была ниже чем на MoS₂ и NbMoS₂. Факт того, что промотированный железом катализатор показал конверсию СГ большую по сравнению с никелем

и кобальтом промотированными системами, возможно связан с сильной адсорбцией промежуточных продуктов на данном катализаторе.

На рисунке 3.3 показана зависимость удельной конверсии СГ от объема пор немодифицированных каталитических образцов во всем диапазоне температур.

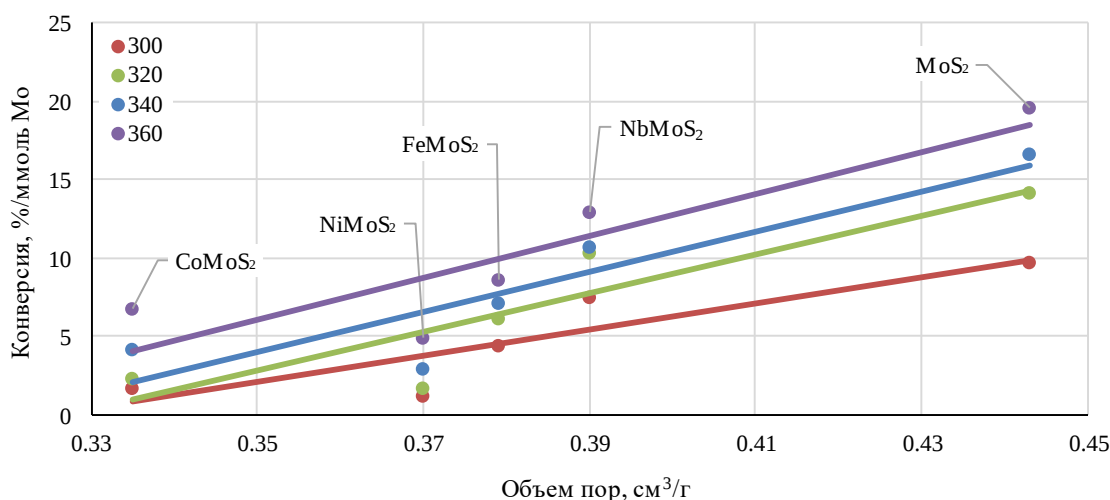


Рисунок 3.3. Зависимость конверсии синтез-газа (%/ммоль Мо) от объема пор (см³/г) (Me)MoS<sub>2</sub> образцов (Me = Nb, Fe, Co, Ni). Условия проведения реакции: P = 5.0 МПа; T = 300–360 °C; GHSV = 760 л·ч<sup>-1</sup>·(кг кат)<sup>-1</sup>; масса катализатора 3 г; состав синтез-газа (% об.) CO:H<sub>2</sub>:Ar = 45:45 :10.

Установлена линейная зависимость конверсии СГ от объема пор.

Полученные зависимости конверсии СГ от удельной площади поверхности и объема пор справедливы для других температурных интервалов 300-360 °C (приложение №1).

На рисунке 3.4 приведена зависимость удельной конверсии СГ от площади поверхности модифицированных калием каталитических образцов для всего диапазона температур.

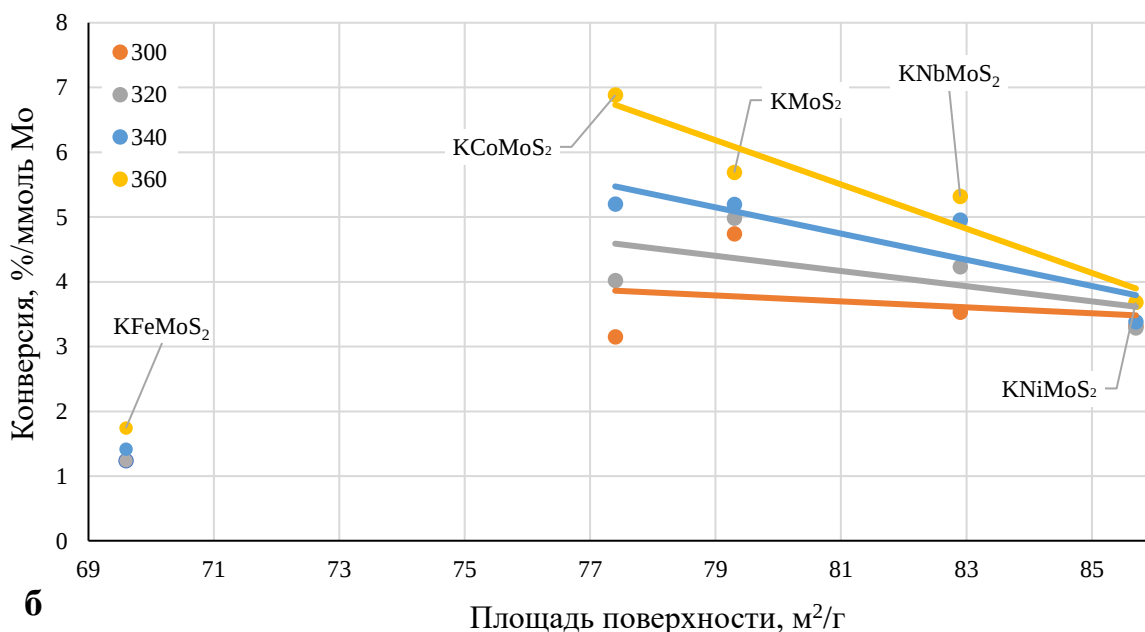


Рисунок 3.4. Зависимость конверсии синтез-газа (%/ммоль Мо) от удельной поверхности (м²/г) K(Me)MoS<sub>2</sub> образцов (Me = Nb, Fe, Co, Ni). Условия проведения реакции: P = 5.0 МПа; T = 300–360 °C; GHSV = 760 л·ч<sup>-1</sup>·(кг кат)<sup>-1</sup>; масса катализатора 3 г; состав синтез-газа (% об.) CO:H<sub>2</sub>:Ar = 45:45:10.

Модификация калием MoS<sub>2</sub>, FeMoS<sub>2</sub> и NbMoS<sub>2</sub> образцов снижала конверсию СГ в сравнении с образцами без калия (рис. 3.3). Причем для Fe – содержащего катализатора, калий снизил конверсию СГ практически до нуля. В случае Co и Ni катализаторов, добавки калия приводили к увеличению конверсии СГ по сравнению с немодифицированными калием образцами (рис. 3.3).

Для указанных образцов не прослеживается четкой зависимости конверсии СГ от удельной площади поверхности, что может говорить о сильном влиянии природы промотора на конверсию СГ. Добавление калия к MoS<sub>2</sub>, FeMoS<sub>2</sub> и NbMoS<sub>2</sub> снижало активность этих катализаторов в конверсии СГ, а в случае Co- и Ni-MoS<sub>2</sub>, наоборот, повышало.

На рисунке 3.5 приведена зависимость удельной конверсии СГ от объема пор модифицированных каталитических образцов.

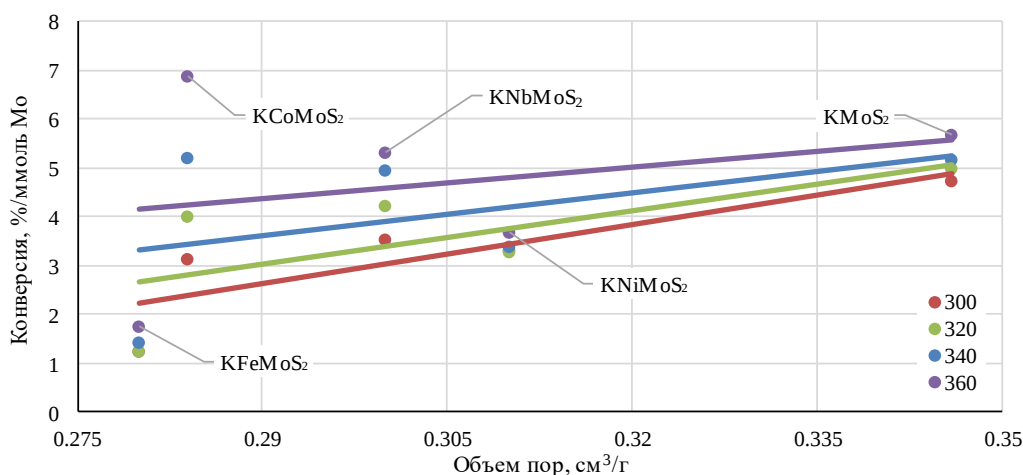


Рисунок 3.5. Зависимость конверсии синтез-газа (%/ммоль Мо) от объема пор (см³/г) K(Me)MoS₂ образцов (Me = Nb, Fe, Co, Ni). Условия проведения реакции: P = 5.0 МПа; T = 300–360 °C; GHSV = 760 л·ч⁻¹·(кг кат)⁻¹; масса катализатора 3 г; состав синтез-газа (% об.) CO:H₂:Ar = 45:45 :10.

Катализатор, промотированный кобальтом, имел объем пор 0.28 см³/г, но был самым активным в конверсии СГ по сравнению с образцами имеющими бóльший объем пор. Непромотированный и промотированный никелем дисульфид молибдена показали меньшие значения конверсии СГ при больших объемах пор. Добавление железа привело к снижению активности катализатора в конверсии СГ.

Для других интервалов температур повышение температуры проведения процесса конверсии СГ приводило к увеличению конверсии синтез-газа (приложение №1). Четкую зависимость от температуры процесса показал KCoMoS₂ катализатор, для которого показаны двукратные различия в конверсиях при 300 и 360 °C.

### 3.4. Влияние природы промотора на селективности образования продуктов

Селективность основных продуктов на промотированных и модифицированных калием катализаторах приведены в приложении №2. Так как из литературных данных известно, что для достижения стабильной активности свежеприготовленного сульфидированного катализатора требуется 10-20 часов работы в условиях реакции, а время проведения 1<sup>го</sup>

температурного интервала 5 часов, в качестве показательной выбрана температура 340 °С.

Побочными продуктами для нашего процесса являются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2+$ , а целевыми - оксигенаты (в основном спирты).

### 3.4.1. Селективность образования целевых продуктов

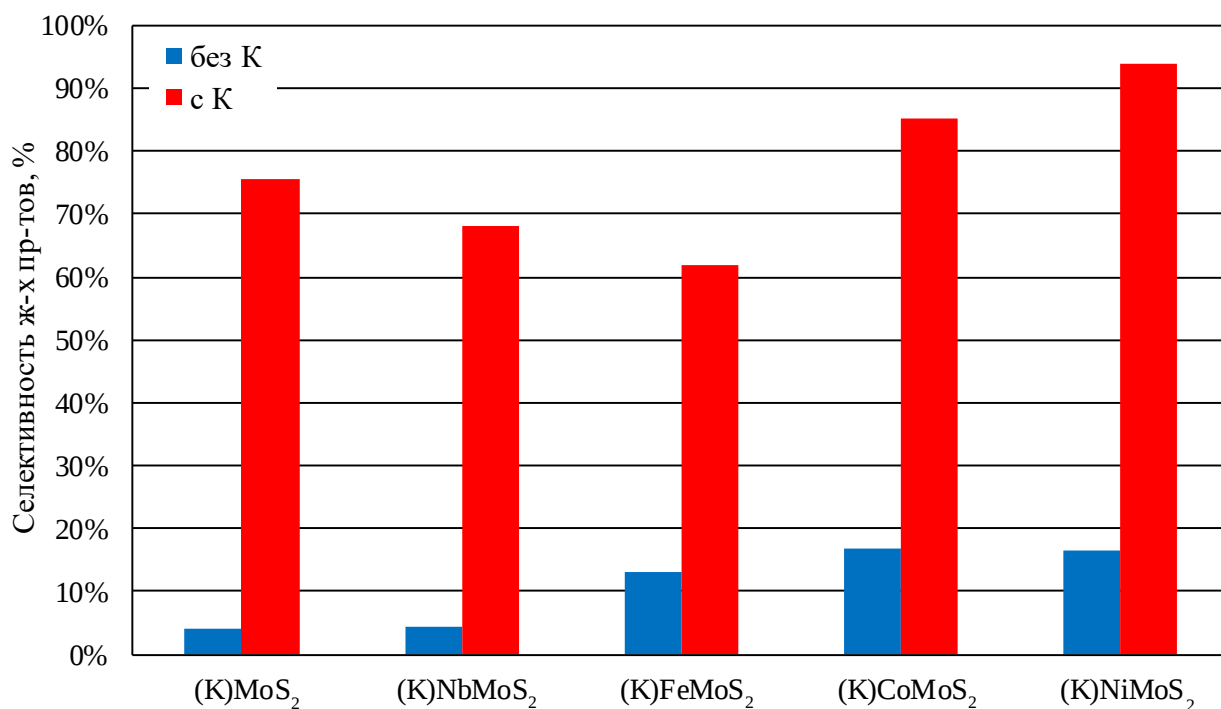


Рисунок 3.8. Селективность образования жидких продуктов в конверсии синтез-газа на (K)(Me)MoS<sub>2</sub> катализаторах (Me= Nb, Fe, Co, Ni) при 340 °С. Условия проведения реакции: P =5.0 МПа; T = 300–360 °С; GHSV= 760 л·ч<sup>-1</sup>·(кг кат)<sup>-1</sup>; масса катализатора 3 г; состав синтез-газа (% об.) CO:H<sub>2</sub>:Ar = 45:45 :10.

Промотирование исходного дисульфида молибдена ниобием приводило к незначительному увеличению селективности образования жидких продуктов. При добавлении Fe, Co и Ni селективность образования жидких продуктов увеличивалась. В случае немодифицированных калием образцов среди жидких продуктов были обнаружены только углеводороды C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>. Несмотря на то, что селективность образования жидких продуктов увеличивалась, их средний выход составлял ~1 % (табл. 3.3).

Относительно катализаторов без калия, модификация калием исходного дисульфида молибдена, а также Nb, Co и Ni-содержащих образцов

значительно увеличивала как селективность образования (рис. 3.8), так и выход жидких продуктов (табл. 3.3). При добавлении Co и Ni наблюдалось увеличение выхода жидких продуктов примерно в 10 раз (табл. 3.3). Добавление калия к железосодержащему катализатору значительно снижало конверсию синтез-газа (рис. 3.4,  $\text{KFeMoS}_2$  ~2% конверсия СГ), тем самым, значительно снижало выход жидких продуктов (1.8% выход жидких продуктов) в сравнении с образцом без калия (табл. 3.3).

**Таблица 3.3**

Влияние природы промотора на выход жидких продуктов (при 340 °С, P=5.0 МПа).

| Катализатор                                           | Выход ж-х пр-в, % |      | Эффект добавки промотора на выход ж-х пр-в* |
|-------------------------------------------------------|-------------------|------|---------------------------------------------|
|                                                       | без К             | К    |                                             |
| (K)MoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1.4               | 10.8 | 7.9                                         |
| (K)NbMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.0               | 10.7 | 7.6                                         |
| (K)FeMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.7               | 1.8  | 1.1                                         |
| (K)CoMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.2               | 12.5 | 10.1                                        |
| (K)NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.9               | 10.5 | 11.8                                        |

\*) Отношение выхода жидких продуктов на модифицированном калием катализаторе к катализатору без калия.

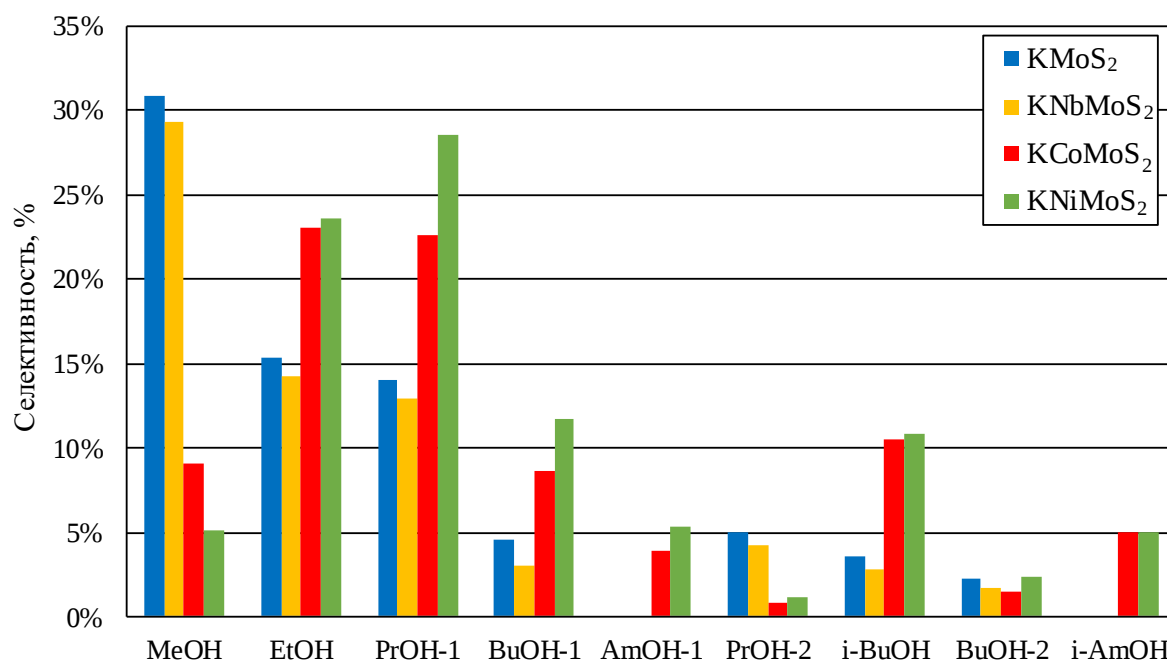


Рисунок 3.9. Селективность образования отдельных жидких продуктов в конверсии синтез-газа на (K)(Me)MoS<sub>2</sub> катализаторах (Me= Nb, Co, Ni) при 340 °С. Условия проведения реакции: P =5.0 МПа; T = 300–360 °С; GHSV= 760 л·ч<sup>-1</sup>·(кг кат)<sup>-1</sup>; масса катализатора 3 г; состав синтез-газа (% об.) CO:H<sub>2</sub>:Ar = 45:45 :10.

На  $\text{KMoS}_2$  и  $\text{KNbMoS}_2$  преимущественно образовывались спирты с короткой цепью (рис. 3.9). Доминирующим продуктом был метанол,  $\text{C}_5$  спиртов обнаружено не было. Добавление Co и Ni приводило к увеличению селективности по  $\text{C}_{2+}$  спиртам. Максимум селективности образования этанола и пропанола-1 наблюдался на  $\text{KNiMoS}_2$ . Добавление Co и Ni значительно увеличивало выход продуктов изомеризации. Доля изо-продуктов была выше на  $\text{KCoMoS}_2$  катализаторе по сравнению с  $\text{KNiMoS}_2$ , следовательно, можно сделать предположение, что изомеризация алкильных фрагментов протекала быстрее на катализаторе  $\text{KCoMoS}_2$ . Наибольший выход вторичных спиртов наблюдался на  $\text{KMoS}_2$  и  $\text{KNbMoS}_2$ .

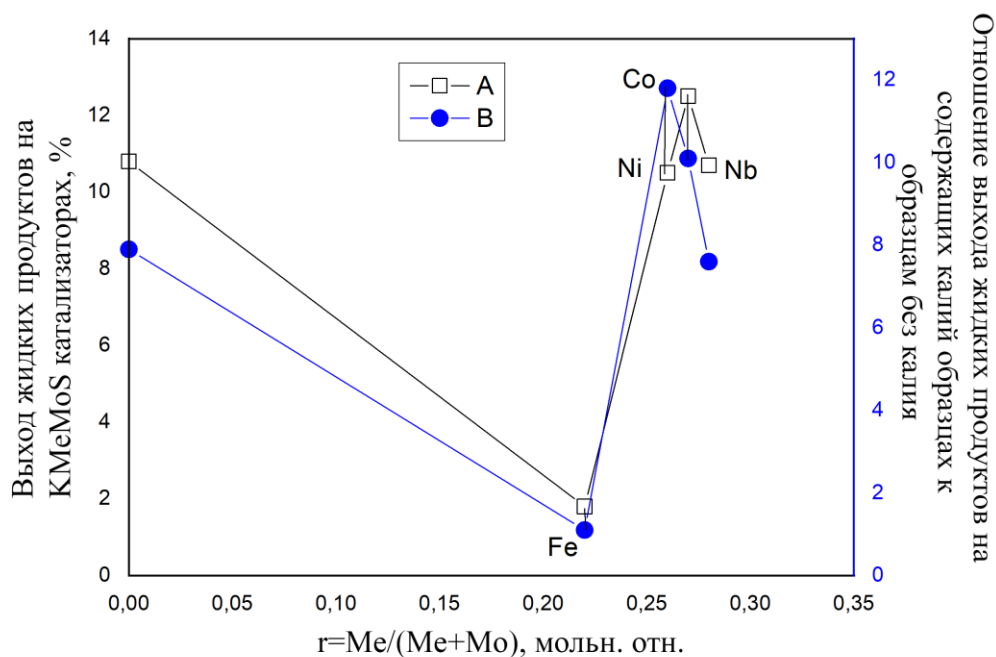


Рисунок 3.10. Зависимости выхода жидких продуктов и влияния модификации калием на выход жидких продуктов от степени промотирования  $\text{MoS}_2$  металлами Nb, Fe, Co или Ni ( $r$ ).

Значения коэффициента промотирования  $r$  (табл. 3.2) находятся в узкой области от 0.22 до 0.27, тогда как разница в уровне конверсии СГ для образцов значительна. Это свидетельствует о слабом влиянии степени промотирования в данной области значений  $r$ . И, в то же время, о сильном влиянии природы промотора на выход жидких продуктов, а также о разнице в эффективности

влияния калия на атомы промоторов: ниобий, железо, кобальт и никель в составе  $\text{MeMoS}_2$  активных центров. Наблюдаемые зависимости свидетельствуют о сильном эффекте добавок калия в случае кобальта, менее сильном для никеля и наименьшим для Fe- и Nb-содержащих катализаторов.

### 3.4.2. Селективность образования побочных продуктов

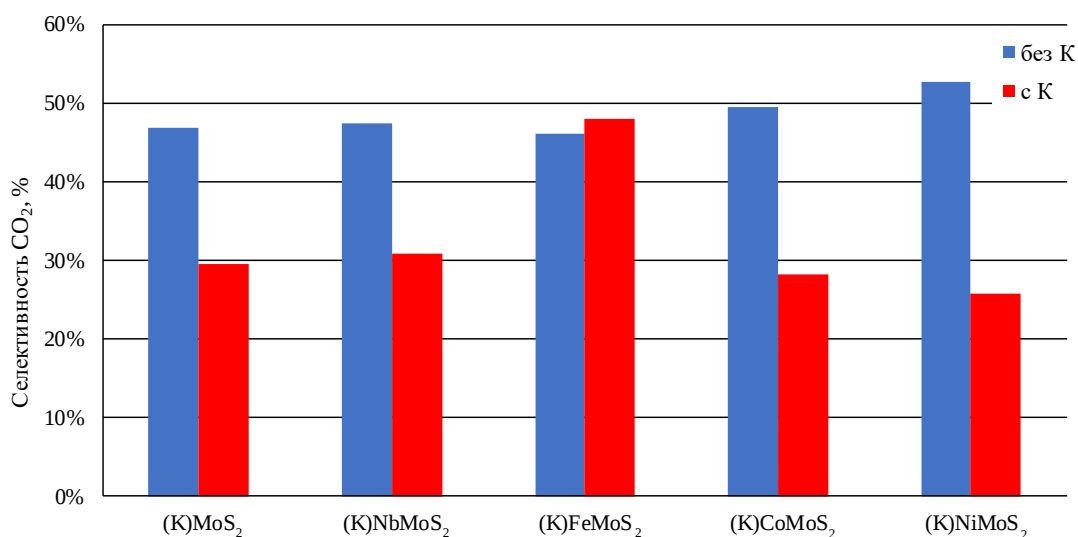


Рисунок 3.6. Селективность образования  $\text{CO}_2$  в конверсии синтез-газа на  $(\text{K})(\text{Me})\text{MoS}_2$  катализаторах ( $\text{Me} = \text{Nb}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) при  $340^\circ\text{C}$ . Условия проведения реакции:  $P = 5.0 \text{ МПа}$ ;  $T = 300\text{--}360^\circ\text{C}$ ;  $\text{GHSV} = 760 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot(\text{кг кат})^{-1}$ ; масса катализатора 3 г; состав синтез-газа (% об.)  $\text{CO}:\text{H}_2:\text{Ar} = 45:45:10$ .

На рисунке 3.6 показана селективность образования  $\text{CO}_2$  для  $340^\circ\text{C}$ . Промотирование Nb, Fe исходного  $\text{MoS}_2$  не изменяло селективность  $\text{CO}_2$ , а в случае Co и Ni промоторов, приводило к слабому увеличению селективности.

Модификация калием данных катализаторов приводила к уменьшению селективности образования  $\text{CO}_2$ , за исключением железосодержащего катализатора.

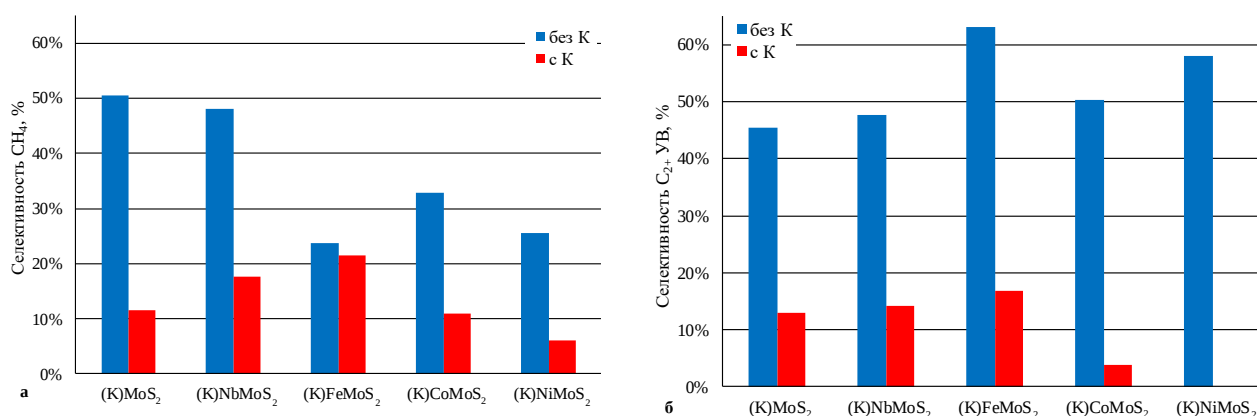


Рисунок 3.7. Селективность образования: а)  $\text{CH}_4$  и б)  $\text{C}_{2+}$  в конверсии синтез-газа при 340 °С на  $(\text{K})(\text{Me})\text{MoS}_2$  катализаторах ( $\text{Me} = \text{Nb}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Условия проведения реакции:  $P = 5.0$  МПа;  $T = 300\text{--}360$  °С;  $\text{GHSV} = 760 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot (\text{кг кат})^{-1}$ ; масса катализатора 3 г; состав синтез-газа (% об.)  $\text{CO}:\text{H}_2:\text{Ar} = 45:45:10$ .

На  $\text{MoS}_2$  катализаторе УВ ( $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_{2+}$ ) (рис. 3.7) были доминирующими продуктами. Промомирование исходного дисульфида молибдена Nb, Fe, Co, Ni приводило к снижению селективности образования метана, а в случае  $\text{C}_{2+}$  УВ (рис. 3.7, б) – к увеличению селективности образования  $\text{C}_{2+}$ . Среди продуктов конверсии СГ для  $\text{MeMoS}_2$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  был обнаружен этилен.

Модификация образцов калием подавляла образование  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_{2+}$  УВ. Наиболее выраженное снижение селективности УВ наблюдалось для  $\text{MoS}_2$  (с 50.5% до 11.5% для  $\text{CH}_4$  и с 45.5% до 13.0% для  $\text{C}_{2+}$  УВ),  $\text{NbMoS}_2$  (с 48.0% до 17.7% для  $\text{CH}_4$  и с 47.6% до 14.2% для  $\text{C}_{2+}$  УВ),  $\text{FeMoS}_2$  (с 63.1% до 16.7% для  $\text{C}_{2+}$  УВ). Образование  $\text{C}_{2+}$  УВ на  $\text{KCoMoS}_2$  и  $\text{KNiMoS}_2$  катализаторах было полностью подавлено.

### 3.5. Коэффициент роста цепи $\alpha$

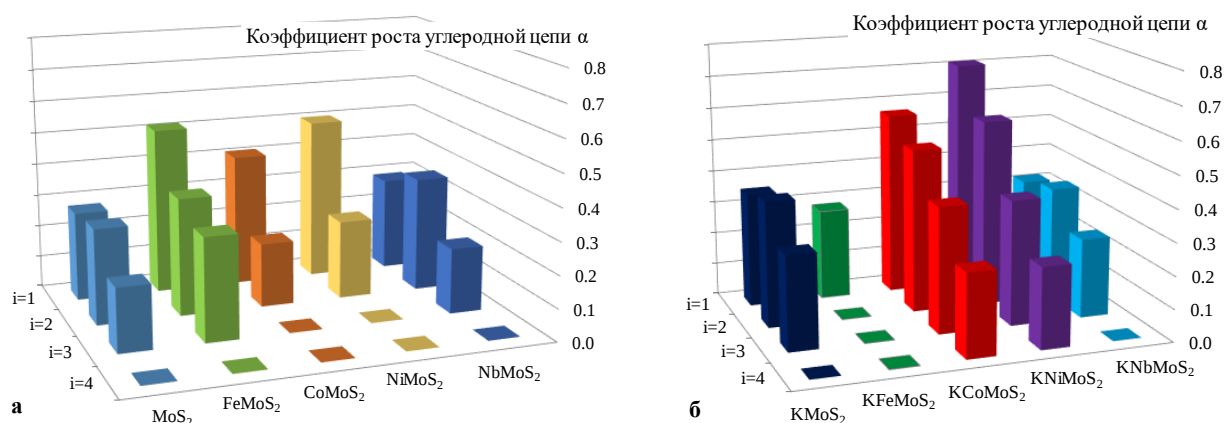


Рисунок 3.11. Коэффициент роста цепи  $\alpha_i$  для  $i = 1, 2, 3, 4$  на  $(\text{Me})\text{MoS}_2$ , где  $\text{Me} = \text{Nb}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  для а) без калия, для б) с калием.

На рисунке 3.11 показаны зависимости коэффициентов роста цепи  $\alpha_i$  от числа атомов углерода ( $i$ ) в промежуточных продуктах на  $(\text{K})(\text{Me})\text{MoS}_2$  катализаторах. На рисунке 3.11 (а) показаны коэффициенты для катализаторов без калия. Значительных отличий между  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  на  $\text{MoS}_2$  и  $\text{NbMoS}_2$  образцах нет. Промотирование исходного дисульфида молибдена железом приводило к увеличению коэффициентов роста цепи  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ . В случае промоторов  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ , только  $\alpha_1$  увеличивался, в то же время  $\alpha_2$  был ниже, чем на исходном образце, а  $\alpha_3$  был равен нулю.

На рисунке 3.11 (б) показаны катализаторы с добавлением калия. Добавление калия к исходному  $\text{MoS}_2$  пропорционально увеличивало коэффициенты  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ ; для  $\text{NbMoS}_2$ , наоборот, приводило к пропорциональному уменьшению. Модификация калием приводила к резкому увеличению коэффициента роста цепи  $\alpha_1$  для катализаторов, промотированных  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ . В свою очередь для железосодержащего катализатора добавление калия приводило к резкому снижению коэффициента роста цепи  $\alpha_1$ , а коэффициенты  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  и  $\alpha_4$  стали нулевыми.

### 3.6. Обсуждение полученных результатов

Согласно [53,160,290–293], активность каталитических систем на основе  $\text{MoS}_2$  объясняется присутствием координационно-ненасыщенных центров (КНЦ) на S- и М- ребрах. Схематично эти КНЦ показаны на рисунке 3.12. На термодинамически стабильном S-ребре исходного дисульфида молибдена содержится большое количество КНЦ, в то время как на М-ребре их количество очень мало. Следовательно, можно предположить, что М-ребро для непротированного катализатора неактивно в конверсии СГ. Квантово-химические расчеты [294–296] показали возможность адсорбции  $\text{CO}$  и диссоциативной адсорбции  $\text{H}_2$  с формированием гидридного (атомарный) водорода на S-ребре. Мы предполагаем, что  $\text{CO}$  и другие поверхностные частицы (лиганды) восстанавливаются гидридным водородом по аналогии с реакциями восстановления водородом  $\text{CO}$  в металлокомплексной химии.

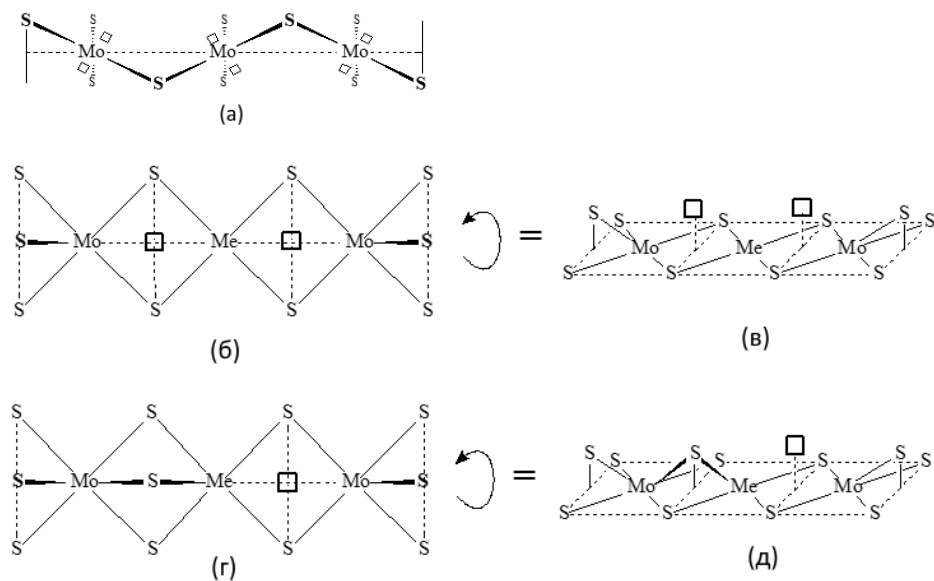


Рисунок 3.12. Строение активных центров молибденосульфидного катализатора с вакансиями на атомах молибдена. Координационные вакансии отмечены пустыми квадратами. (а) Активный центр (непротированный) на S-ребре, вид спереди. (б) Активный центр ( $\text{Me} = \text{Mo}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) на М-ребре, вид сбоку. (в) Протированный ( $\text{Me}$ ) активный центр на М-ребре, вид сверху. (г) Активный центр ( $\text{Me} = \text{Mo}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) на S-ребре, вид сбоку. (д) Протированный ( $\text{Me}$ ) активный центр на S-ребре, вид сверху.

Промотирование исходного  $\text{MoS}_2$  *d*-металлами Nb, Fe, Co, Ni приводило к образованию смешанной  $\text{MeMoS}_2$  активной фазы. В этой фазе часть атомов молибдена на ребрах замещается атомами промотора [19]. Согласно нашим расчетам [53], промотирование атомами Fe, Co или Ni (K) $\text{MeMoS}_2$  катализаторов приводило к формированию преимущественно одиночных вакансий на S-ребрах (рис. 3.12 г, д), которые не способны к активации водорода и, следовательно, неактивны в реакции гидрирования молекулы CO. Промотирование S-ребра атомом Nb, приводило к минимальным изменениям в электронном состоянии АЦ. Nb слабо увеличивал энергию адсорбции CO, как на S-ребрах, так и на М-ребрах. В случае М-ребра, следствием промотирования было образование как одиночных, так и двойных вакансий (рис. 3.12 б, в & г, д, соответственно). Одиночные вакансии образовывались в случае (K)- $\text{MoS}_2$ , (K)-Nb $\text{MoS}_2$  и KFe $\text{MoS}_2$  катализаторов. Образование двойных вакансий наблюдалось на АЦ FeMoS и (K)-MeMoS, где Me= Co, Ni. Предположительно, данные вакансии активны в условиях конверсии CO. В работе [53] было показано, что сродство к сере двойных вакансий на АЦ KFeMoS было значительно выше, чем в случае Co и Ni промоторов. Это может являться возможным объяснением очень низкой конверсии СГ на KFe $\text{MoS}_2$  образце. Добавление калия приводило к снижению конверсии в случае  $\text{MoS}_2$  и Nb $\text{MoS}_2$ , почти полному подавлению конверсии СГ на KFe $\text{MoS}_2$  и увеличению на KCo $\text{MoS}_2$  и KNi $\text{MoS}_2$ . Мы предполагаем, что активность Fe, Co, Ni-промотированных катализаторов в конверсии СГ определяется наличием двойных вакансий (рис. 3.12 б, в). Небольшая разница между активностью непромотированного  $\text{MoS}_2$ -катализатора и Nb $\text{MoS}_2$ -катализатора может объясняться близкой электронной структурой атомов ниобия и молибдена, при которой влияние природы атомов ниобия на АЦ в конверсии СГ не столько велико, как, для Fe, Co или Ni.

При сульфидировании  $\text{MoS}_2$ -катализаторов ионы калия образуют комплекс с сульфидной активной фазой [297]. Природа данного комплекса до конца не изучена. Предположительно, ионы калия интеркалированы между

слоями в кристаллитах  $\text{MoS}_2$  [297]. Для ненанесенных  $\text{MoS}_2$  катализаторов (bulk- $\text{MoS}_2$ ) [298], анализ методом XRD показал увеличение межслойного расстояния в кристаллитах  $\text{MoS}_2$  в результате модифицирования калием данных каталитических систем. Данное явление также было установлено методом XRD для катализатора после испытания [299]. Тем не менее, ПЭМ исследования в работе Anjnl [300] не показали схожего результата. Более подробно влияние калия будет рассматриваться в главе 4.

В условиях сульфидирования металлы в термодинамически стабильных сульфидах:  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{NbS}_2$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  и  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  имеют следующие формальные степени окисления ( $\text{OS}_{\text{Me}}$ ): +4.00, +4.00, +2.00, +1.77 и +1.33, соответственно. Согласно формуле 5,  $\text{OS}_{\text{Me}}$  для атомов металла на 50% сульфидированном ребре  $\text{MeMoS}$  АЦ будут +4.66 и +3.66, соответственно. Данные значения не характерны для Fe/Ni. Десорбция каждого соседнего атома серы уменьшает степень окисления на 1. В двойных вакансиях на  $\text{MeMoS}$  АЦ степень окисления центрального атома будет +2.66, и это значение находится в пределах характерных значений для Fe, Co и Ni. Таким образом, образование двойных вакансий для данных АЦ происходит относительно легко. Так как, степень окисления центрального атома в двойной вакансии равна +2.66, что выше степени окисления Fe, Co, Ni в термодинамически стабильных сульфидах и, соответственно, эти атомы (Fe, Co, Ni) будут электрон-дефицитны.

Замещение атомов молибдена на кобальт на ребрах кристаллитов  $\text{MoS}_2$  изменяет энергию связи атомов серы. В случае  $\text{CoMoS}_2$  катализатора, удаление серы с ребер является экзотермическим процессом, а в случае  $\text{MoS}_2$  эндотермическим [149,151]. Следовательно, промотирование приводит к уменьшению энергии связи атомов серы с ребром, тем самым уменьшает площадь покрытия ребер серой. Авторы [301,302], сочетая методы DFT и термодинамических расчетов показали, что на  $\text{MoS}_2$  образуется преимущественно 50%-сульфидированное M-ребро, а в случае  $\text{CoMoS}_2$  S-

ребро также имеет 50% заполнение серой. В случае  $\text{NiMoS}_2$  М-ребра имеют 0% сульфидирование и S-ребра с 50% покрытием серой.

Согласно работам [52–54], добавление атомов калия к смешанным  $\text{MeMoS}$  АЦ приводило к восстановлению атомов металла и увеличивало сродство к сере смешанных  $\text{K(Me)MoS}$  АЦ. Термодинамически стабильных вакансий на S-ребре, как в отсутствии, так и в присутствии калия, найдено не было [53].

Степень окисления +3 характерна для атомов Fe, поэтому введение небольшого количества электронной плотности в смешанный  $\text{FeMoS}$  АЦ достаточно для стабилизации одиночных вакансий в  $\text{KFeMoS}$  АЦ на М-ребре.

Напротив, атом Ni двойной вакансии на М-ребре имеет степень окисления +2.66, и донирование электронов способно, в лучшем случае, восстановить его до степени окисления +2, которая характерна для этого металла. Кроме того, Ni особенно стабилен в плоско-квадратной координации, которая характерна для металлов с электронной конфигурацией  $d^8$ . Дальнейшее восстановление никеля затруднено, так как в этом случае электроны должны пойти на более высоко-энергетичные  $d_{x^2-y^2}$  орбитали. В этом состоянии, атом Ni слабо связывает пятый лиганд, если вообще связывает, и в таком случае, атом Mo в двойной вакансии  $\text{KNiMoS}$  АЦ должен координировать молекулу CO на себя сильнее по сравнению с атомом Ni. Наблюдаемая высокая активность для  $\text{KNiMoS}_2$  катализатора позволяет предположить, что его кажущая конверсия ограничена процессом, отличным от процесса для других катализаторов, вероятно за счет значительно улучшенной десорбции продуктов.

С точки зрения свойств, АЦ  $\text{CoMoS}$  на М-ребре располагаются между АЦ  $\text{FeMoS}$  и  $\text{NiMoS}$ . Сульфиды Co (III) не существуют в стабильных формах. Ближайшее соединение  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , которое можно описать как смешанный сульфид Co (II, III). Напротив, сульфид  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  существует, хотя он не является самым стабильным сульфидом железа. По этой причине,  $\text{KCoMoS}$  АЦ на М-ребре существуют в форме активных двойных вакансий в условиях конверсии

СГ, хотя их Лысовская кислотность значительно снижена в сравнении с CoMoS АЦ.

Согласно [53], модификация калием двойных вакансий на М-ребре FeMoS АЦ приводит к увеличению сродства к сере (за счет процесса  $[\text{vac}][\text{vac}] + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2 + [\text{vac}][\text{S}]$ ) с 0.7 до 1.3 эВ. Так как энергия реакции  $S_{\text{surf}} + \text{H}_2 = \text{CUS}_{\text{surf}} + \text{H}_2\text{S}$  ниже 1.2 эВ, процесс термодинамически осуществим [151,303–305], поэтому двойные вакансии могут образовываться в случае FeMoS АЦ, но не в случае KFeMoS АЦ. В то же время, было показано [53,54], что значения сродства к сере для (K)NiMoS АЦ на М-ребре были отрицательны, как в случае модифицированного, так и немодифицированного калием АЦ. С точки зрения свойств CoMoS АЦ находятся где-то посередине, демонстрируя отрицательное сродство серы для CoMoS АЦ и 0.8 эВ для KCoMoS АЦ, все еще позволяя получать двойные вакансии.

Таким образом, можно предположить, что конверсия синтез-газа на (K)MeMoS<sub>2</sub> катализаторах протекает на двойных вакансиях на М-ребрах, а S-ребра неактивны. В случае (K)MoS<sub>2</sub> и (K)NbMoS<sub>2</sub> конверсия синтез-газа, вероятно, происходит на S-ребрах. Для S-ребра (Nb)MoS<sub>2</sub> каждый атом молибдена имеет две вакансии, тогда как вакансии соседних атомов группируются попарно (рис. 3.12 а). Две вакансии одного атома Мо на 50% сульфидированном S-ребре разделены атомами серы. Таким образом, молекулы или интермедиаты, адсорбированные на данных вакансиях, вряд ли будут взаимодействовать друг с другом. С другой стороны, для двойной вакансии (рис. 3.12 б, в), каждая вакансия близка к аналогичной на одном соседнем атоме Мо (или Ме в случае промотированного катализатора), и адсорбаты на двух соседних атомах металла могут взаимодействовать друг с другом. Качественное различие между активными центрами приводит к различиям роста углеводородной цепи на катализаторах (K)(Nb)MoS<sub>2</sub> и (K)MeMoS<sub>2</sub>, где Ме = Co, Ni (рис. 3.11).

По меньшей мере два фактора могут вызвать низкую селективность по отношению к УВ на  $K(Me)MoS_2$   $Me = Nb, Co, Ni$  катализаторах (рис. 3.7): добавление калия может стабилизировать алкильные промежуточные соединения, предотвращая десорбцию алканов, или повышенная активность реакции введения CO может способствовать превращению алкильных промежуточных соединений перед их десорбцией. Очевидно, что подавление способности к гидродеоксигенации само по себе не играет роли, потому что разрыв связи в CO необходим для роста цепи.

Анализ продуктов конверсии синтез-газа на катализаторах  $KCoMoS_2/KNiMoS_2$  показал наличие заметных количеств  $C_{4-5}$  продуктов с линейным и разветвленным строением. Коэффициент роста цепи ( $\alpha$ ) на  $KCoMoS_2$  и  $KNiMoS_2$  значительно выше, чем на других катализаторах (рис. 3.11). Их высокая кажущаяся активность в основном обусловлена значительно увеличенным ростом цепи. Добавление калия восстанавливает атомы металлов и это приводит к увеличению нуклеофильности алкильных и гидридных интермедиатов, что должно значительно повысить активность в реакции внедрения молекулы CO, даже если молекула CO адсорбируется слабо. С другой стороны, модификация калием приводит к снижению гидрирующей/гидродеоксигенирующей активности катализаторов, что приводит к снижению выхода углеводородов.

По сравнению с  $KMoS_2$ -катализатором, образцы, промотированные Co и Ni, показали большую конверсию СГ. Увеличение активности  $KNiMoS_2$  коррелирует с увеличением стабильности связи Mo-H на АЦ NiMoS на М-ребре [53]. Увеличенная энергия связи Mo-H, вероятно, подразумевает увеличенную энергию связи Mo-CH<sub>3</sub>. С другой стороны, повышенная активность катализатора  $CoMoS_2$  коррелирует с уменьшением энергий связи Mo-H и Co-CO. Катализатор  $KNiMoS_2$  имеет более низкие энергии адсорбции CO и H в сравнении с  $KCoMoS_2$ , поэтому можно заключить, что активность в реакции конверсии синтез-газа в этом случае определяется либо десорбцией, либо другой реакцией с участием разрыва связи Ni-X (X – лиганд). Активность

катализаторов без К в реакции конверсии СГ, четко коррелирует с энергиями связи и Льюисовской кислотностью двойных вакансий на М-ребре. Добавление калия почти полностью подавляет образование углеводородов на KCoMoS и KNiMoS АЦ и смещает выход в сторону образования спиртов.

### 3.7. Заключение

1. Наибольшую конверсию среди всех образцов показал непромотированный дисульфид молибдена. Промотирование MoS<sub>2</sub> металлами Nb, Fe, Co и Ni приводило к уменьшению конверсии СГ. Конверсия СГ уменьшалась в следующем ряду: MoS<sub>2</sub>>NbMoS<sub>2</sub>>FeMoS<sub>2</sub>>CoMoS<sub>2</sub>>NiMoS<sub>2</sub>.

2. В присутствии калия конверсия СГ увеличивалась на CoMoS<sub>2</sub> и NiMoS<sub>2</sub> катализаторах, а в случае MoS<sub>2</sub>, NbMoS<sub>2</sub>, FeMoS<sub>2</sub> конверсия уменьшалась. Конверсия СГ уменьшалась в следующем ряду: KCoMoS<sub>2</sub>>KMoS<sub>2</sub>>KNbMoS<sub>2</sub>>KNiMoS<sub>2</sub>>KFeMoS<sub>2</sub>.

3. 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 СО по связи металл-углерод поверхностного алкильного интермедиата.

4. Конверсия синтез-газа может протекать либо на непромотированном S-ребре (K)MoS<sub>2</sub> катализатора, либо на двойных вакансиях на М-ребре (K)MeMoS<sub>2</sub> катализаторов. Промотирование S-ребра Fe, Co или Ni подавляет активацию водорода, что приводит к снижению конверсии синтез-газа. Промотирование М- ребра Fe, Co или Ni приводит к образованию двойных вакансий, которые являются активными центрами в конверсии синтез-газа.

#### 4. Исследование влияния калия на активность $\text{CoMoS}_2$ катализатора в конверсии синтез-газа

##### 4.1. Состав катализаторов и текстурные характеристики носителя

Для приготовления  $\text{KCoMoS}_2$  катализаторов был использован  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  полученный на Рязанском НПЗ. В таблице 4.1 приведены данные для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  носителя.

Таблица 4.1

Результаты морфологического анализа для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  носителя.

| Катализатор                    | Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ | Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$ | Средний диаметр пор, нм |
|--------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 183.0                                       | 0.8                               | 7.8                     |

Была приготовлена серия  $(\text{K})\text{-CoMoS}_2$  катализаторов с различным содержанием калия ( $\text{K} = 0\text{-}15\%\text{мас}$ ) и для сравнения катализаторы, не содержащие атом-металл промотор кобальт или модификатор калий, для оценки влияния калия на каталитическую активность. В таблице 4.2 представлен состав приготовленных и испытанных катализаторов в условиях конверсии синтез-газа в спирты.

Таблица 4.2

Состав синтезированных и испытанных катализаторов.

| Катализатор                                            | Состав, $\%\text{мас.}$ |     |      |     |
|--------------------------------------------------------|-------------------------|-----|------|-----|
|                                                        | Mo                      | Co  | K    | P   |
| $\text{K}_{5.0}\text{CoPMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  | 12.0                    | 3.7 | 5.0  | 0.3 |
| $\text{K}_{7.5}\text{CoPMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  | 12.0                    | 3.7 | 7.5  | 0.3 |
| $\text{K}_{10.0}\text{CoPMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 12.0                    | 3.7 | 10.0 | 0.3 |
| $\text{K}_{15.0}\text{CoPMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 12.0                    | 3.7 | 15.0 | 0.3 |
| $\text{K}_{10.0}\text{PMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$   | 12.0                    | 0.0 | 10.0 | 0.3 |
| $\text{CoPMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$                | 12.0                    | 3.7 | 0.0  | 0.3 |

Сравнение результатов каталитических испытаний образцов, приготовленных из соединений  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  и не содержащего фосфор

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , показал, что фосфор не оказывает существенного влияния на каталитическую активность в получении спиртов из синтез-газа.

#### 4.2. Влияние различных концентраций калия на конверсию синтез-газа

Данные по конверсии синтез-газа на  $(\text{K})\text{-CoMoS}_2$  катализаторах с различным содержанием калия,  $\text{KMoS}_2$  и  $\text{CoMoS}_2$  приведены на рисунке 4.1.

Суммарные полученные экспериментальные данные приведены в приложении 3.

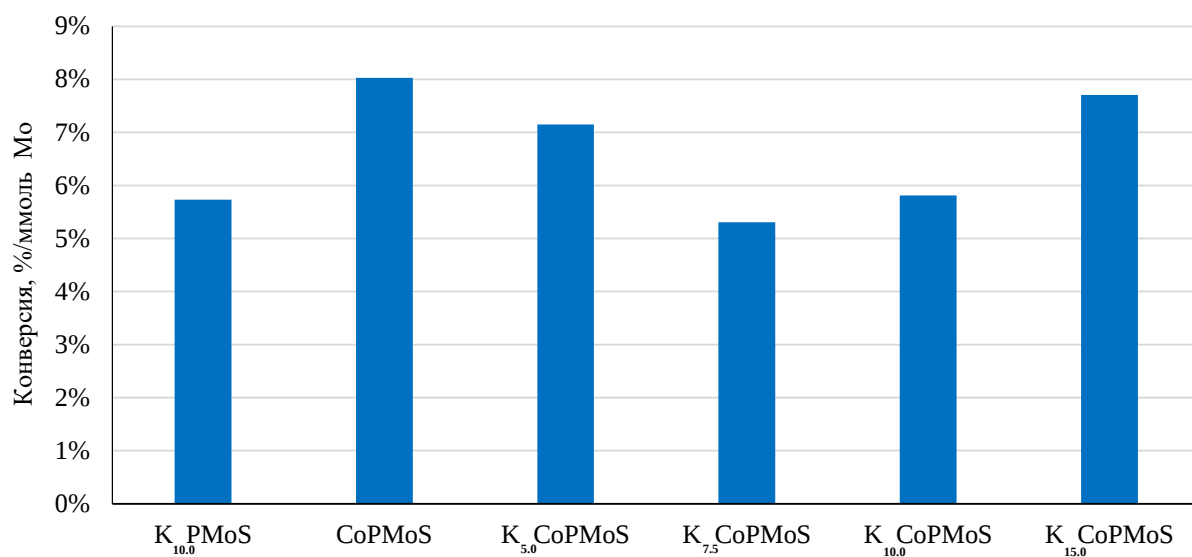


Рисунок 4.1. Конверсия синтез-газа на  $(\text{K})\text{-CoPMoS}_2$  катализаторах,  $\text{KPMoS}_2$  и  $\text{CoPMoS}_2$ .

Высокая конверсия СГ на образце, содержащем 5%<sup>мас</sup> калия, достигается за счет высокого выхода углеводородов. Из рисунка видно, что добавление калия от 7.5 до 15.0%<sup>мас</sup> к  $\text{CoMoS}$ -образцам увеличивает конверсию синтез-газа. Для непротитированного образца конверсия была 6 %/ммоль Мо. Максимум конверсии СГ наблюдался на образце  $\text{CoMoS}_2$  и составляла 8% с 1 ммоль d-металла.

### 4.3. Влияние содержания калия на селективность образования различных продуктов

#### 4.3.1. Селективность образования целевых продуктов

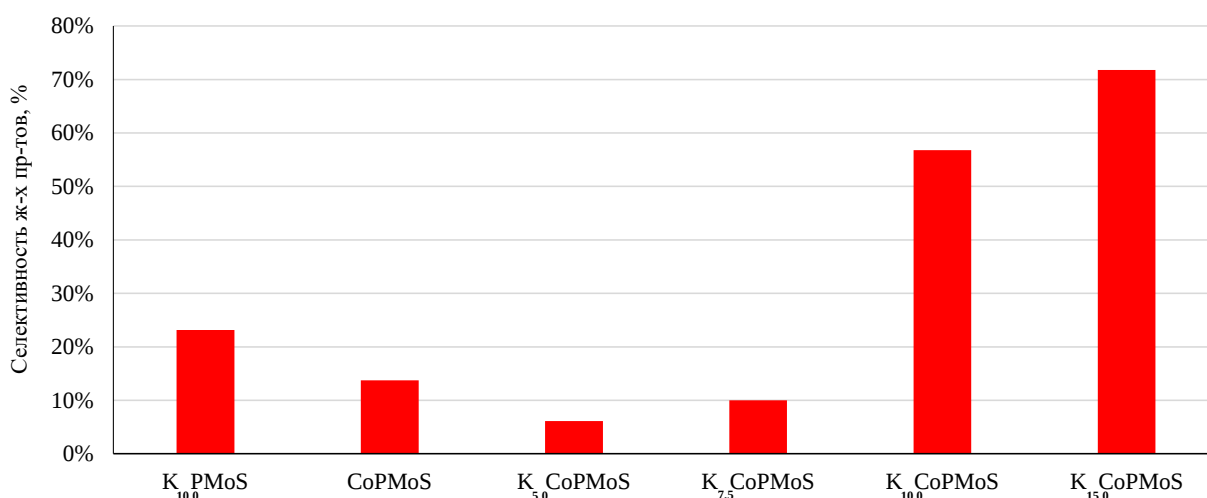


Рисунок 4.2. Селективность образования жидких продуктов для (K)-CoPMoS<sub>2</sub> катализаторов, KPMoS<sub>2</sub> и CoPMoS<sub>2</sub>.

На рисунке 4.2 показана селективность по жидким продуктам. Модификация калием исходного CoPMoS<sub>2</sub> приводила в случаях 5% и 7.5%<sup>мас</sup> к снижению селективности по жидким продуктам, а в случаях 10.0% и 15.0%<sup>мас</sup> к резкому росту. Катализатор без промотора показал селективность на уровне 23%.

Для образца, не содержащего калий, основными жидкими продуктами были УВ. Увеличение содержания калия способствовало повышению выхода C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> спиртов. Отмечено, что в спиртовой фракции продукта преобладает этанол.

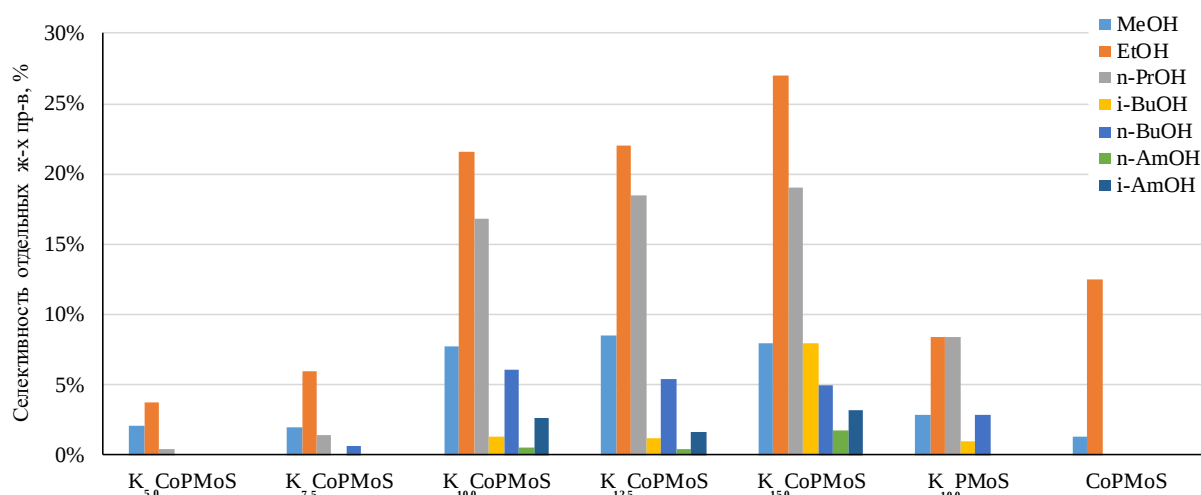


Рисунок 4.3. Селективности образования различных спиртов на (K)-CoPMoS<sub>2</sub> катализаторах, KPMoS<sub>2</sub> и CoPMoS<sub>2</sub>.

На рисунке 4.3 показана селективность образования отдельных спиртов. Для всех образцов, содержащих калий и кобальт, селективность по этанолу была максимальной. В случае добавления 10.0%<sup>мас</sup> и 15.0 %<sup>мас</sup> 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 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> спиртов в небольших количествах были получены сложные эфиры, кетоны и разветвленные спирты. Из них выход этилацетата был максимальным.

#### 4.3.2. Селективность образования побочных продуктов

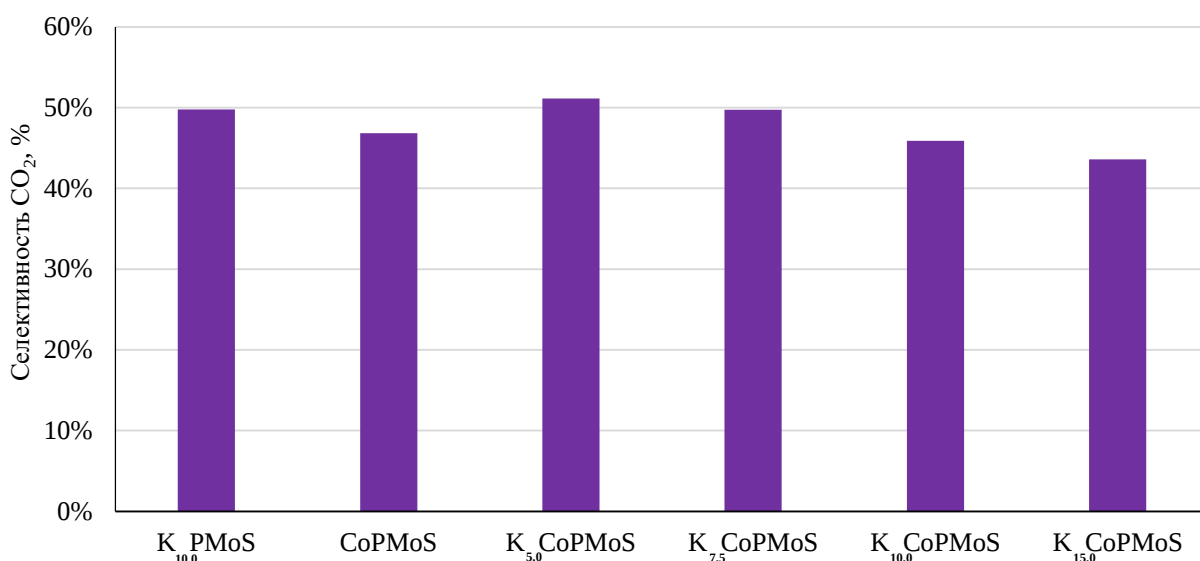


Рисунок 4.4. Селективность CO<sub>2</sub> на (K)-CoPMoS<sub>2</sub> катализаторах, KPMoS<sub>2</sub> и CoPMoS<sub>2</sub>.

На рисунке 4.4 показаны значения селективности CO<sub>2</sub> для различных образцов. Уровень селективности CO<sub>2</sub> был примерно одинаков для всей серии и находился в интервале 45-50%. Добавление калия слабо сказывалось на общей селективности CO<sub>2</sub>.

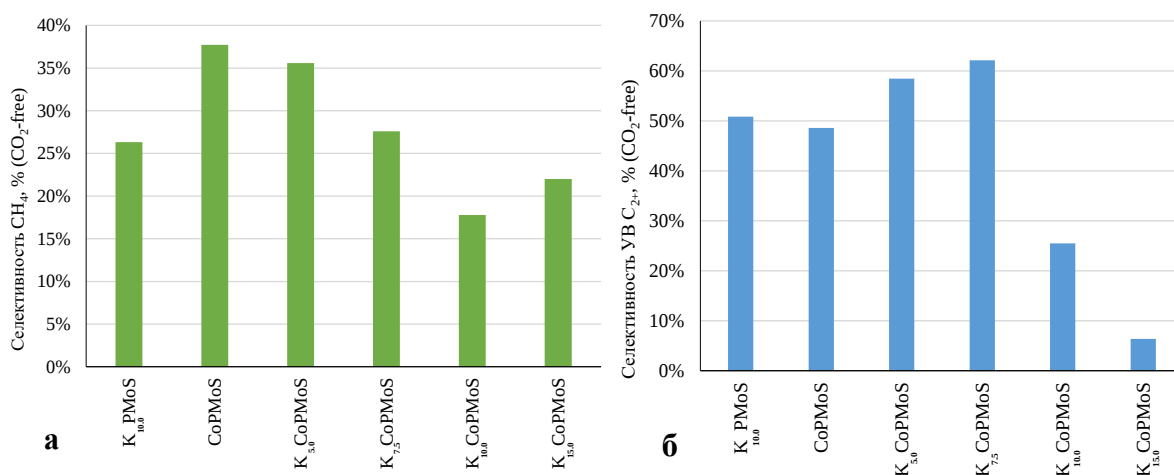


Рисунок 4.5. (а) Селективность образования метана для (K)-CoPMoS<sub>2</sub> катализаторов, KPMoS<sub>2</sub> и CoPMoS<sub>2</sub> и (б) селективность образования C<sub>2+</sub> УВ для (K)-CoPMoS<sub>2</sub> катализаторов, KPMoS<sub>2</sub> и CoPMoS<sub>2</sub>.

На рисунке 4.5 (а) показаны селективности образования метана для образцов, модифицированных калием, и образцов без калия и/или промотора. Видно, что с увеличением содержания калия селективность снижается до (~17% CH<sub>4</sub> и ~25% C<sub>2+</sub> УВ) на образце K<sub>10.0</sub>CoPMoS<sub>2</sub>. Дальнейшее увеличение

содержания калия до 15%<sup>мас</sup> приводит к увеличению селективности. Непромотированный катализатор с содержанием калия 10%<sup>мас</sup> показал селективность на уровне промотированного кобальтом образца  $K_{7.5}CoPMoS_2$ .

На рисунке 4.5 (б) показаны селективности образования остальных УВ в сумме ( $C_{2+}$  УВ). Максимум селективности образования  $C_{2+}$  УВ наблюдался для образца с содержанием калия 7.5 %<sup>мас</sup>. Увеличение содержания калия до 10, 15%<sup>мас</sup> резко снижал селективность. Минимум селективности был на образце состава  $K_{15.0}PCoMoS_2$ . В случае образцов  $K_{10.0}PMoS_2$  и  $CoPMoS_2$  уровень селективности образования  $C_{2+}$  УВ был на уровне 50%.

#### 4.4. Исследование каталитических образцов методами электронной микроскопии

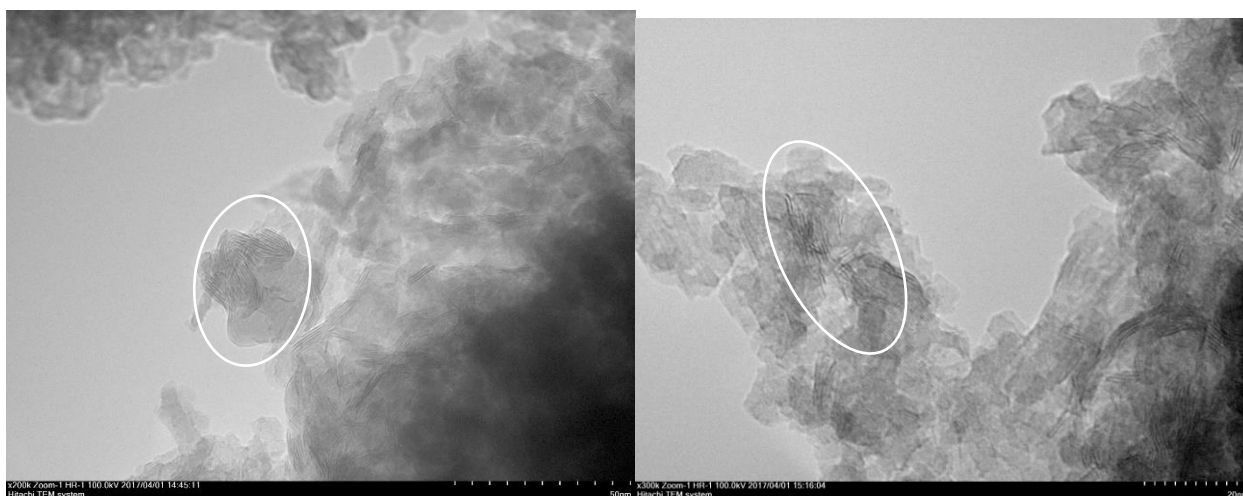


Рисунок 4.6. ПЭМ изображения KCoMoS<sub>2</sub> катализатора с разрешением в 50 и 20 нм. Белыми овалами показаны кристаллиты дисульфида молибдена.

Таблица 4.3. Зависимость морфологических параметров дисульфида молибдена от количества калия в образце.

| Образец                                                               | Средняя длина слоя, нм | Среднее число слоев, шт |
|-----------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|
| K <sub>5.0</sub> CoPMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 4.59                   | 1.84                    |
| K <sub>7.5</sub> CoPMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 4.90                   | 1.93                    |
| K <sub>10.0</sub> CoPMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.38                   | 2.14                    |
| K <sub>15.0</sub> CoPMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.27                   | 2.43                    |
| K <sub>10.0</sub> PMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 5.02                   | 2.12                    |

На снимках (рис. 4.6), полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, видна активная фаза, которая представляет из себя пачки кристаллитов дисульфида молибдена

(отмечена белыми овалами). По данным ПЭМ была собрана статистика по влиянию различной концентрации калия на среднее число и среднюю длину слоев в кристаллитах дисульфида молибдена (табл. 4.3).

#### 4.5. Частота оборотов активного центра в конверсии синтез газа

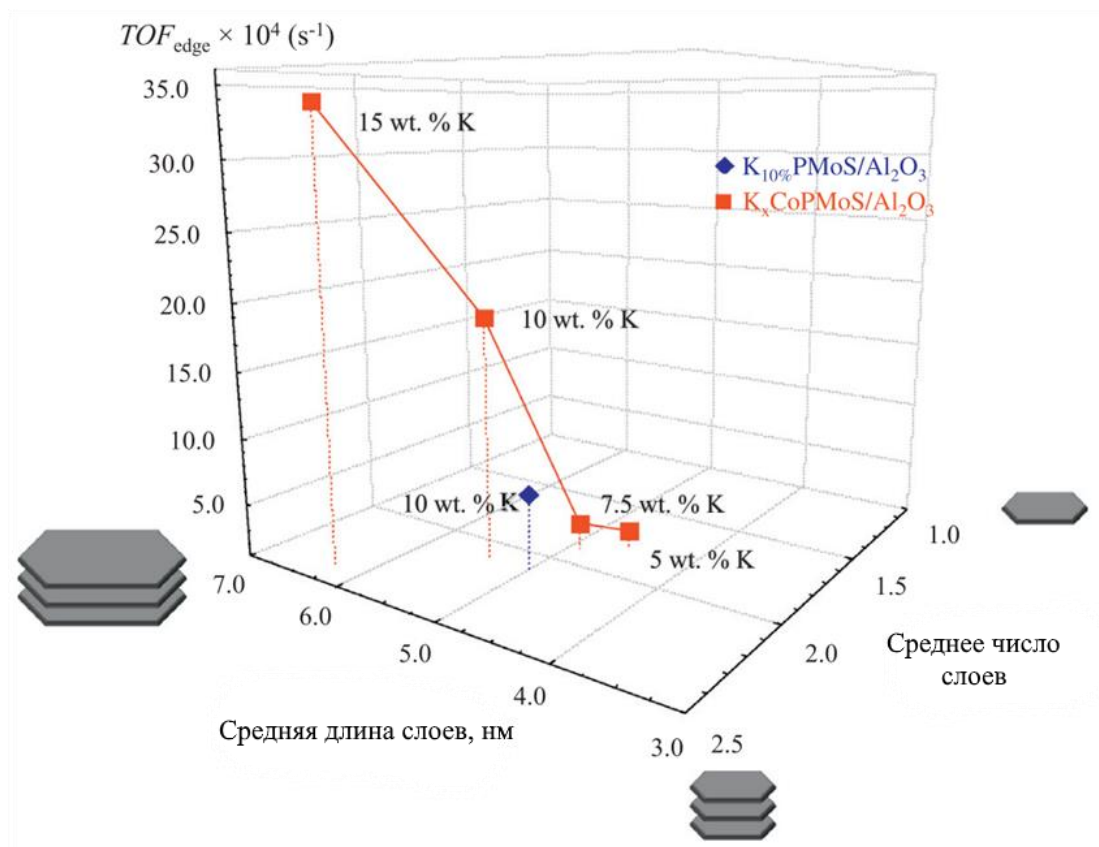


Рисунок 4.7. Зависимость  $TOF_{edge}$  синтеза спиртов от среднего размера и числа слоев в кристаллитах  $K_xCoPMoS_2/Al_2O_3$  и  $K_{10.0}PMoS_2/Al_2O_3$ . Условия реакции:  $P=5$  МПа,  $T=360^\circ C$ ,  $GHSV=760$  л $\cdot$ ч $^{-1}$  $\cdot$ кг.кат $^{-1}$ ,  $CO:H_2:Ar=45:45:10$  [52].

На рисунке 4.7 показана зависимость числа оборотов активного центра (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.

#### 4.6. Коэффициент роста углеродной цепи

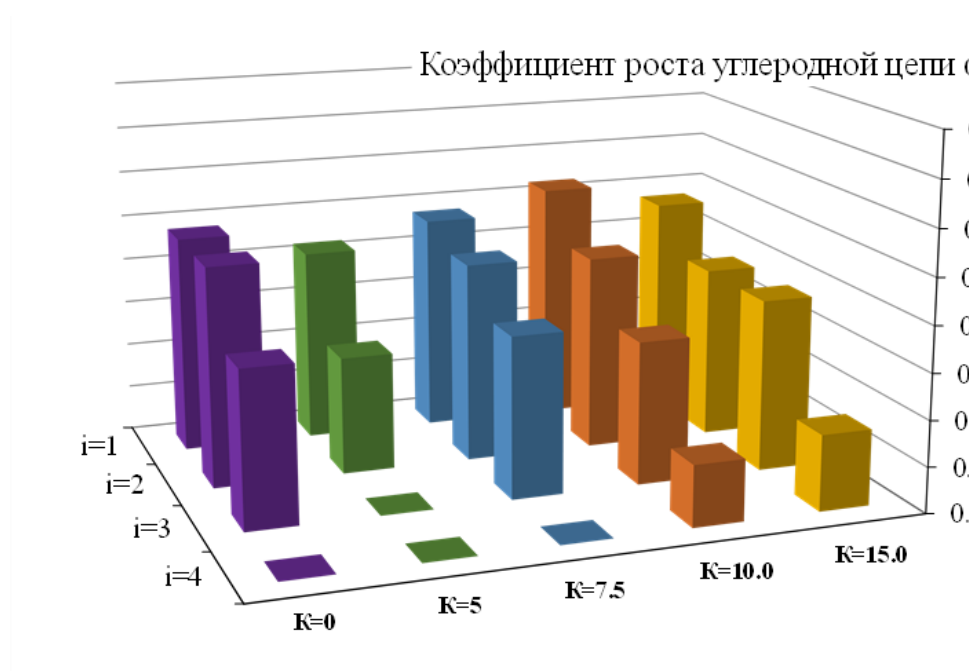
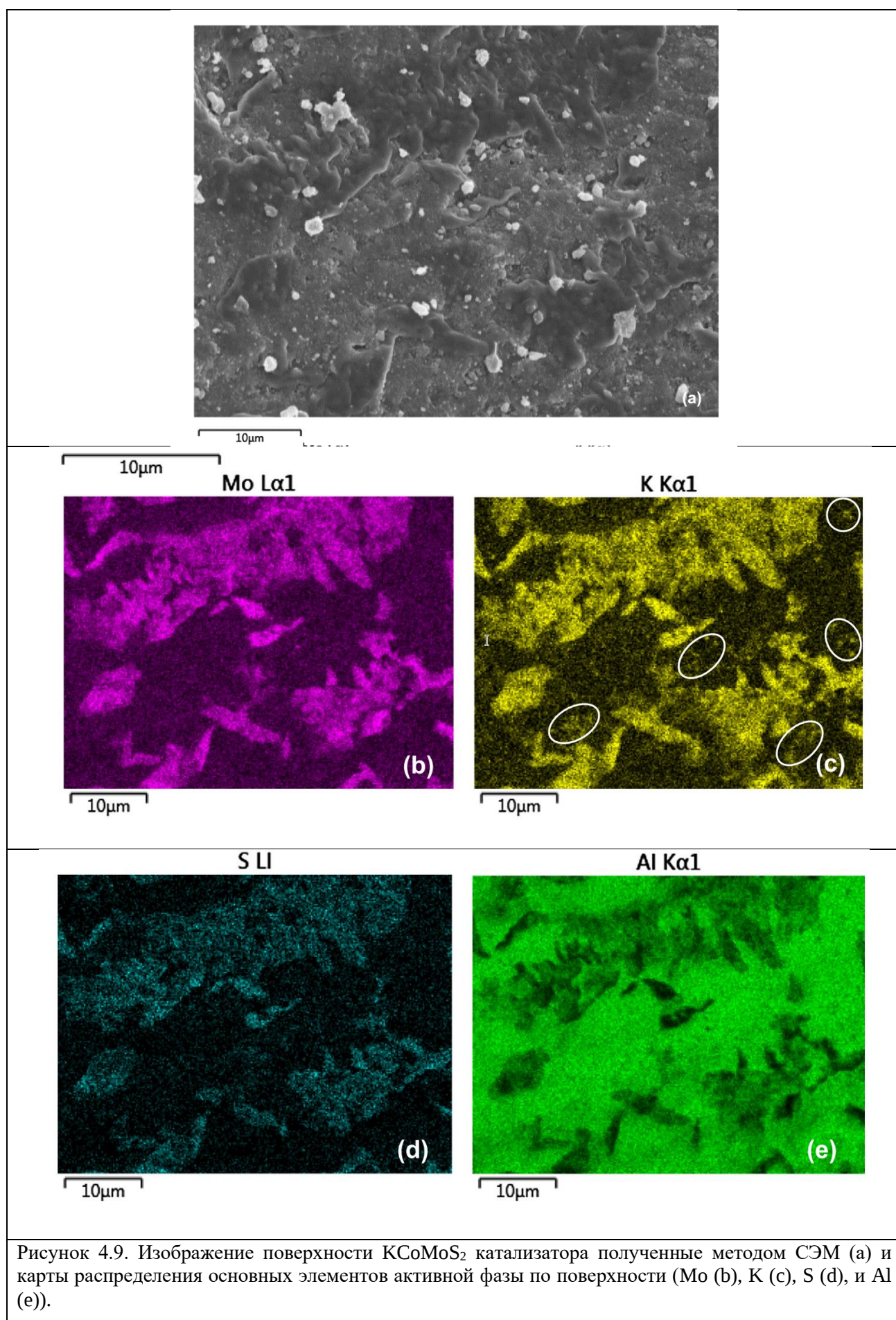


Рисунок 4.8. Коэффициент роста углеродной цепи для (K)-CoPMoS<sub>2</sub> катализаторов.

На рисунке 4.8 показаны зависимости коэффициента роста углеродной цепи  $\alpha$  для катализаторов с различным содержанием калия. Видно, что образец без калия показал высокие значения роста для  $i=1,2,3$ . Добавление калия в количествах 5 и 7.5%<sup>мас</sup> привело к уменьшению значения коэффициента  $\alpha$ , причем в случае 5%<sup>мас</sup> активность катализатора в конверсии СГ снижалась сильнее. В свою очередь увеличение содержания калия до 10-15%<sup>мас</sup> привело к значительному росту величины  $\alpha$ . Кроме увеличения коэффициента  $\alpha$ , также наблюдалось появление коэффициента  $\alpha$  для  $i=4$ .



#### 4.7. Обсуждение полученных результатов

Влияние калия на морфологию активной фазы исследовано методами СЭМ и ПЭМ (рис. 4.9 и 4.6, соответственно). Результаты были опубликованы в [110,306–308]. Карты распределения Mo, K и S, полученные на поверхности катализатора KCoMoS<sub>2</sub> полностью совпадают. Это означает, что элементы образуют единую фазу. Также на поверхности катализатора наблюдалась отдельная фаза, содержащая K (обозначенные овалами на рисунке 4.9 (с)). Эта фаза наблюдалась только на карте распределения K (рис. 4.9 (с)). Было выдвинуто предположение, что этой фазой может быть K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub> или калий-карбоксилатные кристаллиты. На рисунке 4.7 и в таблице 4.3 показано влияние K на структуру кристаллитов MoS<sub>2</sub> и каталитическую активность. С ростом содержания многослойных кристаллитов MoS<sub>2</sub> выход спиртов увеличивался с одновременным уменьшением выхода УВ (рис. 4.5). Следовательно, на активных центрах, модифицированных калием, расположенных на ребрах кристаллита MoS<sub>2</sub>, получались преимущественно спирты. Таким образом, можно контролировать отношение спирты/углеводороды за счет изменения концентрации K.

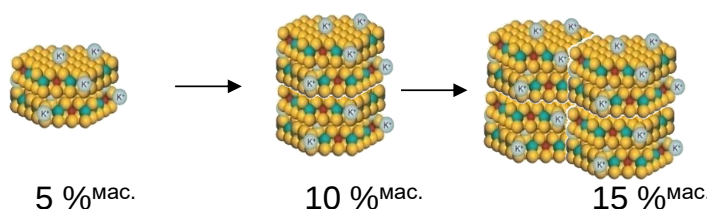


Рисунок 4.10. Схематичное изображение влияния содержания калия в KCoMoS<sub>2</sub> катализаторах.

В соответствии с «рёберно-обручевой» моделью реакция гидрирования протекает преимущественно на так называемых

«обручах» кристаллитов дисульфида молибдена, а на «ребрах» кристаллитов располагаются преимущественно центры гидрогенолиза тиофена [163]. В [294,308] была высказана гипотеза об аналогии АЦ отвечающих за реакции ГИД/ГДС в конверсии тиофена и АЦ, отвечающих за реакции образования УВ/спиртов в конверсии СГ. Так, АЦ образования УВ являются медленные центры (центры на «обручах»), а АЦ образования спиртов являются, так

называемые, быстрые центры (центры на «ребрах») в кристаллитах  $\text{MoS}_2$ . Увеличение длины частицы определяет количество АЦ, расположенных на «обручах» кристаллита  $\text{MoS}_2$ . Добавление калия способствует увеличению как среднего числа слоев, так и средней длины кристаллитов  $\text{MoS}_2$  (табл. 4.3). Согласно [110], увеличение содержания К до 15.0 %<sup>мас</sup> приводит к слипанию кристаллитов  $\text{MoS}_2$  боковыми гранями и далее росту их линейного размера. Влияние калия схематично показано на рисунке 4.10. На более мелких кристаллитах число высококоординационных и ненасыщенных активных центров выше и реакции ГИД и образования углеводородных цепей, протекают преимущественно на них. На «рёбрах»  $\text{MoS}_2$  располагаются АЦ (низкокоординационные ненасыщенных центры) синтеза спиртов, число которых увеличивается при увеличении вертикальных размеров кристаллита (увеличение числа слоев в  $\text{MoS}_2$ ). Таким образом, увеличение количества слоев в кристаллите и доля активных центров на «обручах» способствуют образованию спиртов и подавляют образование алканов.

Каталитические испытания промотированных кобальтом и непромотированных образцов показали, что кобальт способствует образованию спиртов [110]. Исследования, проведенные в работе [291] показали, что присутствие кобальта увеличивает число слоев кристаллита  $\text{MoS}_2$  при соотношении  $\text{Mo}:\text{Co} = 2:1$ . В присутствии кобальта количество активных центров синтеза спирта на «ребрах» кристаллита увеличивается, а количество активных центров гидрирования на «обручах» уменьшается [309]. Сравнивая реакцию ГДС [307,310,311] и конверсию синтез-газа [230,308] на модифицированных щелочью сульфидах  $\text{CoMo}$ , вместе с исследованием морфологии кристаллитов  $\text{MoS}_2$ , был сделан вывод о том, что активными центрами, ответственными за синтез спиртов являются модифицированные калием активные центры, обеспечивающие в ходе реакции ГДС гидрогенолиз  $\text{C-S}$ -связи.

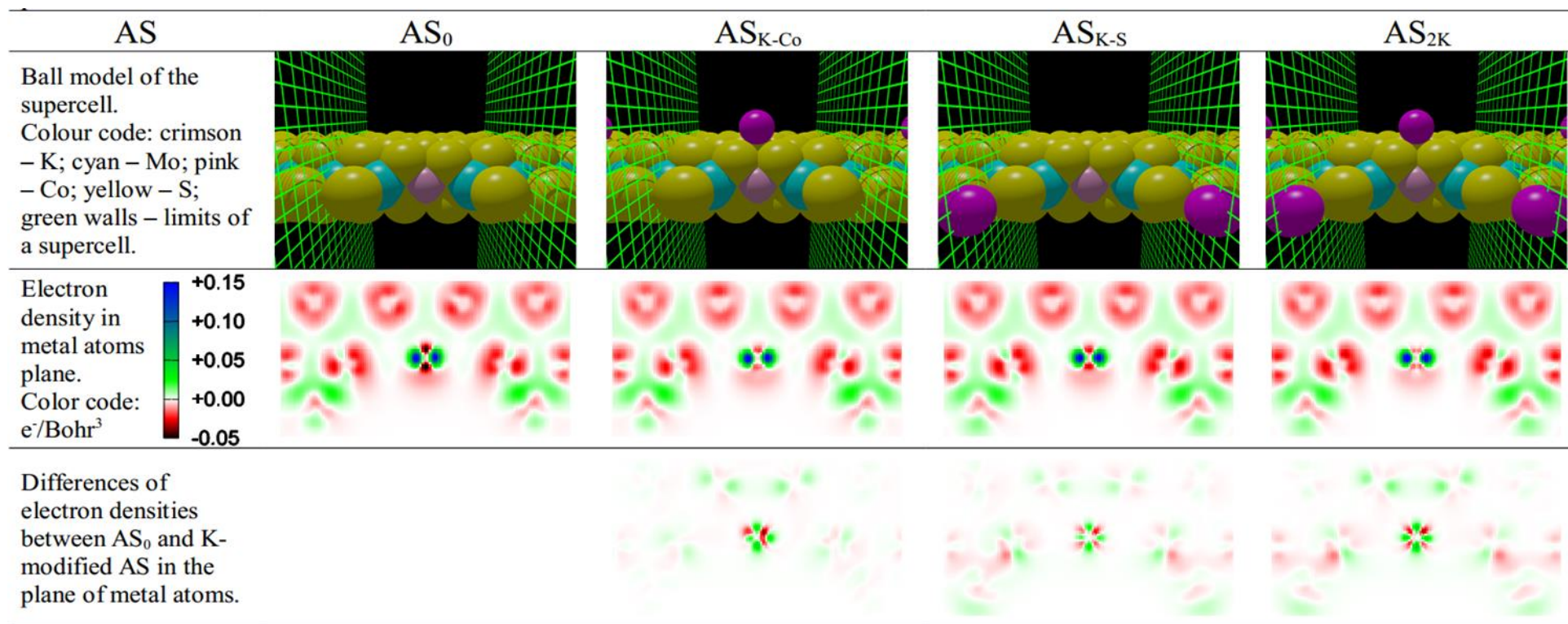


Рисунок 4.11. Карты распределения электронной плотности для моделей АЦ CoMoS без калия (AS<sub>0</sub>) и с различным количеством калия (AS<sub>K-Co</sub>, AS<sub>K-S</sub>, AS<sub>2K</sub>).

На рисунке 4.11 показаны карты распределения электронной плотности для моделей АЦ CoMoS без калия и с калием. Полученные результаты квантово-химических расчетов [53,54] показывают влияние калия на активные центры фазы CoMoS, которое проявляется в переносе электронной плотности от атома калия к атому переходного металла (преимущественно к Co) и, тем самым, в уменьшении электронного дефицита атома Co.

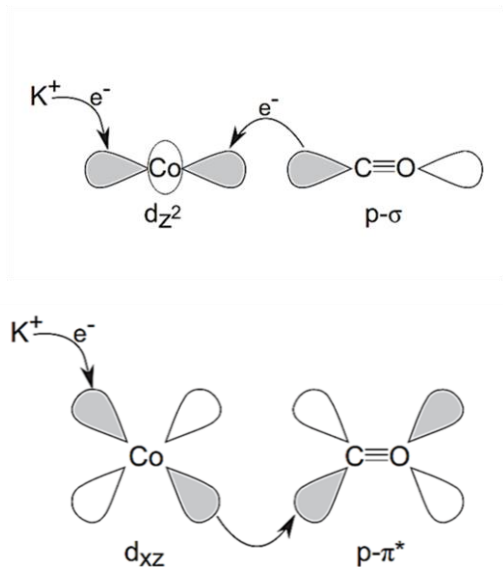
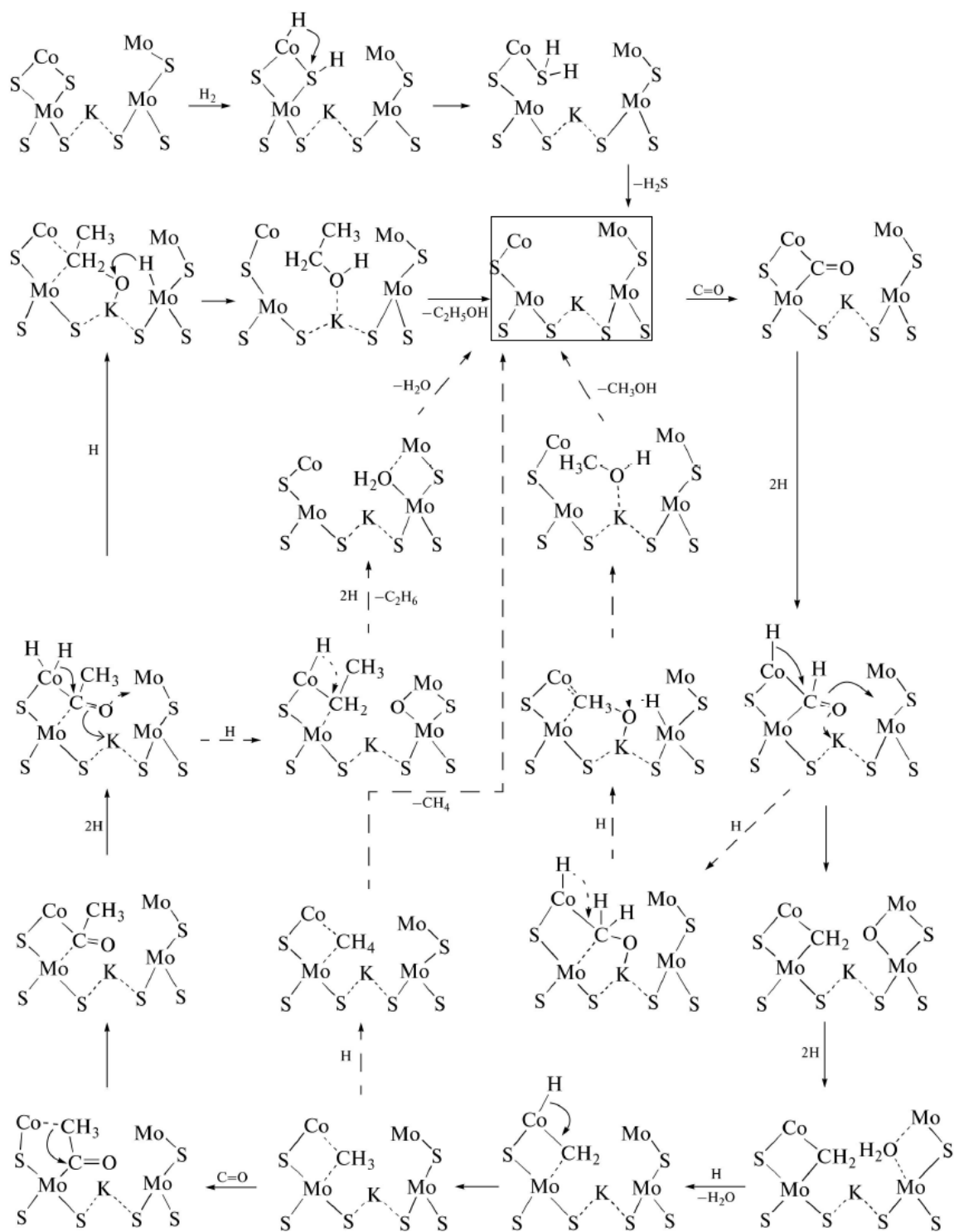


Схема 4.1. Схематическое представление влияния калия на электронное состояние АЦ CoMoS.

Схематично механизм данного воздействия показан на схеме 4.1. Калий способствует передаче электронной плотности на  $d$ -орбиталь атома кобальта и, тем самым, препятствует прямому донированию электронов с молекулы CO на кобальт и облегчает обратное донирование электронов на разрыхляющие орбитали молекулы CO. Следствием этого является снижение кислотности Льюиса АЦ. Кроме того, калий способствует диссоциативной

адсорбции молекулярного водорода на АЦ.

**a**



б

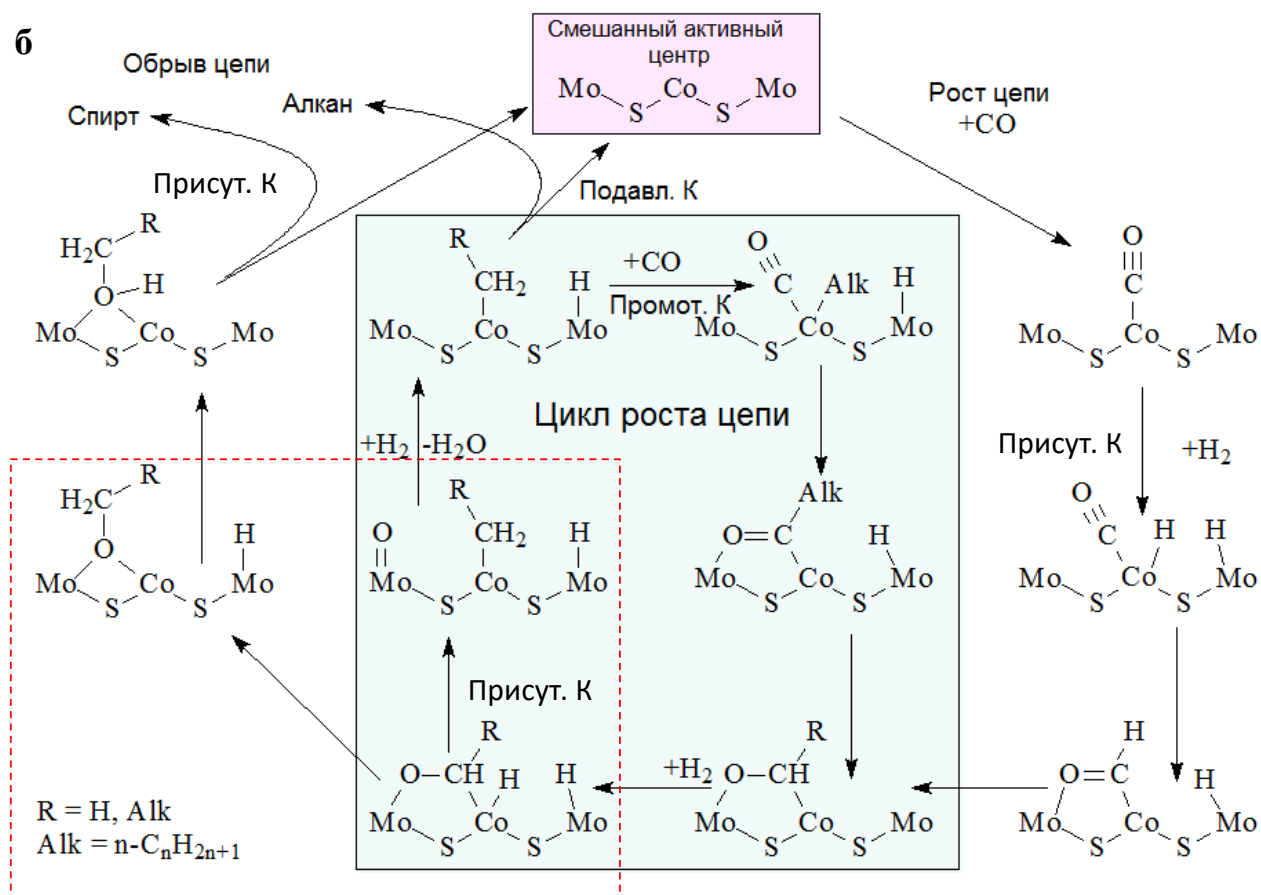


Схема 4.2. а) Ранее предложенная схема конверсии синтез-газа на  $\text{KCoMoS}_2$  катализаторе [230]; б) Новая схема конверсии синтез-газа на  $\text{KCoMoS}_2$  катализаторе. Красным квадратом отмечена «развилка» на образование алкоксидного или алкильного интермедиатов из адсорбированного альдегид-подобного интермедиата.

Ранее в [230] был предложен механизм конверсии синтез-газа на  $\text{KCoMoS}_2$  катализаторах. (схема 4.2 а). Данный механизм предполагал, что гидрогенолиз связи  $\text{C-O}$  происходит при адсорбции молекулы  $\text{CO}$  на  $\text{Co-Mo}$  АЦ, с дальнейшим образованием УВ. Координация молекулы  $\text{CO}$  кислородом на  $\text{K}$  или  $\text{Mo}$  способствовала образованию спирта. Рост углеводородной цепи происходил внедрением молекулы  $\text{CO}$  в адсорбированный алкильный фрагмент, но не уточнялось влияние калия на селективность катализируемого процесса.

Впоследствии механизм превращения  $\text{CO}$  был уточнен и предложена обновленная схема влияния калия в конверсии синтез-газа на  $\text{KCoMoS}_2$  катализаторе (схема 4.2 б). Согласно DFT расчетам [53,54], молекула  $\text{CO}$  адсорбируется на  $\text{Co-Mo}$  активных центрах сильнее, чем  $\text{H}_2$ . Это означает, что

водород адсорбируется после СО. Далее происходит внедрение молекулы СО по связи металл-водород с последующим восстановительным элиминированием и дальнейшим образованием адсорбированного альдегид-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 (таблица 4 из [52]) 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.

Калий оказывал значительное влияние на рост углеродной цепи (рис. 4.6). Повышенная активность образцов, содержащих 7.5%<sup>мас</sup>, 10.0%<sup>мас</sup> и 15.0%<sup>мас</sup>, объясняется увеличением коэффициентов роста цепи и появление длинноцепочечных продуктов ( $i=4$ ). Добавление калия приводит к восстановлению атомов металла в АЦ, и к увеличению нуклеофильности алкильных и гидридных поверхностных промежуточных частиц. Даже в условиях слабой адсорбции молекулы СО увеличение нуклеофильности этих частиц благоприятствует реакции внедрения СО. Исходя из данных, приведенных на рисунке 4.6, можно сделать вывод о том, что оптимальным содержанием калия в  $\text{KCoMoS}_2$  катализаторе является 10.0 %, так как в данном случае достигаются самые высокие коэффициенты роста цепи во всей серии катализаторов. (рис. 4.6,  $\alpha_1 = 0.53$ ,  $\alpha_2 = 0.43$ ,  $\alpha_3 = 0.31$ ,  $\alpha_4 = 0.13$ ).

Углерод в реакции гидрогенолиза в  $\text{C}_1$  находится переходном состоянии и окружен тремя водородными атомами, одним атомом Со и одним атомом кислорода. Тогда как углерод в  $\text{C}_{2+}$ -интермедиате окружен алкильным заместителем, двумя атомами водорода, одним атомом Со и одним кислорода и

образование спиртов  $C_{3+}$  и алканов  $C_{2+}$  затруднено. Следовательно, среди продуктов конверсии синтез-газа доминируют этанол и метан [52].

Селективность продуктов конверсии СГ определяется способностью к элиминированию алканов от соответствующих алкильных интермедиатов и реакционной способностью альдегид-подобных интермедиатов на поверхности катализатора (схема 4.2 б). Модификация калием  $CoMoS_2$  активных центров приводит к восстановлению атомов металла на ребрах кристаллита, что снижает энергии адсорбции молекул  $CO$  и  $H_2$  [52]. Высокая полярность связи  $C-O$  способствует ее нуклеофильному гидрогенолизу с последующим ростом цепи или образованием новых углеводородов (красный квадрат, схема 4.2 б). Селективность образования спиртов определяется полярностью связи  $Mo-O$  в адсорбированном альдегид-подобном интермедиате. Таким образом, схема иллюстрирует тот факт, что добавление калия смещает селективность образования от УВ к спиртам.

Для всех исследованных катализаторов наблюдалось последовательное и постепенное снижение  $\alpha_i$  с увеличением длины цепи. Реакционная способность связи  $M-Alk$  по отношению к внедрению молекулы  $CO$  обусловлена стерическими факторами. Таким образом, мы можем ожидать различия в реакционной способности метильных и этильных интермедиатов, но приблизительно подобную реактивность для этил-/н-пропил- и н-пропил-/н-бутил-интермедиатов. В то же время, скорости реакций внедрения  $CO$  в первичные (например, этил) и вторичные (и-пропил) спирты должны значительно различаться и, действительно, было обнаружено большое количество разветвленных продуктов. Постепенное снижение  $\alpha_i$  с увеличением длины цепи обусловлено стерическими затруднениями при внедрении молекулы  $CO$  в разветвленные алкильные интермедиаты.

Разветвленные продукты могут быть получены путем изомеризации алкильных интермедиатов. Добавление этилена в синтез-газ приводило к заметному увеличению конверсии CO с образованием преимущественно C<sub>3</sub> – продуктов [52]. Образование алкенов за счет реакции бета-элиминирования алкильных интермедиатов хорошо изучено в металлоорганической химии и, как известно, является обратимым.

На схеме 4.3 показано равновесие между н-пропильным и изопропиловым фрагментами. Спирты, содержащие изопропиловые фрагменты, были обнаружены среди продуктов (глава 3, рисунок 3.9).

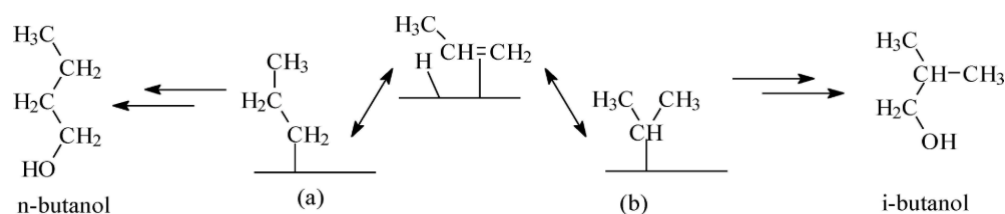


Схема 4.3. Равновесие адсорбированных алкильных частиц и алкена. Маршруты формирования линейных и изо- продуктов.

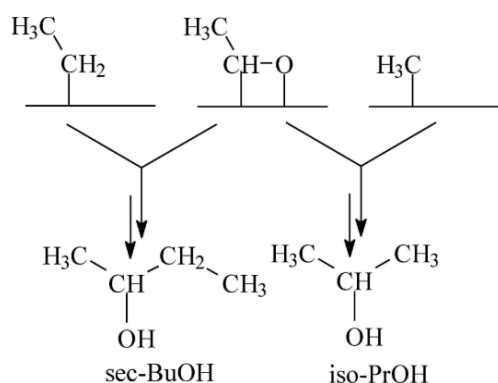


Схема 4.4. Маршрут образования вторичных спиртов по реакции ко-элиминации альдегидо- и алкил-подобных интермедиатов.

Образование вторичного спирта не может быть объяснено данным механизмом, поскольку образование спирта посредством реакции внедрения молекулы CO может давать только первичные спирты. Предположительно, вторичные спирты получают путем ко-элиминации алкил- и

альдегид- подобных интермедиатов (схема 4.4). Сочетание C<sub>2</sub>-фрагментов ранее наблюдалось в экспериментах по конверсии этанола с меченным <sup>13</sup>C [232].

#### 4.8. Заключение

1. Добавление калия существенно влияет как на морфологию, так и на электронные свойства активной фазы. С увеличением содержания калия увеличивается число оборотов CoMoS активного центра в реакции конверсии СГ.

2. На основании полученных экспериментальных данных и результатов расчетов был предложен новый механизм синтеза спирта из СО и Н<sub>2</sub> на активных центрах катализатора KCoMoS<sub>2</sub>. Согласно предложенному механизму, восстановление атомов металла приводит к снижению кислотности Льюиса активных центров. Следствием чего является снижение энергии адсорбции СО и Н<sub>2</sub>, а также диссоциативной адсорбции Н<sub>2</sub>. Уменьшение кислотности снижает оксофильность атома молибдена и тем самым, снижает вероятность разрыва связи С-О. Калий способствует образованию спиртов.

## 5. Исследование конверсии этанола в атмосферах Ar, N<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub> на MoS<sub>2</sub> катализаторах различного состава

### 5.1. Анализ текстурных данных

В таблице 5.1 и на рисунке 5.1 представлены текстурные характеристики носителя и катализаторов на основе MoS<sub>2</sub>.

**Таблица 5.1.**

Текстурные характеристики катализаторов на основе MoS<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

| Катализатор                                         | Общая удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Удельная поверхность микропор, м <sup>2</sup> /г | Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г | Объем пор микропор, см <sup>3</sup> /г | Средний диаметр пор, нм |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *                    | 236.3                                         | 20.7                                             | 0.665                               | 0.008                                  | 14.1                    |
| MoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 127.5                                         | 12.0                                             | 0.498                               | 0.004                                  | 14.1                    |
| KMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 87.6                                          | 13.3                                             | 0.348                               | 0.006                                  | 15.7                    |
| CoMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 93.4                                          | 13.8                                             | 0.312                               | 0.006                                  | 15.0                    |
| KCoMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 57.7                                          | 17.7                                             | 0.241                               | 0.007                                  | 13.3                    |

\*) Оксид алюминия имел мономодальное распределение размера пор со средним значением 14.1 нм. Данный оксид алюминия содержит также некоторое количество микропор.

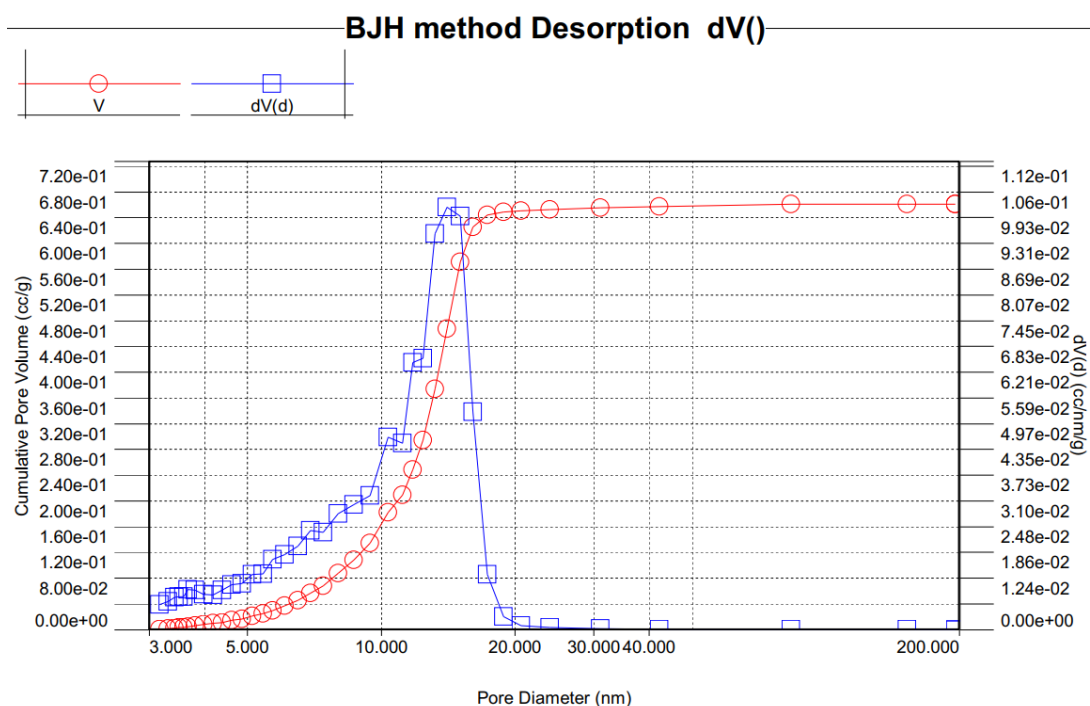


Рисунок 5.1. Распределение объема пор по диаметрам носителя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

При нанесении  $\text{MoS}_2$  на носитель при приготовлении катализатора уменьшается как общая удельная площадь поверхности, так и объем пор. Добавление калия и/или кобальта к  $\text{MoS}_2$  катализатору приводило к увеличению удельной площади поверхности микропор. Катализатор, модифицированный К и промотированный Со, показал наибольшую поверхность микропор среди катализаторов ( $17.7 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

## 5.2. Анализ данных элементного состава катализаторов

В таблице 5.2 представлен элементный состав (К)-(Со)- $\text{MoS}_2$  катализаторов.

| <b>Таблица 5.2</b>                                                 |                    |      |     |           |          |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------|------|-----|-----------|----------|
| Результаты EDX метода для катализаторов на основе $\text{MoS}_2$ . |                    |      |     |           |          |
| Катализатор                                                        | Содержание, мас. % |      |     | Отношение |          |
|                                                                    | Мо                 | К    | Со  | $r^*$     | $t^{**}$ |
| $\text{MoS}_2$                                                     | 13.1               | —    | —   | —         | —        |
| $\text{KMoS}_2$                                                    | 13.9               | 10.2 | —   | —         | 0.90     |
| $\text{CoMoS}_2$                                                   | 12.2               | —    | 3.7 | 0.33      | —        |
| $\text{KCoMoS}_2$                                                  | 12.3               | 12.5 | 3.8 | 0.34      | 0.83     |

\*  $r = \text{Me}/(\text{Me}+\text{Mo})$ , мольное отношение  
 \*\*  $t_K = \text{K}/(\text{Me}+\text{Mo})$ , мольное отношение

Содержание молибдена в полученных образцах находилось в пределах от 12.2% до 13.9%. Степень промотирования  $r = \text{Me}/(\text{Mo}+\text{Me})$  катализаторов  $\text{CoMoS}_2$  и  $\text{KCoMoS}_2$  была практически одинакова (0.33 и 0.34, соответственно). Мольное отношение калия  $t_K = \text{K}/(\text{Me}+\text{Mo})$  находилось в узком интервале для  $\text{KMoS}_2$  и  $\text{KCoMoS}_2$  (0.90 и 0.83, соответственно).

### 5.3. Конверсия этанола в средах инертных газов

#### 5.3.1. Влияние промотирования и модифицирования на конверсию этанола

В приложении №4 приведены данные по конверсии и селективность образования основных и побочных продуктов для конверсии этанола на (K)-(Co)-MoS<sub>2</sub> катализаторах в атмосферах He, Ar, N<sub>2</sub> и реакционной атмосфере (H<sub>2</sub>). На рисунке 5.2 показана конверсия этанола на (K)-(Co)-MoS<sub>2</sub> катализаторах в атмосферах Ar, N<sub>2</sub>, He.

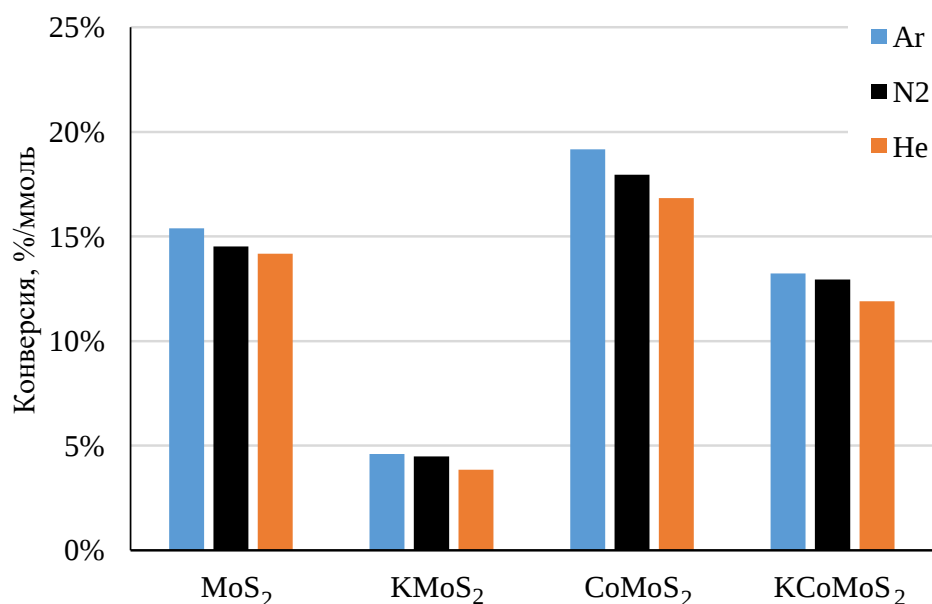


Рисунок 5.2. Конверсия этанола в Ar, N<sub>2</sub> и He средах на (K)-(Co)-MoS<sub>2</sub> катализаторах.

Исходный MoS<sub>2</sub> имел конверсию около 15%/ммоль Mo. Добавление калия к исходному катализатору приводило к значительному снижению конверсии этанола (до значений меньше 5%). Промотирование кобальтом, наоборот, увеличивало конверсию до значения ~17%. Катализатор, одновременно промотированный кобальтом и модифицированный калием, показал уровень конверсии (~14.5%) близкий к MoS<sub>2</sub>. Добавки K и Co значительно изменяли состав продуктов конверсии этанола.

На конверсию этанола оказывала влияние атмосфера проведения реакции: конверсия этанола для  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{KMoS}_2$ ,  $\text{CoMoS}_2$ ,  $\text{KCoMoS}_2$  снижалась в ряду:  $\text{Ar} > \text{N}_2 > \text{He}$ . Наиболее выраженное снижение было обнаружено в случае катализатора  $\text{CoMoS}_2$ .

### **5.3.2. Селективность образования продуктов конверсии этанола**

Были проведены контрольные опыты (blank experiment's) конверсии этанола на исходном носителе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (приложение №4). Эксперименты показали конверсию этанола на уровне в среднем  $\sim 50\%$ . Основным продуктом конверсии был диэтиловый эфир. Конверсия этанола в атмосфере азота не проводилась. Исходя из этих экспериментов можно сделать предварительный вывод, что за формирование большей части диэтилового эфира в продуктах реакции отвечают кислотные центры на оксиде алюминия.

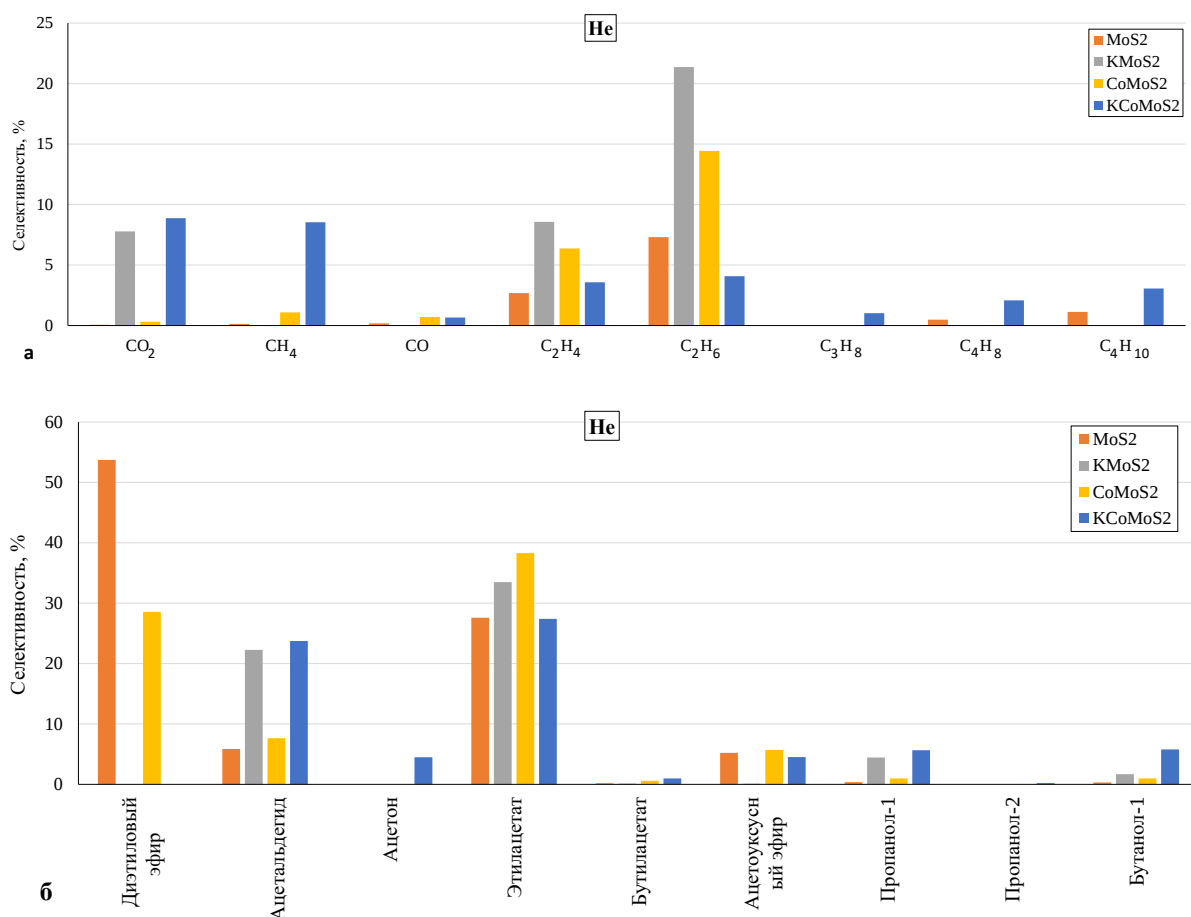


Рисунок 5.3. Селективность образования на катализаторах различного состава в атмосфере гелия: а) CO<sub>2</sub>, CO и УВ, б) ацетона, ацетальдегида, различных эфиров и спиртов.

Добавление MoS<sub>2</sub> активной фазы приводило к увеличению уровня конверсии на ~15-20% в сравнении с чистым носителем. Селективность образования диэтилового эфира уменьшилась, вследствие уменьшения кислотности катализатора, но по-прежнему основным продуктом конверсии этанола на MoS<sub>2</sub> являлся диэтиловый эфир. На активной фазе (MoS<sub>2</sub>) катализатора получались углеводороды (~2%, ~5%, ~1.5% и ~0.5%), соответственно этан, этилен, бутан, бутелен), оксигенаты различного состава: ацетальдегид (~6%), этилацетат (~25%), бутилацетат (~0.2%), пропанол-1 (~0.4%), бутанол-1 (~0.4%) и в небольших количествах CO<sub>2</sub> (~0.1%) и CO (~0.2%).

Модификация калием исходного дисульфида молибдена приводила к резкому уменьшению уровня конверсии до ~5% (рис. 5.2). Это можно объяснить уменьшением кислотности образца, следствием чего было подавление выхода диэтилового эфира (селективность по диэтиловому эфиру во всех инертных средах равна нулю). Помимо этого, добавление калия существенно увеличивало селективность образования  $\text{CO}_2$  (~10%), углеводородов (~6% и ~30%, соответственно этан и этилен), ацетальдегида (~20%), пропанола-1 и бутанола-1 (~3.5% и ~1.5%, соответственно). Добавление калия подавляло выход  $\text{CO}$ , бутана и бутилена.

Катализатор состава  $\text{CoMoS}_2$  показал в среднем увеличение конверсии этанола на ~10% по сравнению с исходным дисульфидом молибдена. Промотирование кобальтом увеличивало селективность образования метана (~1%), этана (~7%), этилена (~6%),  $\text{CO}_2$  (~0.4%),  $\text{CO}$  (~0.7%), ацетальдегида (~7.5%), этилацетата (~35%), бутилацетата (0.8%), пропанола-1 (~1%), бутанола-1 (~1%). В то же время снижалась селективность образования диэтилового эфира (~30%) и подавлялось образование бутана и бутилена.

На  $\text{KCoMoS}_2$  катализаторе конверсия этанола находилась на уровне ~50%. По сравнению с  $\text{KMoS}_2$  добавление кобальта увеличивало селективность образования углеводородов (~8%, ~4% и ~3%, метана, этана и этилена, соответственно), бутилацетата (~0.7%), пропанола-1 (~5%), бутанола-1 (~5.5%). Впервые в продуктах были обнаружены ацетон (~5%) и пропанол-2 (~0.2%). Селективность образования диэтилового эфира была 0%.

### 5.3.3. Влияние природы атмосферы на конверсию этанола

Проведение конверсии этанола в различных инертных средах показало различие в конверсиях и выходах отдельных веществ. Так, согласно рисунку 5.2 конверсия этанола уменьшалась в ряду  $\text{Ar} > \text{N}_2 > \text{He}$ . Эти зависимости наиболее заметны в процессах, протекающих на  $\text{CoMoS}_2$ -катализаторе.

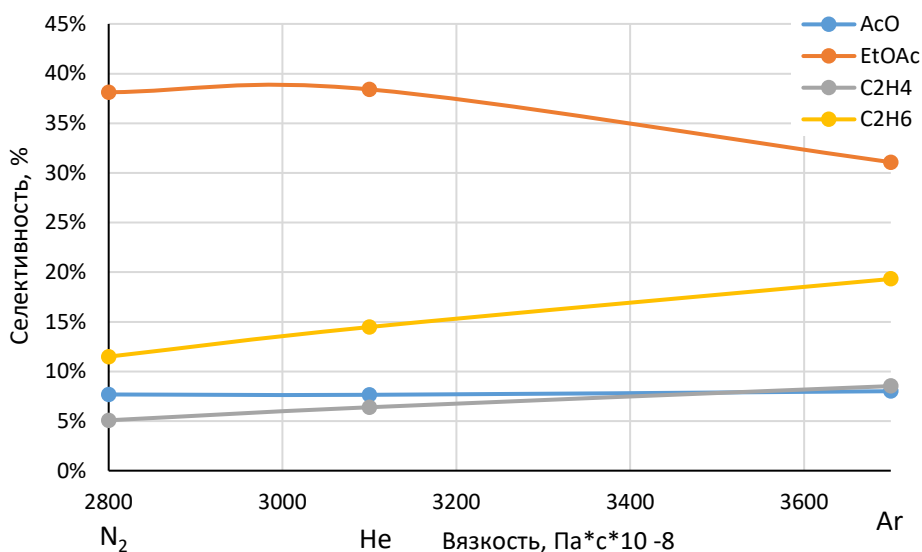


Рисунок 5.4. Зависимости селективности ацетальдегида, этилацетата и УВ (этана, этилена) от вязкости атмосферы проведения конверсии этанола на  $\text{CoMoS}_2$ -катализаторе.

На рисунке 5.4 показано влияние природы атмосферы проведения конверсии этанола на селективность 4<sup>х</sup> основных продуктов. Предположительно, данный эффект обусловлен различной вязкостью инертных газов. Из рисунка 5.4 видно, что с увеличением вязкости увеличивается селективность ацетальдегида, этана и этилена. Напротив, селективность этилацетата уменьшается.

## 5.4. Конверсия этанола в реакционной среде

### 5.4.1. Сравнение конверсии этанола в инертной и реакционной средах

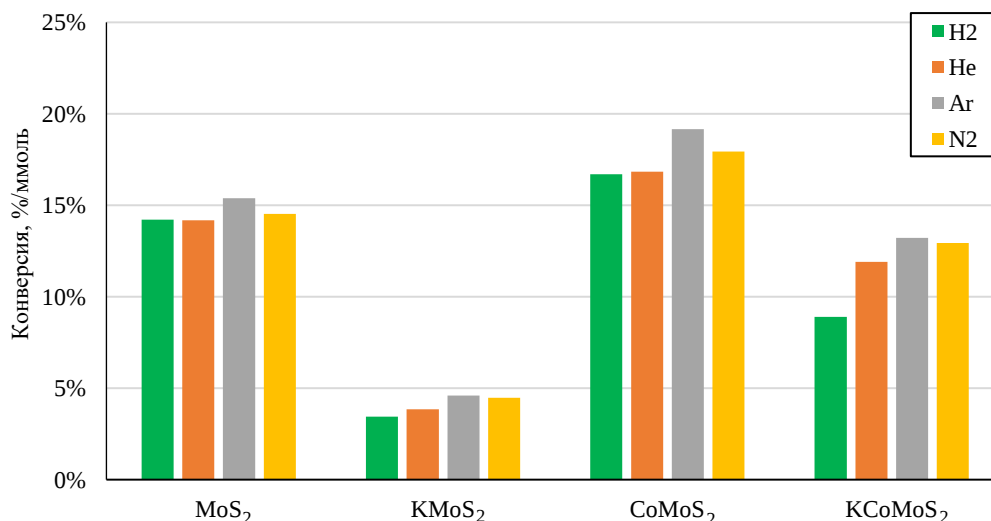


Рисунок 5.5. Конверсия этанола в различных инертных и реакционной средах на MoS<sub>2</sub> катализаторах различного состава.

На рисунке 5.5. показана конверсия этанола для различных сред. Видно, что конверсия в атмосфере водорода либо равна, либо ниже конверсии в атмосферах инертных газов. Наименьший уровень конверсии наблюдался на KMoS<sub>2</sub> катализаторе (~3%), наибольший на CoMoS<sub>2</sub> (~16%). Наибольшее снижение конверсии при переходе от инертной к реакционной атмосфере наблюдалось на KCoMoS<sub>2</sub> катализаторе, где в среднем конверсия снизилась на ~5%.

### 5.4.2. Селективность образования различных продуктов

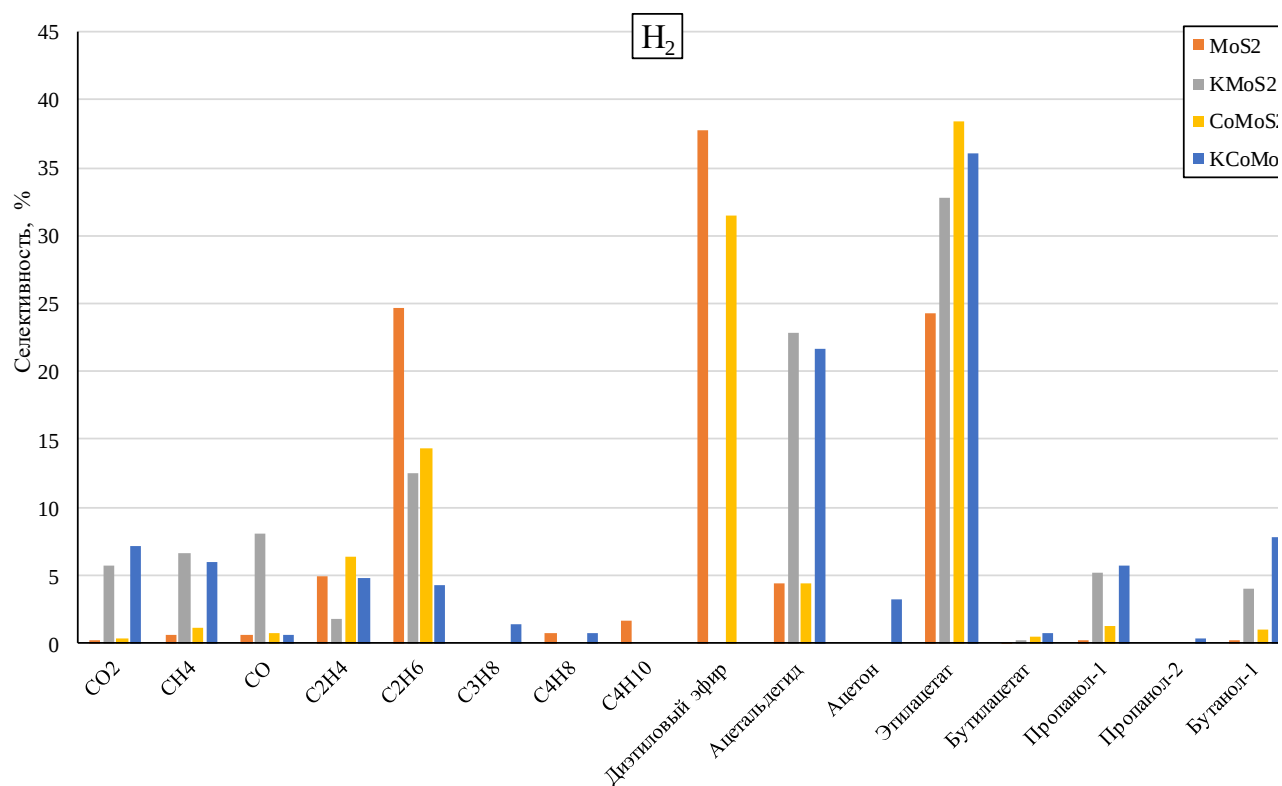


Рисунок 5.6. Селективность продуктов конверсии этанола на (K)-(Co)-MoS<sub>2</sub> катализаторах в атмосфере H<sub>2</sub>.

На рисунке 5.6 показаны селективности продуктов конверсии этанола на MoS<sub>2</sub> катализаторах различного состава в атмосфере H<sub>2</sub>. Чистый носитель Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был исключен из сравнения, так как давал выход чистого диэтилового эфира.

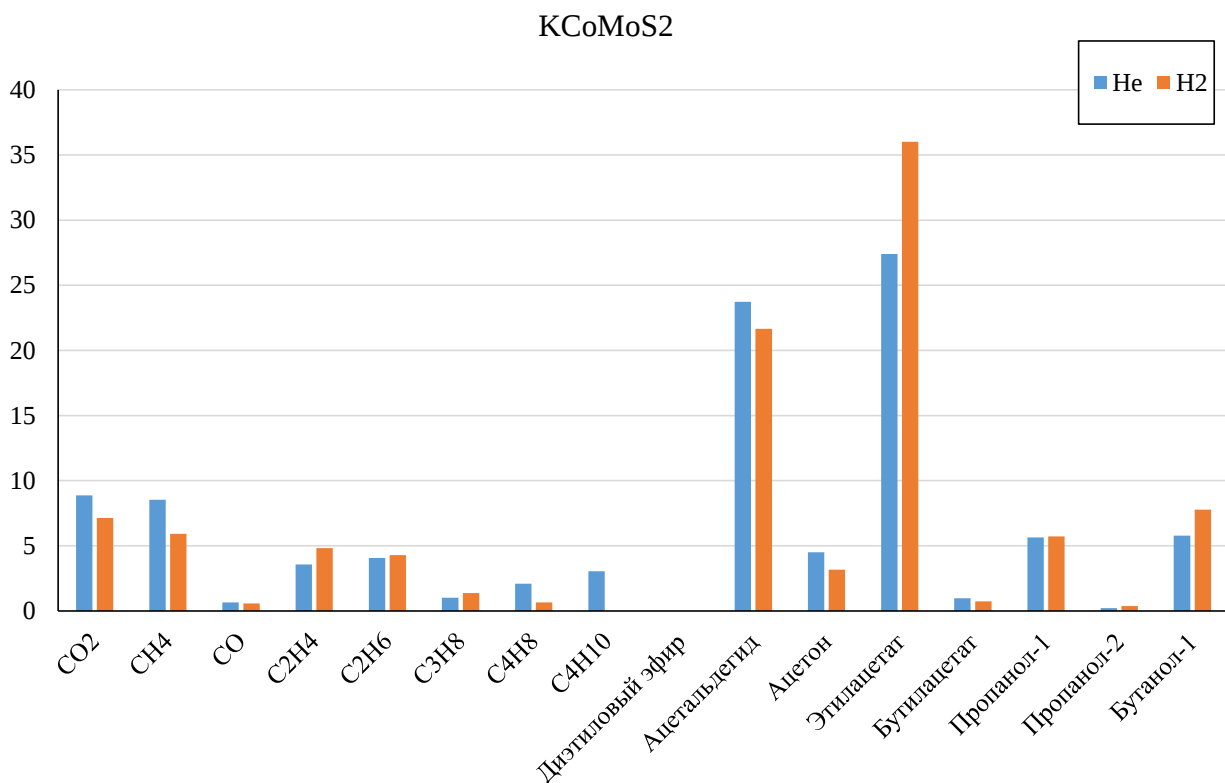


Рисунок 5.7. Селективность образования различных продуктов на KCoMoS<sub>2</sub> катализаторе в атмосферах гелия и водорода.

На рисунке 5.7 показана селективность образования различных продуктов на KCoMoS<sub>2</sub> катализаторе в атмосферах He и H<sub>2</sub>. Селективность C<sub>2</sub> УВ и этилацетата была выше в атмосфере водорода. Селективность ацетальдегида была выше в атмосфере гелия.

### 5.5. Обсуждение полученных результатов

В таблице 5.1 показаны текстурные характеристики носителя и катализаторов MoS<sub>2</sub>, KMoS<sub>2</sub>, CoMoS<sub>2</sub>, KCoMoS<sub>2</sub>. С увеличением содержания калия, высота и число слоев в кристаллитах дисульфида молибдена увеличивается (раздел 4.5). Калий способствует образованию больших кристаллитов, стягивая их, и тем самым высвобождает часть микропор. Предположительно, калий при добавлении к CoMoS<sub>2</sub> активной фазы, действует в роли «ионного клея».

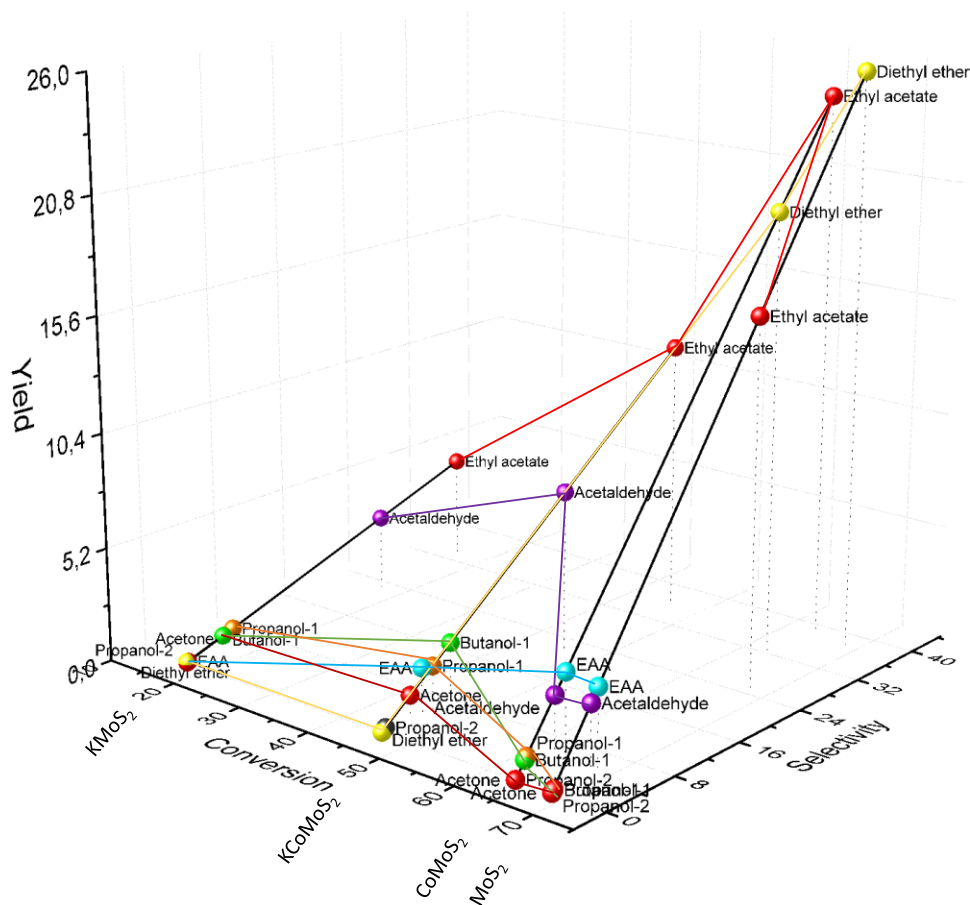


Рисунок 5.8. Зависимость выход-селективность-конверсия для (K)-(Co)-MoS<sub>2</sub> катализаторов в атмосфере гелия. Аналогичные продукты для разных катализаторов соединены линиями различных цветов.

Основными продуктами на дисульфиде молибдена и на кобальт-промотированном катализаторе являются диэтиловый эфир, этилацетат, ацетальдегид и ацетоуксусный эфир (рис. 5.8). Диэтиловый эфир образуется на чистом носителе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (прил. 5). При добавлении кобальта наблюдается уменьшение выхода диэтилового эфира и увеличение выхода этилацетата. Возможно, это связано, во-первых, со снижением общей кислотности образца, во-вторых, с конкурирующей конверсией этанола на атомах кобальта активных центров. На активных центрах молибден-сульфидной фазы образуются этилацетат, ацетальдегид и ацетоуксусный эфир.

Дисульфид молибдена и промотированный кобальтом дисульфид молибдена, модифицированные калием, показали низкую селективность образования диэтилового эфира (рис. 5.8). Добавление калия уменьшает кислотность образца, поэтому наблюдалось уменьшение выхода диэтилового эфира. Селективность пропанола-1 существенно не менялась при добавлении кобальта к модифицированному калием дисульфиду молибдена (4.4% и 5.7%,  $\text{KMoS}_2$  и  $\text{KCoMoS}_2$ ). Значит, образование пропанола-1 происходит не на кобальт-молибденовых, а на молибденовых АЦ. Выход бутанола-1 был выше на катализаторе промотированном кобальтом (рис 5.8).

Влияние кобальта на образование бутанола-1 значительнее, чем на образование пропанола-1. Пропанол-1 может образовываться на молибден-сουλфидных 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. Как упоминалось ранее в главе 4, добавление калия способствовало реакциям внедрения СО [52–54]. Причем, 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  $\text{KCoMoS}_2$  катализаторе по сравнению с  $\text{KMoS}_2$  (рис. 5.6). По-видимому, на  $\text{KCoMoS}_2$  СО расходуется в реакциях внедрения, например, для образования бутанола-1. Калий и кобальт способствуют росту углеродной цепи, что находится в согласии с ранее полученными данными (см. раздел 4.6).

Ранее говорилось, что механизм конверсии синтез-газа на  $\text{KCoMoS}_2$ -катализаторе включает образование алкоксидных и алкильных интермедиатов (см. схема 4.2 б, красный квадрат). Одним из источников алкоксидных интермедиатов является этанол. В работах [52,110], было показано что добавки

этилена и этанола существенно увеличивают конверсию синтез-газа. Поэтому были проведены эксперименты по конверсии этанола, как источника данных интермедиатов для уточнения ранее предложенного механизма.

По данным хроматографического анализа ацетальдегид, этилацетат, бутилацетат, пропанол-1 и бутанол-1, УВ были основными продуктами конверсии этанола на  $\text{MoS}_2$ -катализаторах различного состава (рис. 5.3, прил. 5). Катализаторы сохраняют активность в различных атмосферах, как инертных  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{He}$ , так и реакционной  $\text{H}_2$ . Различия в распределении продуктов для инертных атмосфер предположительно можно объяснить различием в вязкостях атмосфер проведения конверсии этанола (рис. 5.4). Увеличение вязкости среды способствует углублению конверсии за счет затруднения десорбции/адсорбции реагентов или продуктов реакции с активных центров катализатора. Затруднения десорбции приводят либо к разрыву связи  $\text{C-O}$  и образованию УВ, либо к разрыву связи  $\text{O-H}$  и образованию ацетальдегида. Уменьшение выхода этилацетата можно объяснить затруднением подхода второй молекулы к уже адсорбированному реагенту на АЦ катализатора. В атмосфере водорода уровень конверсии был ниже по сравнению с инертной атмосферой (рис. 5.7). Предположительно, водород затрудняет диспропорционирование этанола и сдвигает равновесие в сторону восстановления (схема 5.1).

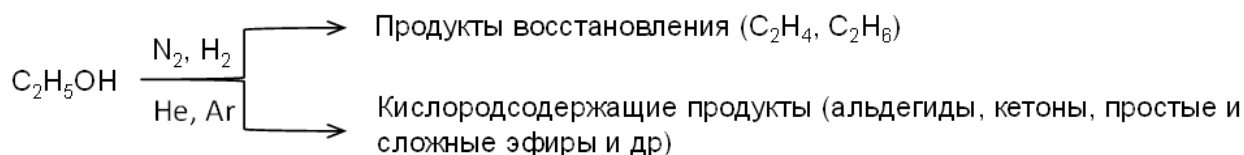
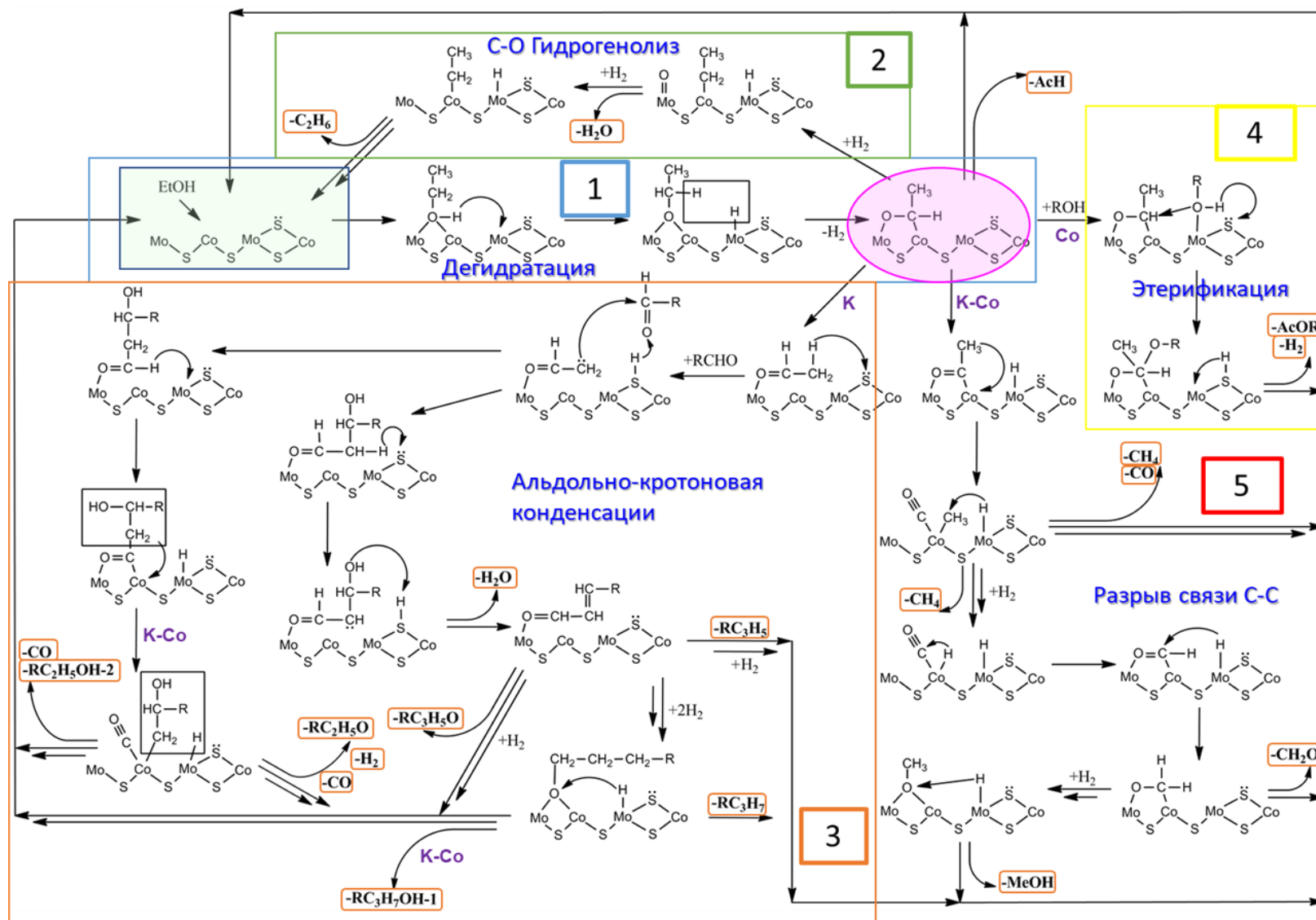


Схема 5.1. Диспропорционирование этанола в атмосферах гелия и водорода

В условиях атмосферы водорода выход этилацетата был выше. Это может быть обусловлено низкой вязкостью водорода (Динамическая вязкость при 300 °С: ( $\text{Па}\cdot\text{с}\cdot 10^{-8}$ ) для  $\text{He}$ =3055,  $\text{Ar}$ =3680,  $\text{N}_2$ =2800 и  $\text{H}_2$ =1370).



5.2. Схема путей превращения этанола на (K)-(Co)-MoS<sub>2</sub> катализаторах.

Исходя из полученных данных по конверсии этанола и распределению продуктов на молибден-сульфидных катализаторах различного состава была предложена схема путей превращения этанола (схема 5.2).

На схеме 5.2 показаны возможные пути конверсии этанола. Можно выделить пять основных путей конверсии. Первый — это дегидрирование этанола до основного промежуточного продукта - уксусного альдегида. Далее следуют конкурирующие реакции: 2. Гидрогенолиз связи С-О с получением УВ; 3. Альдольная конденсация с получением первичный и вторичных спиртов; 4. Этерификация с получением эфира; 5. Разрыв связи С-С с получением метана, СО, метанола и альдегида.

Основными продуктами были EtOAc, AcH, BuOH-1, PrOH-1. Реакция дегидрирования является первой стадией конверсии этанола, что согласуется с результатами [312,313]. Адсорбированный этанол дегидрируется как в инертных газах, так и в водороде (несколько в меньшей степени) с получением уксусного альдегида, который в дальнейшем подвергается этерификации с этанолом с получением этилацетата. В реакцию этерификации может вступать не только этанол, но и другие спирты. Например, обнаруженный в продуктах бутилацетат мог быть получен в реакции альдольной конденсации этанола с бутанолом-1.

Другим возможным путем синтеза EtOAc из этанола является окисление этанола до уксусной кислоты [314] с последующей этерификацией уксусной кислоты этанолом. Однако, поскольку в продуктах не было обнаружено уксусной кислоты, этот механизм не реализуется.

Бутанол-1 получается дегидрированием этанола до уксусного альдегида с последующей альдольной конденсацией его до ацетальдола. Дальнейшая дегидратация альдольного продукта с образованием кротонового альдегида и его гидрирование ведет к образованию BuOH-1. Дегидратация BuOH-1 может ведет к получению бутана/бутена. Альдольная конденсация этанола находит подтверждение с помощью метода  $^{13}\text{C}$ -меченых молекул [231,232].

Пропанол-2 и ацетон были среди продуктов, синтезированных только на катализаторе состава  $\text{KCoMoS}_2$ . Dagle *et al.* [315] сообщили, что ацетон может быть синтезирован посредством дегидрирования этанола с образованием уксусного альдегида и дальнейшей реакцией альдолизации или кетонизации с получением ацетона и  $\text{CO}_2$ . Мы предполагаем, что образование ацетона происходило в результате реакции окисления изопропанола. Изопропанол получается декарбонилированием альдольного продукта.

Известно [316–318] что, диэтиловый эфир образуется на кислотных центрах, в том числе на оксиде алюминия. Весь полученный диэтиловый эфир на наших катализаторах образуется не на активных центрах катализатора, а на кислотных центрах носителя. Это подтверждается результатами конверсии этанола на чистом оксиде алюминия (прил. 5) и снижением селективности диэтилового эфира вследствие уменьшения кислотности образцов (при добавлении кобальта и/или калия).

Добавление кобальта к  $\text{MoS}_2$  приводило к увеличению селективности этилацетата (рис. 5.6), путем реакции окислительной этерификации. Модификация  $\text{MoS}_2$  и  $\text{CoMoS}_2$  катализаторов калием существенно увеличивает селективность  $\text{C}_1$  продуктов, таких как метан,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ . Только на  $\text{KCoMoS}_2$  катализаторе наблюдалось образование ацетона и пропанола-2. Присутствие калия в промотированных кобальтом активных центрах, способствует разрыву связи  $\text{C-C}$  в альдольном интермедиате и/или реакции внедрения  $\text{CO}$ .

## 5.6. Заключение

1. Предложена схема путей превращения этанола на активных центрах молибден сульфидных катализаторов. Основными направлениями конверсии были реакции разрыва связей С-О и С-С, реакция альдольной конденсации, реакция дегидрирования и реакция окислительной этерификации.
2. Установлено, что калий способствует реакции внедрения СО. Образование пропанола-1 происходит на модифицированных калием молибденовых АЦ, а не на кобальт молибденовых, поскольку роль добавки кобальта здесь невелика. Калий увеличивал активность в реакциях внедрения СО и альдольной конденсации в случае промотированного кобальтом катализатора. Образование бутанола-1 происходит как за счет реакции внедрения СО, так и за счет альдольной конденсации.
3. Показано, что калий в присутствии кобальта способствует реакциям разрыва С-С связи.

## Выводы

1. Изучено влияние природы промотора в катализаторах  $\text{MeMoS}_2$  ( $\text{Me} = \text{Nb}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), модифицированных калием, на каталитическую активность и селективность в реакциях синтеза спиртов из синтез-газа. Впервые объяснено различие промотирующего действия этих металлов. Промотирование М-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)- $\text{MoS}_2$  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  $\text{KCoMoS}_2$  катализаторах, основными этапами которого является рост цепи за счет адсорбции CO, диссоциативная адсорбция  $\text{H}_2$ , образование формильных интермедиатов на поверхности катализатора, цикл роста цепи и разделение на образование спиртов и углеводов. 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 молибден-сульфидном 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  $\text{KCoMoS}_2$ -катализаторе. На основании полученных экспериментальных

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

5. Полученные результаты являются основой для направленного синтеза сульфидных катализаторов конверсии синтез-газа и этанола с заданными конверсиями по отношению к выбранным целевым продуктам.

## Благодарности

Автор благодарит своего научного руководителя д.х.н. Когана Виктора Мироновича за предоставленную тему работы, а также за значительную поддержку и помощь в ходе выполнения работы.

Автор благодарит к.х.н. Дорохова Виктора Сергеевича и Пермякова Евгения Александровича за интерес к работе, за оказанную помощь в ходе выполнения работы и консультации в написании научных статей. Также автор выражает благодарность к.х.н. Пенцаку Евгению Олеговичу, к.х.н. Кашину Алексею Сергеевичу, к.х.н. Галушко Алексею Сергеевичу за исследование образцов методом ПЭМ и СЭМ, к.х.н. Капустину Геннадия Ивановичу за исследование образцов методом ТПВ-Н2.

Автор выражает благодарность фирме *Haldor Topsøe* за оказанную поддержку в выполнении работы. Также автор благодарит Рассолова А.В., Анашкина Ю.В., Евдокименко Н.Д., Гарифулина М.Р., Костюхина Е.М., Битюкова О.В., Радулова П.С., Попова М.В., Латыпову А.Р. за всестороннюю помощь и поддержку.

Отдельно автор благодарит свою семью и близких друзей за поддержку.

## Список сокращений и условных обозначений

|                  |                                      |
|------------------|--------------------------------------|
| BC               | высший спирт                         |
| CBC              | CBC – синтез высших спиртов          |
| ДЭГФ             | Диэфир бис (2-этилгексил) фталат     |
| ДВС              | ДВС - двигатель внутреннего сгорания |
| MTBE             | Метил-трет-бутилового эфира          |
| CG               | Синтез-газ                           |
| CM               | Синтез метанола                      |
| FT               | Синтез Фишера-Тропша                 |
| WGS              | Реакция водяного сдвига              |
| ЩМ               | Щелочной металл                      |
| ASF              | Андерсон-Шульц-Флори                 |
| DFT              | Квантово-химические расчеты          |
| GHSV             | Объемная скорость потока газа        |
| ДТП              | Детектор по теплопроводности         |
| ПВД              | Пламенно-ионизационный детектор      |
| ГДС              | Реакция гидродесульфуризации         |
| CUS (KHC)        | Координационно-ненасыщенный центр    |
| STM              | Туннельная электронная микроскопия   |
| ГХ               | Газовый хроматограф                  |
| OS <sub>Me</sub> | Формальные степени окисления         |

## Приложение №1

Конверсия синтез-газа на (K)(Me)MoS<sub>2</sub> катализаторах (Me = Nb, Fe, Co, Ni).

| Температура, °C | Конверсия, %/ммоль Мо |                    |                    |                    |                    |                   |                     |                     |                     |                     |
|-----------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                 | MoS <sub>2</sub>      | FeMoS <sub>2</sub> | CoMoS <sub>2</sub> | NiMoS <sub>2</sub> | NbMoS <sub>2</sub> | KMoS <sub>2</sub> | KFeMoS <sub>2</sub> | KCoMoS <sub>2</sub> | KNiMoS <sub>2</sub> | KNbMoS <sub>2</sub> |
| 300             | 9.7                   | 4.4                | 1.7                | 1.2                | 7.4                | 4.7               | 1.2                 | 3.1                 | 3.3                 | 3.5                 |
| 320             | 14.2                  | 6.1                | 2.3                | 1.7                | 10.4               | 5.0               | 1.2                 | 4.0                 | 3.3                 | 4.2                 |
| 340             | 16.6                  | 7.1                | 4.2                | 2.9                | 10.7               | 5.2               | 1.4                 | 5.2                 | 3.4                 | 5.0                 |
| 360             | 19.6                  | 8.6                | 6.7                | 4.9                | 12.9               | 5.7               | 1.7                 | 6.9                 | 3.7                 | 5.3                 |

## Приложение №2

Селективность образования продуктов в конверсии синтез-газа на (K)(Me)MoS<sub>2</sub> катализаторах при температуре 340 °C (Me = Nb, Fe, Co, Ni).

| Катализатор                    | MoS <sub>2</sub> | NbMoS <sub>2</sub> | FeMoS <sub>2</sub> | CoMoS <sub>2</sub> | NiMoS <sub>2</sub> | KMoS <sub>2</sub> | KNbMoS <sub>2</sub> | KFeMoS <sub>2</sub> | KCoMoS <sub>2</sub> | KNiMoS <sub>2</sub> |
|--------------------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| CO <sub>2</sub>                | 46.9%            | 47.4%              | 46.0%              | 49.6%              | 52.7%              | 29.5%             | 30.8%               | 48.0%               | 28.3%               | 25.8%               |
| CH <sub>4</sub>                | 26.8%            | 25.3%              | 12.9%              | 16.6%              | 12.1%              | 8.1%              | 12.2%               | 11.2%               | 7.8%                | 4.6%                |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 14.4%            | 13.3%              | 17.5%              | 18.5%              | 18.5%              | 9.1%              | 9.8%                | 8.7%                | 2.1%                | 0.0%                |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 7.3%             | 8.8%               | 10.2%              | 6.9%               | 8.9%               | 0.0%              | 0.0%                | 0.0%                | 0.7%                | 0.0%                |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 2.4%             | 3.0%               | 6.4%               | 0.0%               | 0.0%               | 0.0%              | 0.0%                | 0.0%                | 0.0%                | 0.0%                |
| MeOH                           |                  |                    |                    |                    |                    | 21.7%             | 20.3%               |                     | 6.5%                | 3.8%                |
| EtOH                           |                  |                    |                    |                    |                    | 10.8%             | 9.9%                |                     | 16.5%               | 17.5%               |
| PrOH-1                         |                  |                    |                    |                    |                    | 9.9%              | 8.9%                |                     | 16.2%               | 21.2%               |
| BuOH-1                         |                  |                    |                    |                    |                    | 3.2%              | 2.1%                |                     | 6.2%                | 8.7%                |
| AmOH-1                         | 2.2%             | 2.3%               | 7.0%               | 8.5%               | 7.8%               | 0.0%              | 0.0%                | 32.2%               | 2.8%                | 3.9%                |
| PrOH-2                         |                  |                    |                    |                    |                    | 3.5%              | 2.9%                |                     | 0.6%                | 0.9%                |
| i-BuOH                         |                  |                    |                    |                    |                    | 2.5%              | 1.9%                |                     | 7.6%                | 8.0%                |
| BuOH-2                         |                  |                    |                    |                    |                    | 1.6%              | 1.1%                |                     | 1.1%                | 1.7%                |
| i-AmOH                         |                  |                    |                    |                    |                    | 0.0%              | 0.0%                |                     | 3.6%                | 3.7%                |

## Приложение №3

Конверсия и селективность образования продуктов в конверсии синтез-газа на (K)-CoMoS<sub>2</sub> катализаторах при температуре 360 °C.

| Катализатор      |                 | CoPMoS | K <sub>10.0</sub> PMoS <sub>2</sub> | K <sub>5.0</sub> CoPMoS <sub>2</sub> | K <sub>7.5</sub> CoPMoS <sub>2</sub> | K <sub>10.0</sub> CoPMoS <sub>2</sub> | K <sub>12.5</sub> CoPMoS <sub>2</sub> | K <sub>15.0</sub> CoPMoS <sub>2</sub> |
|------------------|-----------------|--------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Селективность, % | CO <sub>2</sub> | 46.8%  | 49.8%                               | 51.1%                                | 49.7%                                | 45.9%                                 | 49.2%                                 | 43.6%                                 |
|                  | УВ              | 45.8%  | 38.6%                               | 45.9%                                | 45.2%                                | 23.4%                                 | 21.5%                                 | 15.9%                                 |
|                  | MeOH            | 0.7%   | 1.4%                                | 1.0%                                 | 1.0%                                 | 4.2%                                  | 4.3%                                  | 4.5%                                  |
|                  | EtOH            | 6.6%   | 4.2%                                | 1.8%                                 | 3.0%                                 | 11.7%                                 | 11.2%                                 | 15.2%                                 |
|                  | PrOH-1          | 0.0%   | 4.2%                                | 0.2%                                 | 0.7%                                 | 9.1%                                  | 9.4%                                  | 10.7%                                 |
|                  | BuOH-1          | 0.0%   | 1.4%                                | 0.0%                                 | 0.3%                                 | 3.3%                                  | 2.8%                                  | 2.8%                                  |
|                  | AmOH-1          |        |                                     |                                      |                                      | 1.4%                                  | 0.8%                                  | 1.8%                                  |
|                  | i-BuOH          | 0.0%   | 0.5%                                | 0.0%                                 | 0.0%                                 | 0.7%                                  | 0.6%                                  | 4.5%                                  |
|                  | i-AmOH          |        |                                     |                                      |                                      | 0.3%                                  | 0.2%                                  | 1.0%                                  |

## Приложение №4

Конверсия и суммарные селективности по основным и побочным продуктам в конверсии этанола на (K)-(Co)-MoS<sub>2</sub> катализаторах в различных инертных атмосферах. Условия проведения конверсии: T=320 °C, P= 2.5 МПа, GHSP=760 л·ч<sup>-1</sup>·кг<sup>-1</sup>, V<sub>EtOH</sub>= 0.3 мл/мин.

| Катализатор                    | Конверсия, % | Селективность, % |                 |     |                               |                               |                               |                               |                                |                 |              |        |            |             |                    |            |           |            |
|--------------------------------|--------------|------------------|-----------------|-----|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------|--------|------------|-------------|--------------------|------------|-----------|------------|
|                                |              | CO <sub>2</sub>  | CH <sub>4</sub> | CO  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | Диэтиловый эфир | Ацетальдегид | Ацетон | Этилацетат | Бутилацетат | Ацетоуксусный эфир | Пропанол-1 | Бутанол-1 | Пропанол-2 |
|                                |              |                  |                 |     |                               |                               |                               |                               |                                |                 |              |        |            |             |                    |            |           |            |
| He                             |              |                  |                 |     |                               |                               |                               |                               |                                |                 |              |        |            |             |                    |            |           |            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 45.7         | 0.1              | 0.7             | 0   | 7.40                          | 0                             | 0                             | 0                             | 0                              | 91.7            | 0            | 0      | 0          | 0           | 0                  | 0          | 0         | 0          |
| MoS <sub>2</sub>               | 68.3         | 0.0              | 0.1             | 0.1 | 0.6                           | 3.1                           | 0.0                           | 0.1                           | 0.2                            | 53.6            | 5.8          | 0.0    | 27.5       | 0.2         | 5.2                | 0.4        | 0.3       | 0.0        |
| KMoS <sub>2</sub>              | 16.7         | 0.2              | 0.6             | 0.6 | 5.5                           | 28.0                          | 0.0                           | 0.8                           | 1.8                            | 0.0             | 22.3         | 0.0    | 33.5       | 0.1         | 0.1                | 4.4        | 1.7       | 0.0        |
| CoMoS <sub>2</sub>             | 63.6         | 0.1              | 0.2             | 0.2 | 2.1                           | 10.9                          | 0.0                           | 0.3                           | 0.7                            | 28.8            | 7.7          | 0.0    | 38.6       | 0.6         | 5.7                | 1.0        | 1.0       | 0.0        |
| KCoMoS <sub>2</sub>            | 45.7         | 0.1              | 0.4             | 0.4 | 3.6                           | 18.6                          | 0.0                           | 0.5                           | 1.2                            | 0.0             | 23.7         | 6.0    | 27.4       | 1.0         | 4.5                | 5.7        | 5.8       | 0.3        |
| Ar                             |              |                  |                 |     |                               |                               |                               |                               |                                |                 |              |        |            |             |                    |            |           |            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 47.3         | 0                | 0               | 0   | 0                             | 0                             | 0                             | 0                             | 0                              | 100             | 0            | 0      | 0          | 0           | 0                  | 0          | 0         | 0          |
| MoS <sub>2</sub>               | 67.2         | 0.1              | 0.3             | 0.3 | 2.7                           | 13.9                          | 0.0                           | 0.4                           | 0.9                            | 35.8            | 4.2          | 0.0    | 32.5       | 0.2         | 5.3                | 0.4        | 0.3       | 0.0        |
| KMoS <sub>2</sub>              | 20.0         | 10.5             | 0.0             | 0.0 | 5.5                           | 33.8                          | 0.0                           | 0.0                           | 0.0                            | 0.0             | 19.9         | 0.0    | 26.0       | 0.1         | 0.0                | 2.8        | 1.2       | 0.0        |
| CoMoS <sub>2</sub>             | 73.0         | 0.1              | 0.4             | 0.4 | 3.2                           | 16.5                          | 0.0                           | 0.5                           | 1.1                            | 27.1            | 8.0          | 0.0    | 30.9       | 0.8         | 5.6                | 1.3        | 1.2       | 0.0        |
| KCoMoS <sub>2</sub>            | 50.8         | 0.1              | 0.5             | 0.5 | 4.1                           | 20.9                          | 0.0                           | 0.6                           | 1.3                            | 0.0             | 22.3         | 8.6    | 24.6       | 0.6         | 4.2                | 4.6        | 6.7       | 0.6        |

Продолжение приложения №4

| Катализатор                    | Конверсия, % | Селективность, % |                 |     |                               |                               |                               |                               |                                |                 |              |        |            |             |                    |            |           |            |
|--------------------------------|--------------|------------------|-----------------|-----|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------|--------|------------|-------------|--------------------|------------|-----------|------------|
|                                |              | CO <sub>2</sub>  | CH <sub>4</sub> | CO  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | Диэтиловый эфир | Ацетальдегид | Ацетон | Этилацетат | Бутилацетат | Ацетоуксусный эфир | Пропанол-1 | Бутанол-1 | Пропанол-2 |
|                                |              |                  |                 |     |                               |                               |                               |                               |                                |                 |              |        |            |             |                    |            |           |            |
| N <sub>2</sub>                 |              |                  |                 |     |                               |                               |                               |                               |                                |                 |              |        |            |             |                    |            |           |            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |              |                  |                 |     |                               |                               |                               |                               |                                |                 |              |        |            |             |                    |            |           |            |
| MoS <sub>2</sub>               | 57.9         | 0.1              | 0.4             | 0.4 | 3.3                           | 16.6                          | 0.0                           | 0.5                           | 1.1                            | 38.3            | 4.6          | 0.0    | 28.7       | 0.2         | 3.5                | 0.4        | 0.4       | 0.0        |
| KMoS <sub>2</sub>              | 19.5         | 0.2              | 0.8             | 0.8 | 7.4                           | 37.9                          | 0.0                           | 1.1                           | 2.4                            | 0.0             | 19.5         | 0.0    | 25.2       | 0.1         | 0.0                | 2.9        | 1.4       | 0.0        |
| CoMoS <sub>2</sub>             | 68.4         | 0.0              | 0.2             | 0.2 | 1.4                           | 6.9                           | 0.0                           | 0.2                           | 0.4                            | 32.8            | 7.7          | 0.0    | 38.0       | 0.8         | 5.9                | 1.3        | 1.1       | 0.0        |
| KCoMoS <sub>2</sub>            | 49.7         | 0.2              | 0.7             | 0.7 | 6.5                           | 33.2                          | 0.0                           | 1.0                           | 2.1                            | 0.0             | 15.4         | 2.8    | 24.8       | 0.5         | 3.0                | 4.6        | 3.3       | 0.1        |
| H <sub>2</sub>                 |              |                  |                 |     |                               |                               |                               |                               |                                |                 |              |        |            |             |                    |            |           |            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 42.4         | 0                | 0               | 0   | 0                             | 0                             | 0                             | 0                             | 0                              | 100             | 0            | 0      | 0          | 0           | 0                  | 0          | 0         | 0          |
| MoS <sub>2</sub>               | 68.3         | 0.1              | 0.4             | 0.4 | 3.9                           | 19.6                          | 0.0                           | 0.6                           | 1.3                            | 37.7            | 4.4          | 0.0    | 24.3       | 0.1         | 4.5                | 0.2        | 0.2       | 0.0        |
| KMoS <sub>2</sub>              | 15.0         | 0.1              | 0.6             | 0.6 | 4.9                           | 25.2                          | 0.0                           | 0.7                           | 1.6                            | 0.0             | 22.9         | 0.0    | 32.7       | 0.2         | 0.7                | 5.1        | 4.0       | 0.0        |
| CoMoS <sub>2</sub>             | 71.4         | 0.1              | 0.5             | 0.5 | 4.1                           | 21.0                          | 0.0                           | 0.6                           | 1.3                            | 22.4            | 5.4          | 0.0    | 31.5       | 0.8         | 6.5                | 1.0        | 0.9       | 0.0        |
| KCoMoS <sub>2</sub>            | 34.2         | 0.1              | 0.3             | 0.3 | 2.8                           | 14.1                          | 0.0                           | 0.4                           | 0.9                            | 0.0             | 21.7         | 4.2    | 36.0       | 0.7         | 3.7                | 5.7        | 7.8       | 0.5        |

## Список литературы

1. Cao Y., Gao Z., Jin J., Zhou H., Cohron M., Zhao H., Liu H., Pan W. Synthesis Gas Production with an Adjustable H<sub>2</sub>/CO Ratio through the Coal Gasification Process: Effects of Coal Ranks And Methane Addition // *Energy & Fuels*. American Chemical Society, – 2008. – V. 22, № 3. – P. 1720–1730.
2. de Klerk A. Transport Fuel: Biomass-, Coal-, Gas- and Waste-to-Liquids Processes // *Future Energy (Third Edition)* / ed. Letcher T.M. (Third E. Elsevier, – 2020. 199–226 p.
3. Kuhns R.J., Shaw G.H. Coal and Natural Gas BT - Navigating the Energy Maze: The Transition to a Sustainable Future / ed. Kuhns R.J., Shaw G.H. Cham: Springer International Publishing, – 2018. – P. 65–69.
4. Angelici C., Weckhuysen B.M., Bruijninx P.C.A. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals // *ChemSusChem*. – 2013. – V. 6, № 9. – P. 1595–1614.
5. Axelsson L., Franzén M., Ostwald M., Berndes G., Lakshmi G., Ravindranath N.H. Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences // *Biofuels, Bioprod. Biorefining*. – 2012. – V. 6, № 3. – P. 246–256.
6. J. Goldemberg. Ethanol for a Sustainable Energy Future // *Science*. – 2007. – V. 315. – P. 808–810.
7. Morschbacker A. Bio-ethanol based ethylene // *Polym. Rev.* – 2009. – V. 49, № 2. – P. 79–84.
8. Nexant. Market Analytics: Oxo Alcohols - 2018. – 2018. [Electronic resource]. URL:[http:// www.nexanteca.com](http://www.nexanteca.com) (Accesed 20.08.2019).
9. Grafahrend K.N. and W. Fatty alcohols in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry // Wiley-VCH, Weinheim. – 2006. – P. 21.
10. Fatty alcohols market analysis by product (C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>–C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>–C<sub>22</sub>), by application (soaps & detergents, personal care, lubricants, amines) and segment forecasts to 2022. [Electronic resource]. URL:<http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/fatty-alcoholsmarket>. (Accesed 22.08.2019).
11. Thomas V., Kwong A. Ethanol as a lead replacement: Phasing out leaded gasoline in Africa // *Energy Policy*. – 2001. – V. 29, № 13. – P. 1133–1143.
12. Siwale L., Kristóf L., Adam T., Bereczky A., Penninger A., Mbarawa M., Andrei K. Performance Characteristics of n-Butanol-Diesel Fuel Blend Fired in a Turbo-Charged Compression Ignition Engine // *J. Power Energy Eng.* – 2013. – V. 01, № 05. – P. 77–83.
13. Карпов С.А., Кунашев Л.Х., Царев А.В., Капустин В.М. Применение

алифатических спиртов в качестве экологически чистых добавок в автомобильные бензины // Нефтегазовое дело – 2006. – С. 20.

14. Емельянов В.Е.; Никитина Е.А. Асяев А.Н. Экологически чистое биотопливо Е85 // Автоперевозчик. – 2008. – V. 7.

15. Макаров В.В. и др. Спирты как добавки к бензинам // Автомобильная промышленность. – 2005. – V. 8. – P. 24–26.

16. Çelik M.B., Özdalyan B., Alkan F. The use of pure methanol as fuel at high compression ratio in a single cylinder gasoline engine // Fuel. Elsevier, – 2011. – V. 90, № 4. – P. 1591–1598.

17. Szwaja S., Naber J.D. Combustion of n-butanol in a spark-ignition IC engine // Fuel. Elsevier Ltd, – 2010. – V. 89, № 7. – P. 1573–1582.

18. Lamy C., Rousseau S., Belgsir E.M., Coutanceau C., Léger J.M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: Development of new platinum-tin electrocatalysts // Electrochim. Acta. – 2004. – V. 49, № 22-23 SPEC. ISS. – P. 3901–3908.

19. Luk H.T., Mondelli C., Ferré D.C., Stewart J.A., Pérez-Ramírez J. Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas // Chemical Society Reviews. Royal Society of Chemistry, – 2017. – V. 46, № 5. – P. 1358–1426.

20. Devarapalli M., Atiyeh H.K. A review of conversion processes for bioethanol production with a focus on syngas fermentation // Biofuel Res. J. – 2015. – V. 2, № 3. – P. 268–280.

21. Bengelsdorf F.R., Straub M., Dürre P. Bacterial synthesis gas (syngas) fermentation // Environ. Technol. (United Kingdom). – 2013. – V. 34, № 13–14. – P. 1639–1651.

22. Lan E.I. ... Version D. Microbial synthesis of n-butanol, isobutanol, and other higher alcohols from diverse resources // Bioresour. Technol. Elsevier Ltd, – 2013. – V. 135, № 1. – P. 339–349.

23. Bai F.W., Anderson W.A., Moo-Young M. Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks // Biotechnology Advances. Elsevier, – 2008. – V. 26, № 1. – P. 89–105.

24. Nakagawa Y., Tajima N., Hirao K. A Theoretical Study of Catalytic Hydration Reactions of Ethylene // J. Comput. Chem. – 2000. – V. 21, № 14. – P. 1292–1304.

25. Younesi H., Najafpour G., Mohamed A.R. Ethanol and acetate production from synthesis gas via fermentation processes using anaerobic bacterium, *Clostridium ljungdahlii* // Biochem. Eng. J. – 2005. – V. 27, № 2. – P. 110–119.

26. The technical overview of LanzaTech: [Electronic resource]. URL:<http://www.lanzatech.com/innovation/technicaloverview/>. (Accessed

22.08.2019).

27. The technology platform of INEOS Bio: [Electronic resource]. URL:<http://www.ineos.com/businesses/ineos-bio/technology>. (Accesed 22.08.2019).

28. Liu C., Shi Y., Liu H., Ma M., Liu G., Zhang R., Wang W. Insight of co-fermentation of carbon monoxide with carbohydrate-rich wastewater for enhanced hydrogen production: Homoacetogenic inhibition and the role of pH // J. Clean. Prod. – 2020. – V. 267. – P. 122027.

29. Wang T. PetCoke to acetyls project overview: [Electronic resource]. URL:<http://www.petrochemconclave.com/presentation/2015/Dr.TWang.pdf>. (Accesed 22.08.2019).

30. Yue H., Ma X., Gong J. An alternative synthetic approach for efficient catalytic conversion of syngas to ethanol // Acc. Chem. Res. – 2014. – V. 47, № 5. – P. 1483–1492.

31. Gong J., Yue H., Zhao Y., Zhao S., Zhao L., Lv J., Wang S., Ma X. Synthesis of ethanol via syngas on Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts with balanced Cu<sup>0</sup>-Cu<sup>+</sup> sites // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134, № 34. – P. 13922–13925.

32. Dayton P.L. Report:NREL/TP-510-34929: [Electronic resource]. URL:<http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/34929.pdf>. (Accesed 22.08.2019).

33. Incon. N.T. Report: NREL/SR-510-39947: [Electronic resource]. URL:<http://www.nrel.gov/docs/fy06osti/39947.pdf>. – 2016. (Accesed 22.08.2019).

34. Wurzel. T.T. Report:NREL/TP-510-34544: [Electronic resource]. URL:<http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/34544.pdf>. (Accesed 22.08.2019).

35. Cowcol W.Z. Report:NREL/TP-510-37859: [Electronic resource]. URL:<http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/37859.pdf>. (Accesed 22.08.2019).

36. The ChinaCoalChem Monthly Report-2010: [Electronic resource]. URL: <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2019/06/ChinaCoalChem-May2019.pdf>. (Accesed 22.08.2019).

37. Methanol plant beaumont texas a report: [Electronic resource]. URL:[Http://www.chemicals-technology.com/projects/natgasolines-methanol-plant-beaumont-texas](http://www.chemicals-technology.com/projects/natgasolines-methanol-plant-beaumont-texas) (Accesed 22.08.2019).

38. Methanol production report: [Electronic resource]. URL:[Http://www.chemicals-technology.com/projects/acetex](http://www.chemicals-technology.com/projects/acetex). (Accesed 22.08.2019).

39. Iran's Petrochemical Industry Annual Report-2014: [Electronic resource]. URL:[Http://www.Nipc.ir/uploads/annualreport\\_2014\\_22893.pdf](http://www.Nipc.ir/uploads/annualreport_2014_22893.pdf). (Accesed 22.08.2019).

40. , Petrochemicals plants: [Electronic resource]. URL: [Http://www.petronas.com.my/our-business/downstream/](http://www.petronas.com.my/our-business/downstream/). (Accesed 22.08.2019).
41. Review of worldwide coal to liquids R D. activities and, Europe-2009 the need for further initiatives within: [Electronic resource]. URL: <https://yourliquidwiki.blogspot.com/2017/12/coal-liquefaction>. (Accesed 22.08.2019).
42. Escravos Gas-to-Liquids Project, Niger Delta: [Electronic resource]. URL: [Http://www.hydrocarbons-technology.com/projects/escravos](http://www.hydrocarbons-technology.com/projects/escravos). (Accesed 22.08.2019).
43. Comparison: T. world factbook-country production: [Electronic resource]. URL: <https://www.cia.gov/the-world-factbook/field/industrial-production-growth-rate/country-comparison>. (Accesed 22.08.2019).
44. T.S. review of world energy: [Electronic resource]. URL: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>. (Accesed 22.08.2019).
45. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels // Chem. Rev. – 2007. – V. 107, № 5. – P. 1692–1744.
46. P. Davies and F. Snowdon. Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons // Chemistry. – 1963. -V. 1. - P. 125-130.
47. The spot prices for crude oil and petroleum products: [Electronic resource]. URL: [Http://www.eia.gov/dnav/pet/pet\\_pri\\_spt\\_s1\\_m.html](http://www.eia.gov/dnav/pet/pet_pri_spt_s1_m.html). (Accesed 22.08.2019).
48. Gogate M.R., Davis R.J. X-ray absorption spectroscopy of an Fe-promoted Rh/TiO<sub>2</sub> catalyst for synthesis of ethanol from synthesis gas // ChemCatChem. – 2009. – V. 1, № 2. – P. 295–303.
49. Morrill M., Thao N.T., Shou H., Davis R.J., David G. Origins of Unusual Alcohol Selectivities over Mixed MgAl Oxide Supported K/MoS<sub>2</sub> Catalysts for Higher Alcohol Synthesis from Syngas Origins of Unusual Alcohol Selectivities over Mixed MgAl Oxide Supported K/MoS<sub>2</sub> Catalysts for Higher Alcohol Synthesis // ACS Catal. – 2013. – V. 3. – P. 1665–1675.
50. Prieto G., Beijer S., Smith M.L., He M., Au Y., Wang Z., Bruce D.A., De Jong K.P., Spivey J.J., De Jongh P.E. Design and synthesis of copper-cobalt catalysts for the selective conversion of synthesis gas to ethanol and higher alcohols // Angew. Chemie - Int. Ed. – 2014. – V. 53, № 25. – P. 6397–6401.
51. Filot I.A.W., Broos R.J.P., Van Rijn J.P.M., Van Heugten G.J.H.A., Van Santen R.A., Hensen E.J.M. First-Principles-Based Microkinetics Simulations of Synthesis Gas Conversion on a Stepped Rhodium Surface // ACS Catal. American Chemical Society. – 2015. – V. 5, № 9. – P. 5453–5467.

52. 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 // *J. Catal. Elsevier Inc.* – 2016. – V. 344. – P. 841–853.
53. 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 // *Catal. Today. Elsevier.* – 2017. – V. 305, № November 2017. – P. 19–27.
54. 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)MeMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts // *ChemCatChem.* – 2020. – V. 12, № 5. – P. 1443–1452.
55. Евгеньевич М.П., Владимирович С.И., Иванович С.В., Саматович Я.Р. Технологии получения и переработки синтез-газа // *Газохимия. Закрытое акционерное общество «Метапроцесс»*, – 2011. № 3–4. – P. 19–20.
56. Smith K.J., Anderson R.B. The higher alcohol synthesis over promoted Cu/ZnO catalysts // *Can. J. Chem. Eng. John Wiley & Sons, Ltd*, – 1983. – V. 61, № 1. – P. 40–45.
57. Vedage G.A., Himelfarb P.B., Simmons G.W., Klier K. Alkali-promoted copper-zinc oxide catalysts for low alcohol synthesis. // *ACS Symposium Series. ACS*, – 1985. – P. 295–312.
58. Anton J., Nebel J., Song H., Froese C., Weide P., Ruland H., Muhler M., Kaluza S. Structure-activity relationships of Co-modified Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts applied in the synthesis of higher alcohols from synthesis gas // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, – 2015. – V. 505. – P. 326–333.
59. Schröder J., Arnold U., Abeln J., Sauer J., Döring M. Conversion of Carbon Monoxide-Rich Synthesis Gas to Hydrocarbons and Alcohols over Cu/Co/ZnO/SiO<sub>2</sub> Catalysts // *Chemie Ing. Tech. Wiley-VCH Verlag*, – 2015. – V. 87, № 12. – P. 1760–1770.
60. W. M. Lin, S. F. Gan, C. R. Huang D.R.P. and H.N. synthesis of light alcohols from carbon monoxide and hydrogen over copper-iron catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1988. – V. 37, № 2. – P. 191–192.
61. Heracleous E., Liakakou E.T., Lappas A.A., Lemonidou A.A. Investigation of K-promoted Cu-Zn-Al, Cu-X-Al and Cu-Zn-X (X = Cr, Mn) catalysts for carbon monoxide hydrogenation to higher alcohols // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, – 2013. – V. 455. – P. 145–154.
62. Liu Y., Murata K., Inaba M., Takahara I., Okabe K. Synthesis of mixed alcohols from syngas over Cs-modified Cu/Ce<sub>1</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts // *J. Japan Pet. Inst.* –

2010. – V. 53, № 3. – P. 153–159.

63. Xu R., Wei W., Li W.H., Hu T.D., Sun Y.H. Fe modified CuMnZrO<sub>2</sub> catalysts for higher alcohols synthesis from syngas: Effect of calcination temperature // J. Mol. Catal. A Chem. – 2005. – V. 234, № 1–2. – P. 75–83.

64. Ding M., Qiu M., Wang T., Ma L., Wu C., Liu J. Effect of iron promoter on structure and performance of CuMnZnO<sub>2</sub> catalyst for higher alcohols synthesis // Appl. Energy. Elsevier Ltd, – 2012. – V. 97. – P. 543–547.

65. Wu Y., Xie H., Tian S., Tsubaki N., Han Y., Tan Y. Isobutanol synthesis from syngas over K-Cu/ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of La-loading // J. Mol. Catal. A Chem. Elsevier B.V., – 2015. – V. 396. – P. 254–260.

66. Courty P., Durand D., Freund E., Sugier A. C1-C6 alcohols from synthesis gas on copper-cobalt catalysts // J. Mol. Catal. – 1982. – V. 17, № 2. – P. 241–254.

67. Kumar N., Smith M.L., Spivey J.J. Characterization and testing of silica-supported cobalt-palladium catalysts for conversion of syngas to oxygenates // J. Catal. Elsevier Inc., – 2012. – V. 289. – P. 218–226.

68. Ba R., Zhao Y., Yu L., Song J., Huang S., Zhong L., Sun Y., Zhu Y. Synthesis of Co-based bimetallic nanocrystals with one-dimensional structure for selective control on syngas conversion // Nanoscale. Royal Society of Chemistry, – 2015. – V. 7, № 29. – P. 12365–12371.

69. Christensen J.M., Medford A.J., Studt F., Jensen A.D. High pressure CO hydrogenation over bimetallic Pt-Co catalysts // Catal. Letters. – 2014. – V. 144, № 5. – P. 777–782.

70. Xiaoding X., Doesburg E.B.M., Scholten J.J.F. Synthesis of higher alcohols from syngas - recently patented catalysts and tentative ideas on the mechanism // Catal. Today. – 1987. – V. 2, № 1. – P. 125–170.

71. Spivey J.J., Egbebi A. Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas // Chem. Soc. Rev. – 2007. – V. 36, № 9. – P. 1514–1528.

72. Xiao K., Bao Z., Qi X., Wang X., Zhong L., Fang K., Lin M., Sun Y. Advances in bifunctional catalysis for higher alcohol synthesis from syngas // Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal. Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, – 2013. – V. 34, № 1. – P. 116–129.

73. Y. V. Maksimov, I. P. Suzdalev R.A.A. and S.M.L. Higher alcohol synthesis from syngas // Kinet. Catal. – 1974. – V. 15. – P. 1144–1148.

74. Hindermann J.P., Razzaghi A., Kieffer R. Orientation towards alcohols in CO and H<sub>2</sub>. – 1984. – V. 26. – P. 221–226.

75. Kiennemann A., Barama A., Boujana S., Bettahar M.M. Higher alcohol synthesis on modified iron based catalysts: copper and molybdenum addition // Appl. Catal. A, Gen. Elsevier, – 1993. – V. 99, № 2. – P. 175–194.

76. Khan R.K.K. and R.A. US Pat., 2014/0142206 A1. – 2014.
77. Dong X., Liang X.L., Li H.Y., Lin G.D., Zhang P., Zhang H. Bin. Preparation and characterization of carbon nanotube-promoted Co-Cu catalyst for higher alcohol synthesis from syngas // *Catal. Today*. – 2009. – V. 147, № 2. – P. 158–165.
78. Cao A., Liu G., Wang L., Liu J., Yue Y., Zhang L., Liu Y. Growing layered double hydroxides on CNTs and their catalytic performance for higher alcohol synthesis from syngas // *J. Mater. Sci. Springer US*, – 2016. – V. 51, № 11. – P. 5216–5231.
79. Niu T., Liu G.L., Chen Y., Yang J., Wu J., Cao Y., Liu Y. Hydrothermal synthesis of graphene-LaFeO<sub>3</sub> composite supported with Cu-Co nanocatalyst for higher alcohol synthesis from syngas // *Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V.*, – 2016. – V. 364. – P. 388–399.
80. Ding M., Tu J., Tsubaki N., Chen L., Wang T., Ma L., Wang C. Design of Bimodal Pore Cu-Fe Based Catalyst with Enhanced Performances for Higher Alcohols Synthesis // *Energy Procedia*. – 2015. – V. 75. – P. 767–772.
81. Gao W., Zhao Y., Liu J., Huang Q., He S., Li C., Zhao J., Wei M. Catalytic conversion of syngas to mixed alcohols over CuFe-based catalysts derived from layered double hydroxides // *Catal. Sci. Technol. Royal Society of Chemistry*, – 2013. – V. 3, № 5. – P. 1324–1332.
82. Wu X.M., Guo Y.Y., Zhou J.M., Lin G.D., Dong X., Zhang H. Bin. Co-decorated carbon nanotubes as a promoter of Co-Mo-K oxide catalyst for synthesis of higher alcohols from syngas // *Appl. Catal. A Gen.* – 2008. – V. 340, № 1. – P. 87–97.
83. Cao A., Liu G., Yue Y., Zhang L., Liu Y. Nanoparticles of Cu-Co alloy derived from layered double hydroxides and their catalytic performance for higher alcohol synthesis from syngas // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, – 2015. – V. 5, № 72. – P. 58801–58812.
84. Fan K., Liu J., Yang X., Rong L. Effect of Keggin-type heteropolyacids on the hydrocracking of Jatropha oil // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, – 2015. – V. 5, № 47. – P. 37916–37924.
85. van der Lee G., Schuller B., Post H., Favre T.L.F., Poncet V. On the selectivity of Rh catalysts in the formation of oxygenates // *J. Catal.* – 1986. – V. 98, № 2. – P. 522–529.
86. Ichikawa M. Catalytic synthesis of ethanol from CO and H<sub>2</sub> under atmospheric pressure over pyrolysed rhodium carbonyl clusters on TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J. Chem. Soc. Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry*, – 1978. № 13. – P. 566–567.
87. Yu J., Mao D., Han L., Guo Q., Lu G. The effect of Fe on the catalytic performance of Rh-Mn-Li/SiO<sub>2</sub> catalyst: A DRIFTS study // *Catal. Commun.*

Elsevier B.V., – 2012. – V. 27. – P. 1–4.

88. Yu J., Mao D., Han L., Guo Q., Lu G. Conversion of syngas to  $C_{2+}$  oxygenates over Rh-based/ $SiO_2$  catalyst: The promoting effect of Fe // J. Ind. Eng. Chem. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, – 2013. – V. 19, № 3. – P. 806–812.

89. Mao W., Su J., Zhang Z., Xu X.-C., Dai W., Fu D., Xu J., Zhou X., Han Y.-F. Kinetics study of  $C_{2+}$  oxygenates synthesis from syngas over Rh– $MnO_x$ / $SiO_2$  catalysts // Chem. Eng. Sci. – 2015. – V. 135. – P. 312–322.

90. Yu J., Mao D., Han L., Guo Q., Lu G. CO hydrogenation over Fe-promoted Rh–Mn–Li/ $SiO_2$  catalyst: The effect of sequences for introducing the Fe promoter // Fuel Process. Technol. Elsevier B.V., – 2013. – V. 112. – P. 100–105.

91. Kim T.W., Kim M.J., Chae H.J., Ha K.S., Kim C.U. Ordered mesoporous carbon supported uniform rhodium nanoparticles as catalysts for higher alcohol synthesis from syngas // Fuel. Elsevier Ltd, – 2015. – V. 160. – P. 393–403.

92. Pan X., Fan Z., Chen W., Ding Y., Luo H., Bao X. Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles // Nat. Mater. – 2007. – V. 6, № 7. – P. 507–511.

93. Hu J., Wang Y., Cao C., Elliott D.C., Stevens D.J., White J.F. Conversion of biomass-derived syngas to alcohols and  $C_2$  oxygenates using supported Rh catalysts in a microchannel reactor // Catal. Today. – 2007. – V. 120, № 1. – P. 90–95.

94. Liu Y., Murata K., Inaba M., Takahara I., Okabe K. Synthesis of ethanol from syngas over Rh/ $Ce_1$ - $ZrO_2$  catalysts // Catal. Today. – 2011. – V. 164, № 1. – P. 308–314.

95. Song X., Ding Y., Chen W., Dong W., Pei Y., Zang J., Yan L., Lu Y. Bimetal modified ordered mesoporous carbon as a support of Rh catalyst for ethanol synthesis from syngas // Catal. Commun. Elsevier B.V., – 2012. – V. 19. – P. 100–104.

96. Huang Y., Deng W., Guo E., Chung P.W., Chen S., Trewyn B.G., Brown R.C., Lin V.S.Y. Mesoporous Silica Nanoparticle-Stabilized and Manganese-Modified Rhodium Nanoparticles as Catalysts for Highly Selective Synthesis of Ethanol and Acetaldehyde from Syngas // ChemCatChem. – 2012. – V. 4, № 5. – P. 674–680.

97. Liu J., Tao R., Guo Z., Regalbuto J.R., Marshall C.L., Klie R.F., Miller J.T., Meyer R.J. Selective adsorption of manganese onto rhodium for optimized Mn/Rh/ $SiO_2$  alcohol synthesis catalysts // ChemCatChem. – 2013. – V. 5, № 12. – P. 3665–3672.

98. Ma C.H., Li H.Y., Lin G.D., Zhang H. Bin. MWCNT-supported Ni–Mo–K catalyst for higher alcohol synthesis from syngas // Catal. Letters. – 2010. – V. 137, № 3–4. – P. 171–179.

99. Ma C.H., Li H.Y., Lin G.D., Zhang H. Bin. Ni-decorated carbon nanotube-promoted Ni-Mo-K catalyst for highly efficient synthesis of higher alcohols from syngas // *Appl. Catal. B Environ.* Elsevier B.V., – 2010. – V. 100, № 1–2. – P. 245–253.
100. Boahene P.E., Surisetty V.R., Sammynaiken R., Dalai A.K. Higher alcohol synthesis using K-doped CoRhMoS<sub>2</sub>/MWCNT catalysts: Influence of pelletization, particle size and incorporation of binders // *Top. Catal.* – 2014. – V. 57, № 6–9. – P. 538–549.
101. Konarova M., Tang F., Chen J., Wang G., Rudolph V., Beltramini J. Nano- and microscale engineering of the molybdenum disulfide-based catalysts for syngas to ethanol conversion // *ChemCatChem.* – 2014. – V. 6, № 8. – P. 2394–2402.
102. Liu Y., Murata K., Inaba M. Synthesis of mixed alcohols from synthesis gas over alkali and Fischer–Tropsch metals modified MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-montmorillonite catalysts // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2014. – V. 113, № 1. – P. 187–200.
103. Wang J.J., Xie J.R., Huang Y.H., Chen B.H., Lin G.D., Zhang H. Bin. An efficient Ni-Mo-K sulfide catalyst doped with CNTs for conversion of syngas to ethanol and higher alcohols // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier B.V., – 2013. – V. 468. – P. 44–51.
104. Zaman S.F., Smith K.J. Synthesis gas conversion over a Rh–K–MoP/SiO<sub>2</sub> catalyst // *Catal. Today.* – 2011. – V. 171, № 1. – P. 266–274.
105. Zaman S., Smith K.J. A review of molybdenum catalysts for synthesis gas conversion to alcohols: Catalysts, mechanisms and kinetics // *Catal. Rev. - Sci. Eng.* – 2012. – V. 54, № 1. – P. 41–132.
106. Toyoda T., Minami T., Qian E.W. Mixed alcohol synthesis over sulfided molybdenum-based catalysts // *Energy and Fuels.* – 2013. – V. 27, № 7. – P. 3769–3777.
107. Xiang M., Li D., Li W., Zhong B., Sun Y. K/Fe/β-Mo<sub>2</sub>C: A novel catalyst for mixed alcohols synthesis from carbon monoxide hydrogenation // *Catal. Commun.* – 2007. – V. 8, № 1. – P. 88–90.
108. Surisetty V.R., Tavasoli A., Dalai A.K. Synthesis of higher alcohols from syngas over alkali promoted MoS<sub>2</sub>catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes // *Appl. Catal. A Gen.* – 2009. – V. 365, № 2. – P. 243–251.
109. Liu C., Virginie M., Griboval-Constant A., Khodakov A. Impact of potassium content on the structure of molybdenum nanophases in alumina supported catalysts and their performance in carbon monoxide hydrogenation // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier B.V., – 2015. – V. 504. – P. 565–575.
110. Dorokhov V.S., Ishutenko D.I., Nikul'shin P.A., Kotsareva K. V., Trusova E.A., Bondarenko T.N., Eliseev O.L., Lapidus A.L., Rozhdestvenskaya N.N., Kogan V.M. Conversion of synthesis gas into alcohols on supported cobalt-molybdenum

sulfide catalysts promoted with potassium // Kinet. Catal. – 2013. – V. 54, № 2. – P. 243–252.

111. Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E. Hydrotreating Catalysis // Catalysis: Science and Technology / ed. Anderson J.R., Boudart M. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, – 1996. – P. 1–269.

112. O. Weisser S.L. Sulfide Catalysts. Their Properties and Applications, 1<sup>st</sup> ed. – 1973.

113. R. Prins. New synthesis method for nickel phosphide hydrotreating catalysts // Adv. Catal. – 2002. – V. 46. – P. 399–459.

114. Whitehurst D.D., Farag H., Nagamatsu T., Sakanishi K., Mochida I. Assessment of limitations and potentials for improvement in deep desulfurization through detailed kinetic analysis of mechanistic pathways // Catal. Today. Elsevier, – 1998. – V. 45, № 1. – P. 299–305.

115. Coulier L., De Beer V.H.J., Van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W. Correlation between hydrodesulfurization activity and order of Ni and Mo sulfidation in planar silica-supported NiMo catalysts: The influence of chelating agents // J. Catal. – 2001. – V. 197, № 1. – P. 26–33.

116. Somorjai G.A., De Beer V.H.J. Structure and Function of The Catalyst and The Promoter In Co—Mo Hydrodesulfurization Catalysts // Catal. Rev. – 1989. – V. 31, № 1–2. – P. 1–41.

117. Stevens R.R. Process for Producing Alcohols From Synthesis Gas. – 1989. – P. 14.

118. Inoue M., Miyake T., Yonezawa S., Medhanavyn D., Takegami Y., Inui T. Direct synthesis of alcohols from syngas on Ru-Mo-Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: synergistic effect of Ru and Mo // J. Mol. Catal. – 1988. – V. 45, № 1. – P. 111–126.

119. E.C. Alyea, D. He J.W. Metal Oxide Vapour Synthesis (MOVS): A New Preparative Method For Heterogeneous Metal Oxide Catalytic Systems // App. Catal. A. – V. 104, № 1993. – P. 504–514.

120. K. Fujimoto T.O. Activity and Selectivity Regulation of Synthesis Gas Reaction over Supported Ruthenium Catalysts // App. Catal. – 1985. – V. 13. – P. 289–293.

121. T. Tatsumi, A. Muramatsu H.T. Hydrogenation of carbon dioxide into light hydrocarbons at atmospheric pressure over RbNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst // App. Catal. A. – 1987. – V. 34. – P. 77–88.

122. Y. Avila, C. Kappenstein, S. Pronier J.B. Enhanced alcohol production over binary Mo/Co carbide catalysts in syngas conversion // App. Catal. A. – 1995. – V. 132. – P. 97–109.

123. Woo H.C., Park K.Y., Kim Y.G., Namau J.C., Shung I.-S., Lee J.S. Mixed

alcohol synthesis from carbon monoxide and dihydrogen over potassium-promoted molybdenum carbide catalysts // *Appl. Catal.* – 1991. – V. 75, № 1. – P. 267–280.

124. Lee J.S., Kim S., Kim Y.G. Electronic and geometric effects of alkali promoters in CO hydrogenation over K/Mo<sub>2</sub>C catalysts // *Top. Catal.* – 1995. – V. 2, № 1–4. – P. 127–140.

125. Xiang M., Li D., Xiao H., Zhang J., Li W., Zhong B., Sun Y. K/Ni/ $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C: A highly active and selective catalyst for higher alcohols synthesis from CO hydrogenation // *Catal. Today.* – 2008. – V. 131, № 1. – P. 489–495.

126. Xiang M., Li D., Xiao H., Zhang J., Qi H., Li W., Zhong B., Sun Y. Synthesis of higher alcohols from syngas over Fischer–Tropsch elements modified K/ $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C catalysts // *Fuel.* – 2008. – V. 87, № 4. – P. 599–603.

127. Xiang M., Li D., Qi H., Li W., Zhong B., Sun Y. Mixed alcohols synthesis from carbon monoxide hydrogenation over potassium promoted  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C catalysts // *Fuel.* – 2007. – V. 86, № 9. – P. 1298–1303.

128. Xiang M., Li D., Li W., Zhong B., Sun Y. Performances of mixed alcohols synthesis over potassium promoted molybdenum carbides // *Fuel.* – 2006. – V. 85, № 17. – P. 2662–2665.

129. Calafat A., Vivas F., Brito J.L. Effects of phase composition and of potassium promotion on cobalt molybdate catalysts for the synthesis of alcohols from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> // *Appl. Catal. A Gen.* – 1998. – V. 172, № 2. – P. 217–224.

130. Zaman S.F., Smith K.J. A study of synthesis gas conversion to methane and methanol over a Mo<sub>6</sub>P<sub>3</sub> cluster using density functional theory // *Mol. Simul.* – 2008. – V. 34, № 10–15. – P. 1073–1084.

131. Zaman S.F., Smith K.J. Synthesis gas conversion over MoP catalysts // *Catal. Commun.* – 2009. – V. 10, № 5. – P. 468–471.

132. Zaman S.F., Smith K.J. A DFT study of the effect of K and SiO<sub>2</sub> on syngas conversion to methane and methanol over an Mo<sub>6</sub>P<sub>3</sub> cluster // *Mol. Simul.* – 2010. – V. 36, № 2. – P. 118–126.

133. Zaman S.F., Smith K.J. A study of K-promoted MoP–SiO<sub>2</sub> catalysts for synthesis gas conversion // *Appl. Catal. A Gen.* – 2010. – V. 378, № 1. – P. 59–68.

134. Murchison C.B., Conway M.M., Stevens R.R., Quaderer G.J. Proceedings of the 9th International Congress of Catalysis. – V. 2. – P. 626–633.

135. G. Santiesteban, C.E. Bogdan, R.G. Herman K.K. Mechanism of Methanol and Higher Oxygenate Synthesis. – 1988. № 2. – P. 561–568.

136. Andersson R., Boutonnet M., Järås S. On-line gas chromatographic analysis of higher alcohol synthesis products from syngas // *J. Chromatogr. A. Elsevier B.V.*, – 2012. – V. 1247. – P. 134–145.

137. Andersson R., Boutonnet M., Järs S. Correlation patterns and effect of syngas conversion level for product selectivity to alcohols and hydrocarbons over molybdenum sulfide based catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier B.V., – 2012. – V. 417–418. – P. 119–128.
138. Andersson R., Boutonnet M., Järås S. Higher alcohols from syngas using a K/Ni/MoS<sub>2</sub> catalyst: Trace sulfur in the product and effect of H<sub>2</sub>S-containing feed // *Fuel.* Elsevier Ltd, – 2014. – V. 115. – P. 544–550.
139. Bouwens S.M.A.M., Prins R., De Beer V.H.J., Koningsberger D.C. Structure of the molybdenum sulfide phase in carbon-supported Mo and Co-Mo sulfide catalysts as studied by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94, № 9. – P. 3711–3718.
140. Clausen B.S., Topsøe H., Candia R., Villadsen J., Lengeler B., Als-Nielsen J., Christensen F. Extended x-ray absorption fine structure study of the cobalt-molybdenum hydrodesulfurization catalysts // *J. Phys. Chem. American Chemical Society*, – 1981. – V. 85, № 25. – P. 3868–3872.
141. Bian G., Fu Y., Yamada M. Reaction stability and structure studies of sulfided KMoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the synthesis of mixed alcohols // *Appl. Catal. A Gen.* – 1996. – V. 144, № 1. – P. 79–91.
142. Jiang M., Bian G.-Z., Fu Y.-L. Effect of the K□Mo interaction in KMoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on the properties for alcohol synthesis from syngas // *J. Catal.* – 1994. – V. 146, № 1. – P. 144–154.
143. Lauritsen J. V., Kibsgaard J., Helveg S., Topsøe H., Clausen B.S., Lægsgaard E., Besenbacher F. Size-dependent structure of MoS<sub>2</sub> nanocrystals // *Nat. Nanotechnol.* – 2007. – V. 2, № 1. – P. 53–58.
144. Lauritsen J. V., Nyberg M., Vang R.T., Bollinger M. V., Clausen B.S., Topsøe H., Jacobsen K.W., Lægsgaard E., Nørskov J.K., Besenbacher F. Chemistry of one-dimensional metallic edge states in MoS<sub>2</sub>-nanoclusters // *Nanotechnology.* – 2003. – V. 14, № 3. – P. 385–389.
145. Salmeron M., Somorjai G.A., Wold A., Chianelli R., Liang K.S. The adsorption and binding of thiophene, butene and H<sub>2</sub>S on the basal plane of MoS<sub>2</sub> single crystals // *Chem. Phys. Lett.* – 1982. – V. 90, № 2. – P. 105–107.
146. S.J. Tauster, T.A. Pecoraro R.R.C. Structure and properties of molybdenum sulfide: Correlation of O<sub>2</sub> chemisorption with hydrodesulfurization activity // *J. Catal.* – 1980. – V. 63. – P. 515–519.
147. Topsøe H., Candia R., Topsøe N.-Y., Clausen B.S., Topsøe H. On The State of the Co-Mo-S Model // *Bull. des Sociétés Chim. Belges.* – 1984. – V. 93, № 8-9. – P. 783–806.
148. Lauritsen J. V., Bollinger M. V., Lægsgaard E., Jacobsen K.W., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H., Besenbacher F. Atomic-scale insight into structure and

morphology changes of MoS<sub>2</sub> nanoclusters in hydrotreating catalysts // J. Catal. – 2004. – V. 221, № 2. – P. 510–522.

149. Byskov L.S., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H. DFT Calculations of Unpromoted and Promoted MoS<sub>2</sub>-Based Hydrodesulfurization Catalysts // J. Catal. – 1999. – V. 187, № 1. – P. 109–122.

150. Raybaud P., Hafner J., Kresse G., Toulhoat H. Structural and electronic properties of the MoS<sub>2</sub> edge-surface // Surf. Sci. – 1998. – V. 407, № 1. – P. 237–250.

151. Raybaud P., Hafner J., Kresse G., Kasztelan S., Toulhoat H. Ab Initio Study of the H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>S/MoS<sub>2</sub> Gas–Solid Interface: The Nature of the Catalytically Active Sites // J. Catal. – 2000. – V. 189, № 1. – P. 129–146.

152. Lauritsen J. V., Helveg S., Lægsgaard E., Stensgaard I., Clausen B.S., Topsøe H., Besenbacher F. Atomic-scale structure of Co-Mo-S nanoclusters in hydrotreating catalysts // J. Catal. – 2001. – V. 197, № 1. – P. 1–5.

153. Line S. Byskov, Jens K. Nørskov, Bjerne S. Clausen, Henrik Topsøe, Byskov L.S., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H. Edge termination of MoS<sub>2</sub> and CoMoS catalyst particles // Catal. Letters. – 2000. – V. 64, № 2. – P. 95–99.

154. Lipsch J.M.J.G., Schuit G.C.A. The CoO-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: III. Catalytic properties // J. Catal. – 1969. – V. 15, № 2. – P. 179–189.

155. Kolboe S. Catalytic hydrodesulfurization of thiophene. VII. Comparison between thiophene, tetrahydrothiophene, and n-butanethiol // Can. J. Chem. – 1969. – V. 47, № 2. – P. 352–355.

156. Helveg S., Lauritsen J. V, Lægsgaard E., Stensgaard I., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H., Besenbacher F. P9511. – 2000. – P. 1–4.

157. Travert A., Dujardin C., Maugé F., Cristol S., Paul J.F., Payen E., Bougeard D. Parallel between infrared characterisation and ab initio calculations of CO adsorption on sulphided Mo catalysts // Catal. Today. – 2001. – V. 70, № 1. – P. 255–269.

158. Bollinger M. V, Lauritsen J. V, Jacobsen K.W., Nørskov J.K., Helveg S., Besenbacher F. One-Dimensional Metallic Edge States in MoS<sub>2</sub> // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, – 2001. – V. 87, № 19. – P. 196803.

159. Lauritsen J. V, Nyberg M., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H., Lægsgaard E., Besenbacher F. Hydrodesulfurization reaction pathways on MoS<sub>2</sub> nanoclusters revealed by scanning tunneling microscopy // J. Catal. – 2004. – V. 224, № 1. – P. 94–106.

160. Helveg S., Lauritsen J. V, Lægsgaard E., Stensgaard I., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H., Besenbacher F. Atomic-Scale Structure of Single-Layer MoS<sub>2</sub> Nanoclusters // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, – 2000. – V. 84, № 5.

– P. 951–954.

161. Kibsgaard J., Lauritsen J. V., Lægsgaard E., Clausen B.S., Topsøe H., Besenbacher F., Lægsgaard E., Clausen B.S., Topsøe H., Besenbacher F. Cluster–Support Interactions and Morphology of MoS<sub>2</sub> Nanoclusters in a Graphite-Supported Hydrotreating Model Catalyst // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, – 2006. – V. 128, № 42. – P. 13950–13958.

162. Topsøe H., Hinnemann B., Nørskov J.K., Lauritsen J. V., Besenbacher F., Hansen P.L., Hytoft G., Egeberg R.G., Knudsen K.G. The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts // Catal. Today. – 2005. – V. 107–108. – P. 12–22.

163. M. Daage R.R.C. Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The // J. Catal. – 1994. – V. 149. – P. 414–427.

164. Topsoe N.Y., Topsoe H. FTIR Studies of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Catalysts: II. Evidence for the Presence of SH Groups and Their Role in Acidity and Activity // J. Catal. – 1993. – V. 139, № 2. – P. 641–651.

165. Payen E., Kasztelan S., Grimblot J. In situ Laser Raman Spectroscopy of the sulphiding of WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // J. Mol. Struct. – 1988. – V. 174. – P. 71–76.

166. Bollinger M. V, Jacobsen K.W., Nørskov J.K. Publisher's Note: Atomic and electronic structure of MoS<sub>2</sub> nanoparticles // Phys. Rev. B. American Physical Society, – 2003. – V. 67, № 12. – P. 129906.

167. Herman R.G. Chapter 7 Classical and Non-Classical Routes for Alcohol Synthesis // New Trends in Coactivation / ed. Guzzi L. Elsevier, – 1991. – V. 64. – P. 265–349.

168. Kantschewa M., Delannay F., Jeziorowski H., Delgado E., Eder S., Ertl G., Knözinger H. Nature and properties of a potassium-promoted NiMoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> water gas shift catalyst // J. Catal. – 1984. – V. 87, № 2. – P. 482–496.

169. Youchang X., Naasz B.N., Somorjai G.A. Alcohol synthesis from Co and H<sub>2</sub> over molybdenum sulfide. The effect of pressure and promotion by potassium carbonate // Appl. Catal. – 1986. – V. 27, № 2. – P. 233–241.

170. Woo H.C., Nam I.S., Lee J.S., Chung J.S., Kim Y.G. Structure and Distribution of Alkali Promoter in K/MoS<sub>2</sub> Catalysts and Their Effects on Alcohol Synthesis from Syngas // J. Catal. – 1993. – V. 142, № 2. – P. 672–690.

171. Woo H.C., Kim J.C., Nam I.-S., Lee J.S., Chung J.S., Kim Y.G. Surface species on the oxidized K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> and their effects on catalytic carbon monoxide hydrogenation // Appl. Catal. A Gen. – 1993. – V. 104, № 2. – P. 199–214.

172. Lee J.S., Kim S., Lee K.H., Nam I.-S., Chung J.S., Kim Y.G., Woo H.C. Role of alkali promoters in K/MoS<sub>2</sub> catalysts for CO-H<sub>2</sub> reactions // Appl. Catal. A Gen.

– 1994. – V. 110, № 1. – P. 11–25.

173. Woo H.C., Nam I.-S., Lee J.S., Chung J.S., Lee K.H., Kim Y.G. Room-temperature oxidation of  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-MoS}_2$  catalysts and its effects on alcohol synthesis from CO and  $\text{H}_2$  // J. Catal. – 1992. – V. 138, № 2. – P. 525–535.

174. Elst L.P.A.F.P.A.F., Eijsbouts S., Van Langeveld A.D., Moulijn J.A. Deactivation of  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  in thiophene hydrodesulfurization: An infrared spectroscopic analysis by adsorbed CO // J. Catal. – 2000. – V. 196, № 1. – P. 95–103.

175. Mueller B., van Langeveld A.D., Moulijn J.A., Knoezinger H. Characterization of sulfided molybdenum/alumina catalysts by temperature-programmed reduction and low-temperature Fourier transform infrared spectroscopy of adsorbed carbon monoxide // J. Phys. Chem. American Chemical Society, – 1993. – V. 97, № 35. – P. 9028–9033.

176. Koizumi N., Bian G., Murai K., Ozaki T., Yamada M. In situ DRIFT studies of sulfided K-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts // J. Mol. Catal. A. – 2004. – V. 207. – P. 173–182.

177. Zeng T., Wen X.-D., Li Y.-W., Jiao H. Density Functional Theory Study of Triangular Molybdenum Sulfide Nanocluster and CO Adsorption on It // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, – 2005. – V. 109, № 28. – P. 13704–13710.

178. Zeng T., Wen X.-D., Wu G.-S., Li Y.-W., Jiao H. Density Functional Theory Study of CO Adsorption on Molybdenum Sulfide // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, – 2005. – V. 109, № 7. – P. 2846–2854.

179. Papageorgopoulos C.A., Kamaratos M., Kennou S., Vlachos D. The behavior of K on the basal plane of  $\text{MoS}_2$  // Surf. Sci. – 1991. – V. 251–252. – P. 1057–1061.

180. Kennou S., Ladas S., Papageorgopoulos C. The behavior of Cs on  $\text{MoS}_2$  // Surf. Sci. – 1985. – V. 152–153. – P. 1213–1221.

181. Ohuchi F.S., Jaegermann W., Pettenkofer C., Parkinson B.A. Semiconductor to metal transition of  $\text{WS}_2$  induced by K intercalation in ultrahigh vacuum // Langmuir. American Chemical Society, – 1989. – V. 5, № 2. – P. 439–442.

182. Park K.T., Kong J. Chemistry and Physics of Alkali Metals on  $\text{MoS}_2$  Surfaces // Top. Catal. – 2002. – V. 18, № 3. – P. 175–181.

183. K. Klier, M. Neiman, Q. Ma J.S. Modeling of Syngas Reactions and Hydrogen Generation Over Sulfides. // Surf. Sci. – 2004. V. 109, № 10. – P. 15–19.

184. Cordova A., Blanchard P., Lancelot C., Freemy G., Lamonier C. Probing the nature of the active phase of molybdenum-supported catalysts for the direct synthesis of methylmercaptan from syngas and  $\text{H}_2\text{S}$  // ACS Catal. – 2015. – V. 5, № 5. – P. 2966–2981.

185. Andersen A., Kathmann S.M., Lilga M.A., Albrecht K.O., Hallen R.T., Mei D. First-principles characterization of potassium intercalation in hexagonal 2H-

MoS<sub>2</sub> // J. Phys. Chem. C. – 2012. – V. 116, № 2. – P. 1826–1832.

186. Taborga Claire M., Chai S.H., Dai S., Unocic K.A., Alamgir F.M., Agrawal P.K., Jones C.W. Tuning of higher alcohol selectivity and productivity in CO hydrogenation reactions over K/MoS<sub>2</sub> domains supported on mesoporous activated carbon and mixed MgAl oxide // J. Catal. Elsevier Inc., – 2015. – V. 324. – P. 88–97.

187. Wypych F., Weber T., Prins R. Scanning Tunneling Microscopic Investigation of 1T-MoS<sub>2</sub> // Chem. Mater. – 1998. – V. 10, № 3. – P. 723–727.

188. Yu M., Kosinov N., van Haandel L., Kooyman P.J., Hensen E.J.M. Investigation of the Active Phase in K-Promoted MoS<sub>2</sub> Catalysts for Methanethiol Synthesis // ACS Catal. American Chemical Society, – 2020. – V. 10, № 3. – P. 1838–1846.

189. Anderson A.B., Yu J. Methane conversion and Fischer—Tropsch catalysis over MoS<sub>2</sub>: Predictions and interpretations from molecular orbital theory // J. Catal. – 1989. – V. 119, № 1. – P. 135–145.

190. Iranmahboob J., Toghiani H., Hill D.O. Dispersion of alkali on the surface of Co-MoS<sub>2</sub>/clay catalyst: a comparison of K and Cs as a promoter for synthesis of alcohol // Appl. Catal. A Gen. – 2003. – V. 247, № 2. – P. 207–218.

191. Woo H.C., Park T.Y., Kim Y.G., Nam I.-S., Lee J.S., Chung J.S. Alkali-Promoted MoS<sub>2</sub> Catalysts for Alcohol Synthesis: the Effect of Alkali Promotiom and Preparation Condition on Activity and Selectivity // New Frontiers in Catalysis - Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest, 19-24 July 1992 / ed. GUCZI L., SOLYMOSI F., TÉTÉNYI P. Elsevier, – 1993. – V. 75. – P. 2749–2752.

192. Koizumi N., Murai K., Ozaki T., Yamada M. Development of sulfur tolerant catalysts for the synthesis of high quality transportation fuels // Catal. Today. – 2004. – V. 89, № 4. – P. 465–478.

193. Park K.T., Hess J.S., Klier K. Electron transfer reactions on Cs/MoS<sub>2</sub>(0002) with chlorine, oxygen, and water: High resolution x-ray photoelectron spectroscopy and theoretical study // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 111, № 4. – P. 1636–1649.

194. Park K.T., Richards-Babb M., Freund M.S., Weiss J., Klier K. Surface Structure of Single-Crystal MoS<sub>2</sub>(0002) and Cs/MoS<sub>2</sub>(0002) by X-ray Photoelectron Diffraction // J. Phys. Chem. American Chemical Society, – 1996. – V. 100, № 25. – P. 10739–10745.

195. Park K.T., Richards-Babb M., Hess J.S., Weiss J., Klier K. Valence-band electronic structure of MoS<sub>2</sub> and Cs/MoS<sub>2</sub> (0002) studied by angle-resolved x-ray photoemission spectroscopy // Phys. Rev. B. American Physical Society, – 1996. – V. 54, № 8. – P. 5471–5479.

196. Karolewski M.A., Cavell R.G. SIMS study of Cs/MoS<sub>2</sub>(0001): III.

Chemisorption of acetone, propanal, 2-propanol and pyridine // *Surf. Sci.* – 1992. – V. 274, № 3. – P. 421–429.

197. Karolewski M.A., Cavell R.G. SIMS study of Cs/MoS<sub>2</sub>(0001): II. Chemisorption of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HCOOH, CO<sub>2</sub> and CS<sub>2</sub> // *Surf. Sci.* – 1989. – V. 219, № 1. – P. 261–276.

198. Iranmahboob J., Hill D.O., Toghiani H. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Co-MoS<sub>2</sub>/clay catalyst for synthesis of alcohol: Influence of potassium and cobalt // *Appl. Catal. A Gen.* – 2002. – V. 231, № 1–2. – P. 99–108.

199. Li X., Feng L., Liu Z., Zhong B., Dadyburjor D.B., Kugler E.L. Higher Alcohols from Synthesis Gas Using Carbon-Supported Doped Molybdenum-Based Catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society*, – 1998. – V. 37, № 10. – P. 3853–3863.

200. G. Santiesteban, C.E. Bogdan, R.G. Herman K.K., Klier K., Herman R.G., Nunan J.G., Smith K.J., Bogdan C.E., Young C.-W., Santiesteban J.G. Mechanism of Methanol and Higher Oxygenate Synthesis // *Methane Conversion* / ed. Bibby D.M. et al. Elsevier, – 1988. – V. 36, № 2. – P. 109–125.

201. Iranmahboob J., Hill D.O. Alcohol Synthesis from Syngas over K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CoS/MoS<sub>2</sub> on Activated Carbon // *Catal. Letters*. – 2002. – V. 78, № 1. – P. 49–55.

202. Beuther H., Flinn R.A., McKinley J.B. For Better Hydrodesulfurization Activity of Promoted Molybdenum Oxide–Alumina Catalysts // *Ind. Eng. Chem. American Chemical Society*, – 1959. – V. 51, № 11. – P. 1349–1350.

203. Schuit G.C.A., Gates B.C. Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization // *AIChE J.* – 1973. – V. 19, № 3. – P. 417–438.

204. Richardson J.T. Magnetic Study of Cobalt Molybdenum Oxide Catalysts // *Ind. Eng. Chem. Fundam. American Chemical Society*, – 1964. – V. 3, № 2. – P. 154–158.

205. Wentrcek P.R., Wise H. Hydrodesulfurization activity and defect structure of Co-Mo sulfide catalyst // *J. Catal.* – 1978. – V. 51, № 1. – P. 80–85.

206. R. Stevens and M. Conway. US Pat., 4752623. – 1986.

207. Dianis W.P. Characterization of metal sulfide Fischer-Tropsch catalysts by temperature programmed desorption // *Appl. Catal.* – 1987. – V. 30, № 1. – P. 99–121.

208. Li Z., Fu Y., Bao J., Jiang M., Hu T., Liu T., Xie Y. Effect of cobalt promoter on Co – Mo – K/C catalysts used for mixed alcohol synthesis // *Appl. Catal. A Gen.* – 2001. – V. 220, № 1. – P. 21–30.

209. Bian G., Fu Y., Ma Y. Structure of Co–K–Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and their catalytic activity for mixed alcohols synthesis // *Catal. Today*. – 1999. – V. 51, № 1.

– P. 187–193.

210. Bao J., Fu Y.-L., Bian G.-Z. Sol-gel Preparation of K-Co-Mo Catalyst and its Application in Mixed Alcohol Synthesis from CO Hydrogenation // Catal. Letters. – 2008. – V. 121, № 1. – P. 151–157.

211. Li D., Zhao N., Qi H., Li W., Sun Y.H., Zhong B. Ultrasonic preparation of Ni modified  $K_2CO_3/MoS_2$  catalyst for higher alcohols synthesis // Catal. Commun. – 2005. – V. 6, № 10. – P. 674–678.

212. Li D., Yang C., Li W., Sun Y., Zhong B. Ni/ADM: A high activity and selectivity to  $C_{2+}OH$  catalyst for catalytic conversion of synthesis gas to  $C_1$ - $C_5$  mixed alcohols // Top. Catal. – 2005. – V. 32, № 3–4. – P. 233–239.

213. Li D., Yang C., Zhao N., Qi H., Li W., Sun Y., Zhong B. The performances of higher alcohol synthesis over nickel modified  $K_2CO_3/MoS_2$  catalyst // Fuel Process. Technol. – 2007. – V. 88, № 2. – P. 125–127.

214. Qi H., Li D., Yang C., Ma Y., Li W., Sun Y., Zhong B. Nickel and manganese co-modified K/ $MoS_2$  catalyst: High performance for higher alcohols synthesis from CO hydrogenation // Catal. Commun. – 2003. – V. 4, № 7. – P. 339–342.

215. Trejo F., Rana M.S., Ancheyta J. CoMo/MgO- $Al_2O_3$  supported catalysts: An alternative approach to prepare HDS catalysts // Catal. Today. – 2008. – V. 130, № 2–4. – P. 327–336.

216. Janusz A.A., Andrzej K.C., Józef W.W., Zawadzki H.G. Zinc aluminates as supports for HDS catalysts // React.Kinet.Catal.Lett. – 2002. – V. 76, № 2. – P. 259–264.

217. Topsøe H., Clausen B.S., Candia R., Wivel C., Mørup S. In situ Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided Co-Mo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a Co-Mo-S phase // J. Catal. – 1981. – V. 68, № 2. – P. 433–452.

218. Wivel C., Candia R., Clausen B.S., Mørup S., Topsøe H. On the catalytic significance of a Co-Mo-S phase in Co-Mo/ $Al_2O_3$  hydrodesulfurization catalysts: Combined in situ Mössbauer emission spectroscopy and activity studies // J. Catal. – 1981. – V. 68, № 2. – P. 453–463.

219. Topsøe H., Clausen B.S., Topsøe N.Y., Pedersen E. Recent basic research in hydrodesulfurization catalysis // Ind. Eng. Chem. Fundam. American Chemical Society, – 1986. – V. 25, № 1. – P. 25–36.

220. Topsøe N.-Y., Topsøe H. Characterization of the structures and active sites in sulfided Co-Mo/ $Al_2O_3$  and Ni-Mo/ $Al_2O_3$  catalysts by NO chemisorption // J. Catal. – 1983. – V. 84, № 2. – P. 386–401.

221. Topsøe H. The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts // Appl. Catal. A Gen. – 2007. – V. 322, № 5. – P. 3–8.

222. Byskov L.S., Hammer B., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H. Sulfur bonding in MoS<sub>2</sub> and Co-Mo-S structures // Catal. Letters. – 1997. – V. 47, № 3. – P. 177–182.
223. Lauritsen J. V., Kibsgaard J., Olesen G.H., Moses P.G., Hinnemann B., Helveg S., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H., Lægsgaard E., Besenbacher F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts // J. Catal. – 2007. – V. 249, № 2. – P. 220–233.
224. Kulkarni G.U., Rao C.N.R. EXAFS investigations of Fe-, Ni-, Co- and Cu-MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulphurization catalyst systems // Catal. Letters. – 1991. – V. 9, № 5. – P. 427–440.
225. Niemann W., Clausen B.S., Topsøe H. X-Ray absorption studies of the Ni environment in Ni-Mo-S // Catal. Letters. – 1990. – V. 4, № 4. – P. 355–363.
226. F. Baksh. Synthesis Gas Conversion to Aliphatic Alcohols: Study of MoS<sub>2</sub> catalytic systems. // Catal. Letters. – 2010. – V. 25, № 1. – P. 21–33.
227. Kibsgaard J., Tuxen A., Knudsen K.G., Brorson M., Topsøe H., Lægsgaard E., Lauritsen J. V., Besenbacher F. Comparative atomic-scale analysis of promotional effects by late 3d-transition metals in MoS<sub>2</sub> hydrotreating catalysts // J. Catal. – 2010. – V. 272, № 2. – P. 195–203.
228. 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, № 2. – P. 133–138.
229. J. Iranmahboob, D.O. Hill H.T. Iron carbide promoted K/β-Mo<sub>2</sub>C for higher alcohols synthesis // App. Surf. Sci. – 2001. – V. 185. – P. 72–78.
230. Dorokhov V.S., Ishutenko D.I., Nikul'shin P. a., Eliseev O.L., Rozhdestvenskaya N.N., Kogan V.M., Lapidus a. L. The mechanism of synthesis gas conversion to alcohols catalyzed by transition metal sulfides // Dokl. Chem. – 2013. – V. 451, № 1. – P. 191–195.
231. Christensen J.M., Jensen P.A., Schiødt N.C., Jensen A.D. Coupling of Alcohols over Alkali-Promoted Cobalt-Molybdenum Sulfide // ChemCatChem. – 2010. – V. 2, № 5. – P. 523–526.
232. Taborga Claire M., Lee L.C., Goh J.W., Gelbaum L.T., Agrawal P.K., Jones C.W. Assessing C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> alcohol synthesis pathways over a MgAl oxide supported K/MoS<sub>2</sub> catalyst via <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-ethanol and <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-ethylene co-feeds // J. Mol. Catal. A Chem. Elsevier B.V., – 2016. – V. 423. – P. 224–232.
233. Calafat A., Laine J. High pressure reaction of methanol with CO or CO + H<sub>2</sub> catalyzed by sulfided CoMoC // Appl. Catal. A Gen. – 1995. – V. 133, № 1. – P. 67–79.
234. Calafat A., Laine J. Factors affecting the carbonylation of methanol over

sulfided CoMo/C catalysts at atmospheric pressure // Catal. Letters. – 1994. – V. 28, № 1. – P. 69–77.

235. K.W. Wang, X.Z. Jiang W.C.Z. High pressure reaction catalyzed by sulfided CoMoC with CO + H<sub>2</sub> // Chinese Chem. Lett. – 2004. – V. 15. – P. 1497–1500.

236. Breysse M., Portefaix J.L., Vrinat M. Support effects on hydrotreating catalysts // Catal. Today. – 1991. – V. 10, № 4. – P. 489–505.

237. Vissers J.P.R., Scheffer B., de Beer V.H.J., Moulijn J.A., Prins R. Effect of the support on the structure of Mo-based hydrodesulfurization catalysts: Activated carbon versus alumina // J. Catal. – 1987. – V. 105, № 2. – P. 277–284.

238. Bian G., Fan L., Fu Y., Fujimoto K. Mixed Alcohol Synthesis from Syngas on Sulfided K–Mo-Based Catalysts: Influence of Support Acidity // Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society, – 1998. – V. 37, № 5. – P. 1736–1743.

239. Xu M., Lunsford J.H., Goodman D.W., Bhattacharyya A. Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts // Appl. Catal. A Gen. – 1997. – V. 149, № 2. – P. 289–301.

240. Spivey J.J. review: Dehydration catalysts for the methanol/dimethyl ether reaction // Chem. Eng. Commun. Taylor & Francis, – 1991. – V. 110, № 1. – P. 123–142.

241. Pérez-Cadenas A.F., Maldonado-Hódar F.J., Moreno-Castilla C. On the nature of surface acid sites of chlorinated activated carbons // Carbon N. Y. – 2003. – V. 41, № 3. – P. 473–478.

242. Doolin P.K., Alerasool S., Zalewski D.J., Hoffman J.F. Acidity studies of titania-silica mixed oxides // Catal. Letters. – 1994. – V. 25, № 3. – P. 209–223.

243. Liakakou E.T., Heracleous E., Triantafyllidis K.S., Lemonidou A.A. K-promoted NiMo catalysts supported on activated carbon for the hydrogenation reaction of CO to higher alcohols: Effect of support and active metal // Appl. Catal. B Environ. Elsevier B.V., – 2015. – V. 165. – P. 296–305.

244. Hédoire C.E., Louis C., Davidson A., Breysse M., Maugé F., Vrinat M. Support effect in hydrotreating catalysts: Hydrogenation properties of molybdenum sulfide supported on  $\beta$ -zeolites of various acidities // J. Catal. – 2003. – V. 220, № 2. – P. 433–441.

245. Wang X., Ozkan U.S. Effect of pre-treatment conditions on the performance of sulfided Ni–Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrogenation of linear aldehydes // J. Mol. Catal. A Chem. – 2005. – V. 232, № 1. – P. 101–112.

246. Wang X., Ozkan U.S. Correlation of NO and CO<sub>2</sub> adsorption sites with aldehyde hydrogenation performance of sulfided NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // J. Catal. – 2004. – V. 227, № 2. – P. 492–501.

247. Bian G., Fan L., Fu Y., Fujimoto K. High temperature calcined K–MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for mixed alcohols synthesis from syngas: Effects of Mo loadings // Appl. Catal. A Gen. – 1998. – V. 170, № 2. – P. 255–268.

248. Candia R., Sørensen O., Villadsen Jør., Topsøe N.-Y., Clausen B.S., Topsøe H. Effect of Sulfiding Temperature on Activity and Structures of Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts // Bull. des Sociétés Chim. Belges. – 1984. – V. 93, № 8-9. – P. 763–774.

249. Diemann E., Weber T., Muller A. Modeling the Thiophene HDS Reaction on a Molecular Level // J. Catal. – 1994. – V. 148, № 1. – P. 288–303.

250. Leliveld R.G., van Dillen A.J., Geus J.W., Koningsberger D.C. A Mo–K Edge XAFS Study of the Metal Sulfide-Support Interaction in (Co)Mo Supported Alumina and Titania Catalysts // J. Catal. – 1997. – V. 165, № 2. – P. 184–196.

251. Hensen E.J.M.M., de Beer V.H.J.J., van Veen J.A.R.R., van Santen R.A. A Refinement on the Notion of Type I and II (Co)MoS Phases in Hydrotreating Catalysts // Catal. Letters. – 2002. – V. 84, № 1. – P. 59–67.

252. Derouane E.G., Pedersen E., Clausen B.S., Gabelica Z., Candia R., Topsøe H. EPR studies on unsupported and alumina-supported sulfided Co-Mo hydrodesulfurization catalysts // J. Catal. – 1986. – V. 99, № 2. – P. 253–261.

253. Hinnemann B., Nørskov J.K., Topsøe H. A Density Functional Study of the Chemical Differences between Type I and Type II MoS<sub>2</sub>-Based Structures in Hydrotreating Catalysts // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, – 2005. – V. 109, № 6. – P. 2245–2253.

254. Okamoto Y., Ochiai K., Kawano M., Kobayashi K., Kubota T. Effects of support on the activity of Co–Mo sulfide model catalysts // Appl. Catal. A Gen. – 2002. – V. 226, № 1. – P. 115–127.

255. Solar J.M., Derbyshire F.J., de Beer V.H.J., Radovic L.R. Effects of surface and structural properties of carbons on the behavior of carbon-supported molybdenum catalysts // J. Catal. – 1991. – V. 129, № 2. – P. 330–342.

256. Reddy B.M., Subrahmanyam V.S. Oxygen chemisorption and activity studies on alumina- and carbon-supported hydrodesulphurization catalysts // Appl. Catal. – 1986. – V. 27, № 1. – P. 1–8.

257. Moon S.-J., Ihm S.-K. Nitric oxide chemisorption and temperature-programmed desorption study of cobalt and molybdenum catalysts supported on activated carbon and alumina // Appl. Catal. – 1988. – V. 42, № 2. – P. 307–324.

258. Bouwens S.M.A.M., Vanzon F.B.M., Vandijk M.P., Vanderkraan A.M., Debeer V.H.J., Vanveen J.A.R., Koningsberger D.C. On the Structural Differences Between Alumina-Supported Comos Type I and Alumina-, Silica-, and Carbon-Supported Comos Type II Phases Studied by XAFS, MES, and XPS // J. Catal. – 1994. – V. 146, № 2. – P. 375–393.

259. Sun M., Nicosia D., Prins R. The effects of fluorine, phosphate and chelating

agents on hydrotreating catalysts and catalysis // Catal. Today. – 2003. – V. 86, № 1. – P. 173–189.

260. Medici L., Prins R. The Influence of Chelating Ligands on the Sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO<sub>2</sub> Hydrotreating Catalysts // J. Catal. – 1996. – V. 163, № 1. – P. 38–49.

261. Scheffer B., Arnoldy P., Moulijn J.A. Sulfidability and hydrodesulfurization activity of Mo catalysts supported on alumina, silica, and carbon // J. Catal. – 1988. – V. 112, № 2. – P. 516–527.

262. Li Z., Fu Y., Jiang M., Hu T., Liu T., Xie Y. Active Carbon Supported Mo–K Catalysts Used for Alcohol Synthesis // J. Catal. – 2001. – V. 199, № 2. – P. 155–161.

263. Huber G.W., Iborra S., Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering // Chemical Reviews. – 2006. – V. 106, № 9. – P. 4044–4098.

264. Yuchun Ma, Qingjie Ge, Wenzhao Li, Hengyong Xu. Methanol synthesis from sulfur-containing syngas over Pd/CeO<sub>2</sub> catalyst // Appl. Catal. B. – 2009. – V. 90, № 2. – P. 99–104.

265. Berube M.N., Sung B., Vannice M.A. Sulfur poisoning of supported palladium methanol synthesis catalysts // Appl. Catal. – 1987. – V. 31, № 1. – P. 133–157.

266. Fowler R.W., Bartholomew C.H. Activity, Adsorption, and Sulfur Tolerance Studies of Fluidized Bed Methanation Catalysts // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. American Chemical Society, – 1979. – V. 18, № 4. – P. 339–347.

267. Bartholomew C.H., Agrawal P.K., Katzer J.R. Sulfur Poisoning of Metals / ed. Eley D.D., Pines H., Weisz P.B. Academic Press, – 1982. – V. 31. – P. 135–242.

268. Лapidус А.Л. Новое в жизни и технике // сер. “Химия.” – 1986. – V. 2.

269. Брянский О.В. Судьба метанольных проектов // Нефтегазохимия – 2020. – №1. – С. 10-16.

270. Song C.-L., Zhang W.-M., Pei Y.-Q., Fan G.-L., Xu G.-P. Comparative effects of MTBE and ethanol additions into gasoline on exhaust emissions // Atmos. Environ. – 2006. – V. 40, № 11. – P. 1957–1970.

271. Gang L., Chengfang Z., Yanqing C., Zhibin Z., Yianhui N., Linjun C., Fong Y. Synthesis of mixed alcohols from CO<sub>2</sub> contained syngas on supported molybdenum sulfide catalysts // Appl. Catal. A Gen. – 1997. – V. 150, № 2. – P. 243–252.

272. 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 sulfide // Appl. Catal. A Gen. – 2009. – V. 366,

№ 1. – P. 29–43.

273. Hensley J.E., Pylypenko S., Ruddy D.A. Deactivation and stability of K-CoMoS mixed alcohol synthesis catalysts // *J. Catal. Elsevier Inc.*, – 2014. – V. 309. – P. 199–208.

274. Rinaldi N., Kubota T., Okamoto Y. Effect of citric acid addition on the hydrodesulfurization activity of MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2010. – V. 374, № 1–2. – P. 228–236.

275. Yin H., Zhou T., Liu Y., Chai Y., Liu C. Study on the structure of active phase in NiMoP impregnation solution using Laser Raman spectroscopy II. Effect of organic additives // *J. Fuel Chem. Technol. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences*, – 2011. – V. 39, № 2. – P. 109–114.

276. Rinaldi N., Usman, Al-Dalama K., Kubota T., Okamoto Y. Preparation of Co-Mo/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrodesulfurization: Effect of citric acid addition // *Appl. Catal. A Gen.* – 2009. – V. 360, № 2. – P. 130–136.

277. Guo J., Watanabe S., Janik M.J., Ma X., Song C. Density functional theory study on adsorption of thiophene on TiO<sub>2</sub> anatase (0 0 1) surfaces // *Catal. Today.* – 2010. – V. 149, № 1–2. – P. 218–223.

278. Pashigreva A. V., Bukhtiyarova G.A., Klimov O. V., Chesalov Y.A., Litvak G.S., Noskov A.S. Activity and sulfidation behavior of the CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalyst: The effect of drying conditions // *Catal. Today.* – 2010. – V. 149, № 1–2. – P. 19–27.

279. Brun M., Lallemand A., Quinson J.F., Eyraud C. A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry // *Thermochim. Acta.* – 1977. – V. 21, № 1. – P. 59–88.

280. B. C. Lippens J.H. de B. Studies on Pore Systems in Acknowledgements (V)-The t-method // *J. Catal.* – 1965. – V. 4. – P. 319–323.

281. T. Shiota, M. Nishino S.K. patent US6314158B1. – 2000.

282. В. В. Качала, Л. Л. Хемчян, А. С. Кашин, Н. В. Орлов, А. А. Грачев, С. С. Залесский В.П.А. Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии // *Russ. Chem. Rev.* – 2013. – V. 82. – P. 648–685.

283. А.С. Кашин В.П.А. Современная электронная микроскопия в изучении химических систем на стыке органического синтеза и катализа // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2011. – V. 60. – P. 2602–2607.

284. Dorokhov V.S., Kamorin M.A., Rozhdestvenskaya N.N., Kogan V.M. Synthesis and conversion of alcohols over modified transition metal sulphides // *Comptes Rendus Chim. Elsevier Ltd*, – 2016. – V. 19, № 10. – P. 1184–1193.

285. Rana M.S., Ancheyta J., Rayo P., Maity S.K. Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hydrodesulfurization of Maya crude // *Catal. Today*. – 2004. – V. 98, № 1. – P. 151–160.
286. Zhang Q., Kang J., Wang Y. Development of Novel Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity // *ChemCatChem*. – 2010. – V. 2, № 9. – P. 1030–1058.
287. Zhang Y., Yoneyama Y., Tsubaki N. Simultaneous introduction of chemical and spatial effects via a new bimodal catalyst support preparation method // *Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry*, – 2002. № 11. – P. 1216–1217.
288. Zhang Y., Shinoda M., Tsubaki N. Development of bimodal cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // *Catal. Today*. – 2004. – V. 93–95. – P. 55–63.
289. Zhang Y., Koike M., Yang R., Hinchiranan S., Vitidsant T., Tsubaki N. Multi-functional alumina-silica bimodal pore catalyst and its application for Fischer-Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A Gen.* – 2005. – V. 292. – P. 252–258.
290. Kogan V.M., Rozhdestvenskaya N.N., Korshevets I.K. Radioisotopic study of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfide catalysts for HDS: Part I. Active site monitoring // *Appl. Catal. A Gen.* – 2002. – V. 234, № 1. – P. 207–219.
291. Nikulshin P.A., Salnikov V.A., Mozhaev A. V., Minaev P.P., Kogan V.M., Pimerzin A.A. Relationship between active phase morphology and catalytic properties of the carbon-alumina-supported Co(Ni)Mo catalysts in HDS and HYD reactions // *J. Catal.* – 2014. – V. 309. – P. 386–396.
292. Dumeignil F., Paul J.F., Qian E.W., Ishihara A., Payen E., Kabe T. Elucidation by computer simulations of the CUS regeneration mechanism during HDS over MoS<sub>2</sub> in combination with <sup>35</sup>S experiments // *Res. Chem. Intermed.* – 2003. – V. 29, № 6. – P. 589–607.
293. Krebs E., Silvi B., Raybaud P. Mixed sites and promoter segregation: A DFT study of the manifestation of Le Chatelier's principle for the Co(Ni)MoS active phase in reaction conditions // *Catal. Today*. – 2008. – V. 130, № 1. – P. 160–169.
294. Kogan V.M., Nikulshin P.A., Rozhdestvenskaya N.N. Evolution and interlayer dynamics of active sites of promoted transition metal sulfide catalysts under hydrodesulfurization conditions // *Fuel*. – 2012. – V. 100. – P. 2–16.
295. Sun M., Nelson A.E., Adjaye J. Ab initio DFT study of hydrogen dissociation on MoS<sub>2</sub>, NiMoS, and CoMoS: Mechanism, kinetics, and vibrational frequencies // *J. Catal.* – 2005. – V. 233, № 2. – P. 411–421.
296. Dvorak K., Hájková I., Havlíčková K. Monitoring the Influence of Dehydrating Solutions for the Production of Alpha Gypsum // *Adv. Mater. Res.* – 2014. – V. 1000, № c. – P. 51–54.
297. Santos V.P., Van Der Linden B., Chojecki A., Budroni G., Corthals S.,

Shibata H., Meima G.R., Kapteijn F., Makkee M., Gascon J. Mechanistic insight into the synthesis of higher alcohols from syngas: The role of K promotion on MoS<sub>2</sub> catalysts // ACS Catalysis. – 2013. – V. 3, № 7. – P. 1634–1637.

298. Somoano R.B., Hadek V., Rembaum A. Alkali metal intercalates of molybdenum disulfide // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, – 1973. – V. 58, № 2. – P. 697–701.

299. Lu J., Luo Y., He D., Xu Z., He S., Xie D., Mei Y. An exploration into potassium (K) containing MoS<sub>2</sub> active phases and its transformation process over MoS<sub>2</sub> based materials for producing methanethiol // Catal. Today. – 2020. – V. 339. – P. 93–104.

300. Ferrari D., Budroni G., Bisson L., Rane N.J., Dickie B.D., Kang J.H., Rozeveld S.J. Effect of potassium addition method on MoS<sub>2</sub> performance for the syngas to alcohol reaction // Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V., – 2013. – V. 462–463. – P. 302–309.

301. Schweiger H., Raybaud P., Kresse G., Toulhoat H. Shape and edge sites modifications of MoS<sub>2</sub> catalytic nanoparticles induced by working conditions: A theoretical study // J. Catal. – 2002. – V. 207, № 1. – P. 76–87.

302. Schweiger H., Raybaud P., Toulhoat H. Promoter sensitive shapes of Co(Ni)MoS nanocatalysts in sulfo-reductive conditions // J. Catal. – 2002. – V. 212, № 1. – P. 33–38.

303. Prodhomme P.-Y., Raybaud P., Toulhoat H. Free-energy profiles along reduction pathways of MoS<sub>2</sub> M-edge and S-edge by dihydrogen: A first-principles study // J. Catal. – 2011. – V. 280, № 2. – P. 178–195.

304. Krebs E., Daudin A., Raybaud P. Étude dft des catalyseurs composites et nimbos: De la morphologie des nano-cristallites à l'hydrodésulfuration sélective // Oil Gas Sci. Technol. – 2009. – V. 64, № 6. – P. 707–718.

305. Cristol S., Paul J.F., Payen E., Bougeard D., Clémendot S., Hutschka F. Theoretical study of the MoS<sub>2</sub> (100) surface: A chemical potential analysis of sulfur and hydrogen coverage. Effect of the total pressure on surface stability // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V. 106, № 22. – P. 5659–5667.

306. Kashin A.S., Ananikov V.P. A SEM study of nanosized metal films and metal nanoparticles obtained by magnetron sputtering // Russ. Chem. Bull. – 2011. – V. 60, № 12. – P. 2602–2607.

307. Ishutenko D., Nikulshin P., Pimerzin A. Relation between composition and morphology of K(Co)MoS active phase species and their performances in hydrotreating of model FCC gasoline // Catal. Today. – 2016. – V. 271. – P. 16–27.

308. Kogan V.M., Nikul'shin P.A., Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Mozhaev A. V., Ishutenko D.I., Eliseev O.L., Rozhdestvenskaya N.N., Lapidusa A.L. Modern concepts on catalysis of hydroprocessing and synthesis of alcohols from syngas by

- transition metal sulfides // *Russ. Chem. Bull.* – 2014. – V. 63, № 2. – P. 332–345.
309. Kogan V.M., Nikulshin P.A. On the dynamic model of promoted molybdenum sulfide catalysts // *Catal. Today.* – 2010. – V. 149, № 1–2. – P. 224–231.
310. Ishutenko D.I., Nikul'shin P.A., Konovalov V. V, Pimerzin A.A. Selective hydrotreating of cat-cracked gasoline over a K–CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Kinet. Catal.* – 2015. – V. 56, № 6. – P. 747–757.
311. Nikulshin P., Ishutenko D., Anashkin Y., Mozhaev A., Pimerzin A. Selective hydrotreating of FCC gasoline over KCoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared with H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>: Effect of metal loading // *Fuel.* – 2016. – V. 182. – P. 632–639.
312. Cui T., Liu C., Jiang H., Zhang M. MoS<sub>2</sub>/C Catalyst for One-Step Synthesis of Ethyl Acetate from Ethanol // *Chem. Ind. Eng.* – 2006. – V. 5. P. 12–19.
313. Dalin W., Haoxi J., Minhua Z. Study on Mechanism of Direct Catalytic Synthesis of Ethyl Acetate from Ethanol // *Petrochemical Technol. CIESC Institute of petrochemicals & bejug research.* – 2007. – V. 36, № 10. – P. 1025.
314. Piotrowski W., Kubica R. Integration of the Process for Production of Ethyl Acetate by an Enhanced Extraction Process. // *Processes.* – 2021. – V. 9, № 8. – P. 1425.
315. Dagle R.A., Winkelman A.D., Ramasamy K.K., Lebarbier Dagle V., Weber R.S. Ethanol as a renewable building block for fuels and chemicals // *Ind. Eng. Chem. Res. ACS Publications,* – 2020. – V. 59, № 11. – P. 4843–4853.
316. Захарычева И.И., Исагулянц Г.В., А.А. Б. Получение диэтилового эфира на кислотных центрах носителя // *Известия наук АН СССР.* – 1963. – Т. 179. – С. 16-19.
317. Топчиева К.В., Юн-Пин К. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. // *Известия наук АН СССР.* – 1957. – Т. 19. – С. 33-36.
318. W.S. Brey; K.A. Krieger. The Mechanism of Dehydration of Alcohols over Alumina Catalysts // *J.Am. Chem. Soc.* – 1949. – V. 71. – P. 3637.