

Современные представления о катализе сульфидами переходных металлов реакций гидроочистки и синтеза спиртов из синтез-газа*

В. М. Коган,^{а*} П. А. Никульшин,^б В. С. Дорохов,^а Е. А. Пермяков,^а А. В. Можяев,^б
Д. И. Ишутенко,^б О. Л. Елисеев,^а Н. Н. Рождественская,^а А. Л. Липидус^а

^аИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.

Факс: (499) 135 5328. E-mail: vmk@ioc.ac.ru

^бСамарский государственный технический университет,
Российская Федерация, 443100 Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Факс: (846) 242 3580. E-mail: p.a.nikulshin@gmail.com

Описана концепция динамической природы активных центров (АЦ) катализаторов на основе сульфидов переходных металлов. Данная концепция легла в основу «динамической» модели, согласно которой АЦ, образующиеся и функционирующие в условиях реакции, способны осциллировать между слоями промотированного сульфида молибдена. Модель предполагает существование «быстрых» и «медленных» АЦ, а также возможность взаимного их превращения вследствие обратимой миграции серы и промотора между слоями кристаллита в атмосфере водорода. Частота таких миграций (осцилляций) определяет активность катализатора. Обосновано предположение о том, что центры гидрирования располагаются преимущественно на обручах кристаллитов $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2$, а центры обессеривания (гидродесульфуризации) — на ребрах. Предложенная модель позволяет выработать критерии оценки эффективности работы катализаторов гидрообессеривания углеводородного сырья различных видов и синтеза высших спиртов из синтез-газа.

Ключевые слова: гидроочистка, сульфиды переходных металлов, активная фаза, активный центр, тиофен, дизельное топливо, спирты, синтез-газ, квантово-химические расчеты.

Введение

Потребность в производстве моторных топлив со сверхнизким содержанием серы постоянно увеличивается^{1–3}. В ближайшие годы самым крупнотоннажным процессом нефтепереработки останется гидроочистка^{4–6} и ее роль будет возрастать, поскольку нормы содержания серы в моторных топливах и маслах непрерывно ужесточаются, глубина переработки нефти увеличивается и в нефтепереработку вовлекаются нетрадиционные углеводородные ресурсы.

Удаление сероорганических соединений из нефтяных фракций является каталитическим процессом, протекающим в атмосфере водорода на катализаторах $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}(\text{W})/\text{Al}_2\text{O}_3$. Первые катализаторы $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ были применены в Германии в процессе Бергуса для ожижения угля еще в 1930 годах. Однако исследования с целью определения структуры активной фазы и анализа работы ее активных центров (АЦ) продолжаются. В настоящее время разработка новых катализаторов, а с ними и новых технологий процессов гидроочистки связаны с изучением катализаторов на атомном уровне.

Никель-кобальт-молибденовые системы проявляют каталитический синергизм, который обусловлен образованием фазы $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$, состоящей из наноразмерных кристаллитов MoS_2 .

Эта фаза представляет собой слоистые упаковки, которые связаны сульфидными мостиками с атомами $\text{Co}(\text{Ni})$, играющими роль промотора^{7,8}. Современные теоретические представления о катализе сульфидами переходных металлов базируются на трех основных моделях: модели фазы $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$,^{7,8} модели электронного промотирования^{9–11} и «реберно-обручевой» модели¹². Эти модели позволяют объяснить некоторые корреляции между каталитическими свойствами и составом и/или строением активного компонента.

При исследовании CoMoS -катализаторов различного состава с помощью мессбауэровской спектроскопии было показано, что помимо отдельных известных ранее фаз кобальта — CoAl_2O_4 и Co_9S_8 — катализаторы содержат фазу CoMoS .^{7,8} Каталитическая активность катализаторов гидроочистки связана с концентрацией этой фазы, а ее точное строение было подтверждено позднее методом спектроскопии протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS).

Различают фазы $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ двух типов — монослойную (I типа) и многослойную (II типа). Катали-

* К 80-летию Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук.

заторы, содержащие фазу Co(Ni)MoS II типа, более активны, чем катализаторы, содержащие фазу Co(Ni)MoS I типа, за счет меньшего взаимодействия сульфидной серы с поверхностью носителя и большей степени сульфидирования. В ряде публикаций^{13–19} приводятся свидетельства об изменении состава активной фазы и, прежде всего, промотора (как Ni, так и Co) в условиях обессеривания. Модель фазы Co(Ni)MoS этот феномен не объясняет. Модель электронного промотирования^{9–11} предполагает перенос электрона от атома промотора на молибден, последующее ослабление связи Mo—S, удаление серы в газовую фазу в виде сероводорода и образование вакансий на кристаллите MoS₂. В обеих моделях природа каталитического действия не получила объяснения.

В «реберно-обручевой» модели¹² постулируется, что существует два типа АЦ (центры гидрирования (ГИД) и гидрообессеривания (ГДС)), которые идентичны по строению, но расположены соответственно на «обручах» и «ребрах» кристаллитов MoS₂. Изменяя соотношение диаметра к высоте кристаллита, можно варьировать соотношение этих центров и селективность катализатора в реакциях гидрирования и обессеривания. Модель не учитывает фактор промотирования и не объясняет строение центров ГИД и ГДС на атомарном уровне, а также причину, по которой первые расположены на «обручах», а вторые — на «ребрах» кристаллитов MoS₂.

Таким образом, существующие модели активной фазы катализаторов на основе сульфидов переходных металлов позволяют рассмотреть только частные вопросы влияния природы промотора и морфологии непромотированной активной фазы на каталитические свойства. В данной работе изложены основы «динамической» модели, разработанной с учетом новых представлений о работе АЦ.^{20,21}

1. Экспериментальные результаты, лежащие в основе «динамической» модели

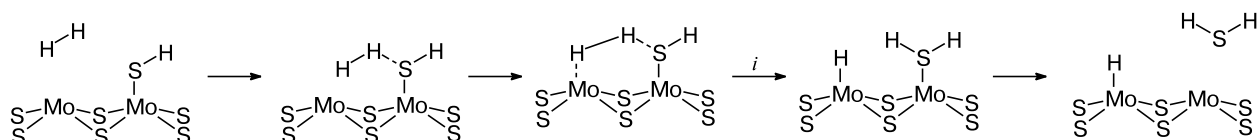
1.1. Радиоизотопные исследования динамики активных центров катализаторов на основе сульфидов переходных металлов. Применение изотопов ³⁵S и ³H для изучения механизма ГДС тиюфена позволило установить, что в процессе ГДС происходит вытеснение части серы катализатора («подвижная» сера) серой, поступающей из тиюфена^{22–26}. Был предложен «вытеснительный» механизм превращения тиюфена на поверхности сульфидного катализатора^{27–29}. Согласно

этому механизму (схема 1) при адсорбции тиюфена (или иного сероорганического соединения) на анионную вакансию катализатор переходит в метастабильное состояние из-за нарушения отношения числа поверхностных SH-групп и анионных вакансий. Гидрогенолиз связи C—S и образование углеводородного фрагмента сероорганического соединения происходит с участием обратимо и диссоциативно адсорбированного водорода. Он сопровождается образованием новой SH-группы, что приводит к изменению соотношения между числом анионных вакансий и SH-групп, и это является причиной перехода катализатора в метастабильное состояние. При взаимодействии с водородом SH-группа удаляется с образованием H₂S и катализатор выходит из метастабильного состояния. Значительный кинетический изотопный эффект (КИЭФ ¹H/³H = 60), который наблюдается при проведении реакции ГДС тиюфена в атмосфере водорода, меченного тритием, свидетельствует о том, что разрыв связи H—H в молекуле H₂ является наиболее медленной стадией и лимитирует реакцию в целом. Был предложен механизм взаимодействия SH-группы катализатора с H₂ газовой фазы³⁰. Согласно предложенному механизму молекулярный водород координируется одним атомом на SH-группе катализатора. В результате в колебательном спектре переходного комплекса появляется деформационная составляющая, которая и является причиной большого КИЭФ.³¹

Разработан метод оценки количества и подвижности сульфидной серы, участвующей в образовании H₂S при гидрогенолизе тиюфена, а также количества и реакционной способности АЦ в реакции^{28,32}. Показано, что «подвижная» сера непромотированного катализатора MoS₂, как и связанные с ней АЦ, однородны по реакционной способности. Промотированный кобальтом или никелем катализатор содержит два типа «подвижной» серы, различающиеся реакционной способностью, и, следовательно, два типа АЦ — «быстрые» и «медленные». Доля сульфидной серы в активной поверхности непромотированных катализаторов MoS₂/Al₂O₃ составляет ~50%, а промотированных катализаторов ~75%.^{28,32} Однако строение этих центров оставалось невыясненным.

Недавно³³ с использованием метода DFT была изучена реакция молекулы водорода с SH-группой на M- и S-ребрах дисульфида молибдена. В расчетах использовалась ленточная модель ребра кристаллита. Рассчитан энергетический профиль реакции молекулярного водорода и SH-группы на сульфидированном

Схема 1



i. Лимитирующая стадия; КИЭФ.

(50%) Мо-ребре с образованием мостикового гидрида и молекулы сероводорода (рис. 1). Энергия активации процесса составляет 1.35 эВ, эндотермический эффект — 0.96 эВ. В этом процессе образование связи S—H происходит одновременно с разрывом связи H—H. Высокая энергия активации свидетельствует о том, что указанная стадия является ключевой для процесса гидрообессеривания на Мо-ребре. Полученные данные позволили уточнить механизм образования координационно-ненасыщенных центров²⁸ и подтвердить предложенную ранее³⁰ схему 1.

Кроме того, рассчитаны энергетические параметры S-ребра кристаллита MoS₂ в условиях реакции и показано, что оно может адсорбировать сероводород газовой фазы с образованием дополнительной SH-группы³⁰. Изучен также энергетический профиль реакции молекулы водорода и SH-группы на S-ребре, сульфидированном на 62.5% (рис. 2). Установлено, что энергия активации процесса составляет 1.20 эВ, эндотермический эффект — 1.13 эВ. Процесс проходит через стадию диссоциативной адсорбции водорода на атоме металла с энергией активации 0.78 эВ, поэтому ключевым этапом в реакции гидрообессеривания на S-ребре является перенос водорода с атома металла на атом серы. Результаты расчетов показывают, что в одном слое кристаллита возможно существование ребер с различной степенью сульфидирования (62.5 и 37.5% для S- и Мо-ребра соответственно).

Изучены пути миграции гидридного водорода на сульфидированном (50%) S-ребре (барьер 1.22 эВ) и гидросульфидного на сульфидированном (50%) Мо-ребре (барьер 1.29 эВ). Полученные высокие значения энергии активации свидетельствуют о незначи-

тельной роли миграции водорода вдоль ребра в каталитической активности дисульфида молибдена.

1.2. Миграция атомов промотора в процессе гидроочистки. Миграция атомов промотора в процессе гидроочистки различного углеводородного сырья была обнаружена^{13,15,17–19,34} с помощью исследования свежих и отработанных катализаторов методами РФЭС и EXAFS, и она рассматривается в настоящее время как один из возможных механизмов дезактивации сульфидных катализаторов. В процессе работы катализаторов часть атомов промотора удаляется из активной фазы Co(Ni)MoS, образуя малоактивный сульфид никеля или кобальта. Тип промотора существенно влияет на механизм дезактивации катализаторов и скорость миграции промотора: никель более склонен к агломерации в отдельный сульфид, чем кобальт^{18,19}. При исследовании каталитических и физико-химических свойств сульфидных катализаторов, нанесенных на зауглероженный оксид алюминия с различным содержанием углерода, нами найдено, что в условиях реакции активная фаза может терять часть атомов никеля²¹.

При изучении методами РФЭС и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения генезиса фазы CoMoS, полученной на основе гетерополисульфидов и цитрата кобальта³⁴, мы также обнаружили, что в процессе дезактивации катализаторов атомы кобальта мигрируют из активной CoMoS-фазы в частицы Co₉S₈. Этот процесс существенно зависит от метода сульфидирования: в случае катализатора, сульфидированного жидкофазно с использованием растворенного в сырье диметилдисульфида, удаление атомов промотора происходит медленнее, чем для того

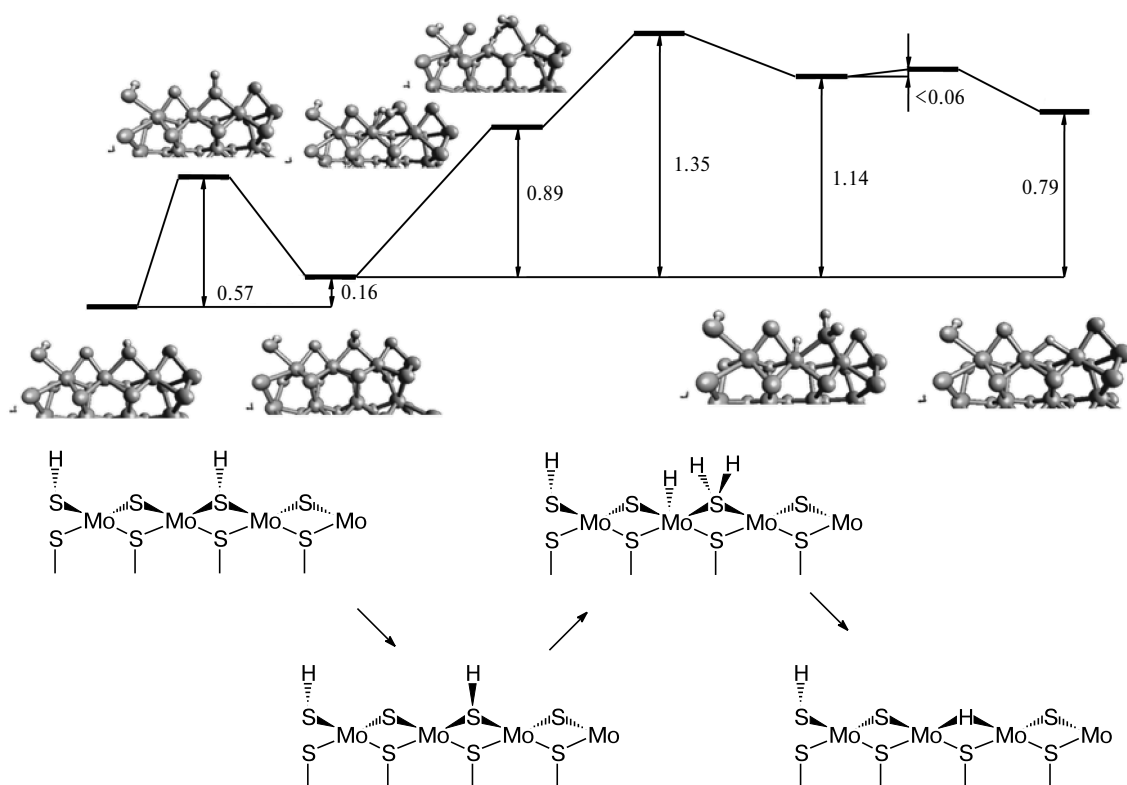


Рис. 1. Энергетический профиль реакции $\text{Surf-SH} + \text{H}_2 = \text{Surf-H} + \text{H}_2\text{S}$. Здесь и на рисунке 2 указаны значения энергии (эВ).

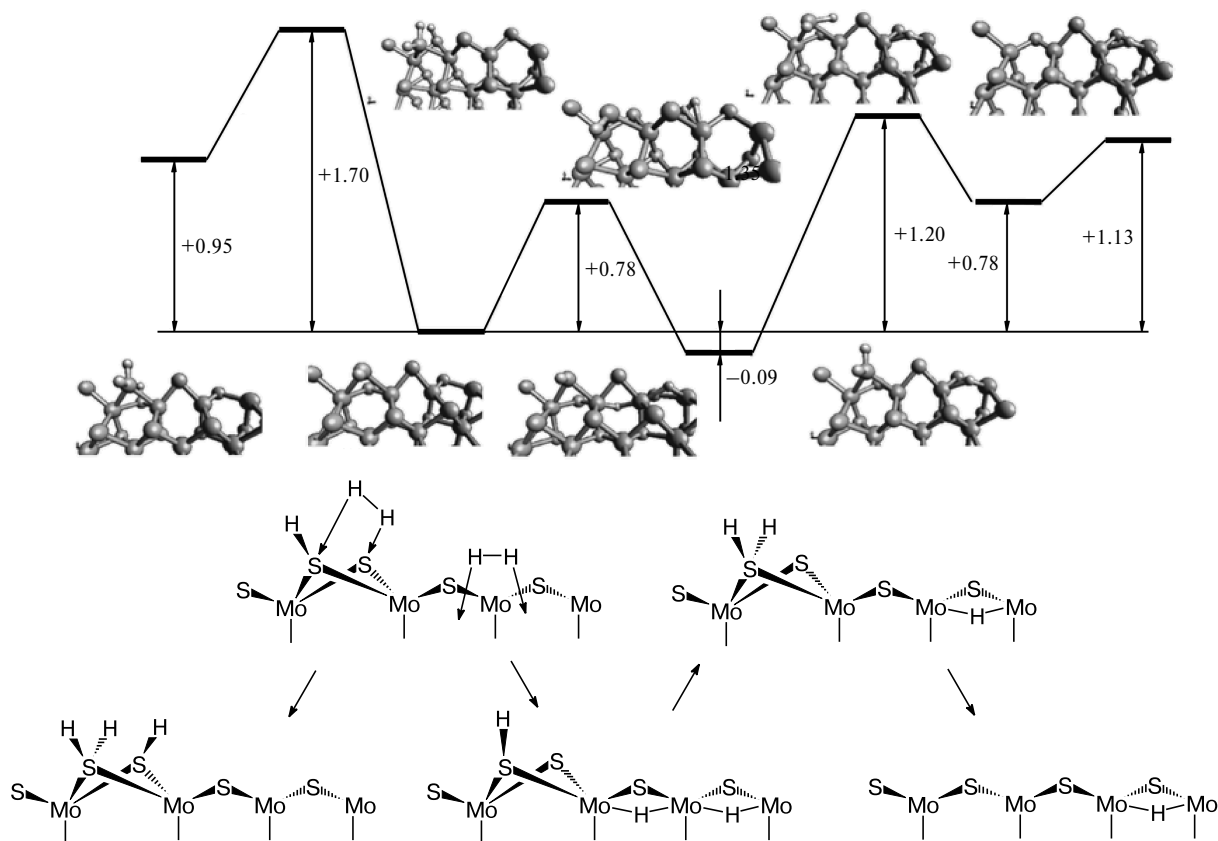


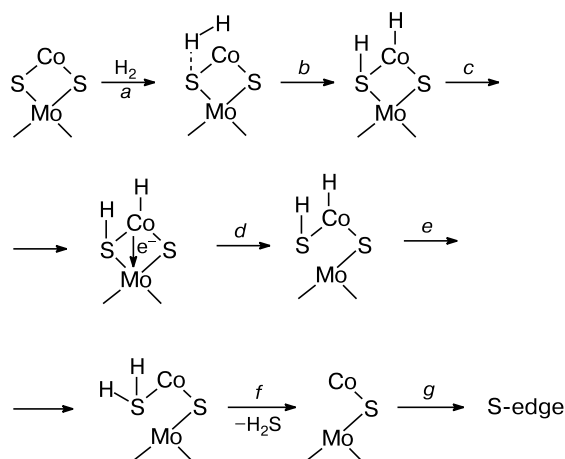
Рис. 2. Энергетический профиль реакции $\text{Surf-SH} + \text{H}_2 = \text{Surf-H} + \text{H}_2\text{S}$ на S-ребре.

же образца, сульфидированного газофазным способом смесью $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$.

2. Основные теоретические положения концепции «межслойной» динамики. Идеальная структура кластера MoS_2 состоит из слоев сульфида молибдена гексагональной или (реже) треугольной формы с ребрами, ограниченными терминальной серой (S-ребро, сульфидированное на 100%) и терминальным Mo (Mo-ребро, восстановленное на 100%). В основе «динамической» модели лежит положение о том, что в пакете MoS_2 соседние слои расположены таким образом, что S-ребро находится рядом с Mo-ребром. В условиях реакции степень сульфидирования ребер бывает различной. Для катализатора MoS_2 наиболее стабильными являются Mo- и S-ребра со степенью сульфидирования 50%.^{35–37} Следовательно, возможен переход серы с S-ребра на Mo-ребро. В промотированном катализаторе атомы промотора расположены на ребрах слоев.

По аналогии с активацией молекулярного водорода на активной фазе MoS_2 (см. схему 1) мы предложили механизм активации промотированного катализатора CoMoS (схема 2), согласно которому молекулярный водород также подвергается гетеролитическому расщеплению. После взаимодействия молекулярного водорода с мостиковой серой промотированного кобальтом Mo-ребра катализатора происходит гетеролитическая диссоциация H_2 с образованием SH-группы и гидридного водорода, связанного с Co (см. схему 2, стадии a–c).

Схема 2



S-edge — S-ребро

Модель предполагает, что гидридный водород инициирует передачу электронной плотности от Co к Mo (см. схему 2, стадия d). Одновременно с этим гидридный водород становится положительно заряженным и удаляется от атома Co к SH-группе с образованием H_2S (стадии e–f). Ослабленная связь Mo–S облегчает процессы образования молекулы сероводорода и ее десорбции (стадия g). Так как соседнее S-ребро частично восстановлено, то оно захватывает образованный H_2S . Процесс адсорбции H_2S на вакансии не требует активации и идет самопроизвольно³⁷.

Промежуточная структура, образованная на Мо-ребре, содержит слабосвязанные атомы Со. В этом состоянии атомы Со отталкиваются от одноименно заряженных атомов молибдена Мо-ребра и притягиваются к атомам серы соседнего S-ребра. В результате атомы Со мигрируют от Мо-ребра к полностью сульфидированному S-ребру. После удаления водорода с S-ребра (или в газовую фазу, или на носитель, или на соседние ребра) и перестройки Мо-ребра S-ребро, промотированное атомами Со, взаимодействует с водородом из газовой фазы²⁰. На этом этапе Мо-ребро частично восстановлено (степень сульфидирования ~50%), в то время как S-ребро полностью сульфидировано. Взаимодействие H_2 с S-ребром происходит аналогично взаимодействию H_2 с Мо-ребром (см. схему 2): через гетеролитическую диссоциацию молекул H_2 на атомах серы S-ребра и образование гидридного водорода на атомах Со. После электронного переноса гидридный водород изменяет свой электрический заряд и взаимодействует с SH-группой с образованием H_2S на S-ребре. Далее H_2S мигрирует снова к Мо-ребру. Как и при удалении атомов Со из Мо-ребра, атомы Со S-ребра оказываются под действием притяжения атомов серы Мо-ребра и одновременно отталкиваются от атомов Мо S-ребра. Это приводит к миграции атомов Со к сульфидированному Мо-ребру. После удаления водорода из Мо-ребра система двух ребер соседних слоев промотированного MoS_2 приходит в первоначальное сульфидированное состояние Мо- и S-ребер.

При адсорбции тиофена на вакансии, находящейся на промотированном Мо-ребре, электронная плотность серы тиофена компенсирует заряд на Мо, взаимное отталкивание Со и Мо исчезает, а Со не переходит на соседний слой. Связь Со—Н ослабляется, и водород, находящийся на Со, присоединяется к SH-группе, локализованной на S-ребре соседнего слоя кристаллита $CoMoS$, с образованием H_2S , который десорбируется в газовую фазу, формируя новую вакансию на непромотированном S-ребре.

Рассмотренный механизм согласуется с данными радиоизотопных исследований^{22–30}, из которых также следует, что «быстрые» центры — это центры, промотированные кобальтом. Согласно «динамической» модели в атмосфере водорода «быстрые» и «медленные» центры постоянно превращаются друг в друга (процесс осцилляции) и частота таких превращений определяет число вакансий, готовых адсорбировать тиофен или другую сероорганическую молекулу. Поэтому «быстрый» центр, ответственный за обессеривание, включает два единичных кластера, расположенных на соседних слоях кристаллитов, а «медленный» и «пустой» центры (ПЦ), ответственные за гидрирование, являются единичными Мо-кластерами. Согласно выдвинутой концепции «быстрые» центры располагаются на двух терминальных позициях ребер промотированных кобальтом или никелем кристаллитов MoS_2 : либо на двух соседних слоях, образуя активный центр II типа, либо на одном слое, образуя центр I типа.

Медленные центры, представляющие собой непромотированные единичные кластеры сульфида молибдена, располагаются на «обручах» — верхних краях кристаллитов MoS_2 . Данная модель предполагает возможность взаимного превращения «быстрых» центров в «медленные» или в «пустые» и, наоборот, перехода промотора от одного единичного кластера к другому. Частота таких переходов определяет скорость образования вакансий, а значит, и каталитическую активность промотированных катализаторов. В случае непромотированного катализатора MoS_2 превращения (ГДС и ГИД) происходят на «медленных центрах». Каждый такой центр расположен на одном ребре (слое), что не предполагает взаимодействия между слоями.

Динамическая модель позволяет объяснить влияние морфологии активной фазы на селективность ГИД/ГДС. Увеличение высоты (числа слоев) кристаллита MoS_2 способствует увеличению активности ГДС, а увеличение ширины кристаллита, а значит, и периметра («обруча») благоприятствует увеличению активности ГИД. Эта модель согласуется с расположением центров гидрирования на «обручах» и центров обессеривания на «ребрах»^{11,12,38}.

3. Применение динамической модели

3.1. Катализаторы традиционного способа приготовления. Динамическая модель объясняет ряд корреляций структура—свойство, которые установлены при изучении катализаторов, приготовленных в лабораторных условиях^{22–26}, и промышленных катализаторов²¹, а также новых сульфидных катализаторов, синтезированных с использованием гетерополисоединений^{39–46}, органических комплексов^{41,46} и зауглероженных носителей^{41,47}. С помощью экспериментальных и расчетных методов была изучена зависимость активности катализатора от числа слоев и линейного размера и определено расположение АЦ различного типа на поверхности кристаллитов дисульфида молибдена^{48–56}. Различие между старыми взглядами и новыми представлениями, вытекающими из концепции межслойной динамики, заключается в том, что согласно этой концепции «медленные» центры представляют собой непромотированные Мо-центры. Были проведены каталитические испытания и радиоизотопные тестирования катализаторов, содержащих различные количества Мо, Со и Ni, нанесенных на оксид алюминия и активированный уголь^{28,49,50} (табл. 1 и 2). Большинство катализаторов, нанесенных на активированный уголь, отличается большим количеством ПЦ (≥ 1000) и небольшим — V_s -центров (< 60) (см. табл. 1), в то время как промышленные катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, содержат ПЦ в сравнительно небольших количествах (~ 100).

3.2. Промышленные катализаторы гидроочистки. Представляло интерес применить выработанные критерии к промышленным катализаторам. Для этого мы использовали полученные ранее данные по радиоизотопному тестированию ряда промышленных образ-

Таблица 1. Результаты радиоизотопного исследования сульфидных Ni(Co)Mo-катализаторов, нанесенных на γ -Al₂O₃ и активированный уголь, в реакции гидрогенолиза тиафена (см. лит.⁴⁹)

Состав катализатора (мас.%)			Носитель	R^a	γ^b (%)	HYD ^c	V_r^d	V_s^e	ПЦ ^f	$V_r + ПЦ$	$V_r : ПЦ$
Mo	Co	Ni									
6.8	0	0	Al ₂ O ₃	0	11.9	0.14	0	53	946	946	0
6.8	0	0.93	Al ₂ O ₃	0.18	45.7	0.33	80	23	13	93	6 : 1
6.8	0	1.80	Al ₂ O ₃	0.30	49.5	0.38	79	25	34	113	2 : 1
6.8	0	3.70	Al ₂ O ₃	0.47	58.8	0.27	56	45	12	68	5 : 1
6.8	0	0	C	0	32.6	0.37	0	59	972	972	0
6.8	0	0.90	C	0.18	76.6	0.98	108	19	931	1039	1 : 9
6.8	0	1.80	C	0.30	80.7	1.24	117	25	1258	1375	1 : 11
6.8	0	3.50	C	0.46	79.4	1.30	62	51	1141	1203	1 : 18
10.0	0	0	Al ₂ O ₃	0	23.7	0.21	0	96	1555	1555	0
10.0	0.5	0	Al ₂ O ₃	0.08	56.2	0.27	84	21	176	260	1 : 2
10.0	1.0	0	Al ₂ O ₃	0.14	71.8	0.26	85	56	248	333	1 : 3
10.0	1.5	0	Al ₂ O ₃	0.20	80.9	0.36	76	63	125	201	1 : 2
10.0	3.0	0	Al ₂ O ₃	0.33	90.7	0.35	108	25	69	177	2 : 1
10.0	4.0	0	Al ₂ O ₃	0.39	83.6	0.28	89	25	79	168	1 : 1
10.0	0.5	0	C	0.08	53.5	0.40	65	27	87	152	1 : 1
10.0	1.0	0	C	0.14	52.2	0.75	46	32	1582	1628	1 : 34
10.0	1.5	0	C	0.20	89.9	1.96	83	33	1257	1340	1 : 15
10.0	3.0	0	C	0.33	93.4	5.89	82	22	1173	1255	1 : 14
10.0	4.0	0	C	0.39	89.8	5.61	73	19	1145	1218	1 : 16

^a Степень промотирования катализатора, атомное отношение $R = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$. ^b Конверсия тиафена. ^c Гидрирующая активность, отношение $\text{C}_4\text{H}_{10} : \text{C}_4\text{H}_8$ в продуктах реакции. ^d Число вакансий «быстрого» типа. ^e Число вакансий «медленно-го» типа. ^f Число «пустых» центров.

Таблица 2. Данные радиоизотопного тестирования сульфидных ³⁵S-катализаторов гидроочистки в реакции гидрообессеривания тиафена^a

Катализатор	Состав активной фазы (мас.%)			R	γ (%)	HYD	$P_r^b \cdot 10^2$	$P_s^c \cdot 10^2$	V_r	V_s	ПЦ	$V_r + ПЦ$
	Mo	Co	Ni									
НКЮ-220	8.1	—	3.2	0.39	79	0.43	34.3	6.2	84	47	37	121
НКЮ-100	9.3	3.8	—	0.40	82	0.17	30.3	6.3	84	45	154	238
ГКД-205	10.1	—	2.5	0.29	90	0.46	30.2	3.9	116	24	107	223
АКМ	8.5	4.2	—	0.44	64	0.11	25.9	2.9	68	21	0	68
НКЮ-232	10.1	3.9	—	0.38	83	0.15	24.9	5.6	98	34	249	347
KF-757	9.9	3.4	0.2	0.37	68	0.40	30.3	4.0	75	30	192	267
НКЮ-330	11.1	—	3.7	0.35	90	0.48	31.4	8.6	43	74	84	127
НКЮ-130	10.0	4.1	—	0.40	86	0.24	20.9	8.6	65	59	144	179

^a Условия реакции: 100 мг катализатора, скорость подачи $V(\text{H}_2) = 30 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, температура реакции 360 °С, величина импульса тиафена 1 мкл. ^b Производительность «быстрых» АЦ, отношение числа образованных молекул H_2S к числу групп SH, связанных с АЦ данного типа²⁸. ^c Производительность «медленных» АЦ.

цов, предоставленных Новокуйбышевским заводом катализаторов (см. табл. 2). Все промышленные катализаторы обладают незначительным количеством ПЦ. Поэтому их гидрирующая активность невелика. Эффективные катализаторы характеризуются высокой гидрирующей способностью. Как видно из таблицы 2, активная фаза этих катализаторов представляет собой сбалансированные кристаллиты промотированного сульфида молибдена с небольшим числом слоев и относительно небольшим диаметром. Полученные данные помогают наметить основные пути повышения эффективности катализаторов гидроочистки²¹. Важнейшим из них является увеличение числа ПЦ путем наращивания слоев в кристаллите.

3.3. Катализаторы глубокой гидроочистки на основе зауглероженного оксида алюминия. Содержание углерода в катализаторах Co(Ni)Mo/C/Al₂O₃, приготовленных на основе зауглероженных носителей (C/Al₂O₃), существенно влияет на геометрические характеристики активной фазы и каталитические свойства^{41,47}. На основании представлений, следующих из концепций «межслойной динамики» АЦ,⁴⁷ был построен 3D-график зависимости значений частоты оборотов (ЧО) в ГДС дибензотиофена (ДБТ) (рис. 3, *a*) и селективности гидрообессеривания ДБТ по маршруту предварительного гидрирования ($S_{\text{HYD}/\text{DDS}}$) (рис. 3, *b*) от среднего числа слоев в кристаллите $\bar{N}$ и длины $\bar{L}$ промотированных MoS₂-

слоев. Для всех исследованных образцов наблюдалось увеличение значений ЧО при одновременном увеличении $\bar{N}$ и снижении $\bar{L}$. Кроме того, значения ЧО растут с увеличением $\bar{N}$ при постоянной $\bar{L}$ и наоборот. Образцы с максимальным значением $\bar{N}$ и минимальной величиной $\bar{L}$ показывают наиболее высокие значения ЧО. Форма зависимостей на рисунке 3, а обусловлена нелинейным изменением размера слоев с увеличением содержания углерода на оксиде алюминия (рис. 4). Первоначальный рост значений ЧО, очевидно, обусловлен двумя факторами: увеличением среднего количества слоев в кристаллите $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2$ (мультислоистости) и дисперсности активной фазы. Оба фактора действуют до тех пор, пока содержание углерода не достигает 2.3 мас.%. В образцах с высоким содержанием углерода дисперсность активной фазы снижается, поскольку увеличиваются длина кристаллита и число слоев. Соответственно, значения ЧО снижаются.

Зависимость $S_{\text{HYD/DDS}}$ от тех же параметров является более сложной (см. рис. 3, б). Самая высокая селективность достигается при максимальных и минимальных значениях $\bar{N}$ и $\bar{L}$.

Для упрощения сравнения 3D-плоскостей точки, соответствующие одному из возможных состояний активной фазы, обозначены цифрами по углам участков рисунков 3, а и б. При высоких $\bar{L}$ значение ЧО достигает плато при $\bar{N} = 3.0$ (см. рис. 3, а, путь 1–2). Значения $S_{\text{HYD/DDS}}$ также повышаются (см. рис. 3, б, путь 1'–2'). Уменьшению $S_{\text{HYD/DDS}}$ (путь 2'–3') соответствует увеличение значений ЧО и снижение $\bar{L}$ при высоких $\bar{N}$ (путь 2–3). Увеличению селективности маршрута гидрирования ДБТ (путь 3'–4') соответствует снижение ЧО и $\bar{N}$ при низких $\bar{L}$ (путь 3–4). Наконец, значения ЧО снижаются с увеличением $\bar{L}$

при низких $\bar{N}$ (путь 4–1) и сопровождаются уменьшением селективности ГИД (путь 4'–1').

Такая взаимосвязь значений ЧО и селективности ГИД согласуется с концепцией межслойного обмена и может быть объяснена с помощью динамической модели АЦ. Кристаллиты активной фазы в области 1 (1') (см. рис. 3) состоят из низкого числа слоев (главным образом монослойные кристаллиты) с большим периметром облуча кристаллита. Эти системы должны быть менее активными в обессеривании и более ак-

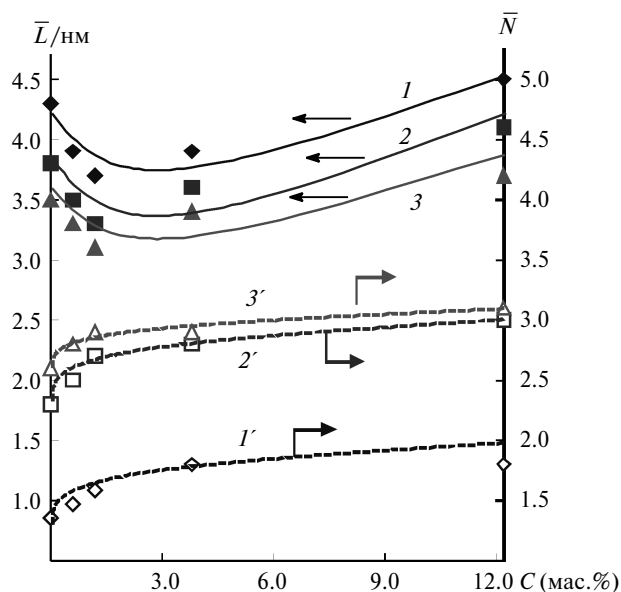


Рис. 4. Зависимость средней длины ($\bar{L}$) и среднего числа слоев $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2$ в упаковке ($\bar{N}$) от содержания углерода (C) в носителе $C_x/\text{Al}_2\text{O}_3$: $\text{Ni}_{3.5}\text{—Mo}_7/C_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1, 1'); $\text{Ni}_2\text{—NiMo}_6/C_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2, 2'); $\text{Co}_3\text{—Co}_2\text{Mo}_{10}/C_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3, 3')⁴⁷.

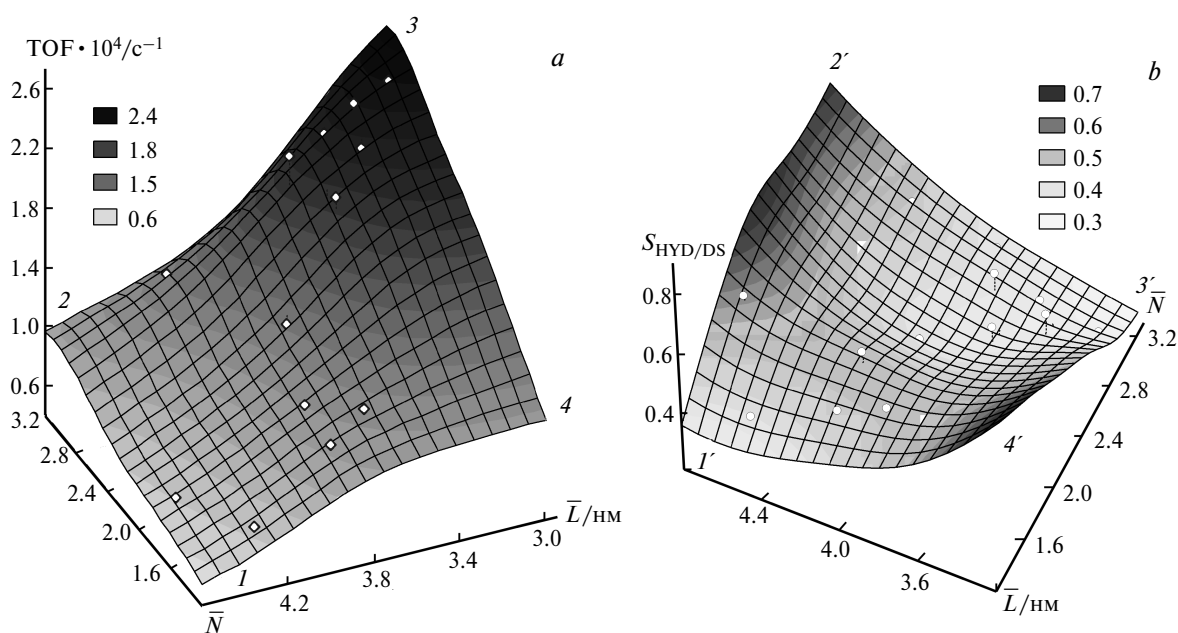


Рис. 3. 3D-Диаграммы зависимостей частоты оборотов (TOF) реакции ГДС ДБТ (а) и селективности (S) в отношении маршрута предварительного гидрирования $S_{\text{HYD/DS}}$ (б) от средней длины ($\bar{L}$) и среднего числа слоев $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2$ ($\bar{N}$) в упаковке⁴⁷. Пояснения приведены в тексте.

тивными в гидрировании. Однако, как следует из рисунка 3, *b*, указанные системы обладают низкой селективностью ГИД.

Точки 2 и 2' отвечают области применимости «реберно-обручевой» модели. Активность ГДС в этой области невысока, но селективность ГИД максимальна. Эта область соответствует катализаторам, синтезированным с помощью традиционных методов пропитки оксида алюминия водным раствором парамolibдата аммония и нитрата никеля с последующей сушкой, прокаливанием на воздухе и сульфидированием. Высокая селективность катализаторов может быть обусловлена размерами «обруча» и относительно низким отношением Ni/Mo на грани промотированного MoS₂-кристаллита, приводящим к повышенной доле Mo-центров гидрирования.

Переход состояния 2 (2') в 3 (3') (см. рис. 3) вызван уменьшением линейного размера слоев. Состояние активной фазы соответствует «псевдонанопроволоке». Это состояние может быть обусловлено образованием дополнительного количества центров, расположенных на двух соседних слоях и ответственных за гидрогенолиз связи C—S. Уменьшение размера $\bar{L}$, как и ожидалось, приводит к уменьшению активности ГИД.

Состояние активной фазы в точке 4 (4') (см. рис. 3) соответствует низкослойным (низкое $\bar{N}$) кристаллитам с малым линейным размером (небольшой $\bar{L}$). Суммарный периметр кристаллитов (сумма периметров обручей) может быть достаточно большим. Это должно привести к образованию большого количества V_s-центров, расположенных на гранях и ответственных за гидрирующую активность, а также способно обусловить высокую селективность ГИД, поскольку количество V_r-центров, отвечающих за активность ГДС, в малослойных кристаллитах не может быть высоким. Тем не менее значения ЧО в точке 4 ниже, чем в точках 2 или 3. Как было показано в разделе 3.1, условия в областях 1 (1') и 4 (4') равны: V_r + ПЦ < 1000 и V_s > 60.²¹ Новые данные позволили определить, что состояние 4 (4') гораздо более активно, чем состояние 1 (1'), особенно в реакции ГИД. Увеличение среднего линейного размера $\bar{L}$ монослойных кристаллитов приводит к падению активности ГДС и ГИД. Состояние активной фазы, в которой кристаллиты содержат большее число телесных углов, а значит, и координационно-ненасыщенных центров, может быть причиной того, что даже сильное взаимодействие с носителем не снижает активность ГДС и ГИД. В мультислойных структурах влияние носителя уменьшается. Итак, с увеличением линейного размера кристаллита количество центров ГИД растет, а количество центров ГДС и ЧО уменьшается.

3.4. Катализаторы синтеза спиртов из СО и Н₂. При производстве топлив спирты используются для повышения октанового числа. Особый интерес представляют высшие спирты ($n_C \geq 2$). В качестве добавок к топливу C₂₊-спирты предпочтительнее метанола, что связано с их меньшей летучестью и лучшей растворимостью в углеводородах. Одним из источников

производства спиртов является синтез-газ, получаемый из природного сырья. Он может содержать от нескольких единиц до десятков миллионных долей сернистых примесей, таких как сероводород, сероуглерод, меркаптаны и тиофены^{57,58}.

В промышленности C₂₊-спирты в основном синтезируют гидроформилированием олефинов и ферментативным брожением углеводов, а метанол — каталитической конверсией синтез-газа. Каталитическая конверсия синтез-газа представляет собой перспективный метод получения C₂₊-спиртов^{59,60}.

Применяемые для получения из синтез-газа спиртов и углеводородов катализаторы на основе оксидов цинка, меди, хрома и восстановленного кобальта высокочувствительны к примесям серы и нуждаются в очистке сырья до уровня содержания серы несколько единиц на миллиард⁶¹. Использование катализаторов на основе модифицированного щелочным металлом дисульфида молибдена позволит решить проблему устойчивости катализатора к отравлению серой. Кроме того, сульфид молибдена более устойчив к воздействию СО₂ и закоксовыванию, чем другие катализаторы⁶².

Известно, что на поверхности дисульфида молибдена возможно образование углеводородов из синтез-газа, а его модифицирование щелочными металлами позволяет получать спирты. Предполагается^{59,62,63}, что щелочной металл повышает дисперсность активной фазы катализатора, способствует активации связи в молекуле СО и снижению гидрирующей активности. Ключевым этапом реакции синтеза спиртов является рост углеводородной цепи путем внедрения молекулы СО по связи углерод—металл в адсорбированном алкильном интермедиате, что приводит к образованию преимущественно линейных первичных спиртов⁶³.

Калий существенно влияет на каталитическую активность в реакциях образования углеводородов, ГДС тиофена и ГИД *n*-гекс-1-ена^{63–65}. Добавление калия до концентрации 10 мас.% в активную фазу приводит к резкому снижению конверсии *n*-гексена, но немного снижает активность в реакции обессеривания. Активные центры ГИД более чувствительны к присутствию калия, чем активные центры ГДС. С точки зрения реберно-обручевой модели это означает, что калий первоначально модифицирует АЦ, расположенные на обручах кристаллитов дисульфида молибдена. Повышение концентрации калия до 15 мас.% приводит к отравлению центров гидрогенолиза связи C—S, которые расположены на ребрах кристаллитов⁶⁴. Варьируя концентрацию калия в активной фазе катализатора, можно изменять селективность реакций ГИД и ГДС, поскольку центры, активные в этих реакциях, обладают разной чувствительностью к калию.

Результаты испытаний катализаторов с различной последовательностью нанесения компонентов активной фазы в реакциях гидрообессеривания тиофена, гидрирования *n*-гексена и конверсии синтез-газа свидетельствуют о том, что модифицирование поверхности носителя гидроксидом калия до пропитки предшественниками молибдена и кобальта приводит к обра-

зованию кристаллитов дисульфида молибдена с большим линейным размером и меньшим числом слоев⁶⁴.

Установлено, что присутствие в активной фазе кобальта способствует повышению отношения выхода спиртов к выходу углеводородов. Можно заключить, что при промотировании кобальтом гидрирующая активность снижается и образование спиртов ускоряется. Возможно, кобальт модифицирует активную фазу CoMoS-катализаторов, содержащих и не содержащих щелочной металл, аналогичным образом⁶⁴. Атомы кобальта «декорируют» ребра кристаллита MoS₂, ускоряя протекающие на них реакции гидрообессеривания сернистых соединений и синтеза спиртов из синтез-газа. Это подтверждает сходство природы АЦ в этих реакциях.

Добавление в синтез-газ этанола (рис. 5) или этилена (рис. 6) вызывает существенное изменение скорости реакции и состава продуктов. Добавление избытка этанола (мольное отношение EtOH : CO = 4.9) резко увеличивает конверсию CO. В то же время добавление этанола, разбавленного октаном (мольное отношение EtOH : CO = 0.1), не приводит к изменению конверсии CO. Конверсия этанола при его разбавлении октаном существенно ниже конверсии неразбавленного этанола в присутствии синтез-газа. По-видимому, этанол вовлекает CO в каталитический цикл, и образование пропанола происходит путем взаимодействия молекул этанола и CO, адсорбированных на АЦ катализатора.

Присутствие этилена в синтез-газе заметно влияет на выход продуктов реакции и способствует существенному увеличению конверсии CO (см. рис. 5). Этилен проявляет высокую реакционную способность. Увеличение конверсии CO в присутствии этилена в низкой концентрации (мольное отношение C₂H₄ : CO = 0.2) оказалось выше, чем при использовании раствора этанола в октане (мольное отношение EtOH : CO = 0.1). Вероятно, координация π -орбиталей этилена на d-орбиталях переходных металлов (Mo, Co) способствует его высокой конверсии (см. рис. 6). В продуктах реакции синтез-газа в присутствии этанола и этилена кроме спиртов были обнаружены простые и сложные эфиры, альдегиды, кетоны и органические кислоты. Следовательно, использование добавок этанола и этилена к синтез-газу позволяет получать широкий спектр соединений различных классов. Дальнейшая разработка этого подхода может быть эффективной для управления селективностью в процессах одновременного получения различных классов органических соединений (one-pot-синтез).

Микроструктура активной фазы образцов различного состава, нанесенных на Al₂O₃ и Al₂O₃/C, была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На микрофотографиях поверхности KCoMoS-катализатора видны кристаллиты, линейный размер и форма которых позволяет предположить, что они являются кристаллитами дисульфида молибдена (рис. 7). Типичный размер кристаллитов дисульфида молибдена составляет^{66,67} 10—30 нм. Образование кристаллитов размером ~100 нм может быть

обусловлено модифицированием дисульфида молибдена калием. Модифицирование дисульфида молибдена калием и кобальтом приводит к образованию аморфной фазы, которая ранее не наблюдалась в катализаторах гидрообессеривания. Форма данной фазы совпадает с картами распределения элементов Mo, K и S по поверхности катализатора (рис. 8). Данные СЭМ свидетельствуют, что щелочной металл образует единую фазу с сульфидом молибдена и существенно изменяет его структуру.

Для более подробного изучения изменения микроструктуры активной фазы был применен метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На полученных методом ПЭМ снимках (рис. 9) видно, как добавка калия влияет на структуру кристаллита MoS₂. Повышение концентрации калия

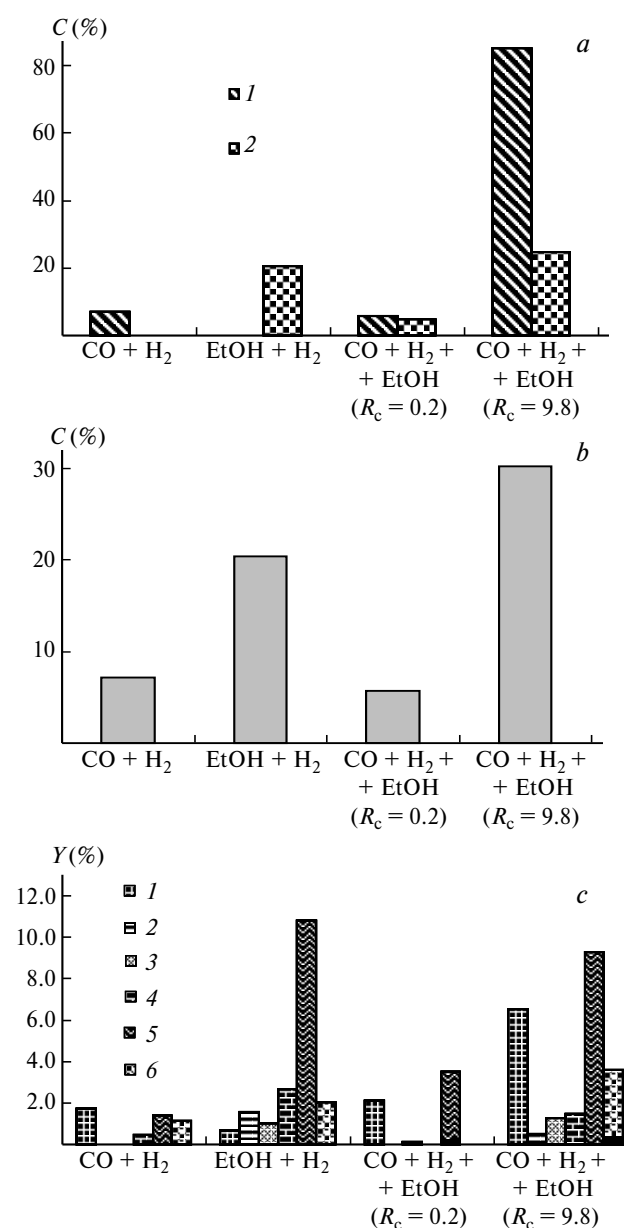


Рис. 5. Результаты экспериментов с разным соотношением этанола и CO в сырье: (a) конверсия CO (1) и этанола (2), (b) конверсия углерода, (c) выходы продуктов реакции — CO₂ (1), CH₄ (2), C₂H₆ (+C₂H₄) (3), метанола (4), пропанола (5) и бутанола (6).

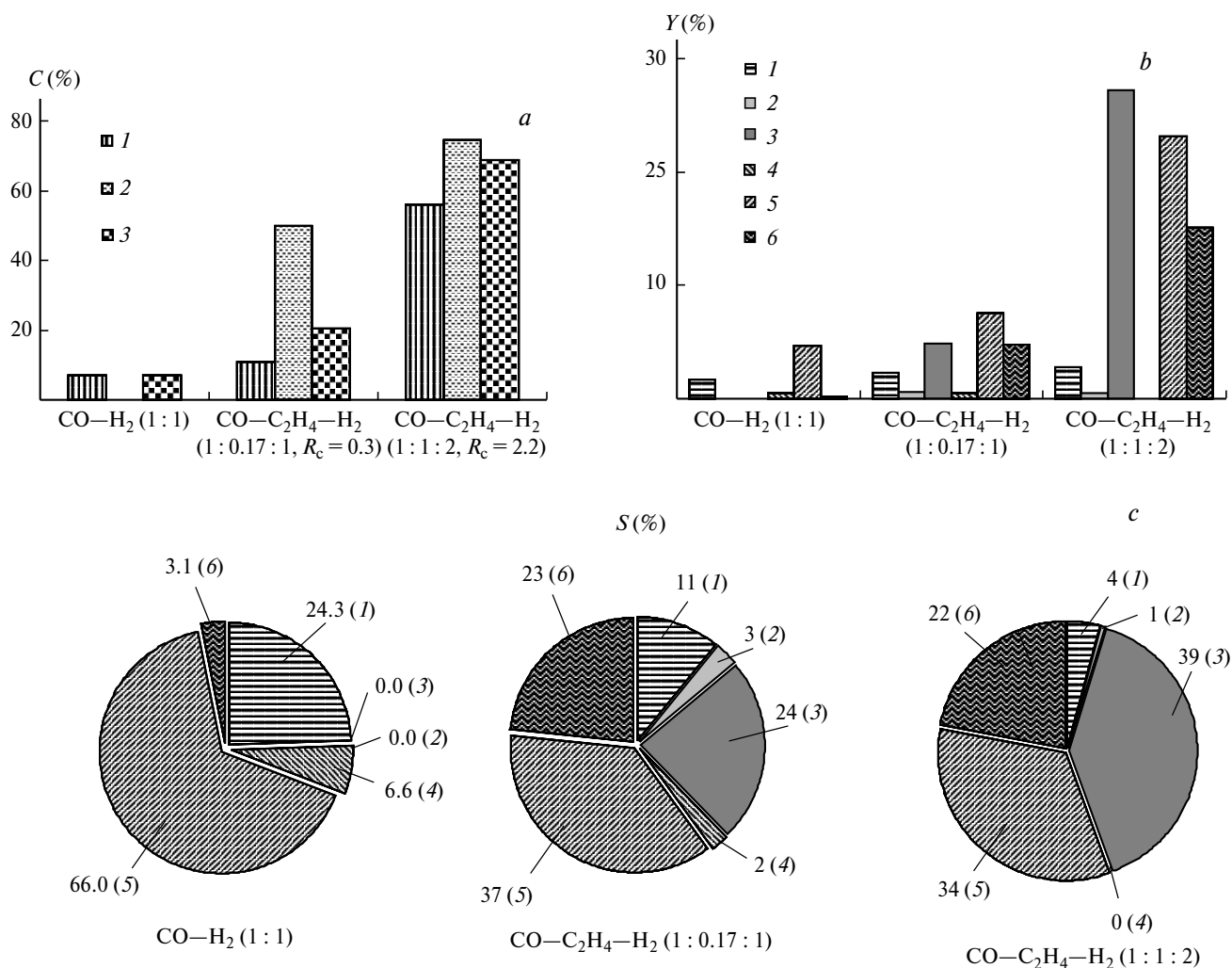


Рис. 6. Результаты экспериментов с добавлением этилена в синтез-газ в разных соотношениях ($T = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$): (a) конверсии CO (1), этилена (2) и углерода (3); (b) выходы (Y) и (c) селективности (S) образования продуктов — CO₂ (1), CH₄ (2), C₂+ углеводородов (3), метанола (4), C₂+ спиртов (5) и соединений других классов (6), которые содержат альдегиды, кетоны, простые и сложные эфиры, кислоты.

до 10 мас.% приводит к увеличению количества слоев, 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 же время активность в реакции гидрирования *n*-гексена снижается значительно. По-видимому, это связано с тем, что калий первоначально модифицирует АЦ, расположенные на обручах кристаллита сульфида молибдена и ответственные за реакцию гидрирования^{64,65}. При увеличении концентрации калия до 15 мас.% происходит соединение отдельных кристаллитов боковыми гранями, что приводит к увеличению их линейного размера. Снижение гидрообессеривающей активности объясняется как модифицированием АЦ калием, так и «слипанием» кристаллитов и сокращением количества доступных центров на поверхности структуры. Структурные изменения кристаллита, наблюдаемые с помощью ПЭМ, можно объяснить интеркаляцией калия в пространство между слоями кристаллита MoS₂ (рис. 10). При содержании калия 10 мас.% координирование интеркалированного калия с серой может делать бо-

лее прочной связь между слоями и облегчать построение структур с большим числом слоев, а при содержании калия 15 мас.% — привести к слипанию боковых граней кристаллитов. С увеличением доли многослойных кристаллитов MoS₂ выход спиртов растет, тогда как выход углеводородов уменьшается. Это позволяет предположить, что спирты образуются на модифицированных калием АЦ, расположенных на ребрах кристаллитов MoS₂.

Применив модель межслойной динамики для объяснения механизма конверсии синтез-газа на сульфидированных KCoMo-катализаторах (схема 3), мы получили общие закономерности работы АЦ сульфидов переходных металлов в реакциях гидрогенолиза сероорганических соединений и конверсии синтез-газа^{64,65}. Сравнение результатов испытаний образцов с содержанием калия 0–15 мас.% в реакциях синтеза спиртов и гидрообессеривания с данными морфологии кристаллитов MoS₂ позволило охарактеризовать АЦ, на которых протекают эти реакции. Роль Со заключается в активации молекулы СО. Калий стабилизирует связь С–О и препятствует ее разрыву, благодаря чему формируется гидроксогруп-

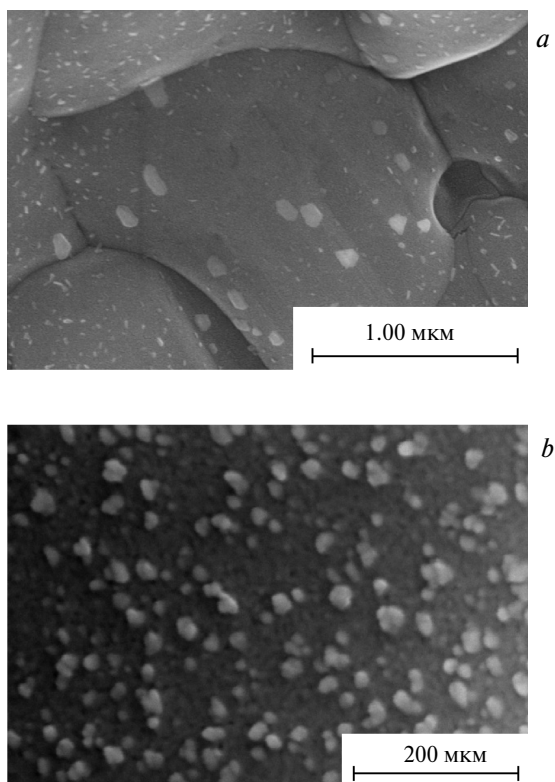


Рис. 7. Полученные методом СЭМ изображения поверхности KCoMoS-катализатора с увеличением в 50 000 (a) и 200 000 раз (b).

па спирта. На первом этапе механизма вакансии на ребре кристаллита дисульфида молибдена адсорбирует атом углерода молекулы CO. После частичного гидрирования углерода диссоциативно адсорбированным водородом длина связи углерод—кислород увеличивается и кислород может координироваться с ионами калия, интеркалированными между слоями кристаллита. Координация кислорода с ионами калия стабилизирует алкоксильный интермедиат и позволяет сохранить связь C—O от разрыва, благодаря чему продуктом реакции становится спирт.

Координация кислорода с соседним атомом молибдена или кобальта приводит к гидрогенолизу связи C—O. Образовавшийся алкильный фрагмент может быть гидрирован до углеводорода или вступить в реакцию роста цепи. Рост углеводородной цепи происходит путем внедрения следующей молекулы CO по связи углерод—молибден⁶³. Атом O новой молекулы CO может координироваться с атомами K или Mo, что определяет образование спирта или углеводорода в качестве продукта реакции⁶⁵. В описанном механизме рост углеводородной цепи происходит таким образом, что атом C новой молекулы CO оказывается концевым в молекуле спирта, это обуславливает преимущественное образование первичных спиртов. Присутствие среди продуктов реакции изобутилового спирта свидетельствует о том, что рост цепи может происходить по атому C_α или C_β адсорбированной алкильной частицы. Установлено, что с повышением

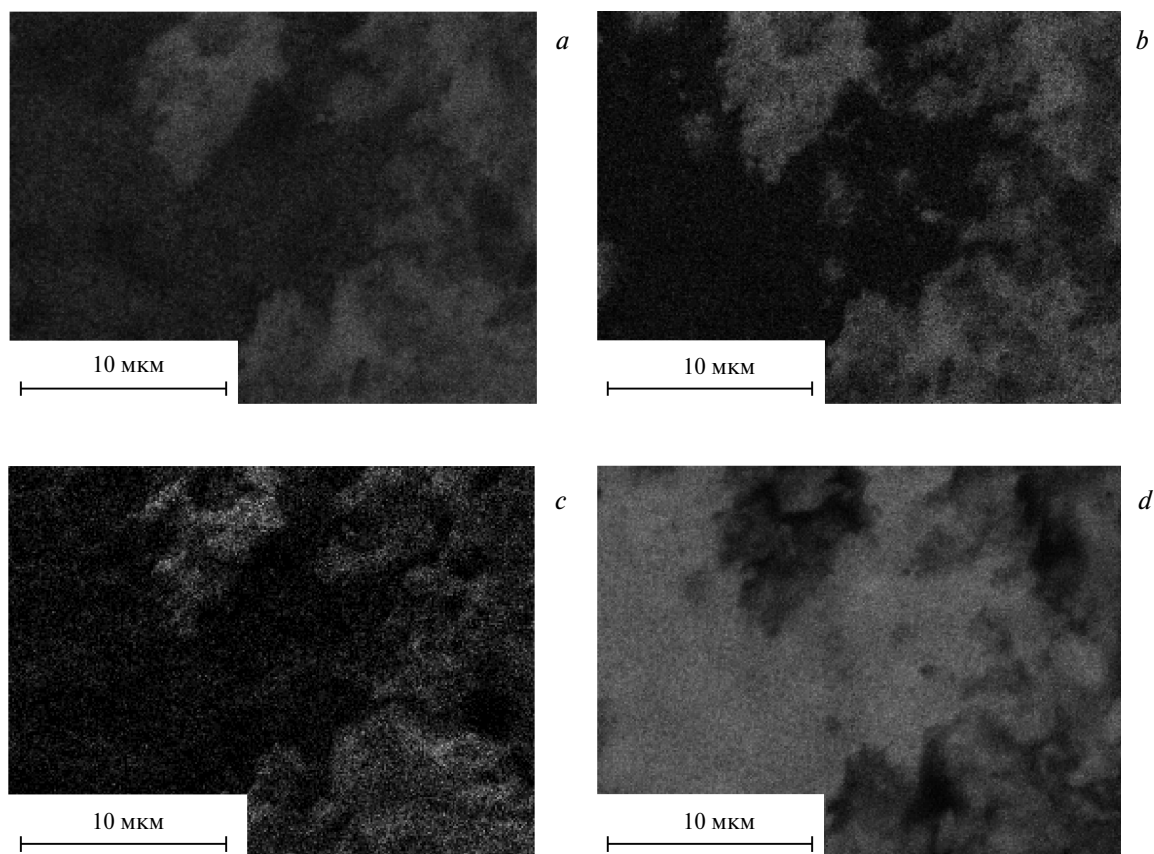


Рис. 8. Карты распределения Mo (a), K (b), S (c) и Al (d) на поверхности катализатора, полученные с помощью электронного микроскопа. Светлые области обозначают соответствующий элемент.

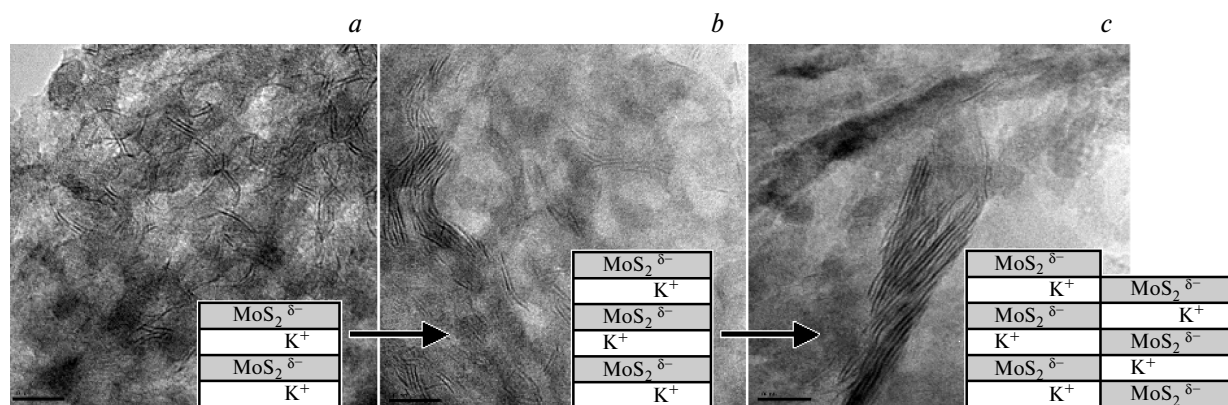


Рис. 9. Полученные методом ПЭМ снимки активной фазы катализаторов с содержанием калия 5 (a), 10 (b) и 15 мас.% (c) и предполагаемая схема изменения морфологии кристаллита MoS_2 при интеркаляции калия.

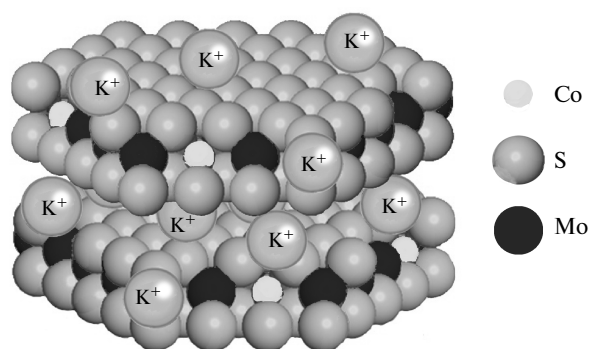
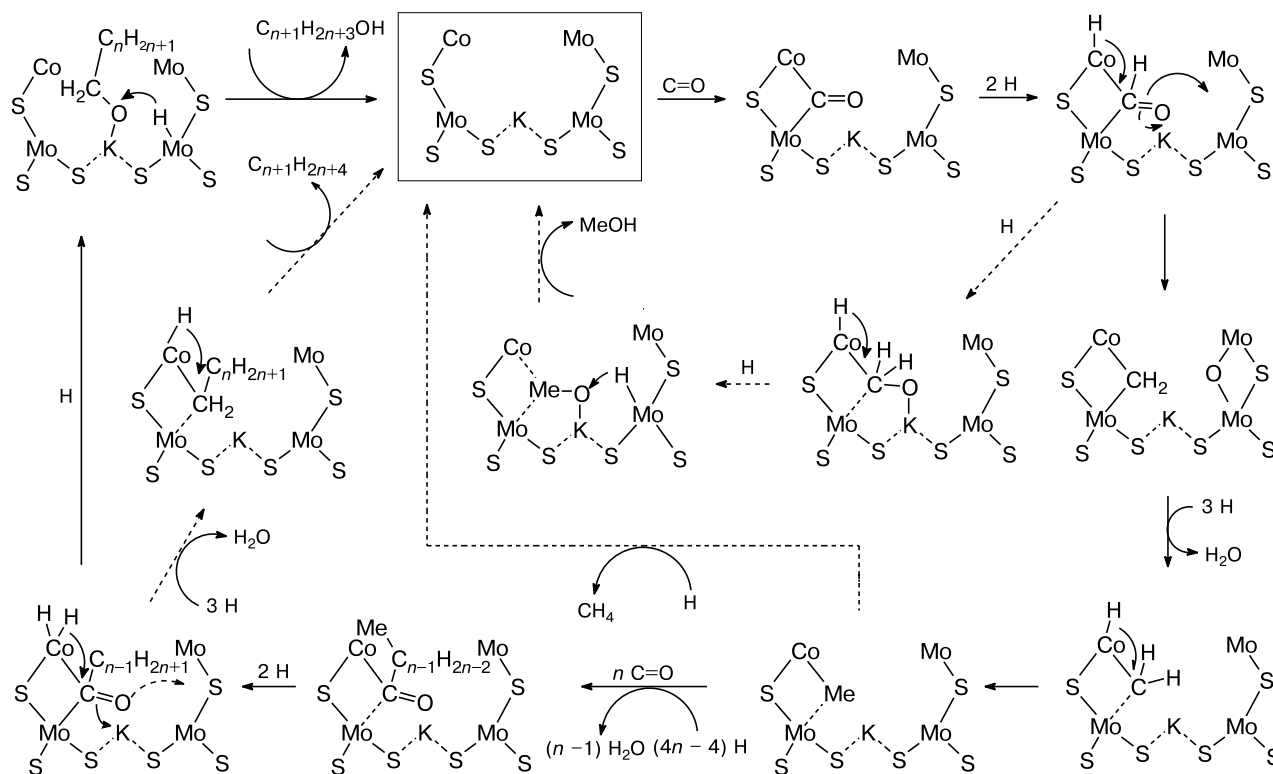


Рис. 10. Схематическое представление модифицированного K и промотированного Co кристаллита MoS_2 .

температуры отношение выхода спиртов к выходу углеводородов уменьшается. Это свидетельствует о том, что при повышении температуры образование спиртов становится кинетически менее выгодным, чем гидрогенолиз связи $\text{C}-\text{O}$ и гидрирование алкильного фрагмента до углеводорода. Данное наблюдение согласуется с предложенным механизмом и соответствует разветвлению реакции, обозначенному на схеме 3 сплошной и штриховой стрелками.

С помощью предложенного механизма реакции можно объяснить, почему в продуктах больше C_2 -спиртов, чем метанола. Если образование спиртов происходит на ребрах кристаллитов дисульфида молибдена, то адсорбированный алкильный фрагмент

Схема 3



Примечание. Прямоугольником обозначено начало каталитического цикла.

может быть вовлечен в реакцию роста цепи с другой адсорбированной частицей, расположенной на одном из двух соседних слоев того же ребра. Следовательно, вероятность роста углеродной цепи с участием метильного фрагмента на ребре выше, чем на обруче или однослойном кристаллите.

Образование углеводородов на обручах кристаллитов дисульфида молибдена согласуется с положением реберно-обручевой модели, 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» АЦ.

Заключение

На основе развитой концепции межслойной динамики АЦ предложены обоснования ключевых положений трех базовых моделей, лежащих в основе современных представлений о механизме гидроочистного катализа сульфидами переходных металлов (Mo, Co), и приведены граничные условия работы этих моделей.

Перечислим основные положения концепции межслойной динамики.

1. Механизм катализа сульфидами переходных металлов включает стадии обмена атомами серы, промотора (Co, Ni), водорода и вакансий между слоями кристаллита MoS_2 . Скорость (частота) таких перемещений характеризует активность катализатора. «Динамическая» модель объясняет изменение состава $\text{Co}(\text{Ni})\text{—Mo—S}$ -фазы в условиях реакции подвижностью атомов серы и промотора, перемещающихся между слоями сульфида молибдена.

2. Перенос электрона от атома промотора на молибден, последующее ослабление связи Mo—S и образование вакансии инициируются гетеролитической диссоциацией молекулярного водорода с образованием H^+ и H^- и адсорбцией гидридного водорода на атоме промотора.

3. Вероятность промотирования АЦ, расположенных на ребрах MoS_2 , в 2 раза выше, чем для центров, расположенных на обручах. Поэтому на ребрах преимущественно происходят реакции обессеривания, а на обручах — реакции гидрирования.

4. Центры обессеривания представляют собой совокупность двух единичных кластеров сульфида молибдена, один из которых промотирован Ni или Co. Центры гидрирования представляют собой единичные кластеры непромотированного сульфида молибдена.

Предложенная модель позволяет выработать критерии оценки эффективности работы катализаторов гидрообессеривания различного вида сырья.

Разработаны принципы создания эффективных сульфидных катализаторов на основе молибдена, промотированного кобальтом и модифицированного калием, для синтеза спиртов из синтез-газа. Введение калия существенно модифицирует морфологию кристаллитов дисульфида молибдена, увеличивая среднее число слоев и средний линейный размер кристаллитов. Щелочной металл образует единую фазу с сульфидом молибдена и существенно изменяет его структуру. Высказано предположение, что образование

спиртов и углеводородов из CO и H_2 обусловлено формированием АЦ, содержащих калий, в активной фазе (Co)MoS-катализатора. Предложен механизм образования спиртов на сульфидных KCoMoS-катализаторах.

Итак, применение концепции межслойной динамики в качестве обобщенного подхода к таким разным процессам, как гидропереработка различного углеводородного сырья и оксигенирование, позволяет объяснить экспериментальные корреляции структура—свойства, а также оптимизировать состав катализаторов для этих процессов.

В. С. Дорохов, А. В. Можаяев и Д. И. Ишутенко выражают благодарность фирме «Haldor Topsøe» за поддержку работы аспирантскими грантами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-31769 мол_а).

Список литературы

1. A. Amorelli, Y. D. Amos, C. P. Halsig, J. J. Kosman, R. R. J. Jonke, M. DeWind, J. Vrieling, *Hydrocarb. Process*, 1992, **71**, 93.
2. I. Mochida, K. Sakanishi, X. Ma, S. Nagao, T. Isoda, *Catal. Today*, 1996, **29**, 185.
3. V. G. Baldovino-Medrano, P. Eloy, E. M. Gaigneaux, S. A. Giraldo, A. Centeno, *J. Catal.*, 2009, **267**, 129.
4. В. К. Дуплякин, *Рос. хим. журн.*, 2007, **51**, № 4, 11 [*Mendeleev Chem. J. (Engl. Transl.)*, 2007, **51**, No. 4].
5. Б. К. Нефедов, *Катал. пром-сть*, 2003, **2**, 20.
6. A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana, *Catal. Today*, 2010, **153**, 1.
7. H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, in *Catalysis — Science and Technology. Hydrotreating catalysis*, Eds J. R. Anderson, M. Boudart, V. **11**, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1996, 310 pp.
8. H. Topsøe, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, **322**, 3.
9. N. Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, 1983, **84**, 386.
10. S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, 1984, **89**, 807.
11. S. Harris, R. R. Chianelli, *J. Catal.*, 1986, **98**, 17.
12. M. Daage, R. R. Chianelli, *J. Catal.*, 1994, **149**, 2, 414.
13. S. Eijssbouts, *Appl. Catal. A: Gen.*, 1997, **158**, 53.
14. S. Eijssbouts, J. J. L. Heinerman, *Appl. Catal. A: Gen.*, 1993, **105**, 69.
15. S. Eijssbouts, L. C. A. Van Den Oetelaar, R. R. Van Puijenbroek, *J. Catal.*, 2005, **229**, 352.
16. B. M. Vogelaar, P. Steiner, T. F. van der Zijden, A. D. van Langeveld, S. Eijssbouts, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, **318**, 28.
17. B. Guichard, M. Roy-Auberger, E. Devers, C. Legens, P. Raybaud, *Catal. Today*, 2008, **130**, 97.
18. B. Guichard, M. Roy-Auberger, E. Devers, C. Pichon, C. Legens, *P. Lecour, Catal. Today*, 2010, **149**, 2.
19. B. Guichard, M. Roy-Auberger, E. Devers, C. Pichon, C. Legens, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2009, **367**, 9.
20. V. M. Kogan, P. A. Nikulshin, *Catal. Today*, 2010, **149**, 224.
21. V. M. Kogan, P. A. Nikulshin, N. N. Rozhdestvenskaya, *Fuel*, 2012, **100**, 2.
22. Г. В. Исагулянц, А. А. Грейш, В. М. Коган, *Кинетика и катализ*, 1987, **28**, 220 [G. V. Isagulyants, A. A. Greish, V. M. Kogan, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 1987, **28**, 220].
23. Г. В. Исагулянц, А. А. Грейш, В. М. Коган, Г. М. Вьюнова, Г. В. Антошин, *Кинетика и катализ*, 1987, **28**, 550 [G. V. Isagulyants, A. A. Greish, V. M. Kogan, G. M.

- V'yunova, G. V. Antoshin, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 1987, **28**, 555].
24. Г. В. Исагулянц, А. А. Грейш, В. М. Коган, *Кинетика и катализ*, 1987, **28**, 638 [G. V. Isagulyants, A. A. Greish, V. M. Kogan, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 1987, **28**, 638].
25. Г. В. Исагулянц, А. А. Грейш, В. М. Коган, Г. М. Вьюнова, *Кинетика и катализ*, 1989, **30**, 930 [G. V. Isagulyants, A. A. Greish, V. M. Kogan, G. M. V'yunova, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 1989, **30**, 930].
26. V. M. Kogan, A. A. Greish, G. V. Isagulyants, *Catal. Lett.*, 1990, **6**, 157.
27. V. M. Kogan, in *Transition Metal Sulfides. Chemistry and Catalysis*, Eds T. Weber, R. Prins, R. A. van Santen, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht—Boston—London, 1998, V. **60**, p. 235.
28. V. M. Kogan, N. N. Rozhdestvenskaya, I. K. Korshevets, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2002, **234**, 207.
29. V. M. Kogan, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2002, **237**, 161.
30. V. M. Kogan, G. V. Isagulyants, *Catal. Today*, 2008, **130**, 243.
31. Л. Меландер, У. Сондерс, *Скорости реакций изотопных молекул*, Мир, Москва, 1983, 344 с. [W. H. Saunders, L. Melander, *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, Wiley, New York, 1980, 331 pp.].
32. В. М. Коган, Н. М. Парфенова, Р. Г. Газиев, Н. Н. Рождественская, И. К. Коршевец, *Кинетика и катализ*, 2003, **44**, 638 [V. M. Kogan, N. M. Parfenova, R. G. Gaziev, N. N. Rozhdestvenskaya, I. K. Korshevets, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 2003, **44**, 583].
33. Е. А. Пермяков, В. С. Дорохов, V. M. Kogan, *Proc. VI Int. Symp. on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides (Satilleu, France, May 12—16, 2013)*, Satilleu, France, 2013, 116.
34. Р. А. Никулшин, А. В. Можяев, К. И. Маслаков, А. А. Пимерзин, *Proc. VI Int. Symp. on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides (Satilleu, France, May 12—16, 2013)*, Satilleu, France, 2013, 36.
35. H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, *J. Catal.*, 2002, **207**, 76.
36. M. Sun, J. Adjaye, A. E. Nelson, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, **263**, 131.
37. J.-F. Paul, E. Payen, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 4057.
38. B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1995, **104**, 173.
39. Н. Н. Томина, П. А. Никульшин, А. А. Пимерзин, *Нефтехимия*, 2008, **48**, № 2, 92 [N. N. Tomina, P. A. Nikulshin, A. A. Pimerzin, *Petroleum Chem. (Engl. Transl.)*, 2008, **48**, No. 2, 92].
40. Н. Н. Томина, П. А. Никульшин, В. С. Цветков, А. А. Пимерзин, *Кинетика и катализ*, 2009, **50**, 220 [N. N. Tomina, P. A. Nikulshin, V. S. Tsvetkov, A. A. Pimerzin, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 2009, **50**, 220].
41. Р. А. Никулшин, N. N. Tomina, A. A. Pimerzin, A. V. Kucherov, V. M. Kogan, *Catal. Today*, 2010, **149**, 82.
42. Р. А. Никулшин, N. N. Tomina, A. A. Pimerzin, A. Yu. Stakheev, I. S. Mashkovsky, V. M. Kogan, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2011, **393**, 146.
43. П. А. Никульшин, А. В. Можяев, А. А. Пимерзин, Н. Н. Томина, В. В. Коновалов, В. М. Коган, *Кинетика и катализ*, 2011, **52**, 862 [P. A. Nikul'shin, A. V. Mozhaev, A. A. Pimerzin, N. N. Tomina, V. V. Kononov, V. M. Kogan, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 2011, **52**, 862].
44. А. В. Можяев, П. А. Никульшин, А. А. Пимерзин, В. В. Коновалов, А. А. Пимерзин, *Нефтехимия (Engl. Transl.)*, 2012, **52**, № 1, 41 [A. V. Mozhaev, P. A. Nikul'shin, A. A. Pimerzin, V. V. Kononov, A. A. Pimerzin, *Petroleum Chem.*, 2012, **52**, 41].
45. П. А. Никульшин, А. В. Можяев, Д. И. Ишутенко, П. П. Минаев, А. И. Ляшенко, А. А. Пимерзин, *Кинетика и катализ*, 2012, **53**, 620 [P. A. Nikul'shin, A. V. Mozhaev, D. I. Ishutenko, P. P. Minaev, A. I. Lyashenko, A. A. Pimerzin, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 2012, **53**, 620].
46. Р. А. Никулшин, А. В. Можяев, А. А. Пимерзин, V. V. Kononov, A. A. Pimerzin, *Fuel*, 2012, **100**, 24.
47. Р. А. Никулшин, V. A. Salnikov, A. A. Mozhaev, P. P. Minaev, V. M. Kogan, A. A. Pimerzin, *J. Catal.*, 2014, **309**, 386.
48. D. Ferdous, A. K. Dalai, J. Adjaye, L. Kotlyar, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, **294**, 80.
49. В. М. Коган, *Кинетика и катализ*, 2005, **46**, 85 [V. M. Kogan, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 2005, **46**, 77].
50. V. M. Kogan, N. N. Rozhdestvenskaya, *OGST — Rev. IFP*, 2006, **61**, 547.
51. A. Logadottir, P. G. Moses, B. Hinnemann, N.-Y. Topsøe, K. G. Knudsen, H. Topsøe, J. K. Nørskov, *Catal. Today*, 2006, **111**, 44.
52. H. Topsøe, B. Hinnemann, J. K. Nørskov, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, P. L. Hansen, G. Hytoft, R. G. Egeberg, K. G. Knudsen, *Catal. Today*, 2005, **12**, 107.
53. P. G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J. K. Nørskov, *J. Catal.*, 2007, **248**, 2, 188.
54. H. Topsøe, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, **322**, 3.
55. G. A. Camacho-Bragado, J. L. Elechiguerra, A. Olivas, S. Fuentes, D. Galvan, M. Jose Yacamán, *J. Catal.*, 2005, **234**, 1, 182.
56. J. Kibsgaard, A. Tuxen, M. Levisen, E. Lægsgaard, S. Gemming, G. Seifert, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 3928.
57. С. А. Арыстанбекова, М. С. Лялина, А. Е. Скрыбина, А. Б. Волынский, *Нефт. хоз-во*, 2010, **9**, 116.
58. Ю. И. Ахметова, О. И. Серебряков, *Геология, география и глобальная энергия*, 2010, **4**, 29.
59. K. Fang, D. Li, M. Lin, M. Xiang, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Today*, 2009, **147**, 2, 133.
60. V. R. Surisetty, A. K. Dalai, J. Kozinski, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2011, **404**, 1—2, 1—11.
61. N. Koizumi, K. Murai, T. Ozaki, M. Yamada, *Catal. Today*, 2004, **89**, 465.
62. M. Feng, *Recent Pat. Catal.*, 2012, **1**, 13.
63. J. G. Santisteban, C. E. Bogdan, R. G. Herman, K. Klier, *Proc. 9th Int. Cong. Catal. (Calgary, Canada, 1988)*, Chem. Instit. of Canada, 1988, **2**, 561.
64. В. С. Дорохов, Д. И. Ишутенко, П. А. Никульшин, К. В. Коцарева, Е. А. Трусова, Т. Н. Бондаренко, О. Л. Елисеев, А. Л. Лapidus, Н. Н. Рождественская, В. М. Коган, *Кинетика и катализ*, 2013, **54**, 253 [V. S. Dorokhov, D. I. Ishutenko, P. A. Nikul'shin, K. V. Kotsareva, E. A. Trusova, T. N. Bondarenko, O. L. Eliseev, A. L. Lapidus, N. N. Rozhdestvenskaya, V. M. Kogan, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 2013, **54**, 243].
65. В. С. Дорохов, Д. И. Ишутенко, П. А. Никульшин, О. Л. Елисеев, Н. Н. Рождественская, В. М. Коган, А. Л. Лapidus, *Докл. АН. Сер. хим.*, 2013, **451**, 291 [V. S. Dorokhov, D. I. Ishutenko, P. A. Nikul'shin, O. L. Eliseev, N. N. Rozhdestvenskaya, V. M. Kogan, A. L. Lapidus, *Dokl. Chem.*, 2013, **451**, 191].
66. H. Topsøe, B. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Morup, *J. Catal.*, 1981, **68**, 433.
67. F. Besenbacher, M. Brorsom, B. S. Clausen, S. Helveg, B. Hinneman, J. Kibsgaard, J. V. Lauritsen, P. G. Moses, J. K. Nørskov, H. Topsøe, *Catal. Today*, 2008, **130**, No. 1, 86.

Поступила в редакцию 9 января 2014;
после доработки — 21 января 2014