

УДК 541.128.13

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕННЫХ И СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КОНВЕРСИИ СО И Н₂

© 2018 г. М. А. Каморин, В. С. Дорохов*, Е. А. Пермяков, О. Л. Елисеев, А. Л. Лapidус, В. М. Коган**

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, Москва, 119991, Россия

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

**E-mail: vmk@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 09.10.2017 г.

Проведено сравнительное исследование металлических (восстановленных) и сульфидных гетерогенных катализаторов на основе Со и Мо, модифицированных щелочными металлами (К, Na), в реакциях синтеза углеводородов и спиртов из синтез-газа (СО + Н₂). При конверсии синтез-газа на металлических катализаторах на основе кобальта и молибдена образуется значительное количество углеводородов. Модифицирование этих катализаторов щелочным металлом приводит к подавлению реакции гидрирования и снижению выхода углеводородов, выход спиртов при этом незначительный. По сравнению с металлическими системами на модифицированном калием и кобальтом дисульфиде молибдена получается заметно большее количество спиртов. Различия в каталитической активности могут быть связаны со структурой активной фазы и протеканием реакции по разным механизмам.

Ключевые слова: синтез-газ, гетерогенные катализаторы, синтез Фишера–Тропша, синтез спиртов, кобальт, молибден, калий, сульфиды переходных металлов

DOI: 10.7868/S0453881118030103

ВВЕДЕНИЕ

Спирты широко применяют в качестве растворителей и полупродуктов в нефтехимическом синтезе. Спиртовые смеси могут служить экологичным и дешевым сырьем для производства высокооктановых добавок к моторным топливам [1–6]. Спирты представляют собой хорошую альтернативу широко использовавшемуся ранее для повышения октанового числа топлив метилтретбутиловому эфиру (МТБЭ), не соответствующему современным экологическим нормам [7, 8]. При сгорании спиртосодержащих топлив снижается содержание ядовитых и парниковых газов, а также сажи в выхлопе [9].

Среди спиртов метанол и этанол обладают самыми высокими показателями октанового числа, но их применение в качестве антидетонационной присадки затруднено низкой растворимостью в углеводородах [1, 7]. Спирты С₃–С₄ лучше растворяются в углеводородах и обладают более низкой летучестью, чем метанол и этанол. Таким образом, при использовании смеси спиртов С₁–С₄ метанол и этанол могут служить высокооктановой добавкой, а пропанол и бутанол – стабилизировать топливо от расслоения.

Катализаторы, на которых возможно образование спиртов из синтез-газа (СО + Н₂), делят на следующие группы [4, 10]: 1) модифицированные катализаторы синтеза метанола (Cu, Zn); 2) модифицированные катализаторы Фишера–Тропша (Со); 3) катализаторы на основе дисульфида молибдена; 4) катализаторы на основе металлов платиновой группы. Высокая стоимость благородных металлов ограничивает широкое коммерческое применение содержащих их систем.

В промышленности для синтеза метанола из синтез-газа широко используют катализаторы на основе оксидов цинка и меди [4]. Исследование активности медных катализаторов показало, что при их модифицировании щелочным металлом становится возможным образование спиртов С₂₊ из синтез-газа. В этом случае продукты реакции представляют собой разветвленные спирты.

Известно, что модифицирование металлических кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша щелочным металлом приводит к снижению гидрирующей активности и увеличению селективности образования высших спиртов [11]. Ранее нами [12] был предложен метод синтеза

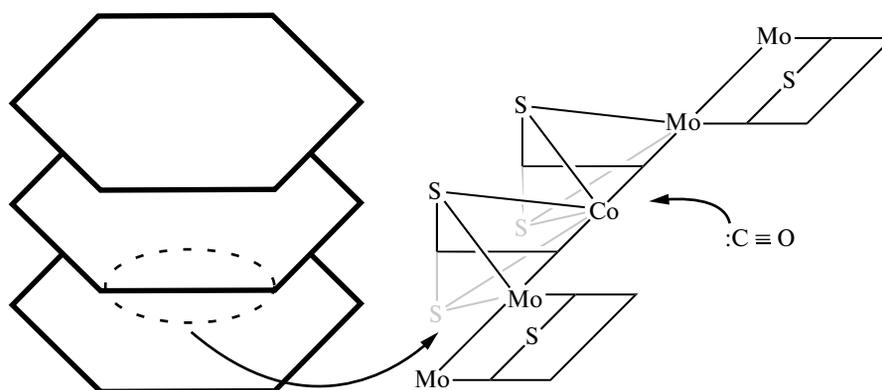


Рис. 1. Структура ребра кристаллита дисульфида молибдена и адсорбция молекулы CO на активный центр.

металлических кобальтовых катализаторов, основанный на низкотемпературном восстановлении кобальта боргидридом натрия. В результате такого восстановления был получен образец, содержащий 1 мас. % натрия. В продуктах конверсии синтез-газа на этом катализаторе могут содержаться спирты.

Сырьем для производства синтез-газа служат попутный нефтяной газ, уголь и биомасса, содержащие серу. После первичной очистки такой синтез-газ содержит несколько десятков ppm серосодержащих соединений, таких как сероводород, меркаптаны и тиофены [13, 14]. Традиционные окисные цинк-медные катализаторы синтеза метанола и металлические кобальтовые катализаторы Фишера–Тропша необратимо теряют активность в присутствии серосодержащих соединений на уровне 0.1 ppm [15–17]. Длительное время работы таких катализаторов возможно только при тщательной очистке синтез-газа от серосодержащих примесей. Использование традиционных катализаторов вызывает необходимость установки дополнительных узлов адсорбционной очистки газа, в которых концентрация примесей снижается до единиц ppb активированным оксидом цинка, что приводит к росту затрат на производстве.

Решение проблемы устойчивости катализаторов к сере возможно при использовании систем на основе дисульфида молибдена [4, 10, 18–20]. Для поддержания активности таких катализаторов требуется порядка 50–100 ppm сероводорода в сырье [19, 21], что устраняет необходимость в дополнительной очистке синтез-газа на производстве и позволяет экономить на установке и обслуживании узлов адсорбции сероводорода. Также сульфидные катализаторы устойчивы к закоксуыванию и отравлению карбонилем железа [22].

Дисульфид молибдена может использоваться в различных процессах [20], таких как синтез углеводородов из CO и H₂, конверсия амидов

в тиоамиды, процессы гидроочистки нефти, гидроформилирование олефинов. Модифицирование MoS-катализаторов щелочным металлом приводит к активации этих катализаторов в синтезе спиртов из CO и H₂ [19, 20].

Активная фаза дисульфида молибдена представляет собой слоистые кристаллиты треугольной или шестиугольной формы (рис. 1). В каждом слое катионы Mo⁴⁺ координированы с шестью анионами S²⁻ в тригональной призматической или октаэдрической структуре. Соседние слои удерживаются вместе ван-дер-ваальсовым взаимодействием, типичное расстояние между слоями по данным рентгеноструктурного анализа составляет 6 Å [23]. Активные центры на таких кристаллитах расположены на ребрах слоев, которые ограничены атомами молибдена, серы или промотора [24].

Ранее было предположено, что промотирование молибденсульфидного катализатора кобальтом и модифицирование его калием приводит к формированию единой KCoMoS-фазы, с активными центрами, расположенными на боковых гранях кристаллитов MoS₂ этой фазы [25]. Продуктами реакции конверсии синтез-газа на вышеуказанных катализаторах обычно являются метанол, первичные спирты C₂₊ и углеводороды, как правило, линейные.

Несмотря на то, что первые работы по изучению процесса каталитической конверсии синтез-газа появились в начале XX века, дискуссии о механизме образования углеводородов и других продуктов из синтез-газа не прекращаются до сих пор [26]. Существуют три возможных механизма активации CO и роста углеводородной цепи. Первый механизм, предложенный Фишером и Тропшем [27], предполагает образование поверхностных карбидов в ходе диссоциативной адсорбции CO. Он включает в себя этапы диссоциации CO на поверхности металлического катализатора на отдельные

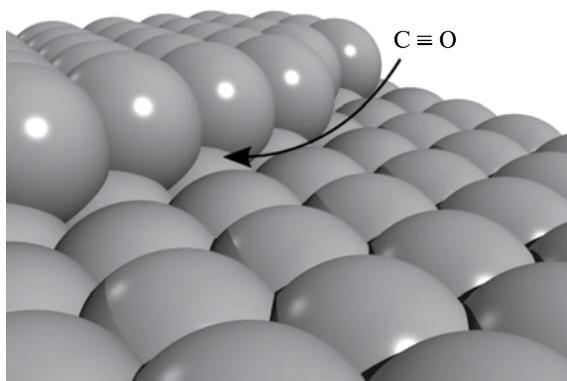


Рис. 2. Структура “ступеньки” на поверхности кристаллита металлического кобальта.

атомы углерода и кислорода и их последующее восстановление адсорбированными молекулами водорода. Атомы углерода последовательно гидрируются в метиновые, метиленовые и метильные группы. В случае исчерпывающего гидрирования образуется метан. Группы C_xH_x связываются между собой в алкильные цепочки. Обрыв цепи представляется как β -элиминирование с образованием терминального олефина. Данный механизм осуществляется на “ступеньках” на поверхности кристаллитов восстановленного металла, которые образуются при размере зерна активной фазы >10 нм (рис. 2). При этом образование спиртов или других оксигенатов невозможно.

Второй механизм, гидроксикарбеновый, был предложен Андерсоном [28, 29] и Эйдузом [30] и предполагает, что адсорбированная на металле молекула СО восстанавливается в поверхностный гидроксикарбен, который подвергается многоцентровой конденсации и гидрированию. В ходе этих реакций растет углеводородная цепь. Обрыв цепи происходит в результате распада алкил-гидроксикарбена с образованием альдегида или через β -элиминирование алкенов с регенерацией гидроксикарбена.

Третий механизм, предложенный Пихлером и Шульцем [31], основан на известных из металлоорганической химии реакциях внедрения СО по связи металл–водород и металл–углерод и восстановительного элиминирования. На первой стадии молекула СО образует формильный комплекс, продуктом гидрирования которого является карбен. Последний восстанавливается водородом до метильного комплекса. Рост цепи состоит в чередовании реакций внедрения СО по связи металл–углерод и гидрирования образующихся ацильных комплексов. Первичные продукты – альдегиды и олефины – образуются при восстановительном элиминировании из поверхностных комплексов. Их гидрирование дает соответственно спирты

и парафины. Согласно литературе, механизм внедрения СО является основным для молибденсульфидных катализаторов [20, 32].

Целью настоящей работы является сравнительное исследование конверсии СО и H_2 на восстановленных и сульфидных катализаторах на основе Со и Мо, модифицированных щелочными металлами (К, Na). Изучение влияния состава активной фазы на механизм конверсии синтез-газа и селективность образования продуктов в синтезе углеводородов и спиртов дает возможность регулировать состав продуктов реакции на обеих каталитических системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя во всех образцах применялся $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки А-64 (Новокуйбышевский завод катализаторов) с размером частиц 0.2–0.5 мм, удельная поверхность – $175 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор – $0.25 \text{ см}^3/\text{г}$, эффективный радиус пор – $46/19 \text{ \AA}$. Порометрические измерения проведены на приборе Autosorb-1 (“Quantachrome”, США) методом низкотемпературной адсорбции азота.

Все образцы, содержащие молибден (восстановленные и сульфидные), были приготовлены пропиткой носителя по влагоемкости водным раствором $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, КОН, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и лимонной кислоты. Лимонную кислоту добавляли в качестве комплексообразователя, чтобы избежать выпадения осадка $\text{Co}(\text{OH})_2$, мольное соотношение Со : лимонная кислота составляло 1 : 2. Образцы сушили при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ – 2 ч, при $110 \text{ }^\circ\text{C}$ – 4 ч. Составы синтезированных катализаторов приведены в таблице.

Состав синтезированных катализаторов

Образец	Содержание, мас. %			
	Mo	Co	K	Na
Mo, MoS	12.0	–	–	–
CoMo, CoMoS	12.0	3.7	–	–
KCoMo, KCoMoS	12.0	3.7	10.0	–
Co-NaBH ₄	–	20.0	–	1.0
Co	–	20.0	0.0	–
Co-0.5K	–	20.0	0.5	–
Co-5K	–	20.0	5.0	–
Co-10K	–	20.0	10.0	–

Прочерки означают, что соответствующие элементы в составе катализаторов отсутствуют.

Образцы Mo, CoMo, KCoMo прокаливали при 400 °С в токе воздуха в течение 3 ч в кварцевом реакторе. Перед проведением каталитических испытаний навеску образца (1 г) смешивали с кварцем (объемное соотношение 1 : 3), загружали в проточный стальной реактор со внутренним диаметром 16 мм и восстанавливали в токе водорода при 400 °С в течение 1 ч.

Образцы MoS, CoMoS, KCoMoS сульфидировали в автоклаве в среде сероводорода при температуре 360 °С и давлении 6 МПа в течение 1 ч. Навеску образца массой 3 г смешивали с кварцем и загружали в проточный стальной реактор с внутренним диаметром 16 мм для последующего каталитического испытания.

Металлические кобальтовые катализаторы, модифицированные калием, (Co, Co-0.5K, Co-5K, Co-10K) были приготовлены пропиткой носителя раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KOH и лимонной кислоты (мольное соотношение Co : лимонная кислота составляло 1 : 2). Затем их сушили в течение 18 ч в сушильном шкафу при 100 °С, после чего прокаливали при 400 °С в токе воздуха в течение 3 ч.

Кобальтовый образец, обозначенный как Co-NaBH₄, был приготовлен с использованием NaBH₄. К суспензии носителя в водном растворе $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при интенсивном перемешивании прикапывали раствор NaBH₄ в 5%-ном растворе NaOH (мольное соотношение NaBH₄ : Co = 5 : 1). После окончания интенсивного выделения газа перемешивание продолжали 30 мин, после чего твердую фазу отделяли на фильтре Шотта и промывали водой до нейтральной реакции.

Перед проведением каталитических испытаний навеску образца (1 г) смешивали с кварцем (объемное соотношение 1 : 3), помещали в проточный стальной реактор с внутренним диаметром 16 мм и восстанавливали в токе водорода при 400 °С (за исключением Co-NaBH₄, который не восстанавливали).

Каталитические испытания всех образцов проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при давлении 5.0 МПа и температурах 300, 320, 340 и 360 °С, выдерживая 4 ч при каждой температуре. В качестве сырья использовали смесь CO и H₂ (мольное соотношение 1 : 1), содержащую также 10% Ar в качестве внутреннего стандарта.

Анализ газообразных продуктов синтеза (углеводороды C₁–C₄ и CO₂), собранных по истечении 4 ч при каждой температуре, выполняли методом газо-адсорбционной хроматографии на приборе ЛХМ-80 (Россия). Для разделения веществ были установлены колонки 1 м × 3 мм с молекулярными ситами 5A (Ar, CH₄ и CO) и Porapak Q (C₂, C₃,

C₄ и CO₂), газ-носитель – гелий (99.95%), детектор – катарометр.

Анализ жидких продуктов, собранных за все время эксперимента, выполняли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на газовом хроматографе ГРАНАТ 3700 (“ГРАНАТ”, Россия) с капиллярной колонкой 25 м × 0.22 мм с фазой OV-101; газ-носитель – азот (99.999%), пламенно-ионизационный детектор.

Микрофотографии и карты распределения элементов на образцах были получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа SU8000 (“Hitachi”, Япония) с модулем рентгеновского микроанализа (“Oxford Instruments”, США).

Конверсию CO (*X*), селективность образования продуктов (*S*) и их выход (*Y*) рассчитывали по формулам 1–3. Формулы конверсии и селективности были составлены таким образом, чтобы учитывать CO₂ вместе с непрореагировавшим CO. Это сделано для простоты представления информации, так как CO₂ не является значимым продуктом.

$$X = 1 - \frac{n'(\text{CO}) + n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO})}; \quad (1)$$

$$S(i) = \frac{n(i)}{n(\text{CO}) - n'(\text{CO}) - n(\text{CO}_2)} \quad (2)$$

$$Y(i) = \frac{n(i)}{n(\text{CO})}; \quad (3)$$

n(CO) – исходное количество CO; *n'*(CO) – количество непрореагировавшего CO; *n*(CO₂) – количество образовавшегося CO₂; *n*(*i*) – количество образовавшегося продукта *i*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты каталитических испытаний приведены на рис. 3–5. Во всех случаях конверсия CO и селективности образования продуктов рассчитаны по формулам (1–2). Значения конверсии CO для всех образцов представлены на рис. 3. Образцы на основе металлического кобальта (Co, Co-0.5K, Co-5K, Co-10K) превосходили по конверсии образцы на основе молибдена, как сульфидные (MoS, CoMoS, KCoMoS), так и металлические (Mo, CoMo, KCoMo). Увеличение содержания калия от 0 до 10 мас. % в металлических кобальтовых образцах приводило к повышению конверсии CO от 41 до 59%.

Значения селективности образования углеводородных газов и жидких продуктов для восстановленных катализаторов на основе молибдена приведены на рис. 4а, для сульфидных молибденовых

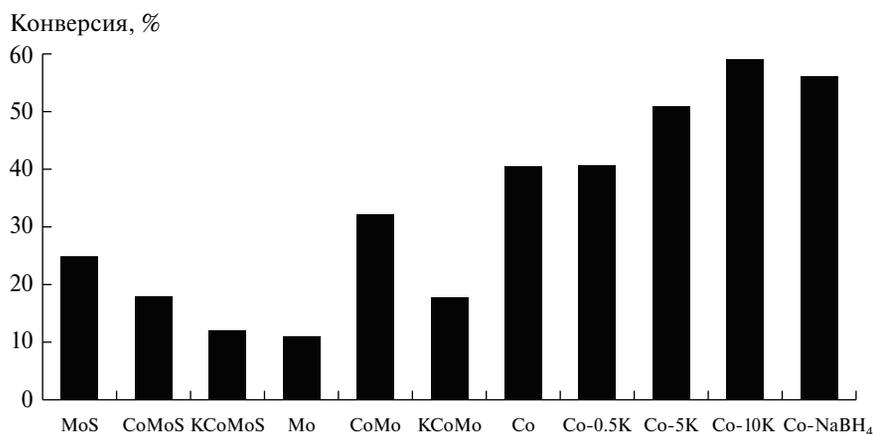


Рис. 3. Значения конверсии CO без учета образования CO₂ на катализаторах различного состава при 360 °С, 5.0 МПа, скорости потока синтез-газа 2.3 нл/ч, CO : H₂ = 1 : 1 (мол.).

катализаторов – на рис. 4б, и для восстановленных кобальтовых катализаторов – на рис. 4в. Наибольшее метанирование наблюдалось на восстановленных катализаторах на основе молибдена и кобальта с низким содержанием щелочного металла (Mo, CoMo, Co, Co-0.5K, Co-NaBH₄). При возрастании концентрации калия до 10 мас. % селективность образования метана существенно снижалась для всех типов каталитических систем, восстановленных и сульфидных.

На сульфидных образцах MoS и CoMoS, помимо метана, образовывалось значительное количество газообразных углеводородов C₂₊ (рис. 4б). Влияние добавки кобальта к MoS на селективность их образования было незначительным. Добавление калия в состав сульфидного катализатора (KCoMoS) приводило к резкому падению селективности образования углеводородов C₂₊. Одновременное увеличение селективности образования спиртов свидетельствует о смене маршрута протекания реакции. Модифицирование калием (Co-0.5K, Co-5K, Co-10K) или натрием (Co-NaBH₄) катализатора на основе восстановленного кобальта (Co) снижало селективность образования углеводородов C₂₊, при этом активировалась реакция образования спиртов, хотя в меньшей степени, чем для сульфидных образцов (рис. 4в). В случае восстановленного молибденового катализатора (Mo) добавление кобальта (CoMo) и калия (KCoMo) промотировало реакцию роста углеводородной цепи и способствовало росту селективности образования углеводородов C₂₊ (рис. 4а). В отличие от сульфидных образцов, промотирование восстановленного молибдена кобальтом уменьшало селективность образования жидких продуктов.

На немодифицированном кобальтовом катализаторе (Co), восстановленном в токе водорода, был получен минимальный выход спиртов (рис. 5) по сравнению с другими восстановленными

образцами. Кобальтовые катализаторы, содержащие 5 мас. % и 10 мас. % калия (Co-5K, Co-10K), показали самые высокие значения выхода спиртов (0.5% и 0.3%). Увеличение содержания калия приводило не только к повышению конверсии CO, но и к значительному снижению выхода метанола, и образец Co-10K оказался наиболее селективным по высшим спиртам среди металлических образцов. Образец Co-NaBH₄ содержал 1 мас. % натрия вследствие использования натрийсодержащего восстановителя. Это способствовало, как и при добавлении калия, росту конверсии CO с 41 до 56% и выхода спиртов до 0.1% по сравнению с катализатором Co. Вероятно, что NaBH₄ может быть использован при синтезе катализаторов одновременно как восстановитель и как источник щелочного металла.

На металлическом молибденовом образце (Mo) выход метанола составил 0.1%, а суммарный выход высших спиртов – 0.3%. При добавлении кобальта (CoMo) конверсия CO увеличилась с 11 до 32%, но при этом общий выход спиртов сократился с 0.4 до 0.1%. Добавление калия (KCoMo) привело к уменьшению конверсии CO до 18% и способствовало росту углеводородной цепи, что видно по снижению выхода метана и повышению выхода углеводородов C₂₊. Несмотря на возрастание селективности образования жидких продуктов (рис. 4а), выход спиртов при модифицировании катализатора калием упал до 0% (рис. 5).

Наибольший выход спиртов среди всех катализаторов наблюдался на сульфидном образце KCoMoS (1.1% метанола и 6.1% высших спиртов). Это подтверждает ранее полученные результаты, свидетельствующие о том, что молибденовые сульфидные катализаторы активны в реакции образования спиртов и одновременное модифицирование активной фазы калием и кобальтом благоприятно для данного процесса [33, 34].

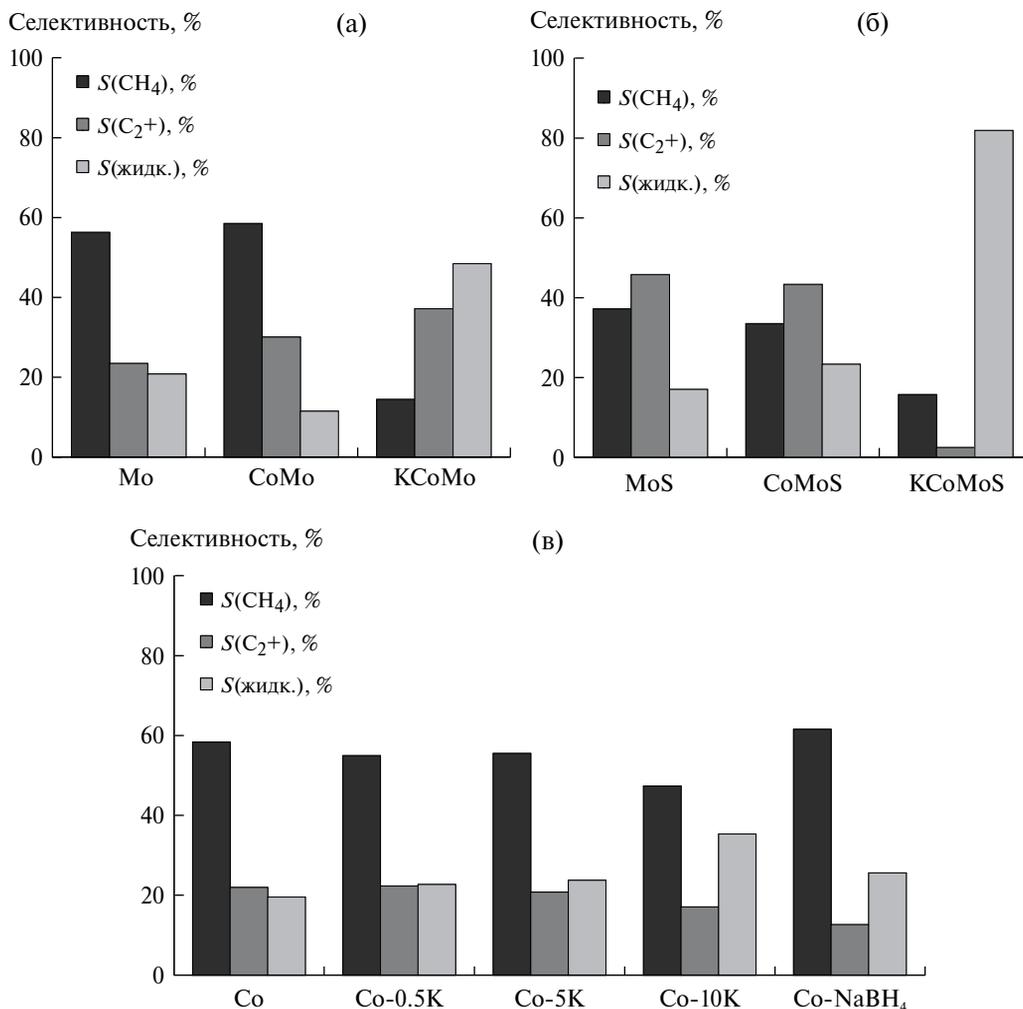


Рис. 4. Значения селективности без учета образования CO_2 по углеводородным газам и жидким продуктам на восстановленных образцах Mo, CoMo и KCoMo (а), на сульфидных образцах MoS, CoMoS и KCoMoS (б), на металлических образцах Co, Co-0.5K, Co-5K, Co-10K и Co-NaBH₄ (в) при 360 °С, 5.0 МПа, скорости потока синтез-газа 2.3 нл/ч, $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ (мол.).

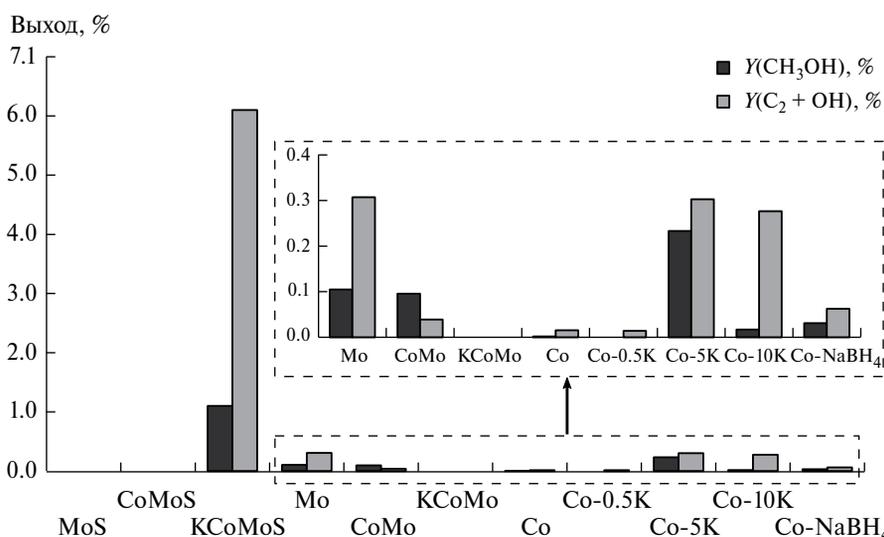


Рис. 5. Значения выхода метанола и спиртов C_2^+ на восстановленных и сульфидных катализаторах различного состава при 360 °С, 5.0 МПа, скорости потока синтез-газа 2.3 нл/ч, $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ (мол.).

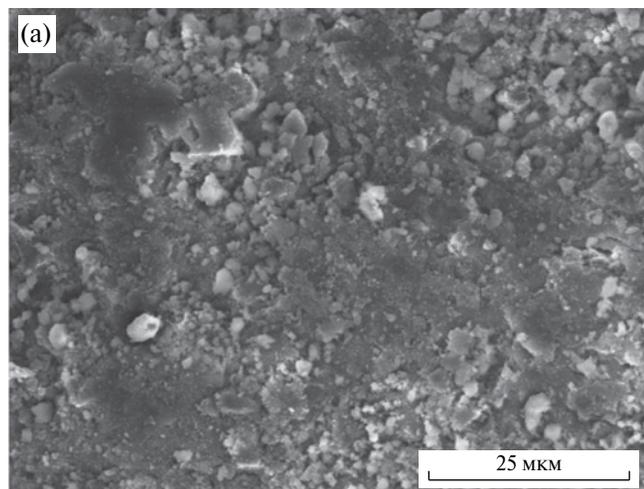
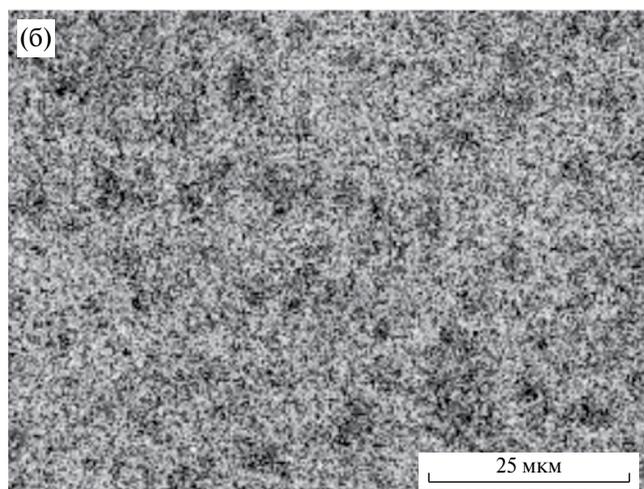
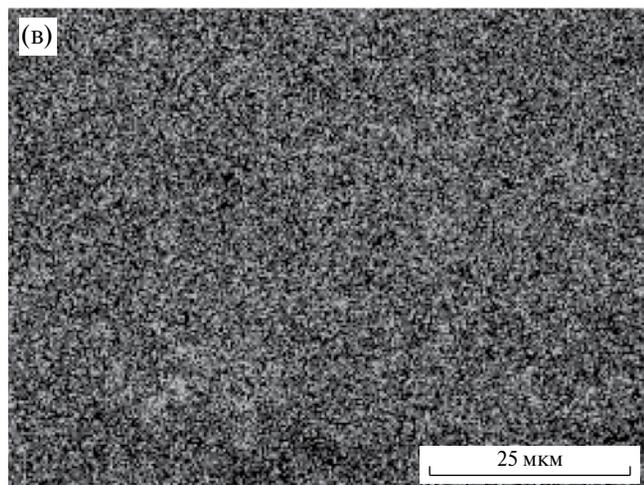
CoK α KK α 

Рис. 6. Снимок СЭМ (а) и карты распределения кобальта (б) и калия (в) для поверхности образца, содержащего 20 мас. % кобальта и 5 мас. % калия (Co-5K).

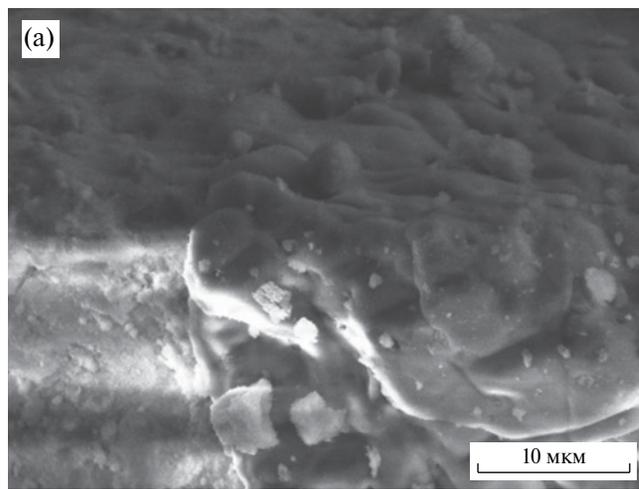
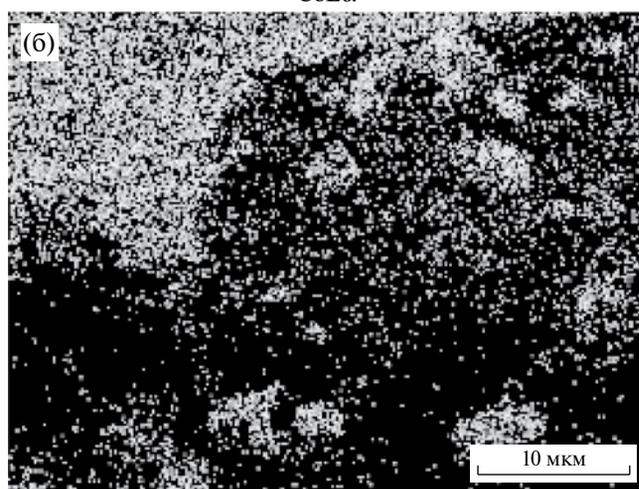
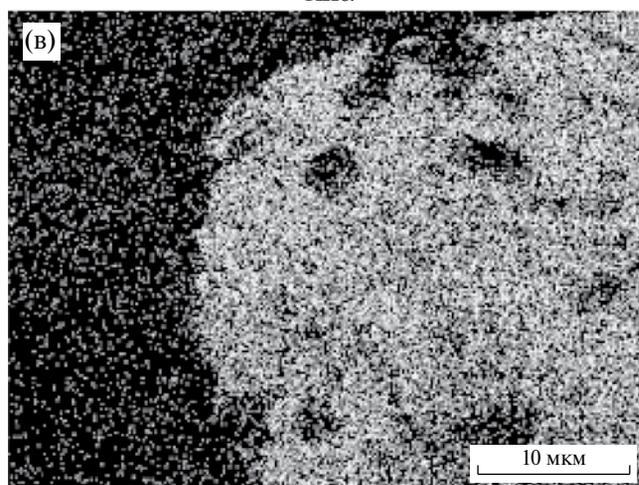
CoL α KK α 

Рис. 7. Снимок СЭМ (а) и карты распределения кобальта (б) и калия (в) для поверхности образца, содержащего 20 мас. % кобальта и 10 мас. % калия (Co-10K).

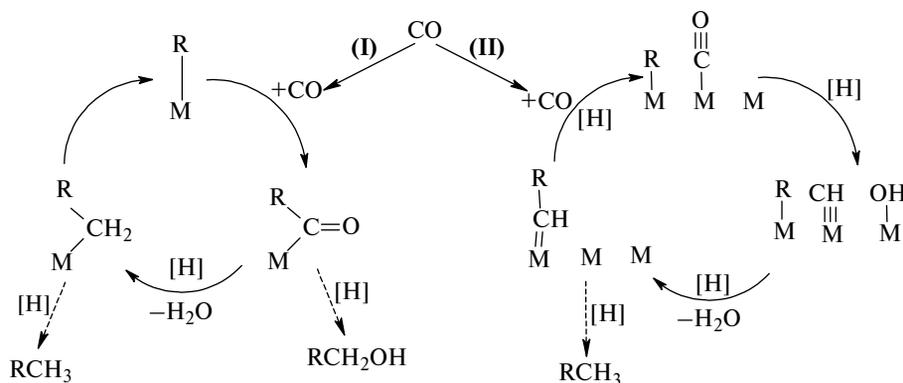


Схема. Схема конверсии CO с образованием спиртов и углеводородов на поверхности активной фазы катализатора по механизму Пихлера–Шульца (I) и Фишера–Тропша (II). М – атом металла (Mo или Co).

Изображения СЭМ поверхности и карты распределения элементов активной фазы по поверхности носителя для образцов Co-5K и Co-10K приведены на рис. 6 и 7. Из рис. 6б и 6в видно, что кобальт и калий распределены равномерно по поверхности оксида алюминия (Co-5K). Увеличение концентрации калия до 10 мас. % (Co-10K) привело к образованию отдельных фаз кобальта и калия (рис. 7б, в), имеющих четко выраженную границу раздела. Основываясь на снимках СЭМ, можно предположить, что добавление калия способствует увеличению размеров кристаллов кобальта. Основной маршрут конверсии синтез-газа для восстановленных кобальтовых катализаторов связан с диссоциацией CO на C и O (Схема). Для стабилизации отдельных атомов C и O на поверхности активной фазы необходимо присутствие нескольких (3 и более) близко расположенных атомов металла. Количество активных центров, способных к многоцентровой координации, зависит от размера кристаллитов металла. При увеличении размера кристаллита увеличивается количество так называемых “ступенек” (рис. 2), которые содержат такие активные центры. Калий может играть структурообразующую роль, влияя на размер кристаллитов кобальта, и изменяя селективность реакции.

Реакция образования спиртов на образце Co-10K, вероятно, протекает на границе раздела фаз кобальта и калия. Равномерное распределение калия и кобальта по поверхности образца Co-5K может означать, что активная фаза представлена в форме множества отдельных фаз калия и кобальта малого размера. Следовательно, ввиду их большой дисперсности, общая протяженность границы раздела между калием и кобальтом должна быть выше, чем на поверхности образца Co-10K. Этим можно объяснить больший общий выход спиртов, полученный на Co-5K, при меньшей конверсии. На образце Co-5K также наблюдается значительное образование метанола по сравнению с Co-10K. По-видимому, скорость роста углеводородной

цепи на этом образце значительно ниже, чем на образце Co-10K. Диссоциация CO на кобальте осуществляется на “ступенях” [35], существующих лишь в крупных фазах кобальта. Отсутствие большого количества “ступеней” на гранях кристаллитов кобальта приводит к заметно пониженному образованию интермедиатов C–H и быстрому обрыву цепи.

Исследование методом СЭМ молибденсульфидных катализаторов и обсуждение полученных снимков было проведено нами ранее [33]. Активные центры модифицированных калием сульфидных катализаторов расположены на ребрах кристаллита, которые могут быть ограничены атомами металла или серы (рис. 1). При адсорбции молекулы CO углерод связывается с одним атомом металла в одноцентровой (линейной) или с двумя атомами металла в мостиковой конфигурации. В отличие от кристаллитов Co, на ребрах MoS₂ отсутствуют кластеры атомов металла, способные к образованию многоцентровых связей с атомами углерода и кислорода. Известно, что ребра MoS₂ не содержат подходящих позиций для стабилизации одиночных атомов углерода и кислорода, что препятствует осуществлению карбидного механизма. На этих активных центрах более вероятно протекание конверсии синтез-газа по маршруту внедрения CO по связи металл–водород или металл–углерод (Схема), что приводит к большему выходу спиртов, чем на металлических кобальтовых катализаторах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сульфидный катализатор состава 10 мас. % K, 3.7 мас. % Co и 12 мас. % Mo, нанесенный на Al₂O₃ (KCoMoS/Al₂O₃), обладал максимальными значениями селективности и выхода спиртов по сравнению с металлическими кобальтовыми и молибденовыми системами.

Промотирование металлического кобальта калием существенно изменяло морфологию

активной фазы и каталитическую активность. При содержании калия 5 мас. % распределение калия и кобальта по поверхности носителя было равномерным. Увеличение концентрации калия до 10 мас. % приводило к образованию отдельных крупных фаз калия и кобальта, возникала четкая граница раздела. При увеличении содержания калия от 5 до 10 мас. % конверсия СО возрастала, общий выход спиртов снижался, но средняя молярная масса спиртов повышалась.

На катализаторах на основе дисульфида молибдена добавление калия привело к противоположному эффекту: к увеличению суммарного выхода спиртов при снижении конверсии СО. Добавление калия к образцам на основе металлического молибдена приводило к падению конверсии СО в 1.5 раза и выхода спиртов до нуля.

Наблюдаемые отличия в каталитической активности сульфидных и восстановленных систем могут быть объяснены различным влиянием калия на структуру активной фазы и протеканием реакции по разным механизмам: диссоциация СО на С и О или внедрение СО по связи металл—углерод.

БЛАГОДАРНОСТИ

Каморин М.А. выражает благодарность компании Haldor Topsøe A/S за поддержку работы аспирантским грантом. Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

Работа поддержана грантом Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 33 “Углеродная энергетика: химические аспекты”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылова А.Ю., Козюков Е.А., Ланидус А.Л. // Химия Твердого Топлива. 2008. Т. 6. С. 39.
2. Hansen A., Zhang Q., Lyne P.W.L. // Bioresour. Technol. 2005. V. 96. № 3. P. 277.
3. Satge De Caro P., Mouloungui Z., Vaitilingom G., Berge J. Ch. // Fuel. 2001. V. 80. № 4. P. 565.
4. Surisetty V.R., Dalai A.K., Kozinski J. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 404. № 1–2. P. 1.
5. Рыжов А.Н., Сахарова Е.А., Смоленский Е.А., Ланидус А.Л. // Докл. Акад. Наук. 2013. Т. 421. № 2. С. 172.
6. Sarathy S.M., Oßwald P., Hansen N., Kohse-Höinghaus K. // Prog. Energy Combust. Sci. 2014. V. 44. P. 40.
7. Карнов С.А. // Экология промышленного производства. 2007. № 1. С. 57.
8. Song C.-L., Zhang W.-M., Pei Y.-Q., Fan G.-L., Xu G.-P. // Atmos. Environ. 2006. V. 40. № 11. P. 1957.
9. Zhu M., Ma Y., Zhang Z., Chan Y.L., Zhang D. // Fuel. 2015. V. 150. P. 88.
10. Subramani V., Gangwal S.K. // Energy and Fuels. 2008. V. 22. № 2. P. 814.
11. Ishida T., Yanagihara T., Liu X., Ohashi H., Hamasaki A., Honma T., Oji H., Yokoyama T., Tokunaga M. // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 458. P. 145.
12. Елиусеев О.Л., Каморин М.А., Давыдов П.Е., Волков А.С., Казаков А.В., Ланидус А.Л. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 5. С. 634.
13. Chou C.-L. // Int. J. Coal Geol. 2012. V. 100. P. 1.
14. Meng X., de Jong W., Pal R., Verkooijen A.H.M. // Fuel Process. Technol. 2010. V. 91. № 8. P. 964.
15. Quinn R., Dahl T.A., Toseland B.A. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 272. № 1–2. P. 61.
16. Bartholomew C.H. // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 212. № 1. P. 17.
17. Pansare S.S., Allison J.D. // Appl. Catal. A: Gen. 2010. V. 387. № 1–2. P. 224.
18. Fang K., Li D., Lin M., Xiang M., Wei W., Sun Y. // Catal. Today. 2009. V. 147. № 2. P. 133.
19. Feng M. // Recent Patents Catal. 2012. V. 1. P. 13.
20. Zaman S., Smith K.J. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2012. V. 54. № 1. P. 41.
21. Christensen J.M., Mortensen P.M., Trane R., Jensen P.A., Jensen A.D. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 366. № 1. P. 29.
22. Bogdan C.E., Nunan J.G., Santiesteban J.G., Herman R.G., Klier K. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1988. V. 38. P. 745.
23. De la Rosa M.P., Texier S., Berhault G., Camacho A., Yácaman M.J., Mehta A., Fuentes S., Montoya J.A., Murrieta F., Chianelli R.R. // J. Catal. 2004. V. 225. № 2. P. 288.
24. Коган В.М., Никульшин П.А., Дорохов В.С., Пермяков Е.А., Можяев А.В., Ишуутенко Д.И., Елиусеев О.Л., Рождественская Н.Н., Ланидус А.Л. // Изв. АН. Серия хим. 2014. Т. 6. № 2. С. 332.
25. Li Z., Fu Y., Bao J., Jiang M., Hu T., Liu T., Xie Y.-n. // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 220. № 1–2. P. 21.
26. Ланидус А.Л. // Химия Твердого Топлива. 2013. Т. 2013. № 6. С. 5.
27. Fischer F., Tropsch H. // Brennstoff-Chemie. 1926. V. 7. P. 97.
28. Anderson R.B., Feldman J., Storch H.H. // Ind. Eng. Chem. 1952. V. 44. № 10. P. 2418.
29. Smith K.J., Anderson R.B. // J. Catal. 1984. V. 85. № 2. P. 428.

30. Эйдус Я.Т. // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 5. С. 824. [*Eidus Ya. T. // Russ. Chem. Rev.* 1967. V. 36. № 5. P. 338.]
31. Pichler H., Schulz H., Manfred E. // Brennstoff-Chemie. 1967. V. 48. № 3. P. 78.
32. Dorokhov V.S., Kamorin M.A., Rozhdestvenskaya N.N., Kogan V.M. // C.R. Chimie. 2016. V. 19. № 10. P. 1184.
33. Дорохов В.С., Ишутенко Д.И., Никульшин П.А., Коцарева К.В., Трусова Е.А., Бондаренко Т.Н., Елисеев О.Л., Лapidус А.Л., Рождественская Н.Н., Коган В.М. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 2. С. 253.
34. Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Nikulshin P.A., Maximov V.V., Kogan V.M. // J. Catal. 2016. V. 344. P. 841.
35. Tuxen A., Carenco S., Chintapalli M., Chuang C.-H., Escudero C., Pach E., Jiang P., Borondics F., Beberwyck B., Alivisatos A.P., Thornton G., Pong W.-F., Guo J., Perez R., Besenbacher F., Salmeron M. // J. Amer. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 6. P. 2273.