

УДК 541.128.13

ИЗУЧЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА В СПИРТЫ НА НАНЕСЕННЫХ CoMo-СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРОМОТИРОВАННЫХ КАЛИЕМ

© 2013 г. В. С. Дорохов^{1,*}, Д. И. Ишутенко², П. А. Никульшин², К. В. Коцарева³, Е. А. Трусова³,
Т. Н. Бондаренко¹, О. Л. Елисеев¹, А. Л. Лапидус¹, Н. Н. Рождественская¹, В. М. Коган¹

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

² Самарский государственный технический университет

³ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

*E-mail: viktor.s.dorokhov@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.06.2012 г.

Использование сульфидов переходных металлов в качестве катализаторов синтеза спиртов способно решить проблему устойчивости катализатора к сере. Синтезированы катализаторы на основе сульфида молибдена различного состава (промотированные Co и K) с использованием различных носителей (оксид алюминия, модифицированный оксидом кремния оксид алюминия, сибунит и титаносиликат) и испытаны в реакциях синтеза спиртов и гидроочистки смеси тиофена с *n*-гексаном-1. Показана зависимость активности катализатора в реакции синтеза спиртов от размера пор носителя. Установлено, что увеличение содержания калия в активной фазе катализатора способствует росту активности в синтезе спиртов и ее снижению в реакциях гидрообессеривания и гидрирования. Данные просвечивающей электронной микроскопии позволили количественно оценить влияние добавки калия на морфологию активной фазы, выдвинуто предположение об интеркаляции калия между слоями сульфида молибдена.

DOI: 10.7868/S0453881113020044

Спирты находят применение во многих отраслях промышленности в качестве растворителя и исходных реагентов. В нефтехимии спирты широко используются в качестве добавок, повышающих октановое число топлива. Для этой цели наиболее востребованы высшие спирты [1–3]. Использование их в качестве добавок к топливу более предпочтительно из-за их меньшей летучести и лучшей растворимости в углеводородах, чем метанола. По сравнению с метил-*трет*-бутиловым эфиром количество оксидов углерода и азота, выделяемых при сгорании топлива, в присутствии высших спиртов заметно меньше. Одним из источников для производства спиртов является синтез-газ, получаемый из природного сырья, содержащего серу, поэтому он может содержать от нескольких единиц до десятков миллионных долей сернистых примесей.

В качестве катализаторов синтеза спиртов в промышленности используют оксидные системы на основе ZnCu или ZnCr, однако они быстро теряют активность в присутствии серы. Оксидные катализаторы дезактивируются очень малыми концентрациями сернистых соединений (0.1 м.д. H₂S). Коммерческий CuZnO/Al₂O₃-катализатор полностью теряет активность, если общее количество

пропущенного через него сероводорода достигает одной трети от количества металла в активной фазе [4]. Поэтому возникает необходимость в дополнительных узлах сероочистки для снижения концентрации серы до нескольких единиц на миллиард, что приводит к технологическому усложнению и удорожанию всего процесса. Одним из возможных решений проблемы создания эффективных производств может стать разработка катализаторов на основе сульфидов переходных металлов.

Для сохранения степени сульфидирования и поддержания активности сульфидным катализаторам необходимо присутствие в сырье 50–100 м.д. H₂S [5, 6]. Кроме того, они более устойчивы к воздействию CO₂ и закоксовыванию, чем другие катализаторы [6]. Известно, что на поверхности дисульфида молибдена возможно образование углеводородов из синтез-газа, а его модифицирование щелочными металлами позволяет получать спирты. В ряде работ [7–10] были рассмотрены предположительные механизмы превращения CO на MoS₂ и предложены схемы, в которых существенную роль играет калий. Согласно этим публикациям, калий входит в состав активных центров, в результате чего снижается гидрирую-

шая активность катализатора, активируются молекулы СО и повышается дисперсность активной фазы. Ключевым этапом реакции синтеза спиртов является рост углеводородной цепи путем внедрения новой молекулы СО по связи углерод–металл в адсорбированном алкильном интермедиате, что приводит к образованию преимущественно линейных первичных спиртов. Однако достоверных сведений о механизме влияния калия на каталитическую активность до сих пор не получено, и вопрос о его локализации остается открытым. В работах [9–11] было отмечено изменение распределения калия на поверхности катализатора в процессе взаимодействия с синтез-газом, а также диффузия атомов калия под поверхность MoS_2 , что может быть объяснено интеркаляцией калия в структуру дисульфида молибдена. Образование интеркалятов щелочных металлов для кристаллитов MoS_2 известно и описано в [12–14].

Результаты квантово-химических расчетов для непрототипированного дисульфида молибдена в реакциях гидрирования СО [15] и метанола [16, 17] показывают, что при насыщении молекулы СО водородом происходит разрыв связи С–О с образованием метана и воды. В случае адсорбции на поверхности катализатора метанола его диссоциация оказывается термодинамически более выгодной, чем рост углеводородной цепи с образованием этанола. Возможно, модифицирование активного центра калием снижает энергетический барьер образования спирта. Ионы калия могут быть центрами координации СО и способствовать образованию поверхностного ацильного интермедиата.

В рамках существующих представлений о структуре и функционировании активных центров сульфидных катализаторов к настоящему времени остаются неизученными следующие вопросы: 1) какова точная структура активных центров, 2) каков механизм прототипирования процесса образования спиртов щелочными (К, Cs) и переходными металлами (Co, Ni, Fe), 3) почему в продуктах реакции преобладают линейные первичные спирты, 4) как влияет природа и морфология носителя на активность катализатора.

Исследования [18–20] показали, что эффект прототипирования кобальтом дисульфида молибдена в реакциях синтеза спиртов и гидрообессеривания связан с образованием так называемой “CoMoS”-фазы, а не с Co_9S_8 . И в синтезе спиртов, и в гидрообессеривании наиболее эффективно соотношение $\text{Mo} : \text{Co} = 1 : 2$, что указывает на схожую роль промотора в обеих реакциях.

В настоящей работе проведено сравнительное изучение реакций синтеза спиртов и гидрообессеривания на сульфидных катализаторах различного состава. В качестве концептуальной основы такого исследования была принята недавно раз-

работанная модель межслойной динамики активных центров MoS_2 -катализаторов в реакции гидрообессеривания [20, 21]. Эта модель предполагает, что в кристаллите дисульфида молибдена слои с терминальными атомами серы всегда чередуются со слоями с терминальными атомами молибдена. В условиях реакции степень сульфидирования слоев изменяется. Основные положения модели заключаются в том, что в условиях реакции (P_{H_2} , $T = 350\text{--}400^\circ\text{C}$) между слоями кристаллита дисульфида молибдена возможен обмен атомами водорода, серы и промотора, а скорость таких миграций характеризует активность катализатора. Различают два типа активных центров (рис. 1). “Быстрые” центры представляют собой совокупность двух единичных кластеров MoS_2 , один из которых прототипирован Co или Ni. Они ответственны за гидрогенолиз С–S-связи в реакции гидрообессеривания. “Медленные” центры – это единичные кластеры непрототипированного дисульфида молибдена, на которых протекают реакции гидрирования. Присутствие в структуре активного центра атомов Co или Ni является определяющим для его участия в реакциях гидрогенолиза С–S-связи. Согласно динамической модели, терминальные атомы промотора могут в условиях реакции мигрировать с одного слоя кристаллитов MoS_2 на соседний, меняя тем самым расположение и распределение “быстрых” и “медленных” центров. Вероятность перехода атома промотора на активный центр, находящийся на ребре, в два раза выше, чем на центр, расположенный на обручах кристаллита MoS_2 . В связи с этим реакция обессеривания преимущественно происходит на ребрах кристаллита, а гидрирование – на обручах. Изменяя отношение высоты кристаллита к его ширине, можно менять селективность реакций удаления серы и гидрирования.

Из динамической модели следует, что в атмосфере водорода “быстрые” и “медленные” центры находятся в постоянном взаимном превращении друг в друга (процесс осцилляции) и частота таких превращений определяет число вакансий, готовых адсорбировать молекулы реагента. Поэтому “быстрый” центр, ответственный за гидрогенолиз, является совокупностью двух единичных кластеров, расположенных на соседних слоях кристаллитов. Один из этих кластеров содержит атом промотора, а второй – нет. “Медленный” центр, ответственный за гидрирование, является единичным Mo-кластером.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов

В качестве носителей использовали следующие материалы: сибунит, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированный диоксидом кремния $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$, мо-

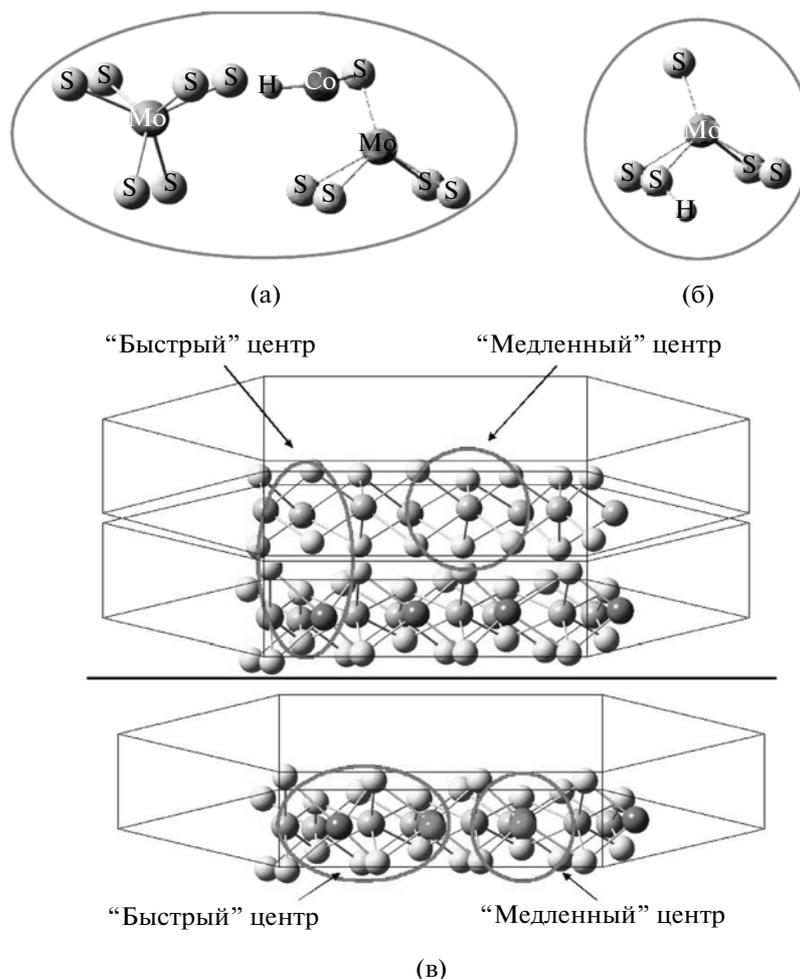


Рис. 1. Предполагаемые структуры “быстрых” (а) и “медленных” (б) центров, ответственных за реакции гидрообессеривания и гидрирования, и их локализация на ребрах соседних слоев промотированных кристаллитов MoS_2 (в).

дифицированный гидроксидом калия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{структ}}$), Na- и H-формы $\text{Ti}_{0,03}\text{Si}_{0,97}\text{O}_2$ (табл. 1). $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{структ}}$ и $\text{Ti}_{0,03}\text{Si}_{0,97}\text{O}_2$ являются мезопористыми носителями, полученными золь-гельным методом.

Для получения модифицированного гидроксидом калия мезопористого оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{структ}}$) порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обрабатывали 10%-ным раствором H_3PO_4 при температуре 50°C и перемешивании в течение 2 ч. Полученный золь отфильтровывали, промывали до нейтральной реакции и выдерживали в сушильном шкафу при 95°C в течение 2 ч. Далее полученный порошок заливали 30%-ным раствором KOH и перемешивали со скоростью 200 об/мин при температуре 60°C . Затем в золь приливали по каплям N,N-диметилоктиламин до начала расслоения, после чего при скорости перемешивания 560 об/мин добавляли этиловый спирт и продолжали перемешивание в течение 40 мин. Получен-

ную смесь охлаждали, промывали 10%-ным раствором H_3PO_4 и водой до нейтральной реакции среды, золь отфильтровывали, сушили и прокачивали в муфельной печи при 500°C в течение 1 ч.

Катализатор T16 получали путем нанесения оксида молибдена(VI) из стабилизированного гексаметилентетрамин (ГМТА) золя на модифицированный гидроксидом калия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{структ}}$ с последующим прокачиванием при 500°C . Катализатор T25 получали нанесением никеля и молибдена из общего золя, стабилизированного ГМТА, на предварительно обработанный раствором KOH и прокаленный при 500°C $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{структ}}$.

Титаносиликат синтезировали темплатным методом в автоклаве, снабженном механической мешалкой, при давлении $\sim 0,25$ МПа. В качестве исходных веществ использовали тетрабутилат титана $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ в виде раствора в толуоле и щелочной раствор кремневой кислоты $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В качестве структурообразующих компонентов ис-

Таблица 1. Состав синтезированных катализаторов

Образец	Носитель	Состав, мас. %		
		MoO ₃	CoO	K ₂ O
K0	γ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	12.0	3.7	0
K1	Сибунит	»	»	10.0
K2	γ -Al ₂ O ₃	»	»	»
K3	γ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	»	»	»
K4	»	»	»	5.0
K5	»	»	»	15.0
K6	»	»	»	10.0
K7	»	»	»	7.5
K8	»	»	»	12.5
K10	»	»	0	10.0
T16	γ -Al ₂ O ₃ ^{структ}	10.0	»	»
T22	Ti _{0,03} Si _{0,97} O ₂ ^(H-форма)	12.0	4.0	»
T23	Ti _{0,03} Si _{0,97} O ₂ ^(Na-форма)	»	»	»
T25	Al ₂ O ₃ ^{структ}	10.0	» (Ni)	»

пользовали этаноламин и хлористый аммоний. Синтез проводили в две стадии. На первой стадии при перемешивании и температурах 70–110°C в течение 48 ч получали золь; вторую стадию – гелеобразование – проводили без перемешивания при 80°C в течение 72 ч. Затем полученный гель промывали водой и этиловым спиртом, отфильтровывали и подвергали термообработке на воздухе при 95–500°C в течение 15 ч.

Образцы T22 и T23 получены последовательным нанесением Mo и Co из стабилизированных ГМТА золь на мезопористый Ti_{0,03}Si_{0,97}O₂ с последующей пропиткой КОН и прокаливанием при 500°C.

Алюмосиликат γ -Al₂O₃-SiO₂ (с содержанием SiO₂ 6 мас. %) был приготовлен золь-гельным методом с использованием псевдобемита и кремневой кислоты в качестве исходных компонентов и формованием методом экструзии. Экструдаты носителя высушивали при 110°C в течение 6 ч на воздухе и прокаливали при 550°C в течение 2 ч.

Образцы на сибуните (K1), γ -Al₂O₃ (K2) и γ -Al₂O₃-SiO₂ (K0, K3, K4, K5, K7, K8, K10) готовили пропиткой носителя по влагоемкости; в качестве предшественников активной фазы использовали цитрат кобальта, H₃PMo₁₂O₄₀ и КОН. После пропитки образцы на γ -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃-SiO₂ сушили при 60°C в течение 2 ч, при 80°C – 2 ч, при 110°C – 5 ч на воздухе. Образец на сибуните сушили при 50°C в течение 5 ч в среде воздуха.

При получении катализатора K6 носитель γ -Al₂O₃-SiO₂ сначала пропитывали раствором КОН, сушили и прокаливали при 550°C. Затем его пропитывали цитратом кобальта и H₃PMo₁₂O₄₀ и сушили при 60°C в течение 2 ч, при 80°C – 2 ч и при 110°C – 5 ч на воздухе.

Определение физических характеристик носителей и катализаторов

Текстурные свойства носителей определяли на адсорбционном порозиметре Autosorb-1 (“Quantachrome”, США) методом низкотемпературной адсорбции азота. Удельную поверхность рассчитывали по модели Брунауэра–Эммета–Теллера при относительном парциальном давлении P/P_0 от 0.05 до 0.3. Общий объем пор и их распределение по радиусам находили, анализируя десорбционную кривую с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда.

Носители Al₂O₃^{структ} и Ti_{0,03}Si_{0,97}O₂ исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской дифракции.

Морфологию активной фазы изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Анализы проводили на приборах Теспаі G2 20F (“FEI Company”, США) с LaB₆-катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ и Теспаі G2 30F с LaB₆-катодом при ускоряющем напряжении 300 кВ. Образцы катализаторов наносили на медную сетку, покрытую углеродной пленкой. Снимки ПЭМ всех образцов получали в светлом поле в условиях недофокусировки без объективной апертуры (фазовый контраст) при увеличении около 200000. Среднюю длину кристаллитов MoS₂ и число слоев дисульфида молибдена в упаковке активной фазы катализатора определяли, принимая в расчет более 500 частиц, расположенных на 10–15 различных участках поверхности.

Каталитические испытания

Перед каталитическими испытаниями все образцы сульфидировали сероводородом при 360°C в атмосфере H₂ под давлением 6.1 МПа в течение 1 ч.

Синтез спиртов проводили в установке с проточным трубчатым реактором под давлением. Условия проведения реакции: $P = 5.1$ МПа, $T = 300$ – 360 °C, $m_{\text{кат}} = 3$ г, объемная скорость – 760 л ч⁻¹ (г кат)⁻¹, размер частиц катализатора – 0.2 – 0.5 мм. Навеску катализатора разбавляли гранулами кварца до 5 мл. Сырьем для синтеза служил синтез-газ (объемное соотношение CO : H₂ : Ar = 1 : 1 : 0.17). Аргон использовали в качестве внутреннего стандарта для хроматографии.

Для тестирования в реакции гидрообессеривания 1.5 см^3 катализатора (размер частиц $0.2\text{--}0.5 \text{ мкм}$) загружали в проточный трубчатый микро-реактор и проводили процесс при следующих условиях: $P = 1.5 \text{ МПа}$, $T = 220^\circ\text{C}$, объемная скорость потока сырья – 5.0 ч^{-1} , объемное соотношение H_2 : сырье = $100 : 1$. Сырье являлось смесью *n*-гексена-1 (36 мас. %), тиофена (1000 м.д. S) и *n*-гептана (в качестве растворителя).

Газообразные продукты реакции анализировали на хроматографе ЛХМ 80 (Россия) с двумя колонками длиной 1 м каждая, заполненными молекулярными ситами и Porapak Q соответственно (детектор – катарометр). Жидкие продукты анализировали на хроматографе Модель 3700 (“ГРАНАТ”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором и на ЯМР-спектрометре Bruker AM300 (“Bruker”, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены результаты определения морфологических характеристик поверхности носителей. Как видно, структурированные носители обладают высокоупорядоченной структурой и имеют узкое распределение пор по размерам (рис. 2). Носитель $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{структ}}$ представляет собой композит, на микрофотографиях СЭМ которого отчетливо видна мезопористая структура. По данным рентгеновской дифракции, активная фаза полностью находится под поверхностью, составленной из кристаллитов размером 6 нм . Система является многофазной, при этом отсутствует идентифицируемая трехмерная Mo-содержащая фаза. Возможно, Mo распределяется в виде мелкодисперсной кристаллической фазы MoO_x в мезопористой структуре Al_2O_3 . Каталитическая ак-

Таблица 2. Характеристики поверхностей носителей по данным адсорбции–десорбции азота

Носитель	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{уд}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}$, Å
Сибунит	233	0.375	38
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	183	0.804	157
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	220	0.747	124
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{структ}}$	17	0.085	42
$\text{Ti}_{0.03}\text{Si}_{0.97}\text{O}_2$	39	0.110	40

тивность образца Т16 невысока (табл. 3) – максимальный выход спиртов равен 3.4% при 300°C .

Катализаторы К1–К3, Т22 и Т23 имеют одинаковый состав активной фазы и отличаются только использованными носителями. По результатам каталитических испытаний этих образцов выявлена зависимость конверсии СО и выхода спиртов от $V_{\text{пор}}$ (рис. 3). Титаносиликат обладает одной из наименее развитых поверхностей среди представленных в данном эксперименте носителей. Следствием этого явилась низкая активность приготовленных на его основе катализаторов. Для катализатора на основе Na-формы титаносиликата селективность образования CO_2 оказалась ниже, а образования CH_4 – выше, чем для катализатора на основе H-формы титаносиликата, что указывает на возможность регулирования протекания реакции с помощью изменения кислотности носителя. Образцы К2 и К3, носители которых имеют наибольший объем пор, показали лучшие значения конверсии СО и выхода жидких продуктов. На катализаторе на основе сибунита реакция образования спиртов протекала наиболее селективно (отношение выходов спиртов и углеводородов равно 3.8), однако выход целевых

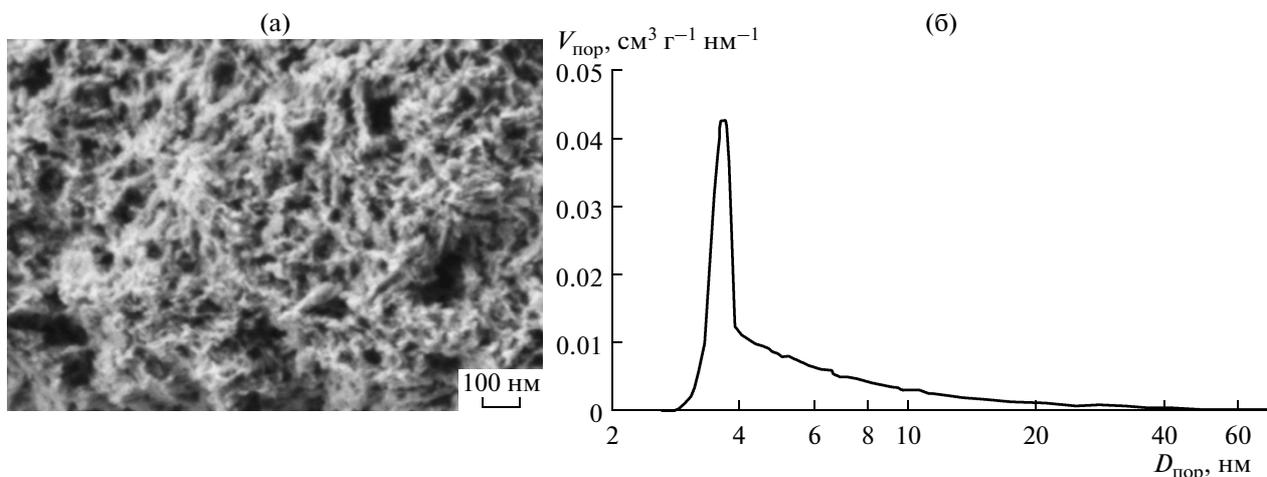


Рис. 2. Снимок СЭМ поверхности катализатора Т16 (а) и распределение объема пор по диаметрам для носителя $\text{Ti}_{0.03}\text{Si}_{0.97}\text{O}_2$ (б).

Таблица 3. Результаты испытаний катализаторов на основе промотированного Co(Ni) и K дисульфида молибдена в синтезе спиртов ($T = 360^\circ\text{C}$)

Образец	Конверсия CO, %	Выход, % от пропущенного CO			Σ Спирты/ Σ УВ
		CO ₂	Σ УВ*	Σ Спирты	
K0	30.1	12.1	13.8	4.2	0.3
K1	15.7	4.9	1.9	7.3	3.8
K2	20.4	8.3	2.2	6.8	3.1
K3	21.8	10.0	5.1	4.7	0.9
K4	26.8	13.7	12.3	0.8	0.1
K5	28.9	12.6	4.6	10.6	2.3
K6	24.2	11.6	6.3	5.4	0.8
K7	19.9	9.9	9.0	1.0	0.1
K8	18.1	8.4	3.9	4.7	1.2
K10	21.5	10.7	8.3	2.5	0.3
T16	35.1	19.4	15.8	0	0
T22	6.7	3.0	0.6	3.1	5.6
T23	5.1	2.4	1.0	1.7	1.7
T25	5.3	2.8	1.8	0.7	0.4

* УВ – углеводороды.

продуктов оказался ниже, чем на катализаторах на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Таким образом, использование в качестве носителя материалов на основе углерода с большим объемом пор должно благоприятствовать синтезу спиртов.

При испытаниях катализаторов с различной последовательностью нанесения компонентов активной фазы (K3 и K6) были получены близкие значения выхода спиртов, из чего можно заключить, что последовательность пропитки носителя существенно не влияет на активность в синтезе. Это означает, что формирование активных центров происходит при сульфидировании или при экспозиции синтез-газа.

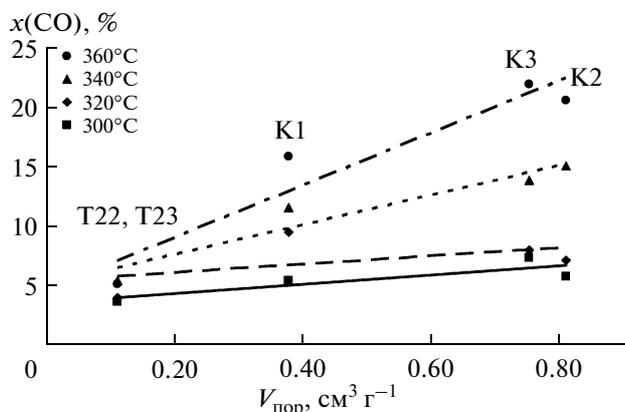


Рис. 3. Зависимость конверсии CO при температурах 300–360°C от $V_{\text{пор}}$ носителей.

Сравнение результатов испытаний образцов с содержанием калия 0–15 мас. % в реакциях синтеза спиртов и гидрообессеривания с данными морфологии кристаллитов MoS₂ позволило соотнести между собой активные центры для этих реакций. При <5 мас. % K селективность образования спиртов наименьшая. С увеличением содержания калия в активной фазе выход спиртов возрастает, а селективность процесса меняется от образования углеводородов к образованию спиртов (рис. 4а, б). Селективность образования CO₂ сохраняется в диапазоне 40–50%.

Влияние калия существенно проявляется в реакциях как гидрообессеривания тиофена, так и гидрирования *n*-гексена-1 (рис. 4в). Добавление K до 10 мас. % в малой степени понижает активность в десульфидировании, но сказывается на гидрирующей активности катализатора. Для данных реакций калий является ядом и в первую очередь отравляет центры на обрубках кристаллитов MoS₂. Судя по снижению конверсии тиофена, отравление центров гидрообессеривания происходит при повышении концентрации K до 15 мас. %.

На снимках ПЭМ (рис. 5а–в) видно, как добавка K влияет на структуру кристаллита MoS₂. Повышение концентрации калия до 10 мас. % приводит к увеличению количества слоев (рис. 5г), благодаря чему, в соответствии с концепцией межслойной динамики, образуются новые центры гидрообессеривания, и, несмотря на отравление калием, активность катализатора в этой реакции уменьшается незначительно. В то

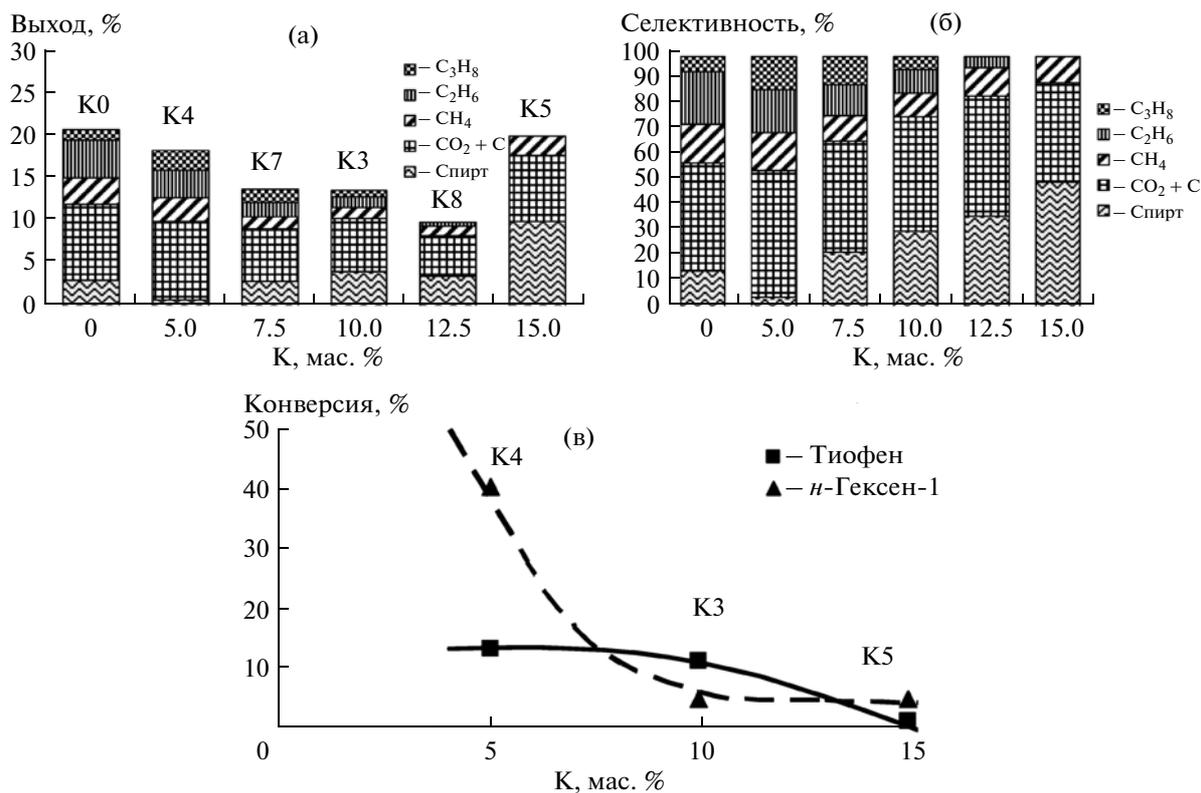


Рис. 4. Влияние концентрации калия в активной фазе на активность катализаторов в реакциях синтеза спиртов, гидрообессеривания тиофена и гидрирования *n*-гексена-1: а – зависимость выхода продуктов синтеза ($T = 340^{\circ}\text{C}$); б – зависимость селективности образования продуктов синтеза ($T = 340^{\circ}\text{C}$); в – зависимость конверсии тиофена и *n*-гексена-1.

же время активность в реакции гидрирования *n*-гексена значительно снижается из-за модифицирования калием активных центров, расположенных на обручах. При увеличении концентрации калия до 15 мас. % происходит соединение отдельных кристаллитов боковыми гранями, что приводит к увеличению их линейного размера (рис. 5д). Вследствие этого появляются дополнительные центры гидрирования, и конверсия *n*-гексена-1 выходит на плато (рис. 4в). Снижение гидрообессеривающей активности объясняется как модифицированием активных центров калием, так и “слипанием” кристаллитов и сокращением количества доступных центров на поверхности структуры. Слипание кристаллитов может также обуславливать уменьшение конверсии синтез-газа при концентрации К 12.5 мас. %. Интеркаляцией калия между слоями MoS₂ можно объяснить структурные изменения кристаллита, наблюдаемые с помощью ПЭМ (рис. 5а–в). Координирование интеркалированного калия на сере может упрочнять связь между слоями и облегчать построение структур с большим числом слоев при содержании К ~10 мас. %, а при содержании калия ~15 мас. % – привести к слипанию кристаллитов боковыми гранями, как это показано на рис. 5е.

Графики, отражающие зависимость выхода продуктов синтеза спиртов и углеводородов от морфологии кристаллитов MoS₂, приведены на рис. 6. С увеличением доли многослойных кристаллитов MoS₂ выход спиртов растет (рис. 6а), тогда как выход углеводородов уменьшается (рис. 6б). Это позволяет предположить, что спирты образуются на модифицированных калием активных центрах, расположенных на ребрах кристаллитов MoS₂.

Из данных, полученных при испытании образцов К3 и К10 (табл. 3), можно заключить, что роль промотирования кобальтом состоит в понижении гидрирующей активности и ускорении реакции образования спирта. Из работы [20] известно, что при соотношении Mo : Co = 2 : 1 кобальт способствует увеличению высоты кристаллитов дисульфида молибдена, из чего следует увеличение числа активных центров на ребрах кристаллита и уменьшение числа активных центров гидрирования, расположенных на обручах. Атомы кобальта “декорируют” ребра кристаллита MoS₂, ускоряя протекающие на них реакции гидрообессеривания и синтеза спиртов. Это подтверждает сходство природы активных центров в этих реакциях.

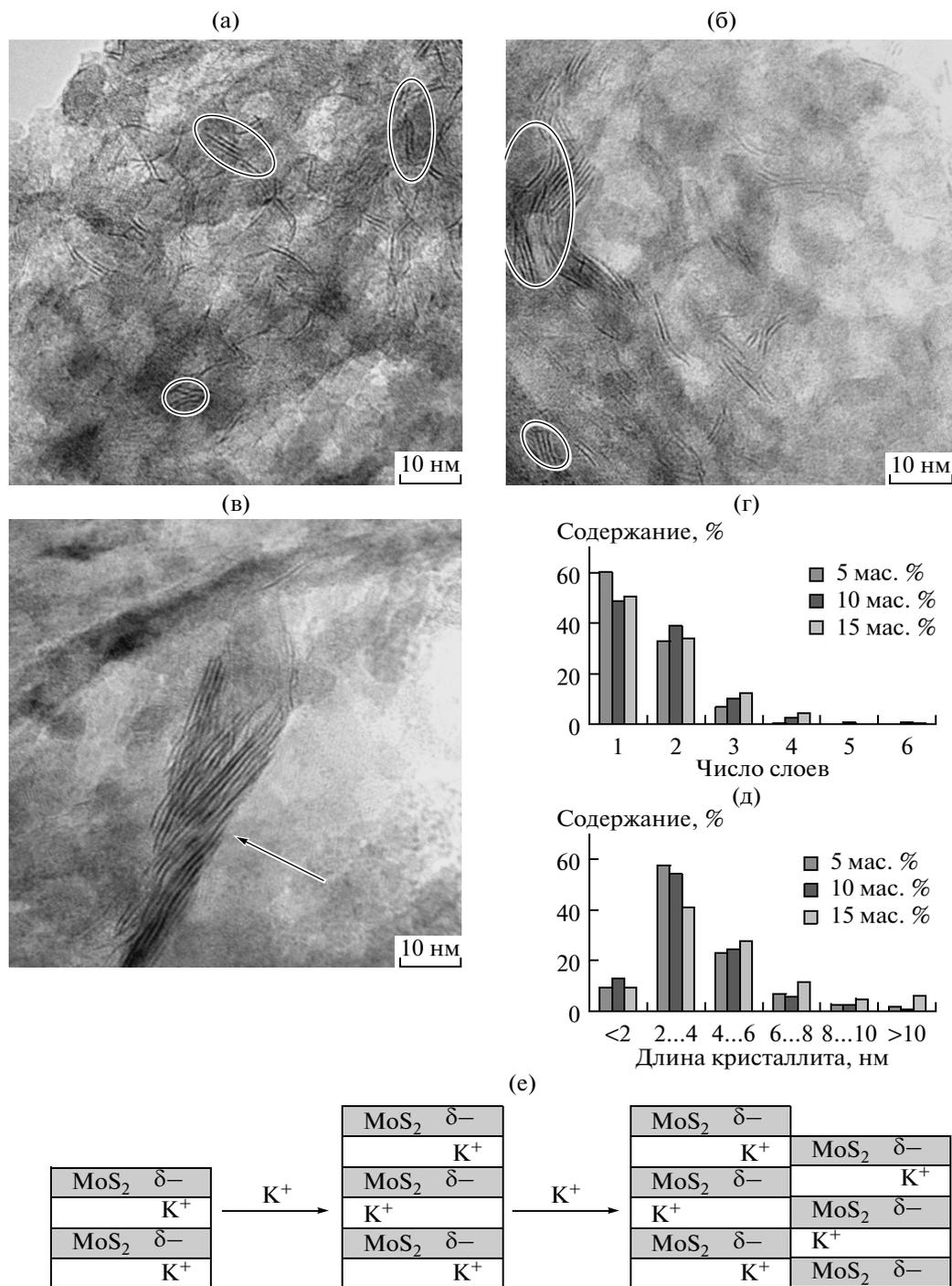


Рис. 5. Снимки ПЭМ для катализаторов с различным содержанием калия, мас. %: а – 5 (K4), б – 10 (K3), в – 15 (K5). Распределение числа кристаллитов в зависимости от числа слоев (г) и длины кристаллитов (д) для катализаторов с различным содержанием калия. Предполагаемая схема интеркаляции калия между слоями дисульфида молибдена (е).

Установлено, что в спиртовой фракции продуктов преобладает этанол (табл. 4); при этом нарушается стандартная последовательность Андерсона–Шульца–Флори. Объяснить наблюдаемые закономерности можно с помощью концепции межслойной динамики [20, 21], в частности с по-

мощью положения об участии в реакции активных центров, располагающихся на двух соседних слоях дисульфида молибдена. Результаты анализа продуктов реакции свидетельствуют о том, что образование спиртов происходит на ребрах кристаллитов дисульфида молибдена, где адсорбиру-

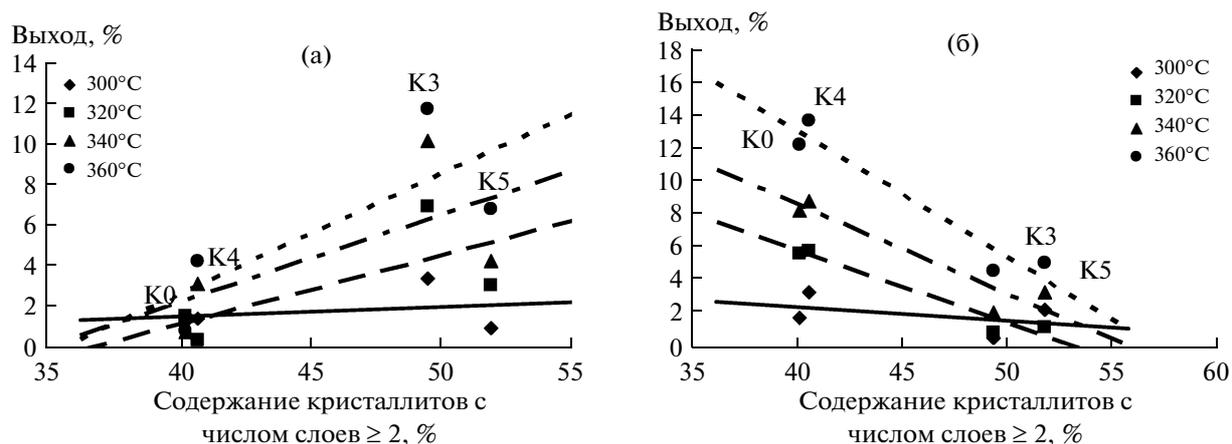


Рис. 6. Зависимость выхода продуктов конверсии СО спиртов (а) и углеводов (б) от содержания кристаллитов MoS_2 с числом слоев ≥ 2 при температурах от 300 до 360°C.

ванный метильный фрагмент может не только десорбироваться с образованием метанола, но и быть вовлечен в реакцию роста цепи с другой адсорбированной частицей, расположенной на соседнем слое того же ребра. Следовательно, вероятность роста углеродной цепи с участием метильного фрагмента на ребре выше, чем на обруче или однослойном кристаллите, что полностью соответствует концепции межслойной динамики.

Образование углеводов на обручах кристаллитов дисульфида молибдена согласуется с положением реберно-обручевой модели [22], согласно которой на обручах кристаллитов MoS_2 преимущественно протекают реакции гидрирования. Это положение объясняется в рамках концепции межслойной динамики тем, что на обручах находится больше “медленных” активных центров [21].

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1). Катализаторы на основе сульфида молибдена пригодны для получения спиртов из синтез-газа. Их достоинством является сочетание устойчивости к отравлению серой и активности (по сравнению с оксидными системами).

2). Развитая поверхность носителя благоприятно сказывается на формировании каталитической активности в синтезе спиртов.

3). Промотирование катализатора кобальтом приводит к снижению гидрирующей активности и повышению активности в образовании спиртов.

4). Введение калия существенно влияет на морфологию кристаллитов дисульфида молибдена и, как следствие, на активность катализатора в синтезе спиртов и гидрообессеривании. При повышении концентрации калия до 10 мас. % происходит рост числа слоев кристаллитов, а при концентрациях более 10 мас. % – увеличивается линейный размер кристаллитов.

Таблица 4. Состав спиртовой фракции продуктов конверсии СО на изученных катализаторах

Образец	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}-1$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-1$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-2$	$\text{C}_{2+}\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$
	мас. %					
K0	4.8	95.2	0	0	0	20.0
K1	15.9	43.7	17.0	5.0	1.0	4.2
K2	10.3	29.2	21.2	6.7	0.8	5.6
K3	10.0	27.8	22.8	6.9	2.0	5.9
K5	11.0	35.1	26.5	7.0	11.2	7.3
K6	6.0	28.9	25.1	9.7	15.5	13.2
K8	11.2	36.0	31.4	10.2	0	6.9
K10	6.8	38.3	38.3	11.0	4.7	13.6
T22	36.1	48.6	13.1	1.3	0.2	1.8
T25	5.2	94.8	0	0	0	18.2

5). Увеличение содержания калия в катализаторе способствует росту каталитической активности в реакции синтеза спиртов из синтез-газа и неблагоприятно влияет на гидрообессеривание.

6). Выдвинуто предположение, что интеркалирование калия в межслойное пространство дисульфида молибдена приводит к формированию новых активных центров, ответственных за образование спиртов и углеводородов.

Авторы благодарят аспиранта СамГТУ А.С. Можаяева за помощь в проведении порометрических исследований образцов катализаторов. В.С. Дорохов и Д.И. Ишутенко выражают благодарность фирме “Haldor Topsøe AS” за финансовую поддержку научной работы грантами для аспирантов.

Испытания катализаторов в реакции гидрообессеривания были проведены с использованием оборудования ЦКП “Исследование физико-химических свойств веществ и материалов” Самарского государственного технического университета при финансовой поддержке Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров В.В., Петрыкин А.А., Емельянов В.Е., Шамонина А.В., Баранник В.П., Онойченко С.Н. // Автомоб. пром-сть. 2005. Т. 8. С. 24.
2. Карнов С.А., Кунашев Л.Х., Царев А.В., Кануштин В.М. // Нефтегазовое дело. 2006. Т. 2. http://www.ogbus.ru/2006_2.shtml.
3. Surisetty V.R., Dalai A.K., Kozinski J. // Appl. Catal. A. General. 2011. V. 404. P. 1.
4. Koizumi N., Murai K., Ozaki T., Yamada M. // Catal. Today. 2004. V. 89. P. 465.
5. Christensen J.M., Mortensen P.M., Trane R., Jensen P.A., Jensen A.D. // Appl. Catal. A. General. 2009. V. 366. P. 29.
6. Feng M. // Recent Patents on Catalysis. 2012. V. 1. P. 13.
7. Santisteban J.G., Bogdan C.E., Herman R.G., Klier K. // Proc. 9th ICC. Calgary: Chemical Institute of Canada, 1988. V. 2. P. 561.
8. Fang K., Li D., Lin M., Xiang M., Wei W., Sun Y. // Catal. Today. 2009. V. 147. P. 133.
9. Lee J.S., Kim S., Lee K.H., Nam I.-S., Chung J.S., Kim Y.G., Woo H.C. // Appl. Catal. A. General. 1994. V. 110. P. 11.
10. Woo H.C., Nam I.-S., Lee J.S., Chung J.S., Kim Y.G. // J. Catal. 1993. V. 142. P. 672.
11. Xiao H., Li D., Li W., Sun Y. // Fuel Process. Technol. 2010. V. 91. P. 383.
12. Benavente E., Santa Ana M.A., Mendizábal F., González G. // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 224. P. 87.
13. Tsai H.L., Heising J., Schindler J.L., Kannewurf C.R., Kanatzidis M.G. // Chem. Mater. 1997. V. 9. P. 879.
14. Wypych F., Weber Th., Prins R. // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 723.
15. Shi X.-R., Jiao H., Hermann K., Wang J. // J. Mol. Catal. A. Chemical. 2009. V. 312. P. 7.
16. Chen Y.-Y., Zhao X., Wen X.-D., Shi X.-R., Dong M., Wang J., Jiao H. // J. Mol. Catal. A. Chemical. 2010. V. 329. P. 77.
17. Chen Y.-Y., Dong M., Qin Z., Wen X.-D., Fan W., Wang J. // J. Mol. Catal. A. Chemical. 2011. V. 338. P. 44.
18. Li Zh., Fu Y., Bao J., Jiang M., Hu T., Liu T., Xie Y. // Appl. Catal. A. General. 2001. V. 220. P. 21.
19. Iranmahboob J., Hill D., Toghiani H. // Appl. Catal. A. General. 2002. V. 231. P. 99.
20. Kogan V.M., Nikulshin P.A. // Catal. Today. 2010. V. 149. P. 224.
21. Kogan V.M., Nikulshin P.A., Rozhdestvenskaya N.N. // Fuel. 2012. V. 100. P. 2.
22. Daage M., Chianelli R.R. // J. Catal. 1994. V. 149. P. 414.