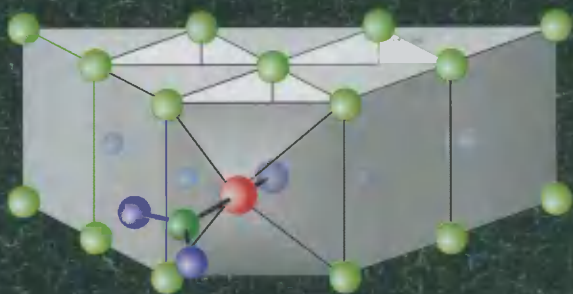


А.Н. СТАРЦЕВ

СУЛЬФИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООЧИСТКИ:

СИНТЕЗ,
СТРУКТУРА,
СВОЙСТВА



ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	9
Литература	12
Глава 1. Анализ методов приготовления сульфидных катализаторов гидро- обессеривания	13
1.1. Основы метода пропитки и его разновидности	16
1.2. Состояние ионов металлов в водных растворах	19
1.3. Равновесие пропиточный раствор – носитель	22
1.4. Сушка пропиточных катализаторов	26
1.5. Прокалка пропиточных катализаторов	27
1.6. Осернение катализаторов	29
1.7. Метод пропитки: некоторые обобщения	32
1.8. Приготовление сульфидных катализаторов с использованием метал- локомплексных предшественников	36
1.9. Приготовление сульфидных катализаторов через металлокомплексы с серосодержащими лигандами	49
Литература	51
Глава 2. Структура активного компонента сульфидных катализаторов гидро- обессеривания	59
2.1. Морфология поверхности сульфидных катализаторов	63
2.2. Геометрическая структура одиночного СБМС и принцип электроней- тральности макромолекулы	77
2.2.1. Данные метода EXAFS	79
2.2.2. Данные теоретических расчетов	82
2.3. Электронная структура металлов, входящих в состав активного ком- понента сульфидных катализаторов	83
2.4. Обоснование возможности окислительного присоединения водорода в гетерогенном катализе	94
2.5. Экспериментальные свидетельства существования окклюдированного водорода	99
2.6. Окислительное присоединение водорода в гетерогенном катализе: дополнительные экспериментальные свидетельства	106
Литература	109
Глава 3. Механизм реакции гидрогенолиза C–S-связи	115
3.1. Общие закономерности протекания реакции гидрогенолиза тиофена на сульфидных катализаторах	116
3.2. Механизм активации молекулярного водорода на сульфидных катали- заторах	132
3.3. Концертный механизм реакции гидрогенолиза тиофена	134
3.4. О других путях превращения тиофена	138
3.5. Роль атомов Ni (Co) и Mo (W) в активации реагирующих молекул	141
3.6. Число активных центров и атомная каталитическая активность	143
3.7. Концепция об определяющей роли энергии связи металл–сера в гете- рогенном катализе сульфидами металлов	148
3.7.1. Прочность связи серы с поверхностью сульфидных катализа- торов	149
3.7.2. Подвижность поверхностных атомов серы	152
3.7.3. Квантово-химические расчеты	155
Литература	166

Глава 4. Гидрирование ароматических углеводородов на сульфидных катализаторах	173
4.1. Основные закономерности гидрирования бензола на сульфидных катализаторах	175
4.2. Гидрирование бензола в нестационарном режиме	182
4.3. Механизм реакции гидрирования бензола на сульфидных катализаторах	189
4.4. Возможные варианты осуществления процесса деароматизации в нестационарных условиях	198
Литература	201
Заключение	203

УДК 541.128
ББК 24.54
С774

*Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-46003-д)*



Старцев А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства / А.Н. Старцев ; Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – Новосибирск : Академическое изд-во "Гео", 2007. – 206 с. – ISBN 5-9747-0050-3.

Монография посвящена анализу научных основ приготовления сульфидных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций, исследованию геометрической и молекулярной структуры активного компонента, изучению молекулярного механизма действия этих катализаторов в ключевых реакциях гидропереработки нефтяного сырья – гидрогенолиза C–S-связи и гидрирования ароматических углеводородов. Под руководством и при непосредственном участии автора разработаны новые методы приготовления и активации нанесенных сульфидных катализаторов, которые позволяют синтезировать катализаторы, превосходящие по активности существующие системы. Впервые в мировой практике получены экспериментальные свидетельства об окислительном присоединении водорода к активным атомам металлов в составе активного компонента гетерогенных катализаторов. Выдвинута гипотеза и приводятся экспериментальные свидетельства об окклюждении водорода в матрицу активного компонента. Разработана и экспериментально подтверждена концепция концертного механизма действия сульфидных катализаторов. Разработан оригинальный метод гидрирования ароматических углеводородов на сульфидных катализаторах в нестационарных условиях, позволяющий значительно повысить эффективность процесса деароматизации.

Для широкого круга специалистов в области гетерогенного катализа, в сфере нефтепереработки и приготовления гетерогенных катализаторов, а также для аспирантов и студентов специальности "Гетерогенный катализ".

Рецензенты:

д-р хим. наук, профессор *Б.Н. Кузнецов*
д-р хим. наук, профессор *Е.П. Талзи*

Startsev A.N. Hydrotreating sulfide catalysts: synthesis, structure, and properties / A.N. Startsev ; Borekov Institute of Catalysis, SB RAS. – Novosibirsk : Academic Publishing House "Geo", 2007. – 206 p. – ISBN 5-9747-0050-3.

The monograph is devoted to analysis of the scientific bases of preparing sulfide catalysts for hydrotreating petroleum fractions, investigation of geometric and electronic structures of the active component, and study of the molecular mechanism of the catalyst action in the key reactions of hydrotreatment – C–S-bond hydrogenolysis and hydrogenation of aromatics. New methods of preparation of supported sulfide catalysts using aqua soluble complexes are worked out. New hypothesis is put forward, and experimental evidence is obtained for oxidative addition of hydrogen to the metal atoms in the active component of heterogeneous catalysts. The possibility of hydrogen occlusion into the active component matrix is discussed. The concept of the concerted mechanism of the sulfide catalyst action is elaborated and experimentally confirmed. New method of aromatics hydrogenation over sulfide catalysts is worked out, which allows one to improve the effectiveness of dearomatization process.

For broad circle of specialists in heterogeneous catalysis, in petroleum refining, and in preparation of heterogeneous catalysts, for lecturers, students and post-graduate students of specialization "Heterogeneous catalysis".

ISBN 5-9747-0050-3

© А.Н. Старцев, 2007
© Институт катализа СО РАН, 2007
© Академическое изд-во "Гео", 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу настоящей монографии положены результаты многолетних исследований, проводимых в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, по синтезу и изучению структурных и каталитических свойств сульфидных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций. Данная работа была инициирована профессором Юрием Ивановичем Ермаковым и на первом этапе находила его всестороннюю помощь и поддержку. Первоначально идея заключалась в том, чтобы с использованием подходов, разработанных в лаборатории Ю.И. Ермакова, на поверхности носителей синтезировать металлоорганические предшественники сульфидных катализаторов. К тому времени (1978 г.) этот подход себя вполне оправдал при получении высокодисперсных металлических катализаторов, а также нанесенных металлоорганических катализаторов для полимеризации и метатезиса олефинов.

Уже первые эксперименты по синтезу и изучению свойств нанесенных на силикагель сульфидных катализаторов подтвердили правильность выбранного подхода. Несмотря на сложность синтеза металлоорганических предшественников, получаемые таким образом высокодисперсные сульфидные частицы оказались весьма активными в ключевой реакции гидроочистки – гидрогенолизе C–S-связи. Более того, изучение таких систем с помощью современных физико-химических методов показало, что химический состав поверхностных сульфидных частиц весьма однороден. Это позволило более достоверно интерпретировать результаты исследований.

Однако в этом случае у оппонентов возникали вполне резонные вопросы: насколько получаемые таким способом катализаторы соответствуют хорошо известным промышленным катализаторам и насколько стабильно высокодисперсное состояние сульфидных частиц в условиях проведения реальных процессов гидроочистки. Безусловно, необходимо было получить прямые экспериментальные свидетельства, но сделать это было чрезвычайно трудно из-за весьма сложного и дорогостоящего синтеза поверхностных предшественников активного компонента. Поэтому дальнейшая работа была направлена на поиск более простых и доступных методов приготовления нанесенных сульфидных катализаторов, в которых сохранялись бы достоинства "металлоорганических" систем. Так были разработаны катализаторы "металлокомплексного происхождения", которые можно было готовить в достаточно больших количествах, необходимых для пилотных испытаний.

Тем не менее оставалась еще одна проблема, характерная для всех сульфидных катализаторов – это осернение катализаторов для получения активного компонента. Наиболее приемлемым осерняющим агентом является сероводород, однако из-за своих токсических свойств и невозможности хранения и перевозки в больших количествах он не нашел практического применения в промышленности. Вопросам осернения катализаторов будет посвящен специальный раздел монографии, здесь же следует упомянуть, что логическим завершением разработки методов приготовления сульфидных катализаторов явилось создание металлокомплексов молибдена с серосодержащими лигандами, которые не токсичны, хорошо растворяются в воде, устойчивы на воздухе и не дают токсичных отходов при их переводе в сульфидное состояние.

Таким образом, на протяжении четверти века удалось преодолеть расстояние от сложных и дорогостоящих методов синтеза сульфидных катализаторов до простых, дешевых и доступных методов с использованием водных растворов, не потеряв при этом главного достоинства таких катализаторов, которым является высокая активность и однородный состав активного компонента. Все получаемые тем или иным способом катализаторы изучались с помощью всей совокупности современных физико-химических методов, имеющихся на данный период в Институте катализа СО РАН, что и нашло свое отражение в настоящей книге.

За 25-летний период создания монографии автору посчастливилось работать со многими прекрасными специалистами и просто хорошими людьми, за что я им весьма признателен. Особо следует отметить группу металлоорганического синтеза под руководством Е.К. Мамаевой (Л.Я. Старцева, Р.Н. Стукова, М.А. Кириллова, Н.И. Гергерт), которая в течение многих лет бесперебойно обеспечивала "исходным материалом" для синтеза катализаторов. С помощью этой группы был впервые получен ряд новых химических соединений, не описанных ранее в литературе и впоследствии широко используемых на практике.

Первым кандидатом наук, защитившим диссертацию по сульфидным катализаторам, стал к.х.н. В.А. Бурмистров. Созданная им установка и уровень активности катализаторов, приготовленных через металлоорганические соединения, считаются до сих пор эталоном сравнения, по ним тестируется правильность приготовления катализаторов. "Последней инстанцией", выносящей "приговор" катализатору, многие годы является Т.А. Емельянова, измеряющая активность катализаторов в модельной реакции гидрогенолиза тиофена.

Диссертационная работа О.В. Климова непосредственно не касалась сульфидных катализаторов, однако именно в ней удалось осуществить переход от металлоорганических соединений к водорастворимым комплексам молибдена. Здесь впервые было показано, что хорошо известный в литературе оксидгидроксид молибдена $\text{MoO}(\text{OH})_3$ представляет собой на самом деле биядерный комплекс $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, растворением которого в растворах органических кислот были получены комплексы молибдена с соответствующими лигандами. В начале 1980-х гг. была опубликована серия работ по изучению структуры и свойств нанесенных на силикагель сульфидных катализаторов. Несмотря на то, что молекулярная структура активного компонента хорошо описывалась в рамках разработанных в то время моделей, электронное состояние атомов никеля и кобальта оказалось отличным от тех воззрений, которые преобладали в литературе. Это не является спецификой только получаемых катализаторов, поскольку дальнейшие исследования нанесенных на оксид алюминия и Сибунит сульфидных катализаторов "металлокомплексного происхождения" полностью подтвердили необычное валентное состояние этих металлов. Большие трудности возникли при опубликовании этих экспериментальных исследований, поскольку рецензенты отказывались понимать существующие экспериментальные факты, что вполне соответствовало общепринятым в гетерогенном катализе представлениям. Действительно, сложно было ответить на вполне резонный вопрос: как же так, в атмосфере водорода при высокой температуре никель и кобальт должны восстанавливаться, тогда как экспериментальные факты упрямо твердили обратное – эти металлы окисляются в процессе осернения катализаторов. Более 15 лет продолжалось противостояние и непонимание существа явления, пока к этому исследованию не подключился д.х.н. И.И. Захаров.

Первые же попытки И.И. Захарова изучить адсорбцию сероводорода на ионах Ni^{II} и Co^{II} оказались неудачными, поскольку электронная конфигурация этих ионов не давала возможности эффективного взаимодействия их электронных орбиталей с молекулой сероводорода. Здесь-то и пригодились экспериментальные материалы, полученные ранее и с удивительным постоянством воспроизводимые впоследствии. И.И. Захарову удалось убедительно доказать, что только ионы Ni^{IV} и Co^{III} с d^6 -электронной конфигурацией способны эффективно взаимодействовать с молекулой сероводорода. Однако почему ионы никеля и кобальта окисляются в атмосфере водорода при высокой температуре? Ответ на этот вопрос подсказала гипотеза об окислительном присоединении водорода, когда водород выступает в качестве окислителя. Вслед за этим пришла идея об окклюдировании водорода в матрицу активного компонента.

Окислительное присоединение водорода в гомогенном катализе было обнаружено в начале 60-х гг. XX в. и в настоящее время стало общепринятым и хорошо доказанным явлением. В гетерогенном же катализе водород рассматривался толь-

ко как восстановитель. Поэтому для доказательства выдвинутой гипотезы были предприняты специальные экспериментальные исследования *in situ* РФЭС, которые полностью подтвердили существование этого явления. Более того, удалось объяснить и полученные ранее О.В. Климовым экспериментальные факты об окислении молибдена водородом в нанесенных на оксид алюминия молибденовых катализаторах "металлокомплексного происхождения". Кроме того, были получены косвенные экспериментальные свидетельства об окклюждении водорода в матрицу сульфидных и оксидных катализаторов.

Отдельно хотелось бы остановиться на проблеме механизма действия сульфидных катализаторов. Дело в том, что до сих пор существует общепринятая точка зрения об окислительно-восстановительном механизме их действия, когда основную роль в адсорбции и активации реагирующих молекул играют анионные вакансии. Однако уже в начале 1980-х гг. были получены экспериментальные данные, которые не вписывались в рамки существующей концепции. В результате появилась альтернативная гипотеза о концертном механизме действия сульфидных катализаторов. В гетерогенном катализе используются также термины "слитный", "самосогласованный", "синхронный" механизм. На наш взгляд, термин "концертный механизм" более точно отражает суть, поскольку речь идет о внутримолекулярном взаимодействии активного компонента со всеми участниками каталитического превращения без выхода в газовую фазу промежуточных продуктов и перераспределения энергии внутри поверхностного активного комплекса. Кроме того, в англоязычной литературе наиболее употребительным термином является "concerted". За весь период сосуществования двух альтернативных концепций накопилось достаточно много экспериментальных свидетельств в пользу концертного механизма, что нашло отражение в третьей главе данной монографии. По глубокому убеждению автора, именно концертные механизмы являются связующим звеном в единстве сущности гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа как явления природы.

Последняя глава монографии посвящена весьма важной в настоящее время проблеме гидрирования ароматических углеводородов в составе углеводородных топлив. Эта часть работы является неотъемлемой составляющей гидроочистки и гидрооблагораживания углеводородного сырья. Работа на модельных системах гидрирования бензола выполнялась сотрудниками лаборатории сульфидных катализаторов, а исследование кинетики гидрирования реального сырья проводилось под руководством проф. В.К. Дуплякина в лаборатории д.х.н. Н.М. Островского в Омском филиале Института катализа СО РАН. Позднее моделирование процесса выполнялось к.х.н. С.И. Решетниковым и Е.А. Ивановым в Институте катализа СО РАН.

Все электронно-микроскопические исследования сульфидных катализаторов выполнены к.х.н. В.И. Зайковским. Исследование катализаторов рентгеновскими методами проведено д.х.н. Э.М. Мороз, д.х.н. Л.М. Плясовой и С.В. Богдановым. Электронное состояние металлов изучалось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии к.х.н. П.А. Жданом, к.х.н. А.П. Шепелиным, к.х.н. А.В. Калинкиным и А.В. Пашисом. Изучение катализаторов методом EXAFS проводилось д.х.н. Д.И. Кочубеем, М.А. Козловым, С.П. Дегтяревым и С.Г. Никитенко. Исследование подвижности поверхностной серы радиоизотопными методами выполнено к.х.н. Е.В. Артамоновым. Для этих же целей к.х.н. Н.Н. Булгаков и к.х.н. О.Н. Шумило использовали метод взаимодействующих связей. Изучение растворов методом ЯМР выполнено д.х.н. М.А. Федотовым. Особую признательность хотелось бы выразить сотрудникам лаборатории сульфидных катализаторов, выполнившим громадный объем рутинной работы по синтезу металлокомплексов, приготовлению и охарактеризовыванию катализаторов: к.х.н. В.А. Бурмистрову, к.х.н. О.В. Климову, С.А. Шкуропату, Е.А. Кривошековой, Е.Н. Богданец, В.Н. Родину, Д.Г. Аксенову, Т.А. Зайковой, Г.И. Алешиной, Н.А. Чашковой. Очень большие надежды возлагаю на новое поколение молодых исследователей – О.В. Ворошину, А.В. Пашигреву и Ю.И. Баумана.

Особо хотелось бы отметить роль директоров Института катализа СО РАН в формировании мировоззрения, отраженного в данной монографии. Академику Г.К. Борескову я признателен прежде всего за то, что благодаря его прямому участию в преодолении бюрократических проволочек состоялась моя двухлетняя стажировка в Институте Макса Планка (Max-Planck-Institute für Kohlenforschung, Mulheim a.d. Ruhr, FRG). Это были незабываемые годы в моей жизни, поскольку я приобрел бесценный опыт работы по синтезу и изучению высокореакционноспособных металлоорганических соединений, впоследствии используемых для приготовления нанесенных катализаторов. Академику К.И. Замаараеву я признателен за постоянное внимание к работам по сульфидным катализаторам, проводимым в Отделе физико-химических методов. Благодаря неизменной поддержке этих работ со стороны К.И. Замаараева удалось в кратчайшие сроки выполнить не только всесторонний анализ данных систем с использованием новейших методов исследования твердых катализаторов, но и высказать свою точку зрения об особенностях геометрической структуры активного компонента.

Невозможно выразить обычными словами благодарность академику В.Н. Пармону за поддержку и участие в формировании и отстаивании гипотез, альтернативных общепринятым в гетерогенном катализе. Обе гипотезы – окислительное присоединение водорода в гетерогенном катализе и окклюдирование водорода в матрицу активного компонента – далеко не очевидны на фоне концепций, развиваемых в то время как в Институте катализа СО РАН, так и за рубежом. Отрадно, что в литературе начали появляться экспериментальные и теоретические данные в поддержку этих гипотез. Кроме того, я очень признателен академику В.Н. Пармону за чисто человеческую и моральную помощь в постановке и выполнении исследований по низкотемпературному разложению сероводорода, которые вытекали из положений, изложенных в данной монографии.

Обращаясь к читателям, хотелось бы выразить надежду, что представленный в монографии материал даст возможность критически проанализировать развиваемую концепцию катализа сульфидами металлов и сопоставить ее с существующей точкой зрения. К сожалению, до сих пор не было высказано ни одного критического замечания по поводу экспериментальных или аналитических противоречий развиваемой концепции. Поэтому буду считать цель достигнутой, если у читателей возникнет необходимость экспериментальной или теоретической проверки тех или иных ее положений. Буду признателен за любые замечания и пожелания, а также за любые идеи, которые помогут глубже понять сущность катализа сульфидами металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Гидропереработка нефтяных фракций является одним из самых крупнотоннажных каталитических процессов и предполагает очистку сырья в атмосфере водорода от гетероатомных примесей, содержащихся в значительных количествах в нефти. В зависимости от условий происхождения нефти в ее состав наряду с углеводородами могут входить S-, N-, O- и металлсодержащие соединения, относительная концентрация которых варьируется в широких пределах. Кроме того, гидропереработка предполагает гидрооблагораживание нефтяных фракций с целью улучшения их качества и эксплуатационных характеристик. В этом случае происходит насыщение водородом непредельных углеводородов и частичное гидрирование ароматических соединений. В процессах гидропереработки (в отличие от деструктивных процессов) фракционный состав и молекулярная масса перерабатываемого сырья изменяются незначительно.

В течение продолжительного периода времени в мировой нефтеперерабатывающей промышленности наблюдаются следующие устойчивые тенденции:

- вовлечение в переработку все более тяжелых нефтей в связи с истощением запасов легких, что сопровождается ростом содержания гетероатомных примесей;
- увеличение глубины переработки нефти с целью увеличения выхода светлых нефтепродуктов, что связано с ростом относительной доли деструктивных процессов;

- ужесточение экологических и экономических требований к качеству топлив и смазочных масел, что требует их глубокой очистки и облагораживания.

Все эти тенденции связаны с наращиванием мощностей гидропереработки нефтяных фракций опережающими темпами [1]. По-видимому, данные тенденции сохраняются и в ближайшем будущем, что неизбежно повлечет за собой дальнейший рост удельного веса гидрогенизационных процессов нефтепереработки [2].

Основная и наиболее важная задача гидропереработки – удаление серы из нефтяных фракций. За последнее десятилетие ежегодное мировое потребление нефти составило 3.0–3.5 млрд т [3], при этом среднее содержание серы в сырой нефти колебалось в пределах 1.25–1.30 мас.%, откуда следует, что одновременно с нефтью ежегодно извлекается 40 млн т серы. При сгорании топлива образуются оксиды серы, которые наносят необратимый экологический ущерб, особенно в высокоразвитых регионах с интенсивным транспортным движением. В связи с этим на межправительственном уровне принимаются меры по жесткому ограничению содержания серы в топливах. Согласно Директиве Европейского экономического сообщества (11.05.2001), к 2005 г. общее содержание серы в дизельном топливе не должно превышать 50 ppm при содержании ароматических соединений не более 10 об.%.

Все процессы гидропереработки нефтяных фракций, а также процессы гидрокрекинга осуществляются на однотипных каталитических системах, в состав которых входит композиция из Mo (или W) с Ni (или Co) в сульфидной форме. Открытая более полувека назад композиция двух пар металлов остается до сих пор непревзойденной по совокупности своих свойств: активности, стабильности, устойчивости к действию ядов, стоимости и т. д. Несмотря на примерно одинаковый химический состав, в настоящее время разработано свыше 200 наименований промышленных катализаторов для гидропереработки различных нефтяных фракций [4]. Такой широкий ассортимент является результатом целенаправленного поиска оптимального химического состава и природы модифицирующих элементов, а также пористой структуры и формы гранул катализаторов в приложении к конкретным процессам, исходя из требований потребителя. По оценкам [3], мировое потребление катализаторов гидроочистки за последнее десятилетие этого столетия возрастет в 1.5 раза.

Приготовление твердых катализаторов и оптимизация их химического, фазового состава и пористой структуры были и оставались до недавнего времени "искусством, но не наукой" [5]. Это обусловлено в первую очередь тем, что, как правило, не известны состав и строение поверхностных образований, ответственных за

протекание той или иной каталитической реакции. Следовательно, поиск новых и оптимизация существующих каталитических систем осуществляются вслепую на основе прежде всего собственного опыта, эмпирического подбора химического состава и режимов отдельных стадий приготовления катализаторов. Поэтому на первый план выдвигалась интуиция исследователя, его умение наблюдать и анализировать процессы генезиса катализаторов, его способность ориентироваться в смежных областях науки. Тем не менее даже катализаторы, приготовленные в одной лаборатории по одной и той же рецептуре, но разными исследователями, могут разительно отличаться по своим каталитическим свойствам.

Широкий ассортимент производимых промышленностью катализаторов примерно одинакового химического состава и предназначенных для одного и того же процесса свидетельствует о целенаправленном поиске ведущих фирм, специализирующихся на подборе и оптимизации режимов как отдельных стадий приготовления катализаторов, так и сочленения их в единую технологическую цепочку. Строгое соблюдение режимов отдельных стадий, контроль за качеством реагентов, растворителей и промежуточных продуктов – основные условия воспроизводимости качества товарной продукции. Именно поэтому технологические режимы производства катализаторов являются предметом *know-how* выпускающих их фирм и никогда не появляются в открытой печати. Патентные же сведения несут информацию о принципиальных особенностях данной каталитической системы, которые можно идентифицировать, доказать их причастность к получаемым эффектам.

Тем не менее научная литература содержит сведения об общих закономерностях физико-химических и тепловых процессов, а также процессов массопереноса, протекающих на разных стадиях генезиса катализаторов. Накопленный научный материал позволил сформулировать теории осаждения гидроксидов некоторых элементов, формирования пористой структуры индивидуальных оксидов в зависимости от условий получения гидрогелей и их предшественников и т. д. [6–9]. Это дает возможность достаточно надежно предсказывать свойства оксидов, используемых в качестве катализаторов кислотно-основных реакций, а также в качестве адсорбентов и носителей для нанесенных катализаторов.

Однако получение бинарных оксидных систем неаддитивно усложняет картину из-за взаимодействия компонентов уже на стадии сливания растворов с образованием новых соединений, отличающихся физико-химическими и текстурными свойствами от свойств индивидуальных оксидов. Наиболее яркий пример в этом плане – приготовление кристаллических алюмосиликатов, используемых в одном из самых крупнотоннажных процессов нефтепереработки – крекинге нефтяных фракций [10]. Известно, что ни SiO_2 , ни Al_2O_3 не обладают крекирующей способностью, но незначительные добавки Al к SiO_2 приводят к получению высокоактивных катализаторов. При этом активность и избирательность в крекинге углеводородных молекул, а также термическая стабильность и устойчивость к спеканию и закоксуыванию существенно зависят от содержания Al и наличия примесей в катализаторе. Методом ЯМР ^{27}Al обнаружено несколько различных состояний алюминия, включая пятикоординированное [11]. Поскольку каталитические процессы крекинга протекают на поверхностных кислотных центрах, активность и селективность катализатора определяется их числом и силой. По некоторым представлениям [12], для катионов Al^{3+} , включенных в матрицу из тетраэдров SiO_4 , существует по крайней мере девять неравноценных позиций ближайшего окружения, на которых формируются различные по силе кислотные центры, тем самым создаются предпосылки протекания крекинга углеводородов по различным маршрутам.

Аналогичная картина наблюдается для гетерогенных катализаторов окислительно-восстановительного действия. В качестве характерного примера можно привести катализаторы парциального окисления углеводородов, в частности акролеина в акриловую кислоту [13]. Эмпирически подобранный химический состав этих катализаторов представляет собой сложную оксидную композицию на основе мо-

либдена и ванадия с добавками различных элементов. Незначительные отклонения от оптимального состава или технологии приготовления катализаторов неизбежно приводят к заметному снижению селективности по акриловой кислоте.

Сложный химический состав поверхности оксидных катализаторов делает весьма проблематичным процесс расшифровки строения активного компонента. В этой связи при рассмотрении механизма гетерогенной реакции пользуются определенными моделями активного центра, которые в большинстве случаев базируются на знании структуры близких кристаллических аналогов. Затем с помощью спектроскопических методов изучают формы адсорбции реагирующих молекул в условиях, как правило, достаточно далеких от катализа, и с использованием результатов кинетических исследований строят ту или иную модель каталитической реакции.

Таким образом, твердый катализатор можно представить в виде "черного ящика" (рисунок), а сочетание современных физико-химических методов позволяет изучать некоторые "отклики" данной системы на внешнее воздействие, не зная при этом детальную структуру активного центра и совокупность элементарных стадий взаимодействия реагирующих молекул в его координационной сфере. Тем не менее такой подход всестороннего изучения гетерогенной каталитической системы оказался достаточно продуктивным, что позволило сформулировать основные принципы гетерогенного катализа [14].

Твердые сульфидные катализаторы широко и успешно используются в различных каталитических процессах [15], однако наиболее интенсивное их исследование началось в начале 70-х гг. XX в., когда, с одной стороны, глубокий энергетический кризис стимулировал постановку научно-исследовательских работ по глубокой переработке нефти, что привело к быстрому росту мощностей процессов гидрогенизации. С другой стороны, в это время появились новые и существенно усовершенствовались известные физико-химические методы исследования поверхности твердых катализаторов.

Развитие представлений о механизме действия твердых сульфидных катализаторов во многом определилось существующими в то время воззрениями в области катализа оксидами. Так, в одной из пионерных работ по механизму действия сульфидных катализаторов гидрирования [16] заложена идея об участии анионных вакансий в каталитическом цикле, хотя никаких экспериментальных доказательств в пользу этого предположения проведено не было. Тем не менее впоследствии эти работы стали "классическими" и основополагающими при рассмотрении механизма действия других сульфидных катализаторов.

Существенным преимуществом сульфидных катализаторов перед оксидными является то, что ближайшее окружение атомов металла составляют атомы серы, при этом сульфиды кристаллизуются, как правило, в специфические структуры, более правильные, нежели оксиды. Поэтому с помощью современных физико-химических методов сульфиды даже в ультрадисперсном состоянии удается выделить на фоне носителя (оксидного или углеродного) и на фоне других поверхност-



ных соединений. Именно поэтому сульфидные катализаторы гидропереработки нефтяных фракций являются одной из наиболее детально (в плане структурных особенностей строения активного компонента) изученных гетерогенных систем. Это позволяет детально проанализировать механизм действия этих катализаторов.

Основная цель данной монографии – всесторонне рассмотреть строение активного компонента и механизм действия сульфидных катализаторов, преимущественно в гидрогенолизе C–S-связи. При этом в первой части будут кратко проанализированы отдельные стадии синтеза сульфидных катализаторов, т. е. создание на поверхности носителя активного компонента известного строения, исходя из существующих возможностей методов синтеза нанесенных катализаторов.

Настоящая работа является результатом начатого в Институте катализа СО РАН в 1978 г. по инициативе проф. Ю.И. Ермакова систематического исследования сульфидных нанесенных катализаторов, приготовленных с использованием металлоорганических предшественников. Несмотря на определенные трудности синтеза таких катализаторов, их использование в качестве объекта для исследования структуры активного компонента и механизма каталитического действия оказалось достаточно информативным. Впоследствии металлоорганические предшественники были заменены на металлокомплексные, а разработанный метод “поверхностной сборки” непосредственного предшественника активного компонента был распространен на другие типы носителей. Во всех случаях основные закономерности реакции гидрогенолиза C–S-связи были неизменными независимо от метода приготовления и природы носителя, что дает основание для обобщения результатов на однотипные каталитические системы.

Литература

1. Hoffman H.L. // *Hydrocarbon Proc.* 1990. V. 69. P. 53.
2. Gonzalez R. // *Hydrocarbon Proc.* 1991. V. 70. P. 27.
3. Van der Berg G.H. // *Akzo Nobel Catalyst Symposium*. 1994. H. 1.
4. Corbet R.A. // *Oil & Gas J.* 1984. Oct. 8. P. 77; 1986. Oct. 13. P. 39; 1987. Oct. 5. P. 41; 1989. Oct. 2. P. 49; 1991. Oct. 14. P. 43.
5. Neimark A.V., Kheifez L.I., Fenelonov V.B. // *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Devel.* 1981. V. 20. P. 439.
6. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные сорбенты и носители катализаторов. Киев, 1982.
7. Petro J. *Contact catalysis* / Z.G. Szabo, D. Kallo (eds). Budapest, 1976. V. 2, pt V.
8. Le Page J.F. *Applied heterogeneous catalysis*. Paris, 1987.
9. *Технология катализаторов* / Под ред. И.П. Мухленова. Л., 1989.
10. Масагутов Р.М. Алюмосиликатные катализаторы и изменение их свойств при крекинге нефтепродуктов. М., 1975.
11. Мاستихин В.М., Лапина О.Б., Мудраковский И.Л. Ядерный магнитный резонанс в гетерогенном катализе. Новосибирск: Наука, 1992.
12. O'Connor // *Akzo Catalyst Symposium*. 1988. H. F-1.
13. Андрушкевич Т.В., Попова Г.Я. // *Успехи химии*. 1991. Т. 60. С. 1999.
14. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М., 1986.
15. Weissner O., Landa S. *Sulphide catalysts, their properties and applications*. Prague, 1972.
16. Voorhoeve R.J.H., Stuijver J.C.M. // *J. Catal.* 1971. V. 23. P. 243.

Анализ методов приготовления сульфидных катализаторов гидрообессеривания

В настоящее время наблюдается большое разнообразие методов и приемов приготовления твердых катализаторов, включая сульфидные [1–5]. В большинстве случаев, когда речь идет о недорогих и доступных исходных веществах, предпочтение отдается методу соосаждения. Таким способом получают различные катализаторы парциального и полного окисления, некоторые катализаторы нефтехимии и нефтепереработки и т. д. Для метода соосаждения достаточно хорошо развиты научные основы всей совокупности стадий процесса приготовления катализаторов, что позволяет регулировать их пористую структуру, удельную поверхность, а также механическую прочность, форму и размер гранул и т. д. Однако метод соосаждения имеет ряд серьезных недостатков и в первую очередь сложный химический состав поверхности катализаторов. Это существенно затрудняет, а порой делает просто неразрешимой идентификацию активных образований, ответственных за протекание каталитической реакции. Поэтому в последнее время все больше внимания уделяется методам приготовления нанесенных катализаторов.

Нанесение активного компонента на носитель имеет основной целью его диспергирование для снижения стоимости единицы объема катализатора, однако в ряде случаев носитель играет исключительно важную роль в модифицировании свойств активного компонента, существенно изменяя и активность, и селективность катализаторов. Поэтому роль носителя в гетерогенном катализе широко обсуждается в научной литературе. Вопросы технологии приготовления носителей катализаторов посвящен ряд монографий (см., например, [6–8]). Для сульфидных катализаторов нефтепереработки влияние носителя на свойства активного компонента будет обсуждаться в соответствующих разделах.

Существуют различные варианты нанесения предшественников активного компонента на поверхность носителя, однако наиболее прогрессивными следует, по-видимому, признать методы, основанные на пропитке уже сформованного носителя растворами солей соответствующих металлов, поскольку при приготовлении катализаторов методами соосаждения, соэкструзии, смешения и другими значительная доля металлов, находящаяся в объеме носителя, может быть потеряна для катализа.

Термин “пропитка” предполагает контакт уже сформованного носителя с раствором наносимого соединения (или соединений), причем металл может входить в состав как катиона, так и аниона. В зависимости от характера взаимодействия наносимого соединения с носителем на стадии пропитки различают сорбционные катализаторы и собственно пропиточные (рис. 1.1): в первом случае растворенное вещество взаимодействует по тому или иному механизму с поверхностью носителя, во втором это взаимодействие практически отсутствует [1]. В свою очередь, катализаторы сорбционного типа можно классифицировать по типу обратимости процесса взаимодействия наносимого вещества с носителем (см. рис. 1.1). При обратимой сорбции подбором соответствующих условий можно смещать равновесие в ту или иную сторону без изменения химической природы наносимого соединения. При необратимой сорбции в системе протекает химическая реакция с выделением в раствор конечных продуктов. Эта ситуация характерна для катализаторов, приготовленных закреплением металлокомплексов на поверхности оксидных носителей [9, 10].

Следует отметить, что классификация методов пропитки, приведенная на рис. 1.1, очень упрощенная, поскольку в определенных условиях для одной и той же системы пропиточный раствор–носитель может быть реализован тот или иной тип пропитки. Более того, как будет показано ниже, практически во всех случаях (включая синтез катализаторов с использованием металлокомплексов) процесс про-

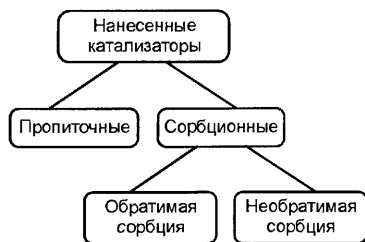


Рис. 1.1. Условная классификация методов пропитки.

Сформованный носитель с известной текстурой тем или иным способом погружают в раствор, содержащий необходимые компоненты. В одном случае наносимое соединение не взаимодействует с носителем, как это имеет место, например, в случае гептамолибдата аммония (ГМА) и силикагеля при пропитке из водных растворов из-за кислотного характера обоих веществ. Напротив, сильная сорбция ГМА может иметь место при пропитке основных носителей типа MgO . В случае амфотерного Al_2O_3 в

зависимости от pH раствора могут быть получены как сорбционные, так и собственно пропиточные катализаторы. Это налагает особые требования к условиям последующих термических обработок и нанесению других ингредиентов. Сильная сорбция, сопровождающаяся химическим взаимодействием наносимого вещества с поверхностью носителя, налагает специфические требования к стадии введения в контактирующий с носителем раствор необходимых соединений с целью избежать градиента концентрации активного металла как по радиусу гранулы носителя, так и по поверхности пор различного размера.

питки осложнен растворением поверхностных ионов носителя с образованием новых соединений. Тем не менее данная классификация представляется удобной при рассмотрении механизмов сорбции, процессов массопереноса при сушке катализаторов, возможности регулирования распределения активного компонента в пористом пространстве носителя и т. д. Кроме того, синтез катализаторов с использованием металлокомплексов будет выделен в отдельный раздел в силу специфических особенностей процесса сорбции и строения образующихся поверхностных соединений.

Несомненным достоинством метода пропитки как способа приготовления нанесенных катализаторов является простота и доступность, минимальное количество сточных вод и вредных выбросов, возможность использования различных носителей и введения добавок модифицирующих элементов без существенного изменения технологической схемы и т. д. Поэтому данный метод получил наибольшее распространение в практике приготовления катализаторов, а отдельные стадии генезиса катализаторов достаточно хорошо изучены и описаны в литературе. Тем не менее существуют некоторые проблемы, возникающие на той или иной стадии процесса приготовления и препятствующие реализации в полной мере всех потенциальных возможностей метода для получения высокоактивных и селективных катализаторов. В связи с этим проанализируем отдельные стадии приготовления катализаторов методом пропитки с точки зрения возможности получения однородного химического состава активного компонента и, как следствие, высокоактивных и селективных катализаторов.

Рассмотрение вопроса о потенциальных возможностях метода пропитки целесообразно провести под углом зрения возможности формирования активного компонента определенного состава и его доступности в пористой структуре носителя для адсорбции и активации реагирующих молекул в условиях катализа. Строению активного компонента катализаторов гидрообессеривания будет посвящена отдельная глава монографии, здесь же мы заострим внимание лишь на основных особенностях его строения, которое в настоящее время достаточно хорошо обосновано экспериментально. Активный компонент сульфидных катализаторов гидрообессеривания представляет собой одиночный пакет MoS_2 (WS_2), в боковой грани которого локализованы атомы Ni (Co) [11–14]. Исходя из данной модели строения активного компонента можно сформулировать следующие требования к методу приготовления высокоактивных катализаторов.

1. Метод приготовления должен обеспечить формирование биметаллического предшественника активного компонента (т. е. хорошее смешение Mo (W) с Ni (Co) в какой-либо форме) уже на стадии пропитки или прокалки, поскольку получение данного сульфидного биметаллического соединения на стадии осернения, по-видимому, невозможно из-за низкой летучести сульфидов и оксосульфидов.

2. Метод приготовления должен исключить возможность образования малоактивных или неактивных поверхностных соединений. Такими соединениями могут быть ионы металлов, внедренные в приповерхностные слои носителя, нестехиометрические сульфиды и оксосульфиды, отдельные фазы оксидов или монометаллических сульфидов.

3. Метод приготовления должен обеспечить оптимальное атомное отношение Ni (Co) : Mo (W) в любой точке поверхности носителя. Это требование вытекает из анализа литературных данных, когда в большинстве известных работ (см., например, [15–18]) максимальный синергический эффект наблюдался при

$$\lambda = \frac{\text{Ni(Co)}}{\text{Ni (Co) + Mo(W)}} = 0.3.$$

В то же время для некоторых процессов гидроочистки, протекающих в диффузионной области, важное значение имеет характер распределения активного компонента в объеме зерна катализатора. До недавнего времени в литературе обсуждался только вопрос о влиянии градиента концентрации активного компонента вдоль радиуса зерна катализатора на эффективность того или иного процесса [19, 20]. В общем случае различают четыре предельных типа распределения активного компонента по сечению гранулы носителя [1, 8, 21, 22]: равномерное, корочковое и типа "яичного желтка", когда активный компонент сосредоточен на периферии и в центре гранулы носителя соответственно, а также кольцообразное распределение, когда активный компонент отсутствует и на периферии, и в центре гранулы катализатора. Из общих соображений можно заключить, что неравномерность распределения активного компонента выгодна для катализаторов, эксплуатируемых либо в процессах с внутридиффузионными ограничениями, либо в процессах, где происходит интенсивное истирание гранулы катализатора или закоксовывание его поверхности. В последнее время появилось достаточно много экспериментальных работ, посвященных этой важной проблеме (см., например, [23–25]), а также теоретических исследований эффективности каталитического процесса на катализаторах с неоднородным распределением активного компонента вдоль гранулы носителя (см., например, [1, 26, 27]).

Однако *a priori* можно предполагать, что скорость и селективность каталитического процесса должна зависеть также и от характера распределения активного компонента по поверхности пор различного размера. Можно представить, например, ситуацию, когда активный компонент будет локализован на поверхности пор размером, скажем, менее 20 Å. В этом случае, несмотря на высокую дисперсность активного компонента, которую можно измерить известными способами, эффективность катализаторов в данном процессе может быть низка из-за недоступности активного компонента для адсорбции громоздких реагирующих молекул.

В Институте катализа СО РАН В.К. Дуплякиным с сотрудниками разработана оригинальная методика определения характера "микрораспределения" (в отличие от "макрораспределения" вдоль радиуса зерна носителя) активного компонента по поверхности пор различного размера. Суть методики заключается в сочетании в одном эксперименте известных методов капиллярной конденсации инертного (по отношению к активному компоненту) блокирующего агента с измерением количества тестовых молекул, селективно хемосорбированных активным компонентом [28]. Постепенно заполняя (или опорожняя) поры носителя жидкой фазой и "оттитровывая" количество незаблокированного активного компонента, можно построить зависимость концентрации активного компонента на поверхности пор различного размера.

Данная методика отработана при изучении характера "микрораспределения" Pt и MoS₂ на поверхности пор SiO₂ и Al₂O₃ [29–32]. Поисковые эксперименты с другими каталитическими системами показали применимость этой методики для изучения нанесенных на различные носители, включая углеродные, металлических (Pd, Ni, Ru, Re и др.), сульфидных (WS₂, (Ni, Mo, S) и др.), оксидных (MoO₃ и др.) катализаторов. В каждом конкретном случае подбирается жидкая фаза и тестовая молекула для измерения хемосорбции активным компонентом.

В связи с возможностью влияния распределения активного компонента по поверхности пор различного размера на эффективность катализаторов гидрообессеривания сформулируем еще одно требование к методу их приготовления.

4. Метод приготовления должен обеспечить локализацию активного компонента преимущественно на поверхности крупных пор с тем, чтобы гарантировать эффективное участие его в каталитическом процессе.

Таким образом, несмотря на явно недостаточную изученность влияния характера "микро-" и "макрораспределения" активного компонента на эффективность каталитического процесса, при рассмотрении отдельных стадий приготовления катализаторов методом пропитки будем уделять особое внимание возможности регулирования такого распределения. Ниже будет проанализировано влияние некоторых факторов на характер распределения молибдена в пористой структуре нанесенных катализаторов.

Безусловно, сформулированные требования не претендуют на универсальность и могут быть критически пересмотрены или отвергнуты. Однако такой подход к анализу методов приготовления нанесенных сульфидных катализаторов нам представляется целесообразным из-за возможности вычленив на каждой стадии приготовления те реакции и процессы, которые могут привести в конечном счете к уменьшению активности катализаторов. Именно под этим углом зрения рассмотрим отдельные стадии процесса приготовления катализаторов на основе метода пропитки.

1.1. Основы метода пропитки и его разновидности

Все существующие разновидности метода пропитки можно схематически представить в виде последовательности нескольких стадий (рис. 1.2). Отдельные стадии могут быть либо совмещены в одном аппарате, либо осуществлены в различных аппаратах, предназначенных для выполнения конкретной операции. Между отдельными стадиями могут существовать различные функциональные связи, например, последовательная пропитка с нанесением второго металла после одной из стадий термической обработки, дробное внесение металлов, пропитка по влаге-емкости и т. д. Следует отметить, что в литературе встречаются самые различные комбинации и сочетания отдельных стадий, и в каждом конкретном случае авторы получают наиболее активный катализатор. По-видимому, этот факт в общем объективно отражает необходимость создания активного компонента или его предшественника с определенной структурой независимо от пути достижения цели.

В зависимости от способа контактирования пропиточного раствора с носителем различают два типа стадии пропитки – "сухую" и "мокрую" [33]. В случае "сухой" пропитки раствор наносимых солей контактирует с прокаленным носителем. Технологически это осуществляется либо путем окунания корзины с носителем в раствор наносимого металла, либо посредством разбрызгивания раствора форсунками на вращающийся в барабане носитель [14]. Процесс пропитки характеризуется в этом случае нестационарным режимом, одновременно включающим диффузию, адсорбцию и уменьшение концентрации внешнего раствора [34]. При этом возникает, однако, ряд сложностей, связанных с сильным разогревом массы катализатора из-за выделения теплоты смачивания и с растрескиванием гранул носителя в результате возникновения в замкнутых порах высокого давления. Для исключения этих нега-

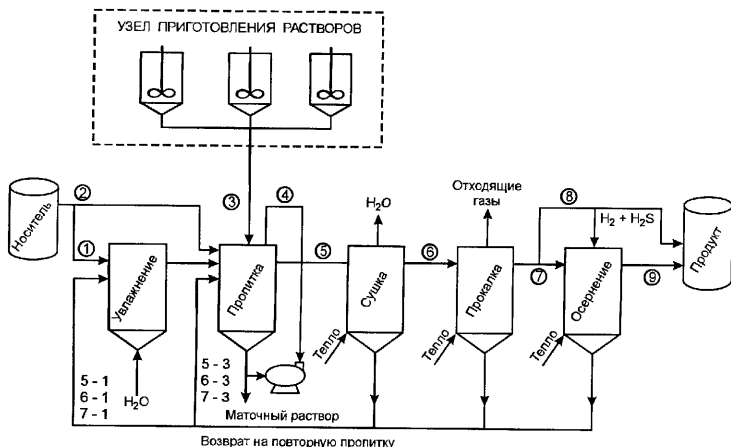


Рис. 1.2. Схема приготовления сульфидных катализаторов методом пропитки.

На схеме приведены различные варианты сочленения отдельных стадий процесса приготовления катализаторов в единую технологическую цепочку (стадии обозначены цифрами 1–9). Стадия непосредственной пропитки может предшествовать стадия увлажнение носителя. В процессе пропитки раствор с помощью насоса может циркулировать через слой носителя, что особенно важно при нанесении соединения, сильно сорбирующегося поверхностью носителя. В этом случае раствор наносимого вещества дозированно подается в циркулирующий пропиточный раствор, поддерживая тем самым требуемую концентрацию его в растворе. Такой прием позволяет регулировать градиент концентрации активного металла по радиусу гранулы носителя и по поверхности пор различного размера. Часто пропитку ведут по влагоемкости носителя, при этом в раствор вводят все необходимые компоненты – соли активных металлов и модифицирующие добавки. После удаления избытка растворителя мокрый катализатор выгружается, как правило, на ленточную сушилку, где в строго заданном температурном режиме происходит удаление влаги. Данная стадия особенно важна для собственно пропиточных катализаторов из-за возможности выноса наносимых соединений на внешнюю поверхность гранулы катализатора. Стадия прокалки обязательна для всех способов приготовления катализаторов гидрообессеривания методом пропитки, за исключением случая так называемой "поверхностной сборки" непосредственного предшественника активного компонента (см. разд. 1.8). В случае раздельного нанесения активных металлов и промоторов катализатор после сушки и (или) прокалки возвращается на повторную пропитку. Осернение катализаторов происходит либо непосредственно в каталитическом реакторе, либо путем его предварительного насыщения серосодержащим агентом вне каталитического реактора с переводом в сульфидную форму в процессе выхода на стационарный режим каталитического процесса.

тивных явлений носитель предварительно смачивают водой или обрабатывают водяным паром, а заполнение пор носителя раствором ведут в вакууме (см. рис. 1.2).

Различные аспекты стадии пропитки для приготовления разных типов катализаторов рассмотрены в ряде обзоров и монографий (см., например, [4, 5]), а особенности этой стадии для приготовления молибденосодержащих катализаторов будут описаны ниже в отдельном разделе. Поэтому мы не будем рассматривать общие закономерности стадий пропитки в зависимости от различных параметров, а исследуем лишь принципиальные особенности метода так называемой циркуляционной пропитки, разработанного под руководством проф. В.К. Дуплякина [35].

Суть метода заключается в многократном прокачивании через носитель раствора наносимого соединения в условиях постоянного контроля за химическим составом пропитывающего раствора [36]. Данный метод применим только для приго-

товления катализаторов сорбционного типа; в противном случае (при отсутствии сорбции наносимого соединения поверхностью носителя) использование этого метода становится бессмысленным. К ограничениям метода следует также отнести накопление в пропиточном растворе продуктов взаимодействия наносимого соединения с носителем, если это взаимодействие протекает по механизму лигандного замещения.

Отличительными чертами циркуляционного метода пропитки являются следующие [36].

1. Процесс сорбции наносимого соединения поверхностью носителя осуществляется в безградиентном режиме, который создается: а) подбором концентрации сорбируемого вещества в рабочем пропиточном растворе; б) изменением кратности циркуляции, которая определяется соотношением скоростей подачи пропиточного раствора в пропитыватель и наносимого вещества в циркуляционный контур; в) изменением сорбционной емкости носителя, которую регулируют либо его предварительным модифицированием, либо введением в пропиточный раствор веществ-конкурентов. При проведении процесса сорбции в безградиентном режиме удается избежать градиента концентрации активного компонента по слою носителя в пропитывателе.

2. Метод позволяет регулировать скорость сорбции путем подбора концентрации наносимого вещества в растворе, изменением pH и температуры раствора, введением в раствор веществ-конкурентов, предварительным модифицированием носителя, а также включением в процесс синтеза катализатора дополнительных "мокрых" операций обработки катализатора раствором различных веществ. Регулирование скорости сорбции дает возможность осуществить весьма непростую задачу – получить заданный профиль концентрации активного компонента как по радиусу зерна катализатора, так и по поверхности пор различного размера. Другими словами, метод может обеспечить заданное "макро-" и "микрораспределение" активного компонента [28–32].

3. Методом можно осуществить так называемую "поверхностную сборку" предшественника активного компонента в би- и полиметаллических катализаторах, т. е. путем обмена "внешних" лигандов у адсорбированного металлокомплекса создаются условия для сорбции второго металла именно на поверхностные металлокомплексы первого металла, но не на "чистый" носитель.

4. Циркуляционный метод пропитки позволяет свести к минимуму потери наносимых металлов и уменьшить количество сточных вод за счет многократного использования рабочих растворов. С помощью метода можно добиться непрерывности процесса пропитки путем использования двух, трех и более пропитывателей.

Метод циркуляционной пропитки реализован в опытно-промышленном масштабе для производства Pt катализаторов риформинга [36]. Примеры применения данного метода для промышленного производства других катализаторов в литературе не описаны, однако накопленный опыт на лабораторном уровне позволяет оценить данный способ пропитки как "наиболее прогрессивный" [1].

Следующая после пропитки стадия – сушка катализатора (см. рис. 1.2) – играет исключительно важную роль для катализаторов, в которых отсутствует взаимодействие наносимого вещества с поверхностью носителя. В этом случае в зависимости от режима сушки может происходить интенсивный вынос наносимого вещества из пор носителя на его внешнюю поверхность, где оно будет осаждаться в виде грубодисперсной фазы. Это может свести на нет все достоинства метода пропитки. Учитывая важность этого процесса, ему будет посвящен отдельный раздел данной главы.

Далее следует стадия прокалики – неотъемлемая часть практически всех технологий приготовления катализаторов методом пропитки. На этой стадии происходит не только удаление противоионов (нитраты, галогениды, аммиак и др.) и прочно-связанной воды. В этом случае происходит также перераспределение (диспергиро-

вание) нанесенного соединения, а в случае би- и полиметаллических катализаторов формируется также оксидный предшественник активного компонента. Данная стадия особенно важна для Мо-содержащих катализаторов из-за хорошей летучести оксо- и гидроксо соединений молибдена. Тем не менее эта стадия является наиболее трудно контролируемой и плохо предсказуемой из-за сложности протекающих процессов массопереноса, диспергирования, поверхностной диффузии, процессов взаимодействия по типу твердое тело – твердое тело и т. д. Поэтому, несмотря на то что большинство исследовательских работ выполнено на прокаленных катализаторах, строение и состав образующихся при прокатке поверхностных соединений до сих пор остается предметом дискуссии. В связи с тем, что эта проблема хорошо освещена в многочисленных обзорах и монографиях, в данной работе будут лишь кратко рассмотрены основные типы поверхностных соединений, наиболее надежно идентифицированные в Мо-содержащих катализаторах.

Заключительная стадия приготовления катализаторов – их активация. Для оксидных катализаторов парциального и полного окисления активация может заключаться в прокатке катализаторов в паровоздушной или инертной атмосфере. В других случаях необходима восстановительная обработка в H_2 , CO или другой атмосфере, а для катализаторов гидрообессеривания требуется перевод активного компонента в сульфидное состояние. Эти вопросы будут подробно рассмотрены в соответствующих разделах.

1.2. Состояние ионов металлов в водных растворах

В большинстве случаев для приготовления нанесенных катализаторов используют соли молибденовой кислоты, чаще всего это аммонийные соли, которые хорошо растворимы в воде [37], их растворы устойчивы в широком диапазоне pH, а противоион легко удаляется при прокатке катализаторов. Для соединений Mo^VI характерно многообразие форм существования, различающихся координационным состоянием, степенью ассоциированности, наличием изоморфных и полиморфных превращений. В окружении атомов кислорода ионы Mo^VI имеют неправильную, искаженную координацию [38]. Отсутствие симметрии ближайшего окружения молибдена создает определенные трудности в интерпретации спектральных и структурных характеристик нанесенных катализаторов.

В качестве исходного соединения для приготовления нанесенных катализаторов чаще всего используют гептамолибдат аммония (ГМА) $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$. Структура молекулы ГМА (и изоструктурной ей молекулы гептавольфрамата аммония (ГВА) $(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 4H_2O$) имеет конфигурацию, типичную для семейства блочных структур [38] с тремя неравноценными атомами молибдена [39]: центральный Mo_6 -октаэдр окружен четырьмя другими октаэдрами, которые в свою очередь попарно сочленены по ребру октаэдрами третьего типа. Различия в строении октаэдров определяются координационным состоянием атомов кислорода, которые могут быть либо терминальными, либо могут стягивать от двух до четырех октаэдров Mo_6 . В соответствии с этим длины связей $M-O$ и $O-O$, а следовательно, и степень искажения октаэдров заметно различаются. Не менее сложную картину можно наблюдать для молибдатов и вольфраматов со всеми известными катионами. Особенности их строения, кристаллохимии и стереохимии систематизированы и обобщены в ряде монографий и обзоров (см., например, [38–43]).

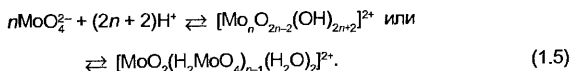
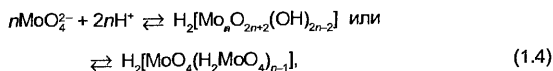
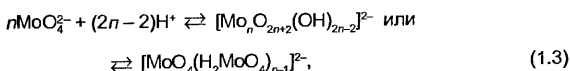
Безусловно, многообразие форм существования молибдат-ионов в кристаллическом состоянии накладывает свой отпечаток на сложность физико-химических процессов, протекающих при их растворении. Большое число работ посвящено изучению состояния молибдена в водных растворах и растворимости его солей в различных средах [37]. Так, установлено [44–46], что в разбавленных растворах при концентрации молибдена ниже 1 ммоль/л молибдат-ионы полностью диссоциируют на мономеры независимо от pH среды. В более концентрированных растворах

при добавлении минеральных кислот происходит полимеризация молибдат-ионов, причем степень полимеризации сильно зависит от химического состава среды и температуры.

Согласно существующим представлениям, процесс полимеризации молибдат-ионов в водных растворах обусловлен их протонизацией и носит сложный многоступенчатый характер, который можно представить следующим образом [45, 47]:

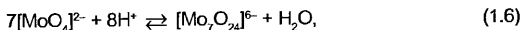


Реакции (1.1) и (1.2) могут иметь место, по-видимому, только в разбавленных растворах. Далее полимеризация протекает по одной из возможных схем с образованием соответственно полимолибдат-анионов, нейтральных полимолибденовых кислот или полимерных молибдат-ионов в катионной форме:



Различная запись правой части уравнений (1.3)–(1.5) обусловлена различием представлений о формах связывания ионов водорода в координационной сфере полимолибдатных структур [46]. В качестве примера можно воспользоваться данными работы [47], где показано, что при концентрации раствора 0,1 моль Мо/л в случае подкисления HCl ди-, тетра-, гекса- и октамерные молибдат-ионы образуются при pH = 5,6, 3,7, ≈2, ≈1 соответственно. Как будет показано ниже, изменение pH в процессе сорбции ГМА поверхностью носителя может оказывать решающее влияние на характер образующихся поверхностных соединений.

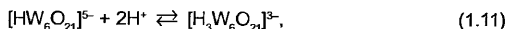
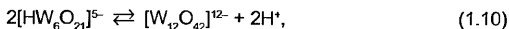
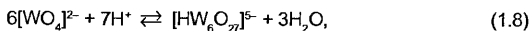
В кислых средах при pH = 1–2 наиболее устойчивой формой являются олигомеры с семью и восемью молибдат-ионами в молекуле, которые образуются по реакциям [48, 49]



Здесь используется третья форма записи строения олигомерных молибдат-анионов, которая базируется на структурных данных монокристаллов и не учитывает процессов гидратации и протонизации, так как в [50] показана возможность образования $[\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$ и $[\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$. В очень кислых растворах (HCl) с pH < 1 образуется *цис*- $[\text{MoO}_2\text{Cl}_3]^{2-}$ [51], хотя описаны также моноядерные катионные формы типа $\text{MoO}_2(\text{OH})^+$ и MoO_2^{2+} [52].

Согласно данным спектроскопии комбинационного рассеивания (КР) [48] и EXAFS [53], в щелочных и нейтральных растворах $[\text{MoO}_4]^{2-}$ анион существует в виде правильного тетраэдра. В процессе олигомеризации при подкислении раствора тетраэдрическая форма трансформируется в октаэдрическую, для которой характерно наличие двух терминальных Mo=O-связей в *цис*-положении друг к другу. Этот фрагмент присутствует во всех полимолибдатных структурах, независимо от числа молибдат-ионов в олигомере.

Не менее сложная, но менее изученная картина наблюдается в растворах вольфраматов. Как и для молибдатов, в щелочных и нейтральных средах вольфрамат-анион существует в виде правильного тетраэдра $[\text{WO}_4]^{2-}$ [54]. При подкислении растворов с $\text{pH} < 7$ также происходит полимеризация [55], однако имеются существенные разночтения в формах существования олигомеров. Согласно [55], наиболее важными являются равновесия:



хотя в [56] обнаружено существование би- и трехъядерных вольфраматов.

Как видим, в водных растворах солей молибденовой и вольфрамовой кислот существует сложное химическое равновесие, которое зависит от многих параметров. Обсуждению экспериментальных проблем, связанных с изучением равновесия этих растворов, уделяется много внимания (см., например, [57]). Однако, несмотря на всю сложность процессов олигомеризации, равновесие в системе устанавливается в течение нескольких миллисекунд при умеренных концентрациях [58]. Все процессы полимеризации являются обратимыми. Деполимеризация протекает при нейтрализации и уменьшении концентрации раствора, и при $\text{pH} > 7$ равновесие смещается в сторону образования мономерных форм $[\text{MoO}_4]^{2-}$ и $[\text{WO}_4]^{2-}$.

Что касается солей Ni и Co, то их координационная химия изучена достаточно хорошо (см., например, [59]). При приготовлении нанесенных катализаторов методом пропитки из водных растворов чаще всего используют доступные и хорошо растворимые соли никеля или кобальта. Как правило, это нитраты, реже галогениды и другие ацидокомплексы. Выбор той или иной соли определяется прежде всего технологическими требованиями к отсутствию токсичных веществ в сточных и промышленных водах, а также в отходящих газах прокалочных печей. В этом плане наиболее приемлемыми являются соли карбоновых кислот, разлагающиеся при нагревании до CO_2 . В частности, это могут быть ацетаты $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, образующиеся при растворении соответствующих гидроокисей или карбонатов в уксусной кислоте. В отличие от ацетатов Ni или Co их соли с другими органическими кислотами плохо растворимы в воде, однако достаточно хорошо растворяются в концентрированных растворах аммиака, образуя комплексные соединения переменного состава.

Все соли Ni и Co не существуют в безводном состоянии и образуют в обычных условиях гидраты с различным числом координированных молекул воды. При растворении в воде происходит гидролиз соли с образованием координационных соединений – аквакомплексов состава $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ с противоионом X^- во внешней координационной сфере; здесь n – координационное число ($n = 4, 6$ для Ni^{2+} и Co^{2+} , $n = 6$ для Co^{3+} и $n = 5, 6$ для Ni^{3+} [60]). В связи с тем, что ионы Ni и Co являются слабыми основаниями, гидролиз их солей при растворении в воде приводит к низким pH раствора.

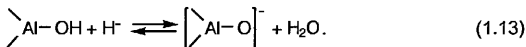
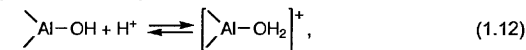
Нейтрализация солей Ni и Co щелочью или аммиаком ведет сначала к образованию их основных солей, а при $\text{pH} = 6-8$ в осадок выпадают их гидроксиды, растворимость которых в воде крайне мала [61]. Однако гидроксиды Ni и Co легко растворяются при подкислении растворов или, наоборот, при добавлении аммиака. В последнем случае образуются аммиакаты общей формулы $[\text{M}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+}$, и в предельном случае ионы Ni^{2+} и Co^{2+} координируют шесть молекул аммиака. Следует отметить, что аммиакаты двухвалентных ионов никеля и кобальта являются очень неустойчивыми комплексами соединениями и могут разлагаться под действием, например, воды при отсутствии избытка аммиака в растворе. В этом плане

более устойчивыми являются соединения Co^{3+} , которые образуются при окислении кислородом воздуха аммиакатов Co^{2+} в случае их длительного хранения.

Таким образом, краткое рассмотрение химии растворов солей никеля и кобальта позволяет сформулировать некоторые основные закономерности их поведения, которые следует учитывать в исследовании процессов сорбции ионов этих металлов поверхностью носителя при приготовлении нанесенных катализаторов. Во-первых, это существование двух областей растворимости: при низких pH образуются аквакомплексы, при высоких pH – аммиакатные комплексы. Во-вторых, состав и растворимость сильно зависят от pH, температуры и концентрации раствора, что имеет немаловажное значение при изменяющихся параметрах процесса сорбции комплексов носителем.

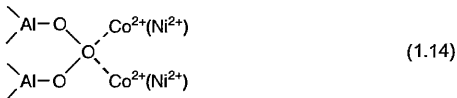
1.3. Равновесие пропиточный раствор – носитель

При контакте минеральных носителей с водными растворами электролитов поверхность оксидов приобретает положительный или отрицательный заряд в зависимости от природы носителя и pH пропиточного раствора [62, 63]. Для каждого оксида существует такое значение pH раствора, при котором заряд поверхности равен нулю. Это значение pH называют точкой нулевого заряда оксида или его изоэлектрической точкой (ИЭТ). Для оксидов кислотного типа (например, SiO_2) ИЭТ лежит в области $\text{pH} < 1$, а для основных оксидов (например, MgO) – в области высоких значений pH. Для амфотерного Al_2O_3 ИЭТ находится вблизи $\text{pH} = 8$, поэтому в кислых растворах поверхность этого оксида приобретает положительный, а в щелочных растворах – отрицательный заряд:



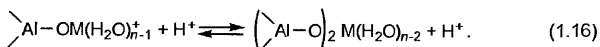
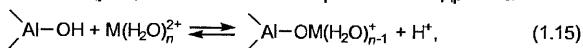
Положение ИЭТ может варьироваться в широких пределах при введении в Al_2O_3 модифицирующих агентов, а также для разных значений температуры пропиточного раствора [64].

Поскольку водные растворы большинства солей, используемых для приготовления сульфидных катализаторов гидрообессеривания, являются электролитами, при их контакте с носителем могут быть созданы условия электростатического притяжения ионов в растворе поверхностью носителя. В этом случае адсорбция описывается в рамках электростатических моделей (см., например, [65]), в которых определяющими факторами является pH пропиточного раствора и заряд иона. Так, обнаружена [66, 67] корреляция между максимальным количеством адсорбированных ионов Ni^{2+} и Co^{2+} , определенных из изотерм адсорбции, и концентрацией депротонированных (см. (1.13)) и нейтральных гидроксильных групп, относительное содержание которых регулировали введением ионов F^- и изменением pH раствора. Отсюда делается вывод об образовании поверхностных соединений типа



Однако взаимодействие ионов металлов с поверхностью оксидных носителей не ограничивается только электростатическим притяжением разноименно заряженных ионов в растворе и на поверхности носителя, а носит более сложный химический характер, для описания которого будем использовать термины координационной химии [68]. В этом случае носитель рассматривается как макролиганд, содержащий функциональные группы, которые могут обмениваться по тому или иному механиз-

му с лигандами растворенного соединения. В частности, сорбция гидратированного катиона $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ поверхностью Al_2O_3 [69–71] протекает путем замещения протонов ОН-групп с образованием поверхностных комплексов с координационной связью в соответствии со следующим механизмом "поверхностного гидролиза":

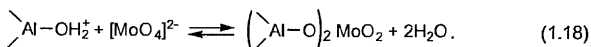
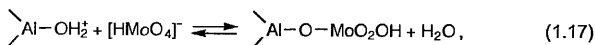


Таким образом, сорбция Ni^{2+} поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 25 °С возрастает с 0.1 ммоль/м² при pH = 4.1 до 0.6 ммоль/м² при pH = 6.8 [66], т. е. не превышает 1 мас.% для носителя с удельной поверхностью 300 м²/г. Аквакомплексы Co^{2+} сорбируются в более узком интервале pH от 6.0 до 7.5 [65], после чего образуется осадок гидроксида кобальта. Аналогичная картина имеет место при адсорбции аквакомплексов Ni и Co на SiO_2 , TiO_2 и других оксидных носителях (см., например, [72–74]): при pH выше ИЭТ наблюдается адсорбция, но при pH, близком к 8, выпадает осадок гидроксида, который затем может быть растворен при добавлении аммиака в результате образования аминных комплексов состава $[\text{M}(\text{NH}_3)_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]\text{X}_2$, где X = Cl^- , NO_3^- и др. Аминные комплексы при высоких pH и комнатной температуре сорбируются поверхностью SiO_2 в количествах, не превышающих 1.0–1.5 ммоль/г носителя [75, 76], однако поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сорбирует значительно большие количества этих металлов.

В совершенно иных условиях протекает сорбция анионных комплексов. Так, анионные комплексы Co^{3+} сорбируются поверхностью Al_2O_3 только в кислой среде [77], когда происходит протонизация поверхности согласно уравнению (1.12), т. е. непременным условием сорбции анионов являются низкие значения pH [78].

Более сложные процессы протекают при контакте Al_2O_3 с раствором, содержащим молибдат-ионы [79, 80]. Поскольку в кислых средах образуются анионы различного состава, можно ожидать, что при низких pH они будут сорбироваться положительно заряженной поверхностью Al_2O_3 [81]. Действительно, количество сорбированного Mo увеличивается с уменьшением pH раствора, а при pH > 8 оно невелико [82]. Увеличение в процессе сорбции pH раствора [83–85] свидетельствует об анионообменном характере взаимодействия.

В [81, 86–89] показано, что при контакте Al_2O_3 с раствором молибдатов в кислых средах происходит деполимеризация полианионов, а образующиеся мономерные молибдат-ионы взаимодействуют с поверхностью Al_2O_3 по обменному механизму:



При низких степенях покрытия на поверхности Al_2O_3 присутствуют преимущественно изолированные ионы Mo в тетраэдрическом окружении атомов кислорода. С увеличением концентрации Mo в пропиточном растворе скачкообразно возрастает количество адсорбированного носителем молибдена, что связано с олигомеризацией анионов на поверхности и образованием островковых полимолибдатных структур [84]. При концентрациях Mo в растворе выше 1 моль/л после его контакта с носителем наблюдаются понижение pH раствора и выпадение осадка [88]. Не исключено, что в состав осадка входят атомы Al, перешедшие в раствор после его контакта с носителем [63].

Важной особенностью ионообменных катализаторов является прочность связывания поверхностных комплексов с носителем. Поверхностные соединения Mo невозможно перевести в раствор даже после тщательной отмывки катализаторов

водой [86]. Однако ионообменное равновесие может быть смещено в сторону десорбции при изменении pH среды. Так, растворение поверхностных соединений молибдена происходит в среде водного аммиака [84], при этом не исключен переход в раствор поверхностных атомов алюминия.

Промывка катализаторов после стадии сорбции водой или водными растворами некоторых соединений преследует также другие цели. С одной стороны, это удаление избытка наносимого соединения из порового пространства носителя [90, 91]. С другой стороны, это важный инструмент исследования состава поверхностных соединений, адсорбированных поверхностью носителя [57, 58]. Есть и третья сторона проблемы – это возможность увеличения селективности в том или ином процессе за счет удаления с поверхности катализатора соединений, которые в процессе активации катализатора могут приводить к формированию активных центров, отличных по составу и структуре от требуемых.

Таким образом, рассмотрение вопроса сорбции анионных и катионных комплексов металлов, входящих в состав катализаторов гидрообессеривания, поверхностью амфотерного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет прийти к заключению, что в условиях, обеспечивающих прочную сорбцию катионов, анионная форма частично либо полностью переходит в раствор или наоборот. Существует лишь небольшая область $\text{pH} \approx 4\text{--}6$, в которой при определенных условиях возможна сорбция обеих форм [92], однако количество адсорбированных металлов существенно ниже требуемой для реальных катализаторов гидрообессеривания величины. Это позволило построить математическую модель процесса сорбции соединений Mo и Co. Предполагая один тип адсорбционных центров для Mo и Co, данная модель предсказывает различный характер градиента концентрации вдоль радиуса гранулы носителя для обоих металлов.

Как отмечалось выше, одним из ключевых моментов технологии приготовления биметаллических катализаторов является формирование активного компонента или его непосредственного предшественника со строго определенным атомным отношением металлов на любом участке поверхности носителя. Только в этом случае можно ожидать наиболее высокой активности катализаторов ввиду резко выраженного синергизма: отклонение стехиометрии Ni (Co) : Mo (W) в ту или иную сторону приводит к значительному снижению активности. Таким образом, стадия пропитки в условиях сорбции солей обоих металлов является решающим фактором в создании высокoeffективных катализаторов.

Характер распределения Ni или Co по радиусу зерна носителя зависит от природы исходной соли [93] и носителя [94], от pH и концентрации пропиточного раствора [95] или хелатообразующих агентов [96–98]. Разработанные математические модели позволяют достаточно хорошо описывать характер “макрораспределения” металлов в зависимости от условий сорбции [33, 99]. Для приготовления нанесенных Mo и W катализаторов также разработаны методы регулирования профиля концентраций вдоль радиуса зерна носителя [100–102].

Однако ситуация существенно усложняется при получении биметаллических катализаторов с требуемым распределением активного компонента. В связи с тем, что в условиях сорбции одного металла поверхностные соединения другого металла десорбируются в раствор, обычно используют прием промежуточной сушки и прокалики однокомпонентного катализатора перед нанесением второго металла. Последовательность и условия нанесения одного, а затем другого металла, как правило, оптимизируются в каждом конкретном случае с учетом наибольшей активности в исследуемой реакции. При этом в литературе можно найти прямо противоположные точки зрения: в одном случае рекомендуется наносить сначала Mo или W, а затем Co или Ni (см., например, [84, 86, 103]), в другом случае, наоборот, предпочтение отдается катализаторам, которые получены последовательным нанесением сначала Co (Ni), затем Mo (W) (см., например, [104]). По-видимому, здесь нет никакого противоречия, если принять во внимание сказанное выше, и, более того, это

Таблица 1.1

Условия приготовления катализаторов гидрообессеривания методом пропитки

Исходные реагенты	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; WO_3 ; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Условия пропитки	а) водный раствор по влагеомкости; б) стабилизация раствора при варьировании pH путем добавления NH_4OH или HNO_3
Способ пропитки	а) последовательная пропитка сначала раствором Mo, затем Ni или Co с промежуточной сушкой и прокалкой (СТ-1); б) однократная пропитка раствором двух солей (СТ-2)
Условия сушки	Под ИК-лампой на воздухе при температуре до 140 °C
Условия прокалки	500 °C на воздухе не менее 3 ч
Условия осернения	H_2S при 400 °C в течение 1 ч; статическая циркуляционная установка с вымораживанием продуктов в ловушке при -70 °C

является дополнительным аргументом в пользу создания оксидного предшественника определенного состава на любом участке поверхности носителя независимо от метода приготовления катализатора.

В качестве иллюстрации можно привести следующие примеры [105]. Последовательной пропиткой были получены нанесенные на Al_2O_3 (Co,Mo) и (Ni,W) катализаторы. Изменением условий сорбции (последовательность, pH, концентрация, природа исходных солей) были получены самые различные профили концентраций металлов по радиусу гранулы носителя, однако ни в одном случае профили металлов не совпадали, т. е. на разных участках поверхности Al_2O_3 атомное отношение нанесенных металлов было различным. Соответственно и активность катализаторов была достаточно низкой [105]. Наибольшая активность была получена при однородном распределении обоих металлов по радиусу гранулы носителя, однако в этом случае катализаторы либо получали однократной пропиткой раствором двух солей, либо использовали в качестве исходного соединения Ni-W гетерополианионы, в которых атомное отношение Ni : W далеко от оптимального.

Необходимо отметить, что однократная пропитка носителя раствором двух солей используется достаточно широко и дает очень неплохие результаты (табл. 1.1, 1.2). Однако здесь существует несколько проблем. Во-первых, это проблема взаимной растворимости солей, когда в определенных условиях (например, при контакте с носителем и при изменении pH раствора) одна из солей может выпадать в осадок. Во-вторых, это возможность сорбции одного из компонентов, когда другой компонент не сорбируется поверхностью; в этом случае при сушке катализаторов может произойти вынос неадсорбированного компонента на внешнюю поверхность гранулы носителя. В-третьих, если растворимости солей в пропиточном растворе

Таблица 1.2

Условия испытания сульфидных катализаторов в реакции гидрогенолиза тиофена

Тип установки	Проточная микрокаталитическая
Давление водорода	2 МПа
Мольный состав подаваемой смеси	H_2 : C_6H_{12} : $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ = 2200 : 10 : 1
Температура	200–400 °C
Анализ продуктов	Хроматографический
Характеристика активности	Константа скорости первого порядка по тиофену
Условия предобработки катализатора	Реакционной смесью при 400 °C до постоянной конверсии тиофена

существенно различаются, то в процессе сушки катализатора сначала будет осаждаться менее растворимое вещество, что может привести к существенному градиенту концентраций. Во избежание указанных проблем применяют различные приемы.

Простейшим способом может быть создание сильноокислой или сильнощелочной среды путем введения в раствор избытка минеральной кислоты или аммиака (см. табл. 1.1). В этом случае из-за конкурентной сорбции наносимые соли практически не сорбируются поверхностью, а контакт раствора с носителем не изменяет pH раствора. Поэтому проблема однородного распределения решается на стадии сушки. Для стабилизации пропиточного раствора часто используют также фосфорную кислоту [106, 107]. В этом случае при прокатке и осернении катализаторов фосфор не удаляется с поверхности носителя, а модифицирует его свойства и взаимодействует с активным компонентом.

Вообще говоря, роль фосфора в формировании активного компонента далеко не очевидна и является предметом дискуссии, что будет рассмотрено в последующих разделах. В данном случае важно лишь отметить, что введение фосфорной кислоты в пропиточный раствор приводит к его стабилизации, предотвращая выпадение осадка при контакте с носителем при концентрациях солей, достаточных для приготовления катализаторов с необходимым содержанием металлов в одну стадию пропитки по влагоемкости [77, 78].

Наряду с минеральными кислотами и аммиаком стабилизирующими агентами могут быть органические кислоты [108–110] и перекись водорода [110, 111]. Однако в последнем случае образуется достаточно устойчивый комплекс пероксомолибдокобальта с атомным отношением $\text{Co} : \text{Mo} = 1 : 6$, который к тому же прочно адсорбируется на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образуя "корочковый" профиль концентраций обоих металлов [112]. Избыток кобальта, оставшийся в растворе, осаждается на поверхности носителя при сушке катализатора, поэтому в центре гранулы носителя наблюдается значительный избыток кобальта. Одним из методов одновременного нанесения металлов может быть также метод, основанный на осаждении нерастворимых соединений в порах носителя [83].

Подводя некоторые итоги рассмотрения "мокрой" стадии пропитки, можно заключить, что одно из основных требований к методу приготовления высокоэффективных катализаторов гидроочистки – создание на любом участке поверхности носителя предшественника активного компонента с заданным атомным отношением металл–металл – вряд ли может быть реализовано при приготовлении катализаторов путем последовательной сорбции сначала соли одного, затем другого металла. Этого можно достичь при однократной пропитке раствором двух солей, однако в данном случае в раствор вводятся стабилизирующие агенты, препятствующие сорбции металлов. Поэтому на первый план выдвигается стадия сушки.

1.4. Сушка пропиточных катализаторов

В отсутствие взаимодействия растворенного вещества с носителем режим сушки катализаторов играет исключительно важную роль, поскольку перемещение раствора в поровом пространстве носителя может существенным образом изменить характер распределения активного компонента на поверхности пор и в объеме зерна катализатора [113]. Доля вещества, вынесенного из тонких пор в макропоры или на внешнюю поверхность гранулы носителя, зависит от интенсивности сушки, концентрации и вязкости раствора, пористой структуры и природы носителя [114, 115].

Режим сушки определяет скорость испарения жидкости. При "медленной" сушке можно выделить по крайней мере три стадии испарения [21]. Сначала происходит испарение жидкости с внешней поверхности зерна катализатора и из устья крупных пор, при этом скорость испарения существенно меньше скорости перемещения влаги под действием капиллярных сил в объеме зерна. Растворенное вещество перемещается к зоне испарения, где осаждается из насыщенного раствора. Если в

растворе содержится два и более не взаимодействующих между собой веществ, то в первую очередь осаждается вещество с наименьшей растворимостью, и по мере передвижения фронта испарения в глубь зерна носителя осадок обогащается более растворимыми веществами.

На второй стадии "медленной" сушки поры носителя постепенно опорожняются в результате капиллярного натекания из тонких пор в уже опорожненные широкие поры. На третьей стадии происходит испарение жидкости с поверхности пленки и из тупиковых пор, а объемный перенос жидкости прекращается.

В режиме "быстрой" сушки [21] подвод тепла и отвод пара из зоны испарения осуществляется значительно быстрее, чем подвод раствора вследствие капиллярного натекания. Скорость сушки при этом убывает по мере углубления фронта испарения и соответствующего увеличения сопротивления диффузии пара [113, 116]. В таком режиме следует ожидать равномерного распределения активного компонента в объеме зерна носителя начиная с некоторой глубины, при которой достигнута концентрация насыщенного раствора [21].

Применительно к катализаторам гидроочистки оба режима сушки имеют свои преимущества и недостатки. При "медленной" сушке соли растворенных металлов выносятся из мелких пор в крупные, что благоприятствует формированию активного компонента на доступной для протекания каталитической реакции поверхности зерна катализатора. Однако осаждение солей при этом может происходить в виде грубодисперсных, не смешивающихся между собой фаз из-за различной растворимости солей Mo и Ni (Co). Режим "быстрой" сушки может обеспечить формирование достаточно дисперсных фаз, содержащих соли наносимых металлов. Но при этом значительная часть металлов может остаться в тонких, недоступных для катализа порах. Поэтому режим сушки подбирают эмпирическим путем, однако из-за трудностей контроля за процессами массопереноса и осаждения переносимых солей этой стадией управлять достаточно сложно.

1.5. Прокалка пропиточных катализаторов

Прокалка катализаторов гидрообессеривания преследует по крайней мере три задачи.

1. Разложение наносимых солей до окислов и удаление противоионов.
2. Диспергирование нанесенных металлов на поверхности носителя.
3. Формирование биметаллических оксидных предшественников активного компонента.

Несмотря на то, что большинство работ по изучению катализаторов гидрообессеривания выполнено именно на прокаленных образцах, в настоящее время нет полной ясности относительно строения оксидного предшественника активного компонента и условий его получения. Вопросам строения поверхностных образований в нанесенных катализаторах после высокотемпературной прокалики посвящены многочисленные монографии и обзоры (см., например, [11, 13]), поэтому мы не будем заострять внимание на данных по идентификации поверхностных структур, а остановимся лишь на главных, на наш взгляд, процессах, протекающих при прокалике, и на основных типах образующихся при этом поверхностных соединений, которые могут быть предшественниками активного компонента.

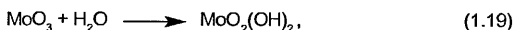
При нагревании на воздухе нанесенных на Al_2O_3 катализаторов, содержащих осажденные после сушки соли Ni (или Co), до температуры выше 200 °C начинается их термическое разложение с образованием соответствующих окислов [117, 118]. Одновременно с этим происходят: а) процессы образования поверхностных алюминатов, относительная доля которых растет с увеличением температуры прокалики; б) процессы спекания нанесенных окислов в виде отдельных фаз достаточно большого размера (100 Å и более) [119, 120]; в) процессы внедрения металлов в структуру носителя [121].

Размер частиц поверхностных образований зависит в первую очередь от метода приготовления катализаторов и природы носителя. При нанесении Ni или Co сорбционными методами образуются ультрадисперсные (т. е. размером менее 10 Å) поверхностные соединения на различных типах носителей [122]. В катализаторах пропиточного типа имеет место широкое распределение частиц по размерам [118–120].

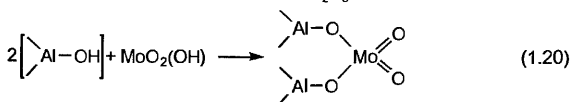
Иная картина наблюдается при прокалке катализаторов Mo/Al₂O₃. Установлено [123–126], что нагревание даже механической смеси (MoO₃ + Al₂O₃), а также (MoO₃ + SiO₂) [127] как в сухой, так и во влажной окислительной атмосфере приводит к сильному диспергированию MoO₃ по поверхности Al₂O₃ с образованием монослойного покрытия при относительно небольших концентрациях MoO₃ (10–12 %). При этом рассматриваются по крайней мере три механизма диспергирования [124, 128]:

- 1) поверхностная диффузия вследствие градиента концентраций;
- 2) перенос через газовую фазу и осаждение за счет химического взаимодействия с OH-группами носителя;
- 3) взаимное смачивание твердых веществ, при этом движущей силой является градиент поверхностной свободной энергии.

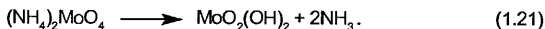
В присутствии паров воды, как это всегда имеет место при нагревании на воздухе, образуются летучие гидроксокомплексы молибдена



которые реагируют с поверхностными OH-группами Al₂O₃



с образованием изолированных тетраэдрически координированных поверхностных соединений Mo^{VI}. По-видимому, гидроксокомплексы Mo^{VI} могут образовываться и при термическом разложении аммонийных солей молибдена, например, по реакции



В этом случае можно ожидать диспергирование молибдена по поверхности Al₂O₃ за счет переноса через газовую фазу. Тем не менее две другие модели диспергирования – поверхностной диффузии и смачивания, научно обоснованные в [124, 125], также следует рассматривать как основную движущую силу этого процесса. По нашему мнению, адгезия в этом случае имеет химическую природу.

Хотя механизм диспергирования MoO₃ по поверхности различных носителей мало изучен и несомненно понятен, химическая природа некоторых поверхностных образований надежно идентифицирована с помощью различных физико-химических методов. Не вдаваясь в подробности результатов оригинальных и обзорных работ, перечислим лишь идентифицированные в литературе поверхностные соединения молибдена (см., например, [33, 84, 86, 121]): изолированные тетраэдрически и октаэдрически координированные поверхностные соединения, монослойные полимерные структуры, полимолибдатные двух- и трехмерные образования, фазы окислов различного состава, соединения внедрения в решетку носителя, объемные алюмомолибдаты и т. д. В каждом конкретном случае выделить какой-то определенный тип поверхностных соединений не представляется возможным из-за характерной особенности ионов Mo⁶⁺ образовывать в кислородном окружении искаженные структуры [38]. Поэтому в реальных катализаторах Mo/Al₂O₃, прокаленных на воздухе при повышенной температуре, всегда присутствует целый набор поверхностных соединений молибдена, различающихся как по своему ближайшему окружению, так и дальнему порядку.

Молибден принадлежит к числу немногих металлов, для окислов и оксокомплексов которого характерной чертой является неправильная, несимметричная координация металла в кислородном окружении. Это связано, по-видимому, с преимущественной локализацией электронной плотности в одной, двух или трех *цис*-расположенных связях Mo–O, что вызывает в свою очередь понижение электронной плотности на связях Mo–O, находящихся в *транс*-положении к данной связи. Поэтому в зависимости от метода и условий приготовления данного окисно-молибденового соединения, а также в зависимости от природы и стехиометрии входящих в состав окислов компонентов образуются разнообразные структуры, в которых геометрия первой координационной сферы Mo^{VI} сильно искажена: расстояния Mo–O изменяются в пределах 1.6–2.3 Å, координационное число (КЧ) молибдена по кислороду – от 4 до 7 [38].

Еще более сложная картина наблюдается для прокаленных биметаллических катализаторов [Ni (Co), Mo (W)]Al₂O₃, в которых количество идентифицированных химических соединений неаддитивно возрастает по сравнению с монометаллическими катализаторами за счет возможности образования новых как биметаллических соединений, так и их соединений с носителем. Расшифровывание природы и строения непосредственного предшественника активного компонента сульфидных катализаторов осложняется тем обстоятельством, что ближайшее окружение как молибдена, так и никеля (кобальта) составляют атомы кислорода, поэтому вычлнить предшественника на фоне возможных поверхностных оксидных структур является трудно-разрешимой задачей. Тем не менее рядом исследователей было установлено [129–131], что в прокаленном катализаторе существует такое соединение, в котором имеет место взаимодействие Co с Mo и концентрация которого пропорциональна активности катализатора в сульфидной форме. Строение этого соединения неизвестно.

Если исходить из концепции, что основной задачей метода приготовления высокоактивных катализаторов гидрообессеривания является создание на поверхности носителя сульфидного биметаллического соединения (СБМС), то становится ясно, что в процессе прокали пропиточных катализаторов при перераспределении и диспергировании молибдена по поверхности должны формироваться биметаллические оксидные предшественники активного компонента, поскольку формирование СБМС на стадии осернения из разделенных в пространстве атомов различных металлов маловероятно из-за низкой летучести оксосульфидов и сульфидов Mo, Ni и Co. Косвенным подтверждением этому служит тот факт, что дисперсность биметаллических оксидных катализаторов всегда выше, чем дисперсность монометаллических образцов, приготовленных в аналогичных условиях.

Таким образом, прокалка нанесенных катализаторов в окислительной атмосфере является непрямым этапом процесса приготовления катализаторов методом пропитки. Поскольку процессы диспергирования нанесенных металлов и формирование биметаллического оксидного предшественника сопровождаются образованием широкого набора поверхностных соединений, не принимающих в конечном счете непосредственного участия в каталитической реакции, то на стадии прокали по совокупности со всеми предыдущими стадиями определяется, какая доля нанесенных металлов войдет в состав активного компонента, а какая доля будет потеряна для катализа вследствие образования малоактивных поверхностных соединений. Как и все предыдущие стадии, условия оптимального режима прокаливания подбирают эмпирическим путем, поскольку контролировать и регулировать процессы массопереноса нанесенных металлов по поверхности носителя и их химические превращения по типу твердое тело – твердое тело, протекающие при прокалке, не представляется возможным.

1.6. Осернение катализаторов

Катализаторные производства поставляют потребителям катализаторы гидроочистки в оксидной форме, поскольку на катализаторных фабриках отсутствуют

условия их осернения. В то же время установлено, что активный компонент катализаторов гидроочистки представляет собой СБМС, детальная структура которого будет рассмотрена в следующей главе. Поэтому для получения активного компонента в процессе осернения требуется не просто заменить атомы кислорода на атомы серы, но и сформировать принципиально новые по составу и строению поверхностные соединения. Существует несколько вариантов процесса осернения, среди которых наиболее употребительными являются:

- осернение смесью ($H_2 + H_2S$);
- осернение элементарной серой в атмосфере водорода;
- жидкофазное осернение в растворе сульфидирующего агента;
- осернение S-содержащим сырьем;
- осернение другими осерняющими агентами (меркаптаны, дисульфиды и т. д.).

Все эти варианты имеют свои особенности, но преследуют две основные цели: восстановление $Mo^V \rightarrow Mo^IV$ и формирование СБМС из оксидного предшественника. Однако, если на поверхности носителя существуют химические соединения различного состава, это неизбежно приводит к протеканию побочных процессов, среди которых важнейшими являются следующие.

1. Образование сульфидов Co (Ni), которые легко восстанавливаются до металла в атмосфере водорода.
2. Образование сульфидов и оксосульфидов Mo.
3. Образование устойчивых в атмосфере H_2S поверхностных соединений Ni, Co и Mo.
4. Образование биметаллических сульфидов, отличных по стехиометрии от СБМС.

Поверхностные соединения такого типа имеют активность в реакции гидрогенолиза C–S-связи по крайней мере на 2–3 порядка ниже, чем СБМС, и могут катализировать побочные процессы, например, гидрогенолиза C–C-связи, дегидрирования, изомеризации, коксообразования и др. В случае, если осернение катализатора осуществляется S-содержащим нефтяным сырьем, деструктивные процессы могут протекать параллельно процессу осернения, что может приводить к зауглероживанию активного компонента. В связи с тем, что процесс осернения катализаторов гидроочистки имеет первостепенное значение для получения высокоактивных и стабильных катализаторов, рассмотрим особенности этого процесса более подробно.

В лабораторных условиях осернение катализаторов проводят чаще всего чистым сероводородом либо его смесью с водородом. В общем случае массивные окислы MoO_3 и MoO_2 достаточно устойчивы в атмосфере ($H_2 + H_2S$) [132]: MoO_3 начинает с большой скоростью взаимодействовать с H_2S при температуре выше $300^\circ C$, тогда как MoO_2 устойчив в этих условиях вплоть до $700^\circ C$. Процесс осернения $MoO_3 \rightarrow MoS_2$ достаточно подробно изучен методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и эмиссионной ИК-спектроскопии [133]. Осернение же прокаленных катализаторов Mo/Al_2O_3 начинается при существенно более низкой температуре порядка $100^\circ C$, хотя заметные количества H_2S поглощаются уже при комнатной температуре. Осернение протекает тем труднее, чем сильнее взаимодействие металл–носитель. Увеличение поверхностной концентрации молибдена от 0.5 до 4.5 ат. Mo/nm^2 приводит к понижению температуры осернения и увеличению степени осернения (S : Mo достигает 1.9). Восстановление $Mo^V \rightarrow Mo^IV$ может протекать без участия водорода при температуре выше $150^\circ C$ [134].

Очень удобным экспериментальным методом изучения процесса осернения катализаторов является их температурно-программируемый нагрев в потоке осерняющего газа [132, 135–143]. В этом случае становится возможным непрерывно контролировать процесс осернения, используя тот или иной метод исследования твердых катализаторов и продуктов реакции. Кроме того, удается достичь воспроизводимости результатов, что очень важно при сопоставлении условий приготовления катализаторов разными исследователями. Процесс осернения в сероводороде

нанесенных на оксид алюминия и силикагель Mo, (Ni,Mo) и (Co,Mo) катализаторов был изучен методами комбинационного рассеяния [136, 144], рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [133, 142, 145], мессбауэровской эмиссионной спектроскопии [146], EXAFS [137, 139, 140, 142, 143], просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) [141]. Кроме того, для исследования процесса осернения использовали радиоактивный изотоп $H_2^{35}S$ [147, 148]. Не вдаваясь в подробности эксперимента, отметим основные закономерности процесса осернения нанесенных катализаторов.

1. Интенсивное поглощение сероводорода катализаторами начинается уже при комнатной температуре.

2. Присутствие водорода в осерняющем газе мало влияет на характер осернения.

3. Добавка Co (Ni) к катализатору Mo/ Al_2O_3 облегчает процесс осернения, очевидно, вследствие образования оксидного биметаллического предшественника активного компонента [138].

4. В процессе осернения всегда образуется элементная сера.

5. Структура дисульфида молибдена начинает формироваться при температуре выше 250 °C.

Аналогичные закономерности отмечаются и для (Ni,W) катализаторов, однако их осернение протекает в более жестких условиях [141, 147, 149].

Поиск новых осерняющих агентов был обусловлен тем, что использование H_2S в промышленных условиях приводило к локальному перегреву катализаторов [150], отсюда неизбежно следует потеря их активности. Первоначально усилия фирм-производителей катализаторов были направлены на поиск дешевых и доступных осерняющих агентов, которые легко превращаются в H_2S при умеренных температурах. Такими агентами были CS_2 , меркаптаны, диметилсульфид (ДМС) и диметилдисульфид (ДМДС) [151, 152], причем преимущество отдавалось двум последним агентам, а поскольку ДМДС разлагается при более низкой температуре, чем ДМС, то это способствовало его преобладающему использованию. Однако основным недостатком данных осерняющих агентов является их повышенная экологическая опасность и взрывоопасность, что требует особых мер предосторожности при их применении. В то же время катализаторы, получаемые осернением в ДМДС, менее активны и стабильны, чем осерненные в сероводороде [153].

На нефтеперерабатывающих заводах России нашел достаточно широкое применение процесс осернения катализаторов элементной серой [154]. Имеются многочисленные патенты по методам осернения катализаторов элементной серой (см., например, [155–157]). Однако, как показала практика, процесс осернения в промышленных реакторах сильно осложнен в технологическом плане и в управлении им. Поэтому было предложено заполнять поры катализаторов расплавленной серой вне каталитического реактора [154] с последующей активацией водородом.

Принципиально новое решение проблемы осернения катализаторов было предложено в середине 1980-х гг. [158–160]. Это решение было основано на предварительном насыщении прокаленных катализаторов органическими соединениями полисульфидной серы с последующим переводом осерненных катализаторов в сульфидное состояние непосредственно в каталитическом реакторе. Основными преимуществами данного подхода являются:

- строгий температурный контроль за процессами осернения и последующего перевода катализаторов в сульфидное состояние;

- сокращение времени выхода катализаторов на оптимальный режим работы после загрузки в каталитический реактор;

- более полное и качественное осернение катализаторов, способствующее повышению их активности;

- отсутствие необходимости добавления в сырье дополнительных соединений серы при выводе катализаторов на режим их работы.

По-видимому, эти достоинства, а также несомненная экономическая выгода предопределили широкое распространение данного подхода для активации промышленных катализаторов.

Процесс предварительного насыщения серой катализаторов гидроочистки был реализован в промышленном масштабе уже в 1986 г. фирмой EURECAT SA (EUropean REprocessing CATalysts) и получил название SULFICAT® [161]. В августе 1986 г. во Франции было проведено первое промышленное осернение катализаторов [161], и спустя несколько лет объем осерненных катализаторов превысил 30 тыс. т при мощности производства до 40 т катализатора в день [162–164]. Процедура предварительного насыщения катализаторов серой предусматривает их “смачивание” органическими полисульфидами общей формулы $R-S_n-R'$, где R, R' – органические радикалы различного состава и строения, преимущественно линейные и разветвленные углеводороды с алкильными, арильными или нафтеновыми заместителями; $n = 3-8$, преимущественно 5–7 [165]. Одним из представителей данного класса соединений является ди-*трет*-додецилполисульфид ($n = 5$), который производится фирмой АТОСЕМ под коммерческим названием TPS 32, где цифра означает содержание серы в продукте, мас.%. Для осаждения на катализатор органические полисульфиды растворяются в подходящем растворителе, например уайт-спирите, после чего растворитель отгоняется и может быть использован для повторной пропитки. Катализаторы, насыщенные таким образом серой, устойчивы на воздухе длительное время и не имеют запаха, что очень важно для их дальнейшего использования при перегрузке в каталитический реактор. Если органический радикал содержит олефиновые, диеновые или ароматические звенья, это дает возможность дополнительного растворения элементарной серы [165].

Взаимодействие ди-*трет*-нонил- и ди-*трет*-додецилпентасульфидов с поверхностью прокаленного катализатора $CoMo/Al_2O_3$ изучено в работе [166]. Катализатор выдерживали в растворе полисульфида в изооктане в течение недели при комнатной температуре и после сушки нагревали в потоке азота при 130 °С. Однако активность катализаторов, осерненных в потоке водорода, оказалась ниже, чем катализаторов, осерненных в стандартных условиях ($H_2 + H_2S$) или ($H_2 + DMD$).

Осернение катализаторов $CoMo/Al_2O_3$ коммерческим ди-*трет*-тионилпентасульфидом изучалось методом РФЭС [167]. Было показано, что в атмосфере водорода происходит восстановление $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+}$, при этом получают более дисперсные катализаторы, нежели осерненные по стандартной процедуре.

Таким образом, в настоящее время достигнут значительный прогресс в технологии осернения и активации промышленных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций, что выводит на новый качественный уровень процесс формирования активного компонента данных катализаторов. Можно полагать, что в дальнейшем данная процедура осернения будет совершенствоваться путем поиска новых и эффективных органических полисульфидов. Получение данных полисульфидов в научной и патентной литературе не описано, очевидно, это является предметом *know-how*. По-видимому, существенным недостатком данного процесса является сложный состав органического радикала, который требует и сложной технологии его производства. Тем не менее ясно, что издержки на его производство окупаются в процессе эксплуатации катализаторов, осерненных данным методом.

1.7. Метод пропитки: некоторые обобщения

Подведем некоторые итоги рассмотрения потенциальных возможностей метода пропитки при приготовлении катализаторов гидроочистки. Изложенный выше материал позволяет сформулировать основные особенности данного метода.

1. Режимы всех стадий процесса приготовления и их сочленение в единую технологическую схему определяются путем эмпирического подбора и оптимизации условий приготовления.

2. Сложность химических превращений на каждой стадии генезиса катализаторов значительно усложняет изучение, контроль и регулирование процесса формирования активного компонента.

3. Метод пропитки не позволяет целенаправленно осуществить синтез биметаллического предшественника активного компонента.

4. В рамках данного метода очень сложно получить регулируемое, наперед заданное распределение биметаллического активного компонента на поверхности пор носителя.

Тем не менее, на наш взгляд, возможности метода пропитки еще далеко не исчерпаны. В первую очередь это касается модифицирования свойств носителя путем введения различных добавок. В последнее время появилось много работ, посвященных модифицированию катализаторов гидрообессеривания фосфорной кислотой [168–174], ионами F⁻ [175–181] и т. д.

Другой возможностью является использование нетрадиционных носителей (см., например, [181–190]). Следует особо отметить новый углеродный носитель Сибунит, обладающий высокой механической прочностью, технология приготовления которого позволяет в широких пределах регулировать пористую структуру [191–194]. По-видимому, увеличение активности в реакции гидрогенолиза C–S-связи обусловлено как более однородным составом поверхностных соединений, так и модифицированием электронного состояния металлов, входящих в состав активного компонента, что может приводить к изменению атомной каталитической активности данных катализаторов. Этот вопрос будет рассмотрен в гл. 3.

В Институте катализа СО РАН были выполнены работы по оптимизации метода пропитки в приложении к различным носителям (Al₂O₃ различного происхождения, SiO₂, Сибунит) для небольших партий катализатора (до 100 г) с размером зерна 0.25–0.50 мм. Условия приготовления приведены в табл. 1.1. В качестве исходных реагентов использовали традиционные соли. Пропитку носителя проводили из водного раствора по влагоемкости двумя методами – последовательная (I) и однократная (II) пропитка. В последнем случае раствор стабилизировали аммиаком или азотной кислотой. Выбор режима сушки под ИК-лампой обусловлен необходимостью быстрого и интенсивного испарения воды для получения высокодисперсной активной фазы. Непременное условие – прокалка на воздухе даже для углеродного материала Сибунит. Данная операция необходима для хорошего перемешивания Mo (W) с Ni (Co) в оксидной форме и получения оксидного биметаллического предшественника активного компонента. В противном случае (при отсутствии прокалики) активность катализаторов была значительно ниже. Заключительный этап – осернение – выполнялся в специальной установке, позволяющей избежать воздействия побочных продуктов осернения на катализатор (см. табл. 1.1).

Активность катализаторов сравнивали в модельной реакции гидрогенолиза тиофена, условия проведения реакции представлены в табл. 1.2. Специальными экспериментами было доказано отсутствие диффузионных ограничений. Активность катализаторов сопоставляли по константам скоростей первого порядка по тиофену, который выполнялся для всех типов изученных катализаторов. Константы скоростей рассчитывали при невысокой (до 30 %) конверсии тиофена.

Оптимизация условий приготовления сульфидных катализаторов методом пропитки позволяет сделать следующие выводы (табл. 1.3).

1. Независимо от типа носителя и химической природы пары металлов максимальный синергический эффект наблюдался всегда в области

$$\lambda = \frac{\text{Ni}(\text{Co})}{\text{Ni}(\text{Co}) + \text{Mo}(\text{W})} = 0.3\text{--}0.4,$$

т. е. в том интервале, что и в большинстве случаев, описанных в литературе. Это объективно подтверждает одинаковую природу активного компонента катализаторов гидрообессеривания, содержащего в своем составе Ni (Co) и Mo (W) в мольном отношении 1 : 2.

Таблица 1.3

Сравнение методов последовательной (I) и однократной (II) пропитки

Пара металлов в катализаторе	Носитель	Метод пропитки	Химический состав		Активность* при 300 °C
			Ni (Co)	Mo (W)	
Ni-Mo	SiO ₂	I	1.0	2.7	18
	Al ₂ O ₃	I	0.9	3.5	16
	SiO ₂	II	0.8	2.3	30
	Al ₂ O ₃	II	1.8	6.0	30
	Сибунит	II	0.6	4.0	116
	Сибунит	II	1.5	10.0	92
Co-Mo	SiO ₂	I	1.1	3.9	19
	SiO ₂	II	0.8	4.0	22
	Al ₂ O ₃	II	0.6	2.0	42
	Сибунит	II	1.1	8.0	60
	SiO ₂	I	0.6	6.0	40
Ni-W	SiO ₂	II	1.0	6.4	50
	Al ₂ O ₃	II	1.2	8.0	48
	Сибунит	II	0.8	4.2	110
	Сибунит	II	1.0	6.0	83

* Активность выражена в $\frac{\text{моль } C_4H_4S}{\text{г-ат. [Ni (Co) + Mo (W)]} \cdot \text{с}} \cdot 10^4$.

2. Катализаторы, полученные методом однократной пропитки, более активны, чем образцы, полученные последовательным нанесением сначала Mo (W), затем Ni (Co). Это связано, по-видимому, с более высокой дисперсностью активного компонента и однородным составом поверхностных соединений, в которых реализуется более высокая доля нанесенных металлов в формировании активного компонента.

3. Для носителей с примерно одинаковой удельной поверхностью 200–250 м²/г активность данной пары металлов уменьшается в ряду носителей: Сибунит > Al₂O₃ > SiO₂. Такой характер изменения активности обусловлен несколькими причинами. Во-первых, геометрическим соответствием структуры активного компонента структуре Сибунита (см. гл. 2). Это создает предпосылки для эпитаксиального наращивания активного компонента на поверхности Сибунита, что обуславливает его высокую дисперсность. Во-вторых, низкая активность катализаторов на Al₂O₃ является следствием неоднородного состава поверхностных соединений и образования малоактивных в катализе структур. В-третьих, низкая активность катализаторов на SiO₂ обусловлена достаточно низкой дисперсностью активного компонента из-за того, что окислы Mo^{VI}, W^{VI} и SiO₂ имеют кислотный характер, поэтому их взаимодействие при прокатке катализаторов достаточно слабое.

4. При прочих равных условиях дисперсность биметаллических катализаторов всегда выше, чем соответствующих монометаллических образцов, приготовленных в аналогичных условиях. Например, средний размер сульфидных частиц в катализаторе W/SiO₂ составляет 100 Å, в катализаторе Ni/SiO₂ – 250 Å, тогда как сульфидные биметаллические катализаторы (Ni,W)/SiO₂ рентгеноаморфны, что свидетельствует об образовании поверхностных частиц размером менее 20 Å. Эта общая для всех изученных катализаторов закономерность однозначно указывает на специфическое взаимодействие наносимых солей металлов на стадиях пропитки, сушки и прокатки, что приводит в конечном счете к образованию достаточно дисперсных частиц оксидного предшественника активного компонента.

Следует заметить, что указанные закономерности являются типичными для данных катализаторов и многократно отмечались в литературе. Очевидно, это является дополнительным доказательством в пользу общности природы активного

компонента катализаторов гидрообессеривания. Поэтому ключевой задачей при создании высокоэффективных катализаторов гидрогенолиза C–S-связи следует считать разработку методов синтеза данного активного компонента на носителех различной природы, а также методов его распределения в пористой структуре носителя с целью его наиболее эффективного использования в реальном каталитическом процессе, протекающем, как правило, в диффузионной области.

Таким образом, очевидно, что для дальнейшего прогресса в области создания и разработки высокоэффективных катализаторов гидрообессеривания нужны новые, нетрадиционные подходы, которые позволили бы осуществить качественный скачок на новый уровень в технологии приготовления этих катализаторов. Сформулируем основные требования к методу их приготовления.

1. *Носитель.* В большинстве случаев в качестве носителя для катализаторов гидроочистки используют γ - Al_2O_3 различного происхождения. Этот выбор обусловлен доступностью, хорошо разработанными методами приготовления и регулирования пористой структуры, возможностью формовки гранул различной формы и размера, термической устойчивостью и невысокой каталитической активностью по отношению к побочным процессам. Использование SiO_2 в качестве носителя для катализаторов, применяемых в промышленных процессах гидроочистки, в литературе неизвестно. Это может быть связано с кислотным характером SiO_2 , что, как предполагают, приводит к протеканию побочных реакций изомеризации, коксования и пр. В последнее время все чаще в качестве носителей используют углеродные материалы [174, 195–200], среди которых по своим эксплуатационным свойствам выделяется Сибунит [191–194]. В патентной литературе широко представлены носители на основе аморфных и кристаллических алюмосиликатов, однако их применяют для катализаторов деструктивных процессов. Имеются также примеры использования других типов носителей, например, фосфатов алюминия, природных глин и т. д. В любом случае, носитель перед нанесением активного компонента должен иметь заданную пористую структуру, размер и форму гранул и его текстура не должна претерпевать сколько-нибудь заметных изменений в процессе приготовления и эксплуатации катализатора. Иначе изменение фазового состава или спекание поверхности может привести к необратимым потерям активного компонента.

2. *Исходные соединения металлов.* Учитывая большой масштаб производства катализаторов гидроочистки, для их приготовления необходимо использовать такие соединения, которые производятся в достаточном объеме, устойчивы на воздухе, хорошо растворяются в воде, не дают токсичных выбросов при хранении и разложении.

3. *Способ нанесения.* Для осуществления регулирования распределения активного компонента в пористой структуре носителя, а также для исключения миграции активного компонента по поверхности носителя при термических обработках необходимо обеспечить сорбцию наносимых соединений носителем. Кроме того, для получения активного компонента с заданной стехиометрией способ приготовления катализаторов должен обеспечивать возможность "поверхностной сборки" предшественника активного компонента с атомным отношением $\text{Ni (Co)} : \text{Mo (W)} = 1 : 2$.

4. *Термическая обработка.* Для исключения нежелательных процессов фазовых превращений и процессов внедрения активных металлов в носитель следует избегать высокотемпературной прокалики катализаторов на воздухе, а активную сульфидную форму катализатора необходимо получать в мягких контролируемых условиях обработкой H_2S или другого осерняющего агента.

Следует подчеркнуть, что сформулированные выше требования к методу приготовления катализаторов гидроочистки не претендуют на универсальность, а отражают лишь реально сложившуюся ситуацию, ограничивающую возможности метода. Кроме того, в зависимости от природы носителя и требований, предъявляемых к катализатору с учетом специфики конкретного процесса, метод приготовления катализаторов может претерпевать значительные изменения, однако конечной

целью является синтез активного компонента в виде СБМС, структура которого будет описана в гл. 2. С этих позиций рассмотрим метод приготовления катализаторов $(\text{Ni}(\text{Co}), \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$, разработанный в Институте катализа СО РАН. На оригинальные особенности этого метода получен патент России [201].

1.8. Приготовление сульфидных катализаторов с использованием металлокомплексных предшественников

Альтернативой поиску путей усовершенствования метода пропитки является разработка способов целенаправленного синтеза либо активного компонента с требуемой структурой, либо его непосредственного предшественника. В идеальном случае такой предшественник с необходимым атомным отношением металлов должен быть синтезирован в растворе. Тогда после закрепления на поверхности носителя его можно перевести в активный компонент путем осернения поверхностных соединений в контролируемых условиях.

Исходя из стехиометрии $\text{Ni}(\text{Co}) : \text{Mo}(\text{W}) = 1 : 2$ в активном компоненте оптимального состава, такими исходными соединениями могут быть металлокомплексы состава $\text{R}_2[\text{M}^1(\text{M}^2\text{S}_x)_2]$, где $\text{M}^1 = \text{Ni}$ или Co , $\text{M}^2 = \text{Mo}$ или W , а R – катион [202, 203]. Синтез биметаллических комплексов Ni и Co достаточно прост, поэтому их используют для приготовления сульфидных катализаторов гидрообессеривания [204]. В данных соединениях Mo и W имеют степень окисления $6+$, однако при нагревании в атмосфере H_2S тиометаллат-анионы легко превращаются в соответствующий дисульфид [205].

В литературе описаны также другие биметаллические комплексные соединения $\text{Mo}(\text{W})$ с $\text{Ni}(\text{Co})$ как с атомным отношением $2 : 1$ [206], так и отличающиеся от него [207–233] (табл. 1.4), но их использование для приготовления нанесенных катализаторов гидрообессеривания неизвестно. Можно предполагать, что, несмотря на кажущуюся сложность синтеза, применение такого типа металлокомплексов будет полезным для получения биметаллических сульфидных катализаторов с однородным, наперед заданным химическим составом. Катализаторы данного типа представляются весьма удобными модельными объектами для решения ряда фундаментальных проблем гетерогенного катализа, таких как размерный эффект, атомные соотношения металлов в активном компоненте, механизм реакции на активном компоненте с заданным числом и отношением атомов в молекуле и т. д. Кроме того, данные соединения могут служить модельными объектами для изучения характера химического взаимодействия между разноименными металлами, которое имеет место в активном компоненте катализаторов гидрообессеривания.

Другой подход для синтеза поверхностных соединений известного состава основан на последовательном закреплении на поверхности носителей металлокомплексов сначала одного, затем другого металла, с последующим разложением поверхностных соединений в атмосфере H_2S или иного S -содержащего агента. При этом, однако, возникает проблема “поверхностной сборки” предшественника активного компонента, поскольку на стадии пропитки металлокомплексов необходимо обеспечить закрепление ионов второго металла на поверхностных комплексах первого металла с требуемой стехиометрией.

Впервые такой подход был использован в работах Ю.И. Ермакова с соавт. [9, 10]. Первоначально в качестве носителя был выбран SiO_2 , а в качестве исходных соединений – металлоорганические комплексы Mo , W , Co и Ni [12] (рис. 1.3, табл. 1.5). Идея заключалась в том, чтобы на стадии нанесения второго металла обеспечить его преимущественную локализацию либо на поверхностных ионах первого металла, либо на поверхности носителя [234, 235]. Уже первые эксперименты показали, что наиболее активными в гидрогенолизе тиофена являются катализаторы, в которых на стадии нанесения $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ обеспечивалось его взаимодействие с поверхностными низовалентными ионами Mo или W [241, 242]. В этом случае ак-

Таблица 1.4

**Биметаллические комплексы Mo и W с Ni или Co – потенциальные соединения
для приготовления нанесенных сульфидных катализаторов
определенного строения**

Общая формула	X	M	Лиганды	Источник
$[X(WS_4)_2]^{2-}$	Ni, Co	W		[206]
$[Ni(NH_3)_6]Y$	Ni	Mo, W	$Y = M_xO_xS_2^{2-}; MOS_3^{2-}; MS_4^{2-}; MO_4^{2-}$	[207]
$[Ni(MoS_4)_2]^{2-}$	Ni	Mo		[208]
$[Ni(en)_2(WS_4)]$	Ni	W	$en = CH_2CH_2NH_2CH_2NH_2$	[209]
$[X(WOS_3)_2]^{2-}$	Ni, Co	W		[210]
$[X(WOS_2)_2]^{2-}$	Ni, Co	W		[211]
$[X(MoOS_2)_2]^{2-}$	Ni, Co	Mo, W		[212]
$[Se_2Ni(WSe_4)]^{2-}$	Ni	W		[213]
$[Ni(WSe_4)_2]^{2-}$	Ni	W		
$[Co(WS_4)NO]^{2-}$	Co	Mo, W		[214]
$[Co(MS_4)(NO)_2]^{-}$	Co	Mo, W		
$[CoMoO_3S_2(NO)]^{-}$	Co	Mo, W		
$[Mo(Co)_5L]_2X$	Ni, Co	Mo	$L = (R_2PNHCH_2CH_2N = CHC_6H_4-O-O-); R_2 = Ph_2; OCH_2CME_2CH_2O$	[215]
$Cp_2Mo_2Co_3S_2(CO)_7$	Co	Mo	$Cp = \eta^5-C_5H_5$	[216]
$Cp_2Mo_2Co_3S_2(CO)_4$	Co	Mo		
$Cp_2Mo_2Co_3S_2(CO)_6$	Co	Mo	$Cp = \eta^5-C_5H_5$	
$Cp^*NiM(CO)_3Cp$	Ni	Mo, W	$Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$	[217]
$(CO)_4CoW(CO)_3Cp$	Co	W	$Cp = \eta^5-C_5H_4Me$	[218]
$[Ni_3M_2(CO)_{16}]^{2-}$	Ni	Mo, W		[219]
Cp_2WH_2-CoLn	Co	W	$Cp = \eta^5-C_5H_5; L - \text{галоген}$	[220]
$XM_6Cl_{14}, X_2Mo_6Cl_{14}$	Ni, Co	Mo		[221]
XM_6Cl_{13}	Ni, Co	Mo		
NiL_3WO_4	Ni	W	$L = C_3H_7ON_2$	[222]
$[Co(En)_3][MoO_3(C_2O_4)_2H_2O]J$	Co	Mo	$En = NH_2CH_2CH_2NH_2$	[223]
$[Cp_2Mo(\mu-SBu)_2Ni(Cp^*)]BF_4$	Ni	Mo	$Cp^* = \eta^5-C_5H_5$	[224]
$(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}] \cdot 6H_2O$	Ni	Mo		[225]
$Cs_5[PNi(H_2O)W_{11}O_{36}]$	Ni	W		[226]
$X_nMo_6S_8$	Ni, Co	Mo		[227]
$X_nMo_6O_{24}H_6^{4-}$	Ni, Co	Mo		[228]
$[^nX_n, M_3O_2]$	Ni, Co	Mo, W		[229]
$Cp_2(CO)_3MoNiCoL$	Ni, Co	Mo	$Cp = \eta^5-C_5H_5; L = \mu_3-CMe$	[230]
$Co_2WL(CO)_8Cp$	Co	W	$Cp = \eta^5-C_5H_5; L = \mu_3-cC_6H_4Me$	[231]
$RCCo_2(CO)_6CpM$	Co	Mo, W	$Cp = \eta^5-C_5H_5$	[232]
$Ni_3M(CO)_3Cp_3C^*p$	Ni	Mo, W	$Cp = \eta^5-C_5H_5; L = \eta^5-C_5H_4Me$	[233]

тивность катализаторов “металлоорганического происхождения” (будем обозначать их индексом МОП в отличие от стандартных пропиточных катализаторов с индексом СТ) во много раз превосходила активность образцов, полученных стандартным методом пропитки (рис. 1.4, табл. 1.6, 1.7). При этом оказалось неважным, какой из металлов наносили первым – Ni или Mo (W).

Исследование данных катализаторов с помощью комплекса физико-химических методов показало, что высокая активность катализаторов достигается благодаря однородному составу поверхностных соединений, когда практически все количество нанесенных металлов входит в состав активного компонента и принимает

Метод приготовления катализаторов	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 3	Стадия 4	Индекс катализатора
А		 $\xrightarrow{H_2, 600^\circ C}$	$Ni(C_3H_5)_2$	$\xrightarrow{H_2S, 400^\circ C}$	A-1
		 $\xrightarrow{H_2, 600^\circ C}$	$Ni(C_3H_5)_2$	$\xrightarrow{H_2S, 400^\circ C}$	A-2
		 $\xrightarrow{O_2, 400^\circ C}$	$Ni(C_3H_5)_2$	$\xrightarrow{H_2S, 400^\circ C}$	A-3
		 $\xrightarrow{H_2S, 400^\circ C}$	$Ni(C_3H_5)_2$	$\xrightarrow{H_2S, 400^\circ C}$	A-4
В		 $\xrightarrow{H_2, 400-600^\circ C}$	MR_4	$\xrightarrow{H_2S, 400^\circ C}$	B-1
		 $\xrightarrow{H_2S, 400-600^\circ C}$	MR_4	$\xrightarrow{H_2S, 400^\circ C}$	B-2

Рис. 1.3. Схема приготовления катализаторов "металлоорганического происхождения" (МОП).

Первоначально в качестве исходных соединений были выбраны аллильные комплексы Mo, W и Ni (см. табл. 1.5). Вследствие химического взаимодействия этих соединений с поверхностными OH-группами силикагеля на стадии нанесения можно было создать разделенные на поверхности носителя изолированные ионы этих металлов (катализаторы с индексами A-1, A-3, B-1). В то же время было обнаружено, что аллильные комплексы второго наносимого металла реагируют прежде всего либо с низковалентными поверхностными ионами, либо с высокодисперсными сульфиды первого металла (катализаторы с индексами A-2, A-4, B-2). Это наглядно продемонстрировано в катализаторах при высоких степенях покрытия носителя первым металлом, когда все гидроксильные группы уже находятся во взаимодействии с ним. Это позволило получить два предельных случая: разделить в пространстве разноименные металлы или максимально их перемешать. Однако, как показали дальнейшие исследования, в процессе осернения катализаторов в обоих случаях происходит формирование биметаллического сульфидного соединения. Тем не менее катализаторы первого типа оказались менее активными, чем второго, по-видимому, из-за неполного перемешивания металлов в сульфидной форме (см. табл. 1.6, 1.7).

участие в каталитической реакции. Максимум синергизма, как и в большинстве описанных в литературе случаев, наблюдали при атомном отношении Ni : Mo (W) = 1 : 2 (рис. 1.5). Сопоставление основных закономерностей протекания реакции гидрогенолиза тиафена как на катализаторах "металлоорганического происхождения", так и на "стандартных" катализаторах (массивных и нанесенных на различные носители – SiO_2 , Al_2O_3 , Сибунит) позволяет прийти к заключению об одинаковой природе активного компонента катализаторов гидрообессеривания во всех изученных катализаторах, независимо от метода приготовления и природы носителя. Тот же вывод можно сделать на основе данных о строении активного компонента (см. гл. 2).

Аналогичный подход применялся для получения высокоактивных катализаторов гидрообессеривания, когда в качестве предшественников активного компонента использовали карбонильные комплексы $Mo(CO)_6$ и $Co_2(CO)_8$ [243–247], $W(CO)_6$ [248], а также аллильные комплексы молибдена [249].

Таблица 1.5

Соединения, используемые для приготовления нанесенных катализаторов, и условия их синтеза

Соединения	Условия синтеза	Свойства комплексов и их выделение	Источник
$\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$	$\text{MoCl}_5 + \text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl} \xrightarrow[25^\circ\text{C}]{\text{эфир}}$ $\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_5)_4 + \text{MgCl}_2$	Темно-зеленые кристаллы, легко растворимые в пентане, бензоле. Очистка экстракцией пентаном	[236]
$[\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5]_2$	$\text{MoCl}_5 + \text{NaOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow[0^\circ\text{C}]{\text{бензол}}$ $[\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5]_2 + \text{NaCl}$	Темно-коричневое маслянистое вещество, растворимое в пентане, термически неустойчивое. Очистка экстракцией пентаном	[237]
$\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_3$	$\text{MoCl}_5 + \text{Mg} + \text{C}_4\text{H}_6 \xrightarrow[25^\circ\text{C}]{\text{тф}}$ $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_3 + \text{MgCl}_2$	Желто-коричневые иглы, достаточно устойчивы на воздухе. Очистка сублимацией в вакууме	[238]
$\{\text{W}(\text{C}_4\text{H}_7)_4\}$	$\text{WCl}_6 + \text{C}_4\text{H}_7\text{MgCl} \xrightarrow[25^\circ\text{C}]{\text{эфир}}$ $\{\text{W}(\text{C}_4\text{H}_7)_4\} + \text{MgCl}_2$	Коричневое маслянистое вещество, растворимое в пентане; неустойчиво, способно к спонтанному разложению. Очистка экстракцией пентаном	[237]
$\text{W}(\text{C}_5\text{H}_6)_3$	$\text{WCl}_6 + \text{Mg} + \text{C}_5\text{H}_6 \xrightarrow[25^\circ\text{C}]{\text{тф}}$ $\text{W}(\text{C}_5\text{H}_6)_3 + \text{MgCl}_2$	Коричнево-зеленое маслянистое вещество, легко растворимое в пентане. Очистка сублимацией в вакууме	[238]
$\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$	$\text{NiCl}_2 + \text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl} \xrightarrow[25^\circ\text{C}]{\text{эфир}}$ $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2 + \text{MgCl}_2$	Светло-желтые кристаллы; термически неустойчивые, легко растворимые в пентане. Очистка сублимацией в вакууме	[239]
$\text{Co}(\text{acac})_2$	$\text{CoCl}_2 + \text{Hacac} \rightarrow \text{Co}(\text{acac})_2 + \text{NaCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$	Устойчивые на воздухе кристаллы. Очистка – возгонка в вакууме	[240]

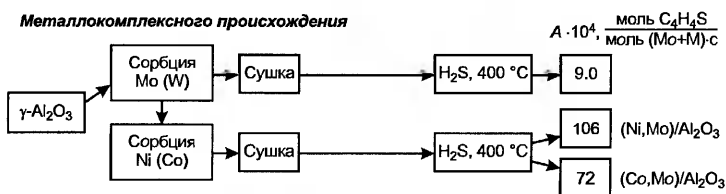
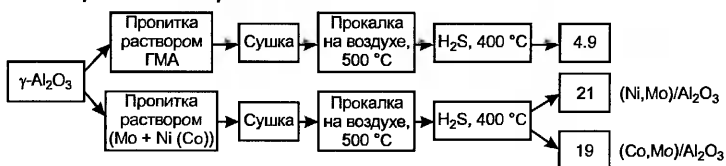
Металлокомплексного происхождения**Стандартный метод пропитки**

Рис. 1.4. Схема приготовления катализаторов "металлокомплексного происхождения" (МКП) с использованием принципа "поверхностной сборки" непосредственного предшественника активного компонента в сравнении со стандартным методом пропитки по влажности (СТ).

Основная идея принципа "поверхностной сборки" заключается в реализации условий сорбции второго наносимого металла на поверхностных металлокомплексах нанесенного первого металла. Это создает предпосылки хорошего перемешивания наносимых металлов уже на стадии пропитки и исключает необходимость введения стадии прокалки. Справа приведена активность сульфидных катализаторов в модельной реакции гидрогенолиза тиафена при 300°C .

Таблица 1.6

Влияние метода приготовления (Ni,W)/SiO₂ катализаторов на их активность (А) в реакции гидрогенолиза тиафена при 300 °С

Катализатор*	Химический состав				$A \cdot 10^4$, моль C_2H_4S г-ат. $(Ni + W) \cdot c$
	Содержание, мас. %			λ^{**}	
	Ni	W	S		
Ni/SiO ₂ (МОП)	2.4	0	1.2	1.0	1.9
W/SiO ₂ (МОП)	0	7.8	2.3	0	2.5
(Ni,W)/SiO ₂ (A-1)	1.2	7.8	—	0.32	117
(Ni,W)/SiO ₂ (A-2)	1.6	7.8	2.3	0.39	97
(Ni,W)/SiO ₂ (A-3)	1.4	7.8	2.4	0.36	81
(Ni,W)/SiO ₂ (A-4)	0.6	7.8	2.4	0.20	170
(Ni,W)/SiO ₂ (A-4)	0.5	3.2	1.15	0.33	156
(Ni,W)/SiO ₂ (B-1)	1.0	5.0	—	0.38	89
(Ni,W)/SiO ₂ (B-2)	0.3	2.4	1.0	0.28	160
(Ni,W)/SiO ₂ (CT-1)	0.6	6.0	—	0.24	40
(Ni,W)/SiO ₂ (CT-2)	1.0	6.4	2.2	0.33	50

* Индекс у катализаторов МОП соответствует методу приготовления (см. рис. 1.3, табл. 1.1).

** λ — атомное отношение, λ = Ni/(Ni + W).

Таблица 1.7

Влияние метода приготовления (Ni,Mo)/SiO₂ катализаторов на их активность (А) в реакции гидрогенолиза тиафена при 300 °С

Катализатор*	Химический состав				$A \cdot 10^4$, моль C_4H_4S г-ат. (Ni + W) · с
	Содержание, мас. %			λ^{**}	
	Ni	Mo	S		
Mo/SiO ₂ (МОП)	0	2.7	1.75	0	6.6
(Ni,Mo)/SiO ₂ (A-1)	1.0	2.7	2.2	0.37	44
(Ni,Mo)/SiO ₂ (A-2)	1.1	2.7	2.8	0.40	50
(Ni,Mo)/SiO ₂ (A-3)	0.85	2.7	2.0	0.34	44
(Ni,Mo)/SiO ₂ (A-4)	1.0	2.7	2.4	0.37	64
(Ni,Mo)/SiO ₂ (B-2)	1.1	2.9	2.6	0.39	35
(Ni,Mo)/SiO ₂ (CT-1)	1.0	2.7	2.0	0.37	18
(Ni,Mo)/SiO ₂ (CT-2)	0.8	2.3	1.9	0.36	30

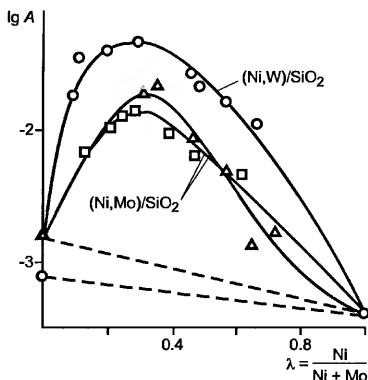
* Индекс у катализаторов МОП соответствует методу приготовления (см. рис. 1.3, табл. 1.1).

** λ — атомное отношение, λ = Ni/(Ni + Mo).

Однако приготовление нанесенных сульфидных катализаторов с использованием металлоорганических соединений связано с рядом трудностей — сложность синтеза, высокая реакционная способность, инертная атмосфера, органические растворители и т. д. Все это существенно ограничивало распространение данного метода, поэтому дальнейшие усилия были направлены на поиск более простых и доступных методов приготовления. Ориентиром при этом служили катализаторы "металлоорганического происхождения", обладающие наиболее высокой активностью в реакции гидрогенолиза С—S-связи.

В настоящее время химия металлокомплексных соединений Mo, W, Ni и Co достаточно хорошо изучена (см., например, [250–258]). В литературе описаны методы синтеза и строение многочисленных металлокомплексов с O-, N-, S- и галогенсодержащими лигандами. С точки зрения препаративной химии для пригото-

Рис. 1.5. Влияние атомного отношения металлов в нанесенных на силикагель сульфидных катализаторах металлоорганического происхождения на их активность в реакции гидрогенолиза тиофена при 300 °С.



Приведена характерная зависимость, наблюдаемая для всех типов катализаторов, независимо от способа их приготовления и природы носителя. Максимум синергизма наблюдается в районе $\lambda = 0.3$, т. е. при атомном отношении Ni (Co) : Mo (W) = 1:2. (Ni,Mo) катализаторы различаются последовательностью нанесения (катализаторы А-2 и В-2, рис. 1.3). Совпадение кривых свидетельствует о том, что для формирования активного компонента оптимального состава неважно, какой из металлов будет нанесен сначала, а какой — во вторую очередь. Определяющую роль играет в этом случае образование биметаллического предшественника уже на стадии нанесения. Видно также, что величина синергического эффекта для (Ni,W) катализаторов выше, чем для (Ni,Mo), и достигает в первом случае двух порядков. Штрихами показаны линии аддитивности.

Нанесенных катализаторов несомненный интерес представляют комплексные соединения Mo и W, содержащие два и более атомов металла в молекуле. Если же исходить из доступности, простоты синтеза, растворимости и устойчивости в водных средах, а также из требований отсутствия токсичных выбросов при разложении, наиболее подходящими соединениями следует признать карбоксилаты, ацетилацетонаты, оксалаты и другие соединения Mo и W с O-содержащими лигандами. Что же касается соединений Ni и Co, то выбор здесь более широкий. Исходя из окружения этих атомов в составе активного компонента сульфидных катализаторов (см. ниже), представляются весьма привлекательными дитиолатные комплексы Ni и Co [256–258].

В литературе имеется много примеров использования металлокомплексов для приготовления нанесенных катализаторов [234, 235, 259, 260]. Нанесенные на Al₂O₃ сульфидные катализаторы были получены через стадию закрепления кластеров Mo, содержащих 3, 4 и 6 атомов металла в молекуле [261, 262]. В качестве комплексообразующих лигандов исходные кластеры содержали ацетат-, оксалат-, сульфид- и галогенид-анионы. Известны также примеры использования при приготовлении нанесенных катализаторов комплексов молибдена с ацетилацетонатными [263, 264], оксалатными [265, 266], алкоксидными [267–269] лигандами, а также тиомолибдат аммония [270].

В Институте катализа СО РАН для приготовления нанесенных на Al₂O₃ сульфидных катализаторов был использован целый ряд металлокомплексов Mo, W, Ni и Co.

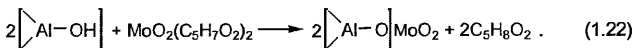
На рис. 1.4 представлена обобщенная схема приготовления моно- и биметаллических сульфидных катализаторов как с использованием металлокомплексов Mo, W, Ni и Co (катализаторы металлокомплексного происхождения, индекс МКП), так и традиционным методом пропитки по влагоемкости раствором двух солей (стандартный метод пропитки, индекс СТ) (см. табл. 1.1). Выбор того или иного комплекса был продиктован требованиями к методу приготовления, сформулированными в начале этой главы. Возможности данного подхода проиллюстрируем на примере ацетилацетонатных и оксалатных комплексов молибдена.

β-Дикетонаты переходных металлов широко используются в различных областях химии (см., например, [271, 272]). Их отличает простота синтеза, доступность

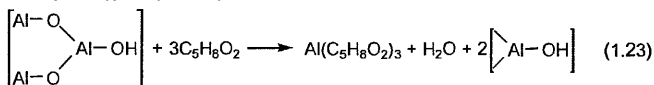
реагентов, термическая устойчивость, хорошая растворимость и летучесть. Введением заместителей в лиганд можно в широких пределах регулировать реакционную способность комплексов. Методика синтеза ацетилацетоната молибдена $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (обозначим его $\{\text{Mo}(\text{асас})\}$) хорошо отработана (см., например, [273]), известна также его структура [274]. Его взаимодействие с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ изучено в работах [263, 275]. Кроме того, данное соединение используется в качестве катализатора для различных реакций в гомогенных системах [276].

Еще более разнообразна химия соединений молибдена со щавелевой кислотой. Известны оксалаты молибдена, содержащие от 1 до 6 атомов Mo в молекуле, при этом степень окисления металла может изменяться от 6+ до 3+ [38]. Отличительными их свойствами также является простота синтеза, доступность реагентов, хорошая термическая устойчивость и растворимость. Для приготовления нанесенных катализаторов в Институте катализа СО РАН были использованы би- и трехъядерные оксалатные комплексы молибдена – $[\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и $[\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ (обозначим их соответственно $\{\text{Mo}_2(\text{ox})\}$ и $\{\text{Mo}_3(\text{ox})\}$). Их строение и свойства изучены в работах [277, 278].

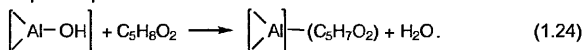
При контакте $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с бензольным раствором ацетилацетоната молибдена происходит быстрое обесцвечивание желтого раствора и окрашивание носителя в цвет, несколько отличный от исходного комплекса. В данных условиях сорбции количество адсорбированного молибдена не превышает 1.5 мас.%, поэтому для получения катализаторов с большим содержанием молибдена сорбцию проводили в несколько циклов. Для этого носитель обрабатывали насыщенным раствором $\{\text{Mo}(\text{асас})\}$, затем тщательно промывали чистым бензолом, сушили под ИК-лампой и вновь обрабатывали раствором $\{\text{Mo}(\text{асас})\}$. Таким образом, за шесть циклов удалось приготовить катализатор, содержащий 10 мас.% Mo. Изучение пропиточного раствора методом ЯМР на ядрах ^{95}Mo , ^{27}Al , ^{17}O и ^{13}C , а также катализаторов методом ИК-спектроскопии показало, что взаимодействие $\{\text{Mo}(\text{асас})\}$ протекает по механизму лигандного замещения с отщеплением ацетилацетонатных лигандов по схеме [279]:



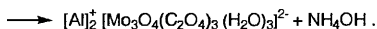
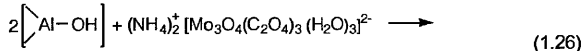
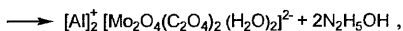
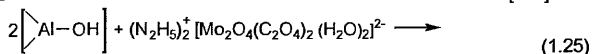
Образующийся ацетилацетон взаимодействует с OH-группами носителя с образованием в растворе ацетилацетоната алюминия



и поверхностных ацетилацетонатов алюминия



Иначе протекает взаимодействие анионных оксалатных комплексов Mo^{V} и Mo^{IV} . При контакте водного раствора $\{\text{Mo}_2(\text{ox})\}$ и $\{\text{Mo}_3(\text{ox})\}$ с поверхностью оксида алюминия происходит частичное или полное обесцвечивание раствора (в зависимости от концентрации молибдена в растворе) и окрашивание носителя в красный цвет. В процессе сорбции увеличивается pH раствора (рис. 1.6,а, 1.7,а), что свидетельствует об ионном обмене катиона комплекса на макрокатион носителя по схеме [279]:



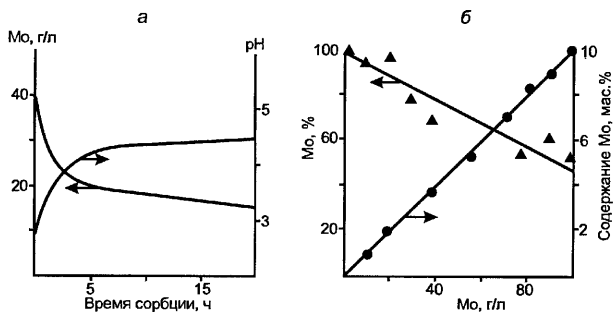


Рис. 1.6. Сорбция $\{Mo_2(ox)\}$ из водного раствора поверхностью оксида алюминия:

а – изменение pH и концентрации раствора $\{Mo_2(ox)\}$ в ходе сорбции; б – зависимость содержания молибдена в катализаторе (мас. %) и степени извлечения молибдена из раствора (%) от концентрации $\{Mo_2(ox)\}$ в растворе.

Содержание молибдена в катализаторах зависит от концентрации пропиточного раствора, температуры и времени сорбции (см. рис. 1.6,б, 1.7,б). Основное количество молибдена извлекается из раствора в первые два часа сорбции, затем скорость сорбции существенно снижается. Равновесная степень извлечения молибдена из раствора уменьшается с увеличением концентрации молибдена в растворе, что свидетельствует об обратимом характере сорбции. Согласно данным ЯМР, строение комплексов в растворах после контакта с носителем не изменяется по сравнению с первоначальным.

Однако наряду с реакцией ионного обмена протекает реакция замещения оксалатных лигандов. Об этом свидетельствуют данные ЯМР, согласно которым в растворе после сорбции обнаружены оксалаты алюминия общей формулы $H_3[Al(OH)_{2x}(C_2O_4)_{4-3x}]$. Поскольку сорбция комплексов осуществляется из кислых рас-

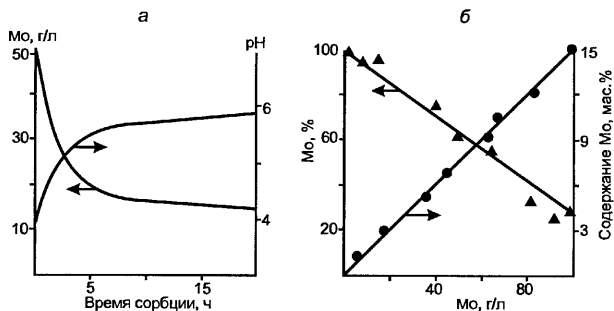
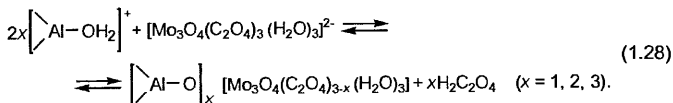
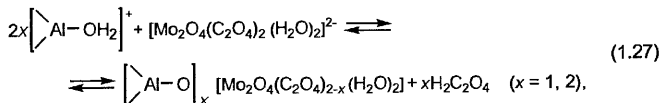


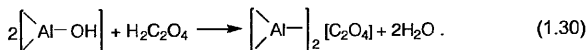
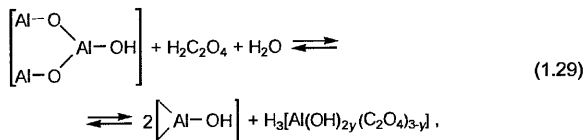
Рис. 1.7. Сорбция $\{Mo_3(ox)\}$ из водного раствора поверхностью оксида алюминия:

а – изменение pH и концентрации раствора $\{Mo_3(ox)\}$ в ходе сорбции; б – зависимость содержания молибдена в катализаторе (мас. %) и степени извлечения молибдена из раствора (%) от концентрации $\{Mo_3(ox)\}$ в растворе.

воров, то вследствие протонирования поверхностных OH-групп (реакция (1.12)) поверхность носителя приобретает положительный (+) заряд. Поэтому протекают следующие реакции [279]:



Образующаяся щавелевая кислота взаимодействует с OH-группами носителя с образованием в растворе и на поверхности носителя оксалатных комплексов алюминия:



Важной особенностью взаимодействия всех трех комплексов с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является сохранение степени окисления Mo^{6+} , Mo^{5+} и Mo^{4+} соответственно в поверхностных соединениях [280] и сохранение строения остовного фрагмента $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ и $[\text{Mo}_3\text{O}_4]^{4+}$ с типичными для них межатомными расстояниями $\text{Mo-Mo} = 2.53$ и $2.49 \text{ \AA}$ соответственно [281, 282].

Одним из замечательных свойств закрепленных металлокомплексов является возможность обмена "внешних" лигандов в поверхностных соединениях [9,10]. Это позволяет синтезировать на поверхности носителей уникальные комплексы, которые не могут быть получены в растворе. Именно на этом принципе осуществляется "поверхностная сборка" непосредственного предшественника активного компонента сульфидных катализаторов. Оксалатные лиганды из поверхностных комплексов молибдена могут быть удалены обработкой катализаторов раствором аммиака (рис. 1.8), при этом образуются поверхностные гидроксиды молибдена. Именно созданием подходящих лигандов в поверхностном комплексе Mo, подбором природы исходного комплекса Ni или Co, а также подбором условий их сорбции удалось осуществить преимущественную сорбцию Ni (Co) на поверхностных соединениях молибдена. Степень извлечения Ni (Co) из раствора Mo-содержащим носителем достигает 90 %, тогда как эти комплексы в тех же условиях практически не сорбируются чистым носителем [283, 284]. Использование комплексов различной нуклеарности дает возможность синтезировать поверхностные соединения с различной стехиометрией металлов. На разработанный способ приготовления катализаторов методом "поверхностной сборки" непосредственного предшественника активного компонента получен патент России [201].

Как следует из рис. 1.4 и табл. 1.8, монометаллические сульфидные катализаторы МКП примерно в 2 раза превосходят по своей активности пропиточные катализаторы (СТ) соответствующего химического состава, несмотря на то что во всех случаях были получены рентгеноаморфные образцы [284]. Очень важная деталь: в сульфидных катализаторах $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ стехиометрия S : Mo с высокой точностью близ-

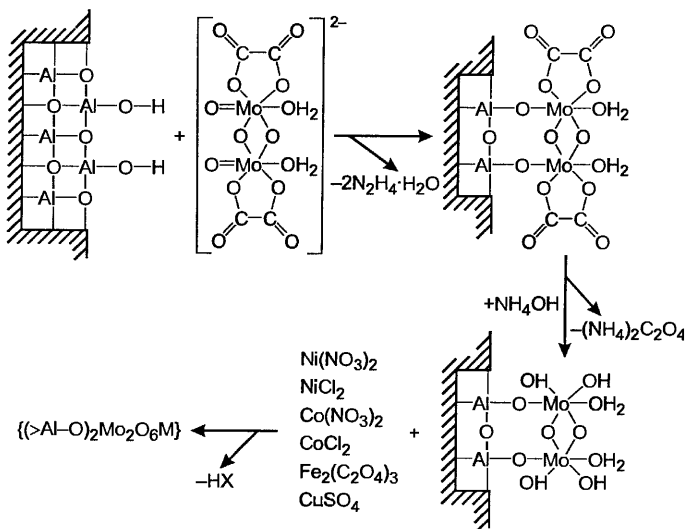


Рис. 1.8. Схема приготовления сульфидных катализаторов по методу "поверхностной сборки" непосредственного предшественника активного компонента.

Оксид алюминия обрабатывали водным раствором оксалата молибдена, при этом происходит обесцвечивание раствора и окрашивание носителя в красный цвет. Во время сорбции увеличивается pH раствора от 3.0 до 4.5 [279].

ка к двум (см. табл. 1.7), тогда как в нанесенных на SiO_2 сульфидных катализаторах МОП она могла быть значительно меньше двух (см. табл. 1.6, 1.7). К этому вопросу мы вернемся в гл. 2. Для Ni и Co катализаторов стехиометрия S : M свидетельствует об образовании поверхностных сульфидов переменного состава (см. табл. 1.8).

Таблица 1.8

Влияние метода приготовления монометаллических сульфидных катализаторов на их активность (A) в реакции гидрогенолиза тиафена при 300 °C

Катализатор	Содержание, мас. %				S : M	$A \cdot 10^4$, моль $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$ г-ат.М·с
	Ni	Co	Mo	S		
Mo/Al ₂ O ₃ (МКП)	—	—	3.2	2.0	1.89	8.4
Mo/Al ₂ O ₃ (МКП)	—	—	8.2	5.4	1.98	9.0
Mo/Al ₂ O ₃ (СТ)	—	—	3.5	2.3	1.97	5.4
Mo/Al ₂ O ₃ (СТ)	—	—	8.0	5.3	1.99	4.9
Ni/Al ₂ O ₃ (МКП)	2.3	—	—	1.3	1.60	2.0
Ni/Al ₂ O ₃ (СТ)	2.5	—	—	1.8	1.32	1.3
Co/Al ₂ O ₃ (МКП)	—	2.2	—	1.2	1.01	2.2
Co/Al ₂ O ₃ (СТ)	—	2.5	—	2.0	1.48	1.0

Таблица 1.9

Влияние метода приготовления биметаллических катализаторов на их атомную каталитическую активность (АКА) в реакции гидрогенолиза тиюфена при 300 °С

Катализатор	Химический состав						АКА · 10 ² , моль C ₄ H ₄ S г-ат. Ni (Co) · с
	Содержание, мас. %				λ*	S : M	
	Ni	Co	Mo	S			
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃ (МКП)	0.6	—	2.4	1.7	0.28	2.13	4.5
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃ (МКП)	1.5	—	7.5	5.8	0.25	2.32	3.8
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃ (МКП)	2.1	—	11.0	8.2	0.24	2.21	4.1
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃ (СТ)	0.5	—	2.1	1.5	0.28	2.14	1.1
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃ (СТ)	1.5	—	7.5	6.1	0.25	2.44	0.8
(Ni,Mo)S ₂	0.3	—	—	—	—	—	0.4
(Co,Mo)/Al ₂ O ₃ (МКП)	—	0.6	2.1	1.9	0.31	2.71	2.1
(Co,Mo)/Al ₂ O ₃ (МКП)	—	1.5	7.5	5.8	0.25	2.33	2.9
(Co,Mo)/Al ₂ O ₃ (СТ)	—	0.8	4.2	3.3	0.24	2.36	1.1
(Co,Mo)/Al ₂ O ₃ (СТ)	—	1.5	7.5	6.0	0.25	2.40	0.8

* λ – атомное отношение, $\lambda = \text{Ni (Co)} / [\text{Ni (Co)} + \text{Mo}]$.

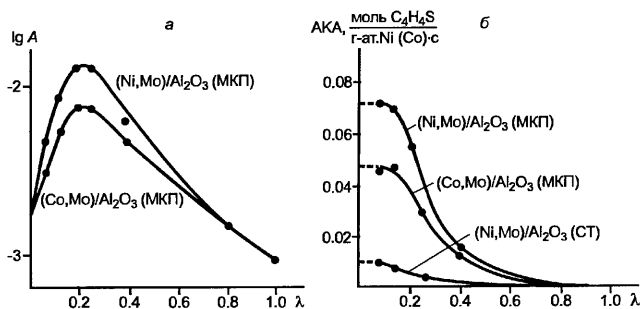


Рис. 1.9. Типичная зависимость активности катализаторов “металлокомплексного происхождения” в реакции гидрогенолиза тиюфена при 300 °С от атомного соотношения металлов в катализаторе.

Аналогичная картина с максимумом синергизма в районе $\lambda = 0.3$ наблюдается и для пропиточных катализаторов, хотя величина синергического эффекта в последнем случае ниже (рис. 1.9,а). Это дает основание для утверждения общности природы активного компонента данных катализаторов независимо от метода приготовления, природы металлов и носителя. Отклонения от оптимума в ту или другую сторону, обнаруженное в ряде работ, может быть причиной, скорее всего, неоднородного состава поверхностных соединений, когда часть атомов металла внедряется в приповерхностные слои носителя и не образует биметаллического активного компонента в процессе осернения катализаторов. На рис. 1.9,б приведена атомная каталитическая активность (АКА). АКА получают при отнесении общего уровня активности к 1 атому Ni (Co) в предположении, что все атомы Ni (Co) находятся на поверхности и принимают участие в катализе. В катализаторах с большим содержанием Ni и малым содержанием Mo (W) АКА невелика потому, что только часть атомов Ni входит в состав биметаллических активных центров, основная же часть Ni находится в виде высокодисперсных сульфидных частиц, активность которых существенно ниже. В области максимального синергического эффекта все атомы Ni и Mo (W) входят в состав биметаллических активных центров и принимают участие в катализе. В катализаторах с малым относительным содержанием никеля весь Ni, но не весь Mo (W) входят в состав биметаллических активных центров, поэтому АКА находится на постоянном уровне, и вкладом в активность сульфидов Mo (W) можно пренебречь из-за их низкой активности.

Таблица 1.10

Влияние распределения активного компонента по радиусу зерна (Ni,Mo) катализаторов на их активность (A, моль C_2H_4S /моль (Ni+Mo)·с)

Распределение активного компонента	Содержание M, мас.%		λ	$A \cdot 10^4$
	Ni	Mo		
Равномерное	2.0	8.4	0.28	0.94
Корочковое	0.9	3.0	0.33	1.00
"Желток"	1.2	4.3	0.31	0.83

После осернения в H_2S при температуре 400 °С активность биметаллических катализаторов МКП в реакции гидрогенолиза тиофена уже в 3–4 раза превосходит активность пропиточных образцов и сопоставима с активностью катализаторов "металлоорганического происхождения" (табл. 1.9). Максимальный синергический эффект также наблюдался [284] при атомном отношении Ni (Co) : Mo = 1 : 2 (рис. 1.9).

Как будет показано ниже, основной причиной высокой активности катализаторов "металлокомплексного происхождения" является достаточно однородный состав поверхностных соединений.

Важным достоинством катализаторов МКП является возможность регулирования распределения активного компонента как по радиусу зерна катализатора ("макрораспределение"), так и по поверхности пор различного размера ("микрораспределение") [32]. Катализаторы с различным "макрораспределением" имеют примерно одинаковую активность в реакции гидрогенолиза тиофена (табл. 1.10). Это обстоятельство, а также одинаковая активность у катализаторов с различным содержанием металлов, но с оптимальным атомным отношением являются дополнительными аргументами в пользу "поверхностной сборки". В противном случае при раздельной сорбции Ni (Co) и Mo активность таких катализаторов должна быть существенно ниже из-за ярко выраженного синергизма.

Рис. 1.10. Влияние времени контакта $\gamma-Al_2O_3$ с водным раствором оксалата молибдена $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ на локализацию MoS_2 по поверхности пор различного размера [32].

Время сорбции (мин): 1 – 5; 2 – 30; 3 – 60; 4 – 1200. Вертикальная штриховая линия – эффективный радиус пор.

Методика определения "микрораспределения" MoS_2 на поверхности пор носителя подробно описана в [30, 31]. Поры катализатора заполняли капиллярно сконденсированной водой и определяли величину хемосорбированного кислорода, характеризующую количество молибдена, локализованного в макропорах. Десорбируя воду из пор при уменьшении относительного давления паров воды от 0.99 до 0.05, измеряли количество кислорода, поглощенного катализатором при фиксированных значениях $(PIP_{s})_{H_2O}$. "Микрораспределение" выражали в виде функции $\Delta n/\Delta \lg R = f(R)$, которую получали дифференцированием по $\lg R$ экспериментальной кривой $n = f[(PIP_{s})_{H_2O}]$, где n – общее количество адсорбированного кислорода; $\Delta n/\Delta \lg R$ – количество центров адсорбции кислорода в данном интервале размера пор; R – радиус пор. Из рисунка видно, что в начальный момент времени молибден концентрируется преимущественно на поверхности широких пор. По мере приближения к состоянию адсорбционного равновесия молибден перемещается в область тонких пор, при этом степень покрытия (поверхностная концентрация) поверхности носителя молибденом становится значительно выше в области тонких пор по сравнению с широкими порами. По-видимому, это обусловлено неоднородностью поверхности оксида алюминия, причем степень неоднородности возрастает в местах дефектов кристаллической решетки, в местах контакта первичных частиц и в микротрещинах.

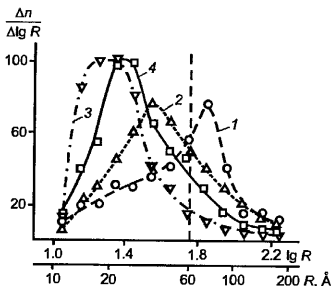


Таблица 1.11

Распределение MoS_2 по различным интервалам радиуса пор $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

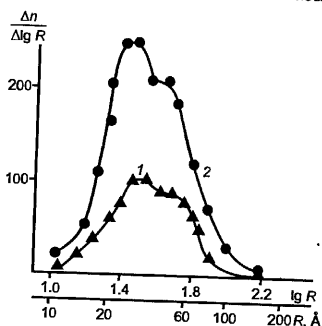
Образец	Mo, мг/г ката- лизатора	Содержание Mo при разных радиусах пор, Å							
		<20		20-50		50-100		>100	
		%	мг	%	мг	%	мг	%	мг
A-1	30	22.6	6.8	40.3	12.1	25.5	7.6	11.6	3.5
A-2	40	23.0	9.2	48.8	19.5	15.9	6.4	12.3	4.9
A-3	45	50.7	22.8	36.9	16.6	2.4	1.1	10.0	4.5
A-4	50	40.0	22.0	33.0	16.5	16.0	8.0	11.0	5.5

Между "макро-" и "микрораспределением" активного компонента существует определенная зависимость (рис. 1.10, табл. 1.10). Так, для корочкового типа "макрораспределения" характерно концентрирование MoS_2 в широких порах, тогда как при равномерном "макрораспределении" MoS_2 локализуется преимущественно в порах размером менее 50 Å.

Для количественной оценки поверхностной концентрации MoS_2 дифференциальные кривые на рис. 1.10 были проинтегрированы по порам различного размера (табл. 1.11). Из табл. 1.11 следует, что в начальный момент сорбции комплекса только около 20 % MoS_2 от общего его содержания в катализаторе локализовано в тонких порах. При приближении к состоянию адсорбционного равновесия количество MoS_2 в тонких порах возрастает до 50 %, а относительное содержание MoS_2 в широких порах существенно не меняется. После нанесения Ni характер "макро-" и "микрораспределения" остается прежним (рис. 1.11). Это означает, что в процессе сорбции Ni не происходит перераспределения Mo по поверхности носителя. Кроме того, эти данные еще раз подтверждают преимущественную сорбцию Ni на поверхностных комплексах Mo. Что же касается каталитических свойств, то активность катализаторов в реакции гидрогенолиза тиофена, которая протекает в кинетической области, не зависит от характера "макро-" и "микрораспределения" (см. табл. 1.10). Не обнаружено этого влияния и в процессах гидроочистки легких нефтяных фракций. По-видимому, следует ожидать, что эффект "микрораспределения" должен проявиться в гидроочистке тяжелых нефтяных остатков.

Рис. 1.11. "Микрораспределение" активного компонента по поверхности пор различного размера в катализаторах $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (кривая 1) и $(\text{Ni}, \text{Mo}, \text{S})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (кривая 2).

Второй катализатор получен методом "поверхностной сборки" путем закрепления комплексов Ni на поверхностных соединениях Mo с последующим ослерением. Совпадение характера кривых



свидетельствует о том, что Ni локализован вместе с молибденом. В противном случае следовало бы ожидать различия в форме и положении кривых адсорбции. Очень важно, что стехиометрия адсорбции O : Ni с хорошей точностью равна 1.0. Это говорит о том, что в биметаллических катализаторах центрами адсорбции являются ионы Ni, тогда как ионы Mo недоступны для адсорбции кислорода. Более того, данная стехиометрия свидетельствует об участии всех атомов нанесенного Ni в хемосорбции, т. е. весь Ni доступен для активации реагирующих молекул. По-видимому, именно по этой причине, а также вследствие более однородного состава поверхностных соединений катализаторы металлокомплексного происхождения превосходят по активности стандартные катализаторы, приготовленные методом пропитки.

1.9. Приготовление сульфидных катализаторов через металлокомплексы с серосодержащими лигандами

Как показано в разд. 1.6, 1.8, серьезной проблемой получения сульфидных катализаторов остается их осернение. Осернение в сероводороде дает наилучшие и воспроизводимые результаты, тем не менее весьма интересной представляется задача получения на поверхности носителя металлокомплексов, содержащих связанную серу в количестве, достаточном для получения сульфидной формы катализатора в отсутствие осерняющего агента, в частности сероводорода. В связи с этим в Институте катализа СО РАН были выполнены исследования по поиску и синтезу комплексов молибдена с серосодержащими лигандами.

В последние годы резко возрос интерес химиков к исследованию свойств комплексов молибдена с серосодержащими лигандами. Это обусловлено несколькими обстоятельствами. С одной стороны, успехи в области ферментативного катализа продемонстрировали, что многие окислительно-восстановительные процессы в живой природе катализируются молибденсодержащими ферментами, в которых первую координационную сферу молибдена составляют атомы серы [285, 286]. Поэтому Mo–S-комплексы являются хорошими модельными объектами для изучения процессов электронного переноса в ходе окислительно-восстановительных каталитических реакций. Другой важный аспект научной привлекательности Mo–S-системы – это то, что оба элемента имеют широкий диапазон степеней окисления, поэтому в индивидуальном соединении они могут проявлять неожиданные сочетания окислительно-восстановительных свойств, что открывает неограниченные возможности синтеза новых Mo–S-комплексов [287].

В настоящее время выполнено синтезирование и изучены свойства большого ряда координационных соединений молибдена, содержащих следующие остовные фрагменты: $\{\text{Mo}_2\text{S}_2\}^{n+}$, $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}^{n+}$, $\{\text{Mo}_4\text{S}_4\}^{n+}$, $\{\text{Mo}=\text{S}\}^{n+}$ и др. [288], в которых степень окисления молибдена изменяется от Mo^{III} до Mo^{VI} при $n = 2-6$. Однако наиболее изученными являются биядерные соединения Mo^{V} с остовным фрагментом $\{\text{Mo}_2\text{S}_2\}^{n+}$ [287], поскольку именно Mo^{V} обнаружен в биологических системах [285, 286]. В данном остовном фрагменте атомы Mo^{V} связаны двумя мостиками из атомов серы, поэтому комплексы являются диамагнитными, что позволяет исследовать их методом ЯМР на различных ядрах.

Синтез металлокомплексов осуществляли в водной среде по методикам, аналогичным описанным в [287], при этом соотношение $\text{Mo} : \text{S}$ варьировали от 1 : 1 до 1 : 6. В качестве исходного соединения использовали MoO_3 . Реакцию проводили в водном растворе полисульфидной серы при кипячении с обратным холодильником до полного растворения оксида молибдена. Аммиачный раствор полисульфидной серы готовили по методике, приведенной в [289].

Катализаторы готовили обработкой носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки А-64 производства Рязанского НПЗ) водным раствором комплекса молибдена. Катализатор промывали водой до нейтральной реакции и обрабатывали водным раствором ацетата никеля или кобальта. Затем катализатор вновь промывали водой до нейтральной реакции и сушили под ИК-лампой.

Полученные комплексы в растворе и в твердом состоянии были охарактеризованы методами ЯМР на ядрах ^{95}Mo и ^{17}O , ИКФП и EXAFS [290]. Было показано, что эти комплексы имеют остовный фрагмент $\{(\eta\text{-S}_2)\text{Mo}^{\text{V}}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}^{\text{V}}(\eta\text{-S}_2)\}^{2+}$, содержащий мостиковые атомы серы и бидентантный $(\text{S}_2)^{2-}$ лиганд. Образование остовного фрагмента $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}-(\mu\text{-S})_2-\eta\text{-S}_2\}$ можно представить следующим образом [291]. На первой стадии происходит замещение атомов кислорода в молибдат-анионе:

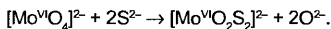
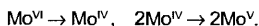
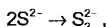


Таблица 1.12

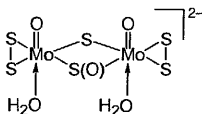
**Сравнение активности нанесенных на оксид алюминия
сульфидных катализаторов, приготовленных различными методами,
в реакции гидрогенолиза тиафена при 300 °С (А, моль C_4H_4S /моль (ΣM) · ч)**

Метод приготовления	Состав катализатора	А
Промышленные катализаторы	ГО-117 (Ni,Mo)	20
	ГО-70 (Co,Mo)	17
С использованием оксалатов молибдена	(Ni,Mo)	64
	(Co,Mo)	40
С использованием комплексов молибдена с серосодержащими лигандами	(Ni,Mo)	40
	(Ni,Mo)	34
	(Ni,Mo)	48
	(Ni,Mo)	40
	(Co,Mo)	37

На второй стадии возможно протекание внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции, при этом восстановителем служит S^{2-} -анион:



При недостатке серы $S : Mo = 2 : 1$ наблюдается образование смеси биядерных комплексов Mo^V и моноядерных Mo^{VI} . При $S : Mo = 1 : 3$ сигнал в спектрах ЯМР ^{95}Mo от Mo^{VI} исчезает и в растворе образуются только биядерные комплексы Mo^V , которые представляют собой смесь изомеров общего строения:



При контакте водного раствора комплексов с носителем происходит обесцвечивание раствора и окрашивание носителя в красный цвет. Как и в случае оксалатных комплексов, сорбция полученных комплексов является обратимой, о чем свидетельствуют данные ЯМР [290]. Согласно данным EXAFS, межатомное расстояние $Mo-Mo$ составляет 2.86 Å как в растворе, так и на поверхности носителя. После закрепления на поверхности в координационной сфере молибдена появляются атомы кислорода носителя [290]. Согласно данным ИКФП и EXAFS, взаимодействие солей никеля и кобальта с поверхностными соединениями молибдена происходит с участием атомов кислорода у атомов молибдена [290].

Следующий важный этап в получении сульфидных катализаторов – термическое разложение поверхностных металлокомплексов в условиях, исключающих "потерю" поверхностной серы. Этот процесс для аналогичных комплексов был достаточно подробно изучен в [292]. В данном случае эмпирический подбор условий термического разложения позволил нам оптимизировать этот процесс, основным критерием при этом служила активность катализаторов в сопоставлении с активностью катализаторов металлокомплексного происхождения (табл. 1.12).

Как следует из табл. 1.12, использование комплексов молибдена с серосодержащими лигандами позволяет получать катализаторы, активность которых сопоставима с активностью катализаторов, полученных хорошо отработанным методом с использованием оксалатов молибдена [201], и значительно превосходит активность промышленных катализаторов. В то же время разработанный метод имеет важные достоинства:

- используются простые, доступные и дешевые реагенты;
- применяются устойчивые на воздухе водные растворы;
- нанесенные комплексы и катализаторы не имеют запаха и не дают токсичных выбросов при термическом разложении;
- сульфидная форма катализаторов может быть получена непосредственно в каталитическом реакторе по месту эксплуатации катализаторов и не требует дополнительных осерняющих агентов.

На разработанный способ приготовления такого типа катализаторов получен патент Российской Федерации [293].

В заключение данной главы хотелось бы сделать некоторые общие замечания по проблеме приготовления сульфидных катализаторов. Технология приготовления катализаторов гидроочистки методом пропитки хорошо отработана, хотя подбор условий проведения отдельных стадий и сочетание их в единую технологическую цепочку осуществляется эмпирическим путем. Несмотря на то, что все стадии хорошо изучены и описаны в литературе, при приготовлении катализаторов возникают определенные трудности контроля и управления процессом из-за сложности физико-химических превращений. Протекание побочных процессов, приводящее к образованию малоактивных в катализе поверхностных соединений, препятствует реализации всех потенциальных возможностей создания высокоактивных катализаторов. Метод пропитки не позволяет целенаправленно синтезировать активный компонент определенного состава и регулировать его распределение по поверхности пор носителя, что является дополнительной возможностью повышения эффективности катализаторов.

Дальнейший прогресс в этой области приготовления катализаторов возможен, по-видимому, в двух направлениях – модифицирование свойств носителей путем введения различных добавок и использование новых типов носителей, а также разработка новых подходов целенаправленного синтеза непосредственного предшественника активного компонента [294, 295]. По нашему мнению, второй путь представляется более перспективным, поскольку применим к носителям любой природы, хотя и требует разработки принципиально новых подходов и методик, освоения новых технологических операций.

Литература

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.
2. *Contact catalysis* / Z.G. Szabo, D. Kallo (eds). Budapest, 1976. V. 2.
3. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск, 1983.
4. Le Page J.F. *Applied heterogeneous catalysis*. Paris, 1987.
5. *Технология катализаторов* / Под ред. И.П. Мухленова. Л., 1989.
6. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные сорбенты и носители катализаторов. Киев, 1982.
7. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. М., 1991.
8. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002.
9. Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск, 1980.
10. Yermakov Yu.I., Kuznetsov B.N., Zakharov V.A. *Catalysis by supported complexes*. New York, 1981.
11. Topsoe H., Clausen B.S. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1984. V. 26. P. 395.
12. Ермаков Ю.И. // *Успехи химии*. 1986. Т. 40. С. 499.
13. Prins R., de Beer B.H.J., Somorjai G.A. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1989. V. 31. P. 1.
14. Старцев А.Н. // *Успехи химии*. 1992. Т. 61. С. 332.
15. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. *Химия каталитических процессов*. М., 1981.
16. Grange P. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1980. V. 21. P. 135.

17. Furinsky E. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1980. V. 22. P. 371.
18. Ratnasamy P., Sivasanker S. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1980. V. 22. P. 401.
19. Lee S.-Y., Aris R. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1985. V. 27. P. 207.
20. Komiyagama M. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1985. V. 27. P. 341.
21. Neimark A.V., Khelifez L.I., Fenelonov V.B. // Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Devel. 1981. V. 20. P. 439.
22. Becker E.R., Wei I.J. // J. Catal. 1977. V. 46. P. 365–372.
23. Heise M.S., Schwarz J.A. // Preparation of catalysts, IV. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. B. V., 1987. P. 6.
24. Fierro J.L.G., Grange P., Delmon B. // Preparation of catalysts, IV. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. B. V., 1987. P. 591.
25. Goula M.A., Kordulis Ch., Lycourghiotis A., Fierro J.L.G. // J. Catal. 1992. V. 137. P. 285.
26. Yuang H.D., Weng H.-S. // Ind. Eng. Chem., Fund. 1983. V. 22. P. 224.
27. Asua J.M., Delmon B. // Ind. Eng. Chem., Res. 1986. V. 36. P. 32.
28. Белый А.С., Смоликов М.Д., Фенелонов В.Б., Гаврилов В.Ю., Дуплякин В.К. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 703.
29. Белый А.С., Смоликов М.Д., Фенелонов В.Б., Гаврилов В.Ю., Дуплякин В.К. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1414.
30. Белый А.С., Вдовина Т.Н., Смоликов М.Д., Дуплякин В.К. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 1216.
31. Вдовина Т.Н., Белый А.С., Смоликов М.Д., Дуплякин В.К. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 31. С. 945.
32. Вдовина Т.Н., Белый А.С., Шкуропат С.А., Старцев А.Н., Дуплякин В.К. // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. С. 170.
33. Mello F., Cervelly J., Hermana E. // Chem. Eng. Sci. 1980. V. 35. P. 2165.
34. Cervelly J., de la Banda J.F.G., Hermana E., Jimnez J.F. // Chem. Eng. Techn. 1976. V. 48. P. 520.
35. Родионов А.В., Дуплякин В.К., Левинтер М.Е. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 990.
36. Дуплякин В.К., Белый А.С., Родионов А.В., Алфеев В.С. // Хим. технология топлив и масел. 1991. № 1. С. 24.
37. Каров З.Г., Мохосоев М.В. Растворимость и свойства растворов соединений молибдена и вольфрама: Справ. Новосибирск, 1993.
38. Порай-Кошиц М.А., Атомян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М., 1974.
39. Evans H.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 3275.
40. Schrder F.A. // Acta Cryst. 1975. V. B31. P. 2294.
41. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л., 1986.
42. Ефремов В.А. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 1085.
43. Фомичев В.В., Полозникова М.Э., Кондратов В.И. // Успехи химии. 1992. Т. 61. С. 1601.
44. Морачевский Ю.В., Лебедева Л.И. // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. С. 2238.
45. Яцимирский К.Б., Алексеева И.И. // Журн. неорган. химии. 1959. Т. 4. С. 818.
46. Tütke K.-H. // Polyhedron. 1986. V. 5. P. 497.
47. Шапиро К.Я., Кулакова В.В., Евстегнеева Е.Д., Зуев В.Н., Ненашева Л.А. // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. С. 2238.
48. Griffith W.P., V.Lesniak P.J. // J. Chem. Soc. 1969. V. A. P. 1066.
49. Honig D.S., Kustin K. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 65.
50. Sasaki Y., Lindqvist I., Sillen L.G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1959. V. 9. P. 93.
51. Griffith W.P., Wickins T.D. // J. Chem. Soc. 1966. V. A. P. 1087.
52. Набываец В.И. // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. С. 653.
53. Yoshimura Y., Matsubayashi N., Sato T., Shimada H., Nishijima A. // Appl. Catal., A: General. 1991. V. 79. P. 145.
54. Busey R.H., Keller O.L. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 215.
55. Keppert D.L. // Progr. Inorg. Chem. 1962. V. 4. P. 199.
56. Jain D.V.S., Dogra S.K. // J. Chem. Soc. 1966. V. A. P. 284.
57. Sasaki Y., Sillen L.G. // Ark. Kemi. 1968. V. 29. P. 284.

58. Schwarzenbach G., Meier J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1958. V. 8. P. 302.
59. Basolo F., Pearson R.G. Mechanism of inorganic reactions. New York, London, Sydney, 1968.
60. Березин Б.Д., Голубчиков О.А. Координационная химия сольваток комплексов солей переходных металлов. М., 1992.
61. Feitknecht W., Schindler P. // Pure Appl. Chem. 1963. V. 6. P. 129.
62. Parfitt G.D. // Pure Appl. Chem. 1976. V. 48. P. 415.
63. Brunnelle J.P. // Pure Appl. Chem. 1978. V. 50. P. 1211.
64. Vodronis L., Akrotopulu A., Koutsoukos P.G., Lycourghiotis A. // Preparation of catalysts, IV. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. B. V., 1987. P. 309.
65. Hachiya K., Sasaki M., Sazuta Y., Mikami N., Yasunaga A. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 23.
66. Vordonis L., Spanos N., Koutsoukos P.G., Lycourghiotis A. // Langmuir. 1992. V. 8. P. 1736.
67. Spanos N., Lycourghiotis A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 4101.
68. Che M., Bonneviot L. // Pure Appl. Chem. 1988. V. 60. P. 1369.
69. De Bokx P.K., Wassenberg W.B.A., Glus J.W. // J. Catal. 1987. V. 104. P. 86.
70. Luck F. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1991. V. 100. P. 781.
71. Anderson J.H. // J. Catal. 1972. V. 26. P. 277.
72. James R.O., Healy T.W. // J. Coll. Interface Sci. 1972. V. 40. P. 4.
73. Tewari P.H., Lee W. // J. Coll. Interface Sci. 1972. V. 40. P. 42.
74. Hohl H., Stumm W. // J. Coll. Interface Sci. 1976. V. 55. P. 281.
75. Smith G.W., Jacobson H.W. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 1956.
76. Bonneviot L., Clause O., Manceau A., Dexpert H. // Catal. Today. 1989. V. 6. P. 39.
77. D'Aniello M.J. // J. Catal. 1981. V. 69. P. 9.
78. Brunnelle J.P., Sugier A. // C. R. Acad. Sci., Paris. 1973. T. C276. P. 1545.
79. Spanos N., Vodronis L., Kordulis Ch., Lycourghiotis A. // J. Catal. 1990. V. 124. P. 301.
80. Spanos N., Vodronis L., Kordulis Ch., Koutsoukos P.G., Lycourghiotis A. // J. Catal. 1990. V. 124. P. 315.
81. Kasztelan S., Payen E., Toulhoat J., Grimblot H., Bonnelle J.P. // Polyhedron. 1986. V. 5. P. 157.
82. Wang L., Hall W.K. // J. Catal. 1982. V. 77. P. 232.
83. Iannibello B.A., Trefiro F. // Z. anorg. allg. Chem. 1975. Bd 413. S. 293.
84. Caceras C.V., B.Fierro J.L., Lopez Agudo A., Blanco M.N., Thomas H.J. // J. Catal. 1985. V. 95. P. 501.
85. Aulmann M.A., Siri G.J., Blanco M.N., Caceras C.V., Thomas H.J. // Appl. Catal. 1983. V. 7. P. 139.
86. Iannibello A., Mitchell P.C.H. // Preparation of catalysts, II / B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs and G. Poncelet (eds). Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Sci. Publ. Co., 1971.
87. Van Veen J.A.R., M.Hendriks P.A.J. // Polyhedron. 1986. V. 5. P. 75.
88. Van Veen J.A.R., de Wit H., Emeis C.A., M.Heindriks P.A.J. // J. Catal. 1987. V. 107. P. 579.
89. Luthra N.P., Cheng W.C. // J. Catal. 1987. V. 107. P. 154.
90. Шмидт Ф.К., Ким Ен Хеа, Жданова К.П., Тимошкова Б.В., Алексеева Н.В. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 1519.
91. Mulcahy F.M., Fay M.J., Proctor A., Houalla M., Hercules D.M. // J. Catal. 1990. V. 124. P. 231.
92. Hanika J., Janousek V., Sporka K. // Coll. Czech. Chem. 1987. V. 52. P. 663–672.
93. Fujitani T., Ueki O., Echigoya E. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1989. V. 62. P. 2753.
94. James R.O., Healy T.W. // J. Coll. Interface Sci. 1972. V. 40. P. 42.
95. Koriyama M., Merril R.P., Harnsberger H.F. // J. Catal. 1980. V. 63. P. 35.
96. Fujiyama T. // J. Catal. 1987. V. 104. P. 323.
97. Otsuka M., Fujiyama T., Tsakumoto Y., Tsuiki H., Ueno B. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1987. V. 60. P. 2881.
98. Ryczkowski J. // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 40. P. 189.
99. Chu P., Petersen E.E., Radke C.J. // J. Catal. 1989. V. 117. P. 52.

100. Srinivasan R., Lin H.C., Weller S.W. // J. Catal. 1979. V. 57. P. 87.
101. Blanko M.N., Thomas H.J., Pereira E. // Rev. Cat.-amer. ing. q. uim. y quim. apl. 1979. V. 9. P. 119.
102. Goula M.A., Kordulis Ch., Lycourghiotis A. // Heterogeneous Catal.: Proc. 7th Intern. Symp. Bourgas, 1991. Pt 1. P. 407.
103. Matra A.M., Cant N.W., Trimm D.L. // Heterogeneous Catal.: Proc. 7th Intern. Symp. Bourgas, 1986. V. 27. P. 9.
104. Siri G.J., Morales M.I., Blanco M.N., Thomas H.J. // Appl. Catal. 1985. V. 19. P. 49.
105. Kural M.E., Cant N.W., Trimm D.L. // J. Chem. Techn. Biotechn. 1990. V. 47. P. 143.
106. Patent 3287280 U.S. / Colgan J.D., Chomitz N. 1966.
107. Patent 3749663, 3749664, 3755148, 3755150, 3755196 U.S. / Michelson G.A. 1973.
108. Souza G.L.M., Santos A.C.B., Lovate D.A., Faro A.C. // Catal. Today. 1989. V. 5. P. 451.
109. Yoshimura Y., Matsubayashi N., Sato T., Shimada H., Nichijima A. // Appl. Catal., A: General. 1991. V. 79. P. 145.
110. Tsigdinos G., Chen H.Y., Strensdand B.J. // Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Devel. 1981. V. 20. P. 619.
111. Cheng W.C., Pereira C.J. // Appl. Catal. 1987. V. 33. P. 331.
112. Rao P.K., Prosad V.V.D.N., Rao K.S., Chary K.V.R. // J. Catal. 1993. V. 142. P. 121.
113. Хейфец Л.И., Неймарк А.В., Фенелонов В.Б. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 760.
114. Гусев В.А., Гагарина В.А., Фенелонов В.Б. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 1574.
115. Komiyama M., Merrill R.P., Harnsberger H.F. // J. Catal. 1980. V. 63. P. 35.
116. Неймарк А.В., Письмен Л.М., Бабенко В.Е., Хейфец Л.И. // Теорет. основы хим. технологии. 1975. Т. 9. С. 369.
117. Lycourghiotis A., Cotinopoulos M. // React. Solids. 1985. V. 1. P. 95.
118. De Bokx P.K., Wassenberg W.B.A., Geus J.W. // J. Catal. 1987. V. 104. P. 86.
119. Reuel R.C., Bartholomew C.H. // J. Catal. 1984. V. 85. P. 63.
120. Mustard D.G., Bartolomew C.H. // J. Catal. 1981. V. 67. P. 186.
121. Chan S.S., Wachs I.E. // J. Catal. 1987. V. 103. P. 224.
122. Борисова М.С., Кузнецов Б.Н., Куликов В.И., Носкова В.П. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 15. С. 1028.
123. Margraf R., Leyrer J., Knözinger H., Taglauer E. // Surf. Sci. 1987. V. 189/190. P. 842.
124. Leyrer J., Margraf R., Taglauer E., Knözinger H. // Surf. Sci. 1988. V. 201. P. 603.
125. Leyrer J., Mey D., Knözinger H. // J. Catal. 1990. V. 124. P. 349.
126. Kisfaludi G., Reyser J., Knözinger H., Prins R. // J. Catal. 1991. V. 130. P. 192.
127. De Boer M., van Dillen A.J., Koningsberger D.C., Geus J.W., Boorman M.A., Wachs I.E. // Catal. Lett. 1991. V. 11. P. 227.
128. Haber J. // Proc. 8th Intern. Cong. Catal., Dechema, Weinheim: Verlag Chemie, 1984. V. 1. P. 85.
129. Chin R.L., Hercules D.M. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 3079.
130. Wivel C., Clausen B.S., Candia R., Morup S., Topsøe H. // J. Catal. 1984. V. 87. P. 497.
131. Topsøe N.-Y., Topsøe H. // J. Catal. 1982. V. 75. P. 354.
132. Arnoldy P., van den Heijant J.A.M., de Bok G.D., Moulijn J.A. // J. Catal. 1985. V. 92. P. 35.
133. Weber Th., Muijsers J.C., van Wolput J.H.M.C., Verhagen C.P.J., Niemantsverdriet J.W. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 14144.
134. Sechadri K.S., Massoth F.E., Petrakis L. // J. Catal. 1970. V. 19. P. 95.
135. Nag N.K., Fraenkel D., Moulijn J.A., Gates B.C. // J. Catal. 1980. V. 66. P. 162.
136. Wei Zh., Xin Q., Xiong G. // Catal. Lett. 1992. V. 15. P. 255.
137. De Boer M., van Dillen A.J., Koningsberger D.C., Geus J.W. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 7862.
138. Iwamoto R., Inamura K., Nozaki T., Iino A. // Appl. Catal., A: General. 1997. V. 163. P. 217.
139. Leliveld R.G., van Dillen A.J., Geus J.W., Koningsberger D.C. // J. Catal. 1997. V. 171. P. 115.
140. Vissenberg M.J., de Bont P.W., Arnouts J.W.C., van de Ven L.J.M., de Haan J.W., van der Kraan A.M., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R., van Santen R.A. // Catal. Lett. 1997. V. 47. P. 155.

141. Reinhoudt H.R., van Langeveld A.D., Kooman P.J., Stockman R.M., Prins R., Zandberger H.W., Moulijn J.A. // *J. Catal.* 1998. V. 179. P. 443.
142. Nielsen L.P., Schonning M., Christense S.V., Hoffmann S.V., Li Zh., Hofmann P., Besenbacher F., Clausen B.S. // *Catal. Lett.* 2001. V. 73. P. 85.
143. Geantet Ch., Soldo Y., Glasson C., Matsubayashi N., Lacroix M., Proux O., Ulrich O., Hazemann J.-L. // *Catal. Lett.* 2001. V. 73. P. 95.
144. Shrader G.L., Cheng C.P. // *J. Catal.* 1983. V. 80. P. 369.
145. De Jong A.M., Borg H.J., van Ijzendoorn L.J., Soudan V.G.F.M., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 6477.
146. Craje M.W.J., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R., van der Kraan A.M. // *J. Catal.* 1993. V. 143. P. 601.
147. Dobrovolszky M., Koltai T., Paal Z., Tetenyi P. // *Appl. Catal., A: General.* 1998. V. 166. P. 65.
148. Qian W., Ishihara A., Aoyama Ya., Kabe T. // *Appl. Catal., A: General.* 2000. V. 196. P. 103.
149. Breyse M., Catterot M., Decamp T., Frety R., Gachet Ch., Lacroix M., Leclercq Ch., de Morgues L., Portefaix J.L., Vrinat M., Houari M., Grimblot J., Kasztelan S., Bonnelle J.P., Housni S., Bachelier J., Duchet J.C. // *Catal. Today.* 1988. V. 4. P. 39.
150. Reyes S.C., Ho T.S. // *AIChE J.* 1988. V. 34. P. 314.
151. Hallie H. // *Oil & Gas J.* 1982. V. 80. P. 69.
152. Platenda E.L. // *Akzo Catalysts Symposium.* 1988. H. 3.
153. Baudon A., Lembrton J.L., Guisnet M., Marchal N., Mignard S. // *Catal. Lett.* 1996. V. 36. P. 245.
154. Насилов Р.К., Дианова С.А., Ковальчук Н.А., Насилов И.Р. // *Хим. технология топлив и масел.* 1998. № 6. С. 19.
155. Patent 4177136 U.S. / Herington et al. 1979.
156. Patent 4089930 U.S. / Kittrell et al. 1978.
157. Patent 4943547 U.S. / Seamans J. et al. 1990.
158. Patent 8311048 French. / Berrebi G. 1983.
159. Patent 4530917 U.S. / Berrebi G. 1985.
160. Patent 4725569 U.S. / Tuszyński W.J., Stevens D.R. 1988.
161. Berrebi G., Roumien R. // *Bull. Soc. Chem. Belg.* 1987. V. 96. P. 967.
162. Dufresne P., Valeri F., Abotten S. // *Catalysis in Petroleum Refining and Petrochemical Industries-1995.* / M. Absi-Halabi et al. (eds). Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. B. V., 1996. P. 253.
163. Platenda E.L. // *Akzo Catalysts Symposium'88.* Kurhans: Scheveningen, 1988. H. 3.
164. De Wind M., Heinerman J.J.L., Lee S.L., Platenda F.L. // *Akzo Catalysts Symposium'91.* Scheveningen, 1991. H. 107.
165. Patent 2689420 French. / Dufresne P., Le Gall B., Berrebi G. 1992.
166. Van Gestel J., Leglise J., Duchet J.-C. // *J. Catal.* 1994. V. 145. P. 429.
167. Dufresne P., Brahma N., Labruyere F., Lacroix M., Breyse M. // *Catal. Today.* 1996. V. 29. P. 251.
168. Chadwick D., Aitchison D.W., Badilla-Ohlbaum R., Josefsson L. // *Preparation of catalysts, III* / G. Poncelet, P. Grange and B. Delmon (eds). Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. Co., 1983. P. 323.
169. Hopkins P.D., Meyers B.L. // *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Devel.* 1983. V. 22. P. 421.
170. Fitz C.W., Rase H.F. // *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Devel.* 1983. V. 22. P. 40.
171. Gishiti K., Iannibello A., Marengo S., Morrelli G., Tittarelli P. // *Appl. Catal.* 1984. V. 12. P. 381.
172. Mangnus P.J., de Beer V.H.J., Moulijn J.A. // *Appl. Catal.* 1990. V. 67. P. 119.
173. Mangnus P.J., van Veen J.A.R., Eijssbouts S., de Beer V.H.J., Moulijn J.A. // *Appl. Catal.* 1990. V. 61. P. 99.
174. Craje M.W.J., de Beer V.H.J., van der Kraan A.M. // *Catal. Today.* 1991. V. 10. P. 337.
175. Muralidhar G., Massoth F.E., Shobtai J. // *J. Catal.* 1984. V. 85. P. 44-53.
176. Boorman P.M., Kriz J.F., Brown J.R., Ternan M. // *Proc. 8th Intern. Congress Catal.* Verlag Chemie, Weinheim, 1984. V. 4. P. 281.
177. Boorman P.M., Kydd R.A., Sarbak Z., Somogyvari A. // *J. Catal.* 1987. V. 106. P. 544.

178. Lewis J.M., Kydd R.A., Boorman P.M. // *J. Catal.* 1989. V. 120. P. 413.
179. Papadopoulos C., Lycourghiotis A., Grange P., Delmon B. // *Appl. Catal.* 1988. V. 38. P. 255.
180. Sabrak Z., Andersson S.L.T. // *Appl. Catal.* 1991. V. 69. P. 235.
181. Ramirez J., Cuevas R., Gasque L., Vrinat M., Breyse M. // *Appl. Catal.* 1991. V. 71. P. 351.
182. Daly F.P., Ando H., Schmitt J.L., Sturm E.A. // *J. Catal.* 1987. V. 108. P. 401.
183. Mendioroz S., Palacios J.M., G.Fierro J.L., Lopez Agudo A. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1987. V. 96. P. 891.
184. Mauge F., Duchet J.C., Lavalley J.C., Houssenbay S., Payen E., Grimblot J., Kastztelan S. // *Catal. Today.* 1991. V. 10. P. 561.
185. Iannibello A., Marengo S., Girelli A. // *Appl. Catal.* 1982. V. 3. P. 261.
186. Ramirez J., Fuentes S., Diaz G., Vrinat M., Breyse M., Lacroix M. // *Appl. Catal.* 1989. V. 52. P. 211.
187. Sedlacek J., Vit Z. // *Collect Czech Chem. Commun.* 1989. V. 54. P. 2064.
188. Wang I., Chang R.-C. // *J. Catal.* 1989. V. 117. P. 266.
189. Luck F. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1991. V. 100. P. 781.
190. Breyse M., Portefaix J.L., Vrinat M. // *Catal. Today.* 1991. V. 10. P. 489.
191. Yermakov Yu.I., Surovikin V.F., Plaksin G.V., Semikolenov V.A., Licholobov V.A., Chuvin L.V., Bogdanov S.V. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. P. 33. 435.
192. А.с. 4978649 СССР / Суровикин В.С., Плаксин Г.В., Семиколонов В.А., Лихолобов В.А., Тиунова И.Д. Оpubl. 18.12.1990.
193. Старцев А.Н., Шкуропат С.А., Зайковский В.И., Мороз Э.М., Ермаков Ю.И., Плаксин Г.В., Цеханович М.С., Суровикин В.Ф. // *Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29. С. 398.
194. Yermakov Yu.I., Startsev A.N., Shkuropat S.A., Plaksin G.V., Tsekhanovich M.S., Surovikin V.F. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1988. V. 36. P. 65.
195. Duchet J.C., van Oers E.M., de Beer V.H.J., Prins R. // *J. Catal.* 1983. V. 80. P. 386.
196. Breyse M., Bennet B.A., Chadwick E., Vrinat M. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1981. V. 90. P. 1271.
197. Van Veen J.A.R., Gerkema E., van der Kraan A.M., Knoester A. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987. P. 1684.
198. De Beer V.H.J., Duchet J.C., Prins R. // *J. Catal.* 1981. V. 72. P. 386.
199. Vissers J.P.R., de Beer V.H.J., Prins R. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1987. V. 83. P. 3145.
200. Craje M.W.J., de Beer V.H.J., van der Kraan A.M. // *Appl. Catal.* 1991. V. 70. P. L7.
201. Пат. 2052285 Рос. Федерация / Старцев А.Н., Климов О.В. Бюл. № 2. 1996.
202. Diemann E., Muller A. // *Coord Chem. Revs.* 1973. V. 10. P. 79.
203. Muller A., Diemann E., Jostes R., Bogge H. // *Angew. Chem.* 1981. V. 93. P. 957.
204. Muller A. // *Polyhedron.* 1986. V. 5. P. 323.
205. Konings A.J.A., Valster A., de Beer V.H.J., Prins R. // *J. Catal.* 1982. V. 76. P. 466–473.
206. Muller A., Diemann E., Heinsen H.H. // *Chem. Ber.* 1971. V. 104. P. 975.
207. Muller A., Boschen I., Baran E.J. // *Monatsh. Chem.* 1973. V. 104. P. 821.
208. Koniger-Ahlborn E., Muller A., Cormier A.D., Brown J.D., Nakamoto K. // *Inorg. Chem.* 1975. V. 14. P. 2009.
209. Chakravorti M., Muller A. // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1974. V. 10. P. 63.
210. Muller A., Heinsen H.H. // *Chem. Ber.* 1972. V. 105. P. 1730.
211. Muller A., Heinsen H.H., Vandrish G. // *Inorg. Chem.* 1974. V. 13. P. 1001.
212. Muller A., Koniger-Ahlborn E., Krickemeyer E., Josren R. // *Z. anorg. allg. Chem.* 1981. Bd 483. S. 69.
213. Ansari M.A., Chan C.-N., Mahler C.H., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 1988. V. 28. P. 650.
214. Topsoe H., Clausen B.S., Topsoe N.-Y., Pedersen E., Niemann W., Muller A., Bogge H., Lengeler B. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1987. V. 83. P. 2157.
215. Gray G.M., Takada N., Zell A.L., Einspahr H. // *J. Organomet. Chem.* 1988. V. 342. P. 339.
216. Li P., Curtis M.D. // *Inorg. Chem.* 1990. V. 29. P. 1242.
217. Chetcuti M.J., Grant B.E., Fanwick P.E., Geselbracht M.J., Stacy A.M. // *Organometallics.* 1990. V. 9. P. 1343.

218. Chetcuti M., Gordon J.C., Fanwick F.E. // *Inorg. Chem.* 1990. V. 29. P. 3781.
219. White R.P., Dahl L.F. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1971. V. 93. P. 2159.
220. Ариповский А.В., Булышев Б.М., Кривдин Л.Б., Полякова В.Б. // *Журн. неорган. химии.* 1981. Т. 26. С. 2109.
221. Pofel M., Perrin C., Sergent M. // *Mater. Res. Bull.* 1986. V. 21. P. 1239.
222. Khare A.V., Gautam R.K., Shrivastava O.P. // *J. Ind. Chem. Soc.* 1987. V. 64. P. 686.
223. Nassimbeni L.R., Niven M.L., Creywagen J.J., B. Heyns J.B. // *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 1987. V. 17. P. 99.
224. Werner H., Ulrich B., Schubert U., Hofmann P., Zimmer-Gasser B. // *J. Organomet. Chem.* 1985. V. 297. P. 27.
225. Weakley J.R. // *Acta Cryst.* 1987. V. C43. P. 2221.
226. Weakley J.R. // *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 1987. V. 17. P. 383.
227. Chevrel R., Hirrien M., Sergent M. // *Polyhedron.* 1986. V. 5. P. 87.
228. Fuchs J., Brudgam I. // *Z. Naturforsch.* 1977. Bd 32b. S. 403.
229. Maitra A.M., Cant N.M., Trimm D.L. // *Appl. Catal.* 1989. V. 48. P. 187.
230. Beurich H., Vahrenkamp H. // *Angew. Chem.* 1981. V. 93. P. 128.
231. Chetcuti M.J., Chetcuti P.A.M., Jeffery J.C., Mills R.M., Mitropachachon P., Pickering S.J., Stone F., Gordon A., Woodward P. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1982. P. 699.
232. Beurich H., Blumhofer R., Vahrenkamp H. // *Chem. Ber.* 1982. V. 115. P. 371.
233. Chetcuti M.J., Huffman J.C., McDonald S.R. // *Inorg. Chem.* 1989. V. 28. P. 238.
234. Ермаков Ю.И., Кузнецов Б.Н. // *Кинетика и катализ.* 1977. Т. 28. С. 1167.
235. Yermakov Yu.I., Kuznetsov B.N. // *J. Molec. Catal.* 1980. V. 9. P. 13.
236. Oberkirch W. Dissertation. Aachen, 1963.
237. Старцев А.Н. Свойства нанесенных катализаторов, полученных использованием металлоорганических и алкоксидных соединений Мо, W, Re и Pt: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1977.
238. Bogdanovič B., Bönneman H., Goddard R., Startsev A.N., Wallis J.M. // *J. Organomet. Chem.* 1986. V. 299. P. 347.
239. Wilke G., Bogdanovič B., Hardt P. et al. // *Angew. Chem.* 1966. V. 78. P. 157.
240. Morgan G.T., Drew H.D.K., Barber T.V. // *J. Chem. Soc.* 1992. V. 12. P. 2432.
241. Кузнецов Б.Н., Овсянникова И.А., Рындин Ю.А., Эренбург С.Б., Гилевард А.В., Ермаков Ю.И. // *Кинетика и катализ.* 1978. Т. 19. С. 749.
242. Yermakov Yu.I., Startsev A.N., Burmistrov V.A., Zaikovskii V.I., Shepelin A.P., Kochubey D.I., Kozlov M.A. // *Proc. 1st Ital.-Sov. Semin. Catal. Appl. Energy problem, Messina, Okt. 9–13, 1986.* V. 1. P. 191.
243. Halbert T.R., Ho T.C., Stiefel E.I., Chianelli R.R., Daage M. // *J. Catal.* 1991. V. 130. P. 116.
244. Okamoto Y., Odawara M., Onimatsu H., Imanaka T. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. P. 3703.
245. Okamoto Y., Katsuyama H. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. P. 1834.
246. Okamoto Y., Katsuyama H., Yoshida K., Nakai K., Matsuo M., Sakamoto Y., Yu J., Terasaki O. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996. V. 92. P. 4647.
247. Kurhinen M., Pakkanen T.A. // *Appl. Catal., A: General.* 2000. V. 192. P. 97.
248. Suvanto M., Raty J., Pakkanen T.A. // *Appl. Catal., A: General.* 1999. V. 181. P. 189.
249. Sillivan D.L., Ekerdt J.G. // *J. Catal.* 1997. V. 172. P. 64.
250. Spengler G., Gansheimar J. // *Angew. Chem.* 1957. V. 69. P. 521.
251. D.Garner C. // *Coord. Chem. Revs.* 1981. V. 37. P. 145.
252. Mabbs E. // *Coord. Chem. Revs.* 1981. V. 37. P. 117.
253. Colton R. // *Coord. Chem. Revs.* 1985. V. 62. P. 145.
254. Tomlinson A.A.G. // *Coord. Chem. Revs.* 1981. V. 37. P. 221.
255. Foulds G. // *Coord. Chem. Revs.* 1987. V. 80. P. 1.
256. McCleverty J.A. // *Progr. Inorg. Chem.* 1968. V. 10. P. 49.
257. Eisenberg R. // *Progr. Inorg. Chem.* 1970. V. 12. P. 295.
258. Шкловер В.Е., Нагапетян С.С., Стручков Ю.Т. // *Успехи химии.* 1990. Т. 59. С. 1179.
259. Hartley F.R. Supported metal complexes. Dordrecht etc.: D.Reidel Publ. Co., 1985.
260. Лисичкин Г.В., Юффа А.Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М.: Химия, 1981.

261. Boorman P.M., Fairbridge C., Jasim K.S., Kydd R.A. // J. Molec. Catal. 1989. V. 53. P. 371.
262. Boorman P.M., Chong K., Jasim K.S., Kydd R.A., Lewis J.M., Brown J.R., Fairbridge C. // J. Molec. Catal. 1989. V. 53. P. 381.
263. Van Veen J.A.R., Jonkers G., Hesslink W.H. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1989. V. 85. P. 389.
264. Chary K.V.R. // J. Chem. Soc. Commun. 1989. P. 1057.
265. Sobczak J., Ziolkowski J.J. // J. Molec. Catal. 1977/1978. V. 3. P. 165.
266. Tsigdinos G.A., Chen H.Y., Streusand B.J. // Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Devel. 1981. V. 20. P. 619.
267. Kuznetsov B.N., Startsev A.N., Yermakov Yu.I. // J. Molec. Catal. 1980. V. 8. P. 135.
268. Kuznetsov B.N., Kimkhai O.N., Gutschik D., Startsev A.N., Boreskov G.K. // Z. anorg. allg. Chem. 1982. Bd 493. S. 149.
269. Aliev S.M., Sokolovskii V.D., Startsev A.N., Kuznetsov B.N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 22. P. 133.
270. Vaseduvan P.T., Fan Zhang // Appl. Catal., A: General. 1994. V. 112. P. 161.
271. Mehrotra R.C. // Pure Appl. Chem. 1988. V. 60. P. 1349.
272. Mehrotra R.C., Bohra R., Gaur D.P. Metal β -diketonates and allied derivatives, New York, 1978.
273. Gehrke H., Veal J. // Inorg. Chim. Acta. 1969. V. 3. P. 623.
274. Красочка О.Н., Соколов Д.А., Атомян Л.О. // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. С. 696.
275. Van Veen J.A.R. // J. Coll. Interface Sci. 1988. V. 121. P. 214.
276. Скубида И.П. // Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 1729.
277. Старцев А.Н., Шкуропат С.А., Климов О.В., Федоров С.П., Дегтярев В.К., Кочубей Д.И. // Координац. химия. 1991. Т. 17. С. 229.
278. Bino A., Cotton F.A., Dori Z. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 5252.
279. Klimov O.V., Fedotov M.A., Startsev A.N. // J. Catal. 1991. V. 239. P. 142.
280. Kalinkin A.V., Pashis A.V., Klimov O.V., Startsev A.N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1991. V. 43. P. 301.
281. Startsev A.N., Klimov O.V., Shkuropat S.A., Kolosov P.E., Fedorov V.K., Degtyarev S.P., Kochubey D.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1990. V. 41. P. 339.
282. Климов О.В., Федотов М.А., Кочубей Д.И., Дегтярев С.П., Калинин А.В., Старцев А.Н. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36, № 3. С. 330.
283. Startsev A.N., Shkuropat S.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1990. V. 41. P. 175.
284. Старцев А.Н., Шкуропат С.А., Богданец Е.Н. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 32. С. 282.
285. Wilson G.L., Greenwood R.J., Pilbrow J.R., Spence J.T., Wedd A.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113, N 18. P. 6803.
286. Molybdenum enzymes / T.G. Spiro (ed.). New York: John Wiley, 1985.
287. Lee C.C., Halbert T.R., Pan W.-H., Harmer M.A., Wei L., Leonowicz M.E., Dim C.O.B., Miller K.F., Bruce A.E., McKenna S., Corbin J.L., Wherland S., Stiefel E.I. // Inorg. Chim. Acta. 1996. V. 243, N 1. P. 147.
288. Muller A. // Polyhedron. 1986. V. 5, N 1–2. P. 323.
289. Fedin V.P., Kolesov B.A., Mironov Yu.V., Fedorov V.E. // Polyhedron. 1989. V. 8, N 20. P. 2419.
290. Серебренникова Ю.М., Федотов М.А., Никитенко С.Г., Кочубей Д.И., Старцев А.Н. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43, № 4. С. 634.
291. Rittner W. et al. // Angew. Chem. Ed. Engl. 1978. V. 18, N 7. P. 530.
292. Brito J.L., Ilija M., Hernandez P. // Thermochimica Acta. 1995. V. 256. P. 325.
293. Пат. 2236288 Рос. Федерация / Старцев А.Н., Геталов В.С., Ворошина О.В. Бюл. № 26. 2004.
294. Nava H., Ornelas C., Aguilar A., Berhault G., Fuentes S., Alonso G. // Catal. Lett. 2003. N 4. P. 257.
295. Alvares L., Espino J., Ornelas C., Rico J.L., Cortes M.T., Berhault G., Alonso G. // J. Molec. Catal., A: Chemical. 2004. V. 210. P. 105.

ГЛАВА 2

Структура активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания

Каталитическая гидроочистка нефтяных фракций реализована в промышленном масштабе в середине 1950-х гг. в связи с возникшей необходимостью подготовки бензиновых фракций для процесса риформинга. В свою очередь, риформинг явился источником дешевого водорода, необходимого для процесса гидроочистки. Этот процесс осуществили на катализаторах, используемых в процессе Бергюса (Bergius) ожигения угля, реализованном в Германии в середине 1930-х гг. Данные катализаторы представляют собой комбинацию из двух пар металлов – Mo (W), с одной стороны, и Ni (Co) – с другой. До настоящего времени данная комбинация этих двух пар металлов оказалась непревзойденной по совокупности эксплуатационных характеристик – активности, стабильности, устойчивости к ядам, стоимости и т. д.

В связи с тем, что мощности гидрогенизационных процессов нефтепереработки наращивались опережающими темпами и в настоящее время составляют 3–3.5 млрд т нефтяных фракций в год при потреблении катализаторов от 50 до 80 тыс. т/год, сульфидные катализаторы привлекали пристальное внимание исследователей на протяжении нескольких десятилетий. Прежде всего, это было стимулировано экономически, поскольку даже незначительное увеличение активности или стабильности приводило к высоким прибылям, учитывая большие объемы перерабатываемого сырья и низкую долю затрат на производство катализаторов в общей стоимости гидрогенизационных процессов (как правило, эта доля колеблется в пределах 0.05–0.50 %). В 1950–1960-е гг. происходило накопление экспериментального материала об общих закономерностях протекания реакции гидрогенолиза C–S-связи на данных катализаторах, а также интенсивно осуществлялся поиск новых каталитических систем. Однако, как было показано в одном из первых обзоров [1], в наилучшей степени требованиям процессов гидроочистки удовлетворяет именно указанная комбинация двух пар металлов. Результатом систематизации общих закономерностей протекания реакции гидрогенолиза C–S-связи стала первая модель строения активного компонента [2] (табл. 2.1), получившая название “монослойной” [3]. Впоследствии данная модель была усовершенствована [4, 5] с учетом условий эксплуатации катализаторов, которые неизбежно должны приводить к их осернению.

Параллельно с монослойными моделями появились и развивались модели, базирующиеся на представлениях о сульфидной форме катализаторов MoS_2 и WS_2 (см. табл. 2.1): с одной стороны, это интеркаляционные модели [6–8], с другой – разделенные в пространстве MoS_2 и Co_9S_8 [9]. Несколько отдельно стоят модели, предложенные в [10].

С появлением в 1960-х гг. новых методов исследования высокодисперсных частиц в нанесенных катализаторах открылась перспектива более детального изучения строения активного компонента катализаторов гидрообессеривания. Это привело к разработке новых моделей, которые предполагали образование биметаллических сульфидов [11, 12], а модель “синергизм при контакте” трансформировалась в модель “дистанционного управления” [13, 14]. Наконец, в начале 1980-х гг. появились модели, базирующиеся на представлениях одиночного пакета MoS_2 с включенными в его боковую грань ионами Co (табл. 2.1). Наиболее интересной, на наш взгляд, была модель, приведенная в работе [15], которая предполагала компенсацию оборванных валентных связей у атомов S в боковой грани MoS_2 за счет присоединения атомов “промотора” – Co или Ni. Однако данная модель не имела убедительного экспериментального подтверждения, поэтому впоследствии были предложены другие модели, базирующиеся на структуре одиночного пакета MoS_2 .

Модели строения активного компонента биметаллических сульфидных катализаторов гидрообессеривания

Авторы модели и год опубликования	Условное название модели	Локализация атомов металлов в активном компоненте и их роль в катализе		Источник
		Молибден или вольфрам	Кобальт или никель	
J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Shuit, 1969	Монослойная	В окисной форме MoO_3 образует монослой на поверхности Al_2O_3	Атомы кобальта внедрены в решетку Al_2O_3 с образованием CoAl_2O_4	[2, 3]
P.C.H. Mitchell, F. Trifiro, 1974	Монослойная	Атомы O в поверхностных соединениях замещаются атомами серы – поверхностный оксосульфид	Атомы серы могут образовывать мостики между Mo и Co	[4]
F.E. Massoth, 1975	Монослойная	Цепочки атомов Mo связаны с поверхностью Al_2O_3 , а внешние атомы O замещены на атомы S	Атомы Co располагаются на поверхности и в объеме Al_2O_3	[5]
R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuijver, 1971	Интеркаляционная	Кристаллиты WS_2 ; активными центрами в гидрировании бензола и циклогексена являются W^{3+} с различной степенью координационной ненасыщенности; удельная активность не зависит от наличия Ni	Атомы Ni внедрены в слоистую структуру WS_2 между слоями отдельных пакетов, увеличивая концентрацию электронов в пакете WS_2 и генерируя дополнительное количество W^{3+}	[6]
A.L. Farragher, P. Cossee, 1972	Псевдоинтеркаляционная	Кристаллиты MoS_2 и WS_2	Процесс интеркаляции Ni (Co) происходит только на ребрах (краях) между пакетами MoS_2 (WS_2); увеличивают концентрацию W^{3+} (Mo^{3+})	[7]
V.H.I. de Beer, G.C.A. Schuit, 1976	Компромиссная между монослойной и интеркаляционной	Восстановленная форма монослоя ответственна за гидрирование, интеркаляционные соединения – за гидрообессеривание	Не описаны	[8]
B. Delmon, 1973	Синергизм при контакте	MoS_2 ; активными центрами в реакции гидрирования являются слабовосстановленные центры, в гидрогенолизе C–S-связи – сильновосстановленные	Co_9S_8 ; активация водорода; благодаря эффекту "спilloвер" активированный водород поставляется на MoS_2	[9]
R.W. Phillips, A.A. Fote, 1976	Поверхностного комплекса	В зависимости от атомного отношения существует фаза активного металла и комплекс активного металла с промотором; удельная константа скорости на смешанном соединении выше, чем на активном металле	В зависимости от атомного отношения существует фаза промотора и комплекс атомов металла с промотором; удельная константа скорости на промоторе равна нулю	[10]
	Граничная модель	Фаза активного металла; удельная константа скорости на границе раздела фаз активного металла и промотора очень высока	Поверхностная концентрация атомов промотора превышает объемную; существует только фаза промотора, его активность равна нулю	[10]

P.R. Wentreck, H. Wise, 1976	Дефектной структуры	MoS ₂ ; увеличение концентрации анионных вакансий (дефицит S ²⁻ , высокая проводимость <i>n</i> -типа) уменьшает активность в гидрогенолизе и гидрировании	Со изменяет проводимость MoS ₂ от <i>n</i> -к <i>p</i> -типу и стабилизирует уровень Ферми; увеличивает концентрацию дырок и активность в гидрогенолизе	[11]
Y. Jacquin, 1978	(Co _λ Mo _{1-λ})S _x	В смешанных сульфидных катализаторах формируется качественно новый тип активных центров; в неоптимальных по химическому составу катализаторах обнаруживаются фазы либо MoS ₂ , либо Co ₉ S ₈		[12]
B. Delmon, 1979, 1986	Дистанционного управления	MoS ₂ , анионные вакансии, на которых адсорбируются молекулы тиофена	Co ₉ S ₈ в отдельной фазе, активация H ₂ , его спilloвер через носитель и восстановление	[13, 14]
P. Ratnasamy, S. Sivasanker, 1980	Включения	Структура MoS ₂	Атомы Со включены в боковую грань пакета MoS ₂ , координируясь с терминальными атомами S и нейтрализуя избыточный заряд	[15]
H. Topsøe et al., 1981–1990	"Co-Mo-S-фаза"	Одиночный пакет MoS ₂	Атомы Со локализованы в боковой грани пакета MoS ₂ и занимают позиции атомов Мо; синергизм обусловлен появлением нового типа вакансий, связанных с Со и Мо	[16–22]
M.J. Ledoux et al., 1988	—	Одиночный пакет MoS ₂	Два типа сульфидных соединений Со: октаэдрический связан с MoS ₂ , искаженно тетраэдрический связан мостиками из атомов S с октаэдрическим Со	[31]
S. Kasztelan et al., 1984	Геометрическая	Одиночный пакет MoS ₂	Атомы Со расположены по периферии пакета MoS ₂ и замещают атомы Мо; Со либо увеличивает активность атомов Мо в боковой грани, либо является активным центром	[32]
A.H. Старцев и др., 1988	Сульфидное биметаллическое соединение	Одиночный пакет MoS ₂ , активация H ₂ на атомах S, локализованных на грани (10 $\bar{1}$ 0)	Атомы Ni(Co) локализованы в боковой грани (10 $\bar{1}$ 0) одиночного пакета MoS ₂ и являются центрами активации S-содержащей молекулы	[32]
Д.А. Агиевский и др., 1988	Кластерная	Одиночный пакет MoS ₂	Образование двух ядерного кластера на поверхности пакета MoS ₂	[33]
M. Daage, R.R. Chianelli, 1994	Краевая	Пакеты MoS ₂ уложены в стопки; каталитически активные центры расположены на боковой грани крайних пакетов MoS ₂		[34]

По-видимому, наибольшее признание получила модель "Co-Mo-S-фазы", разработанная Н. Topsoe et al. [16–22], которая также предполагала локализацию Co в боковой грани одиночного пакета MoS_2 . Данная модель базировалась первоначально на результатах исследования катализаторов методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии и затем была подтверждена методом EXAFS. В дальнейшем эта модель получила свое развитие в работах других авторов [23–30]. Тем не менее если в подобии структур MoS_2 и "Co-Mo-S-фазы" разногласий нет, то относительно мест локализации Co (Ni) существует по крайней мере три точки зрения:

- плоскостное окружение Ni (Co) атомами серы в боковой грани (10 1 0) одиночного пакета MoS_2 (WS_2) [21, 22];
- квадратно-пирамидальное окружение Ni (Co) пятью атомами серы в боковой грани одиночного пакета MoS_2 [21–28];
- искаженное тетраэдрическое и октаэдрическое окружение, как это следует из данных ЯМР ^{59}Co [31].

Впоследствии были предложены и другие модели, базирующиеся на структуре одиночного пакета MoS_2 (см. табл. 2.1 и [32–34]).

Близкая по сути модель была разработана в Институте катализа СО РАН и получила название СБМС – сульфидное биметаллическое соединение [35–42]. С использованием современных физико-химических методов исследования поверхности твердых катализаторов было показано, что СБМС представляет собой одиночный пакет MoS_2 (WS_2), в боковой грани (10 1 0) которого локализованы атомы Ni (Co). По сути данная модель адекватна модели "Co-Mo-S-фазы", однако, по нашему мнению, она учитывает ряд принципиальных моментов, отсутствующих в других моделях. Поэтому необходимость введения нового термина была обусловлена следующими соображениями.

1. Размеры СБМС, которое образуется на поверхности различных носителей, в наиболее активных катализаторах не превышает 10–20 Å, когда не обнаруживается никакой фазы (в кристаллографическом смысле) дифракционными методами.

2. Необходимым и достаточным структурным элементом СБМС является одиночный пакет MoS_2 (или другого дисульфида, кристаллизующегося в структурном типе молибденита) с локализованными в его боковой грани ионами переходного металла (никеля или кобальта, а также любого другого металла, способного взаимодействовать с сульфидной матрицей).

3. Макромолекула СБМС является *электронейтральной* химическим соединением.

4. В структуре СБМС формируются и другие биметаллические сульфиды "Ni,W,S", "Cu,W,S", "Ni,Nb,S", "Ni,Re,S" и т. д., матрица которых кристаллизуется в структурном типе молибденита MoS_2 [43, 44].

5. СБМС не образует никакой новой фазы на массивных MoS_2 (WS_2), когда ион переходного металла локализуется на периферии одиночного пакета. В этом случае дифракционными методами детектируется только фаза MoS_2 (WS_2).

6. Активным центром является ион переходного металла, локализованный в боковой грани одиночного пакета со структурой молибденита.

7. Неотъемлемой частью СБМС является окклюдированный водород, который образуется на стадии осернения катализаторов и определяет электронную структуру активного атома металла.

8. СБМС не делает различия между плоскостной и квадратно-пирамидальной координацией ионов активного металла, эти два состояния переходят одно в другое после удаления окклюдированного водорода и адсорбированного сероводорода.

Модель СБМС была разработана при изучении высокоактивных сульфидных катализаторов, приготовленных через стадию синтеза поверхностных металлокомплексов на носителях различной природы (Al_2O_3 , SiO_2 , новый углеродный материал Сибунит) с последующим переводом их в сульфидную форму (см. гл. 1). Благодаря

однородному химическому составу поверхностных соединений использование современных физико-химических методов для исследования поверхности твердых катализаторов позволило получить более достоверную информацию о структуре активного компонента и электронном состоянии ионов металлов, входящих в его состав. Отметим, что структура активного компонента данных катализаторов была изучена следующими методами:

- просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) [36],
- рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [37],
- рентгеновского метода радиального распределения атомов (РРА) [38],
- EXAFS [39].

Во всех случаях (за исключением РФЭС, о чем будет сказано ниже) были получены результаты, хорошо согласующиеся с литературными данными, поэтому мы вправе утверждать, что приготовление катализаторов с использованием металло-комплексных предшественников дает ту же структуру активного компонента, что и традиционные методы приготовления. Однако высокая активность катализаторов по сравнению с пропиточными свидетельствует в пользу получения катализаторов с весьма однородным составом поверхностных соединений. В этом случае следует ожидать, что все нанесенные металлы входят в состав активного компонента и принимают участие в каталитической реакции.

Рассмотрим более подробно геометрическую и электронную структуру активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания.

2.1. Морфология поверхности сульфидных катализаторов

Интенсивное развитие метода ПЭМВР позволило достичь теоретически возможного разрешения электронного микроскопа [45]. По этой причине данный метод широко используется для изучения поверхности нанесенных катализаторов, содержащих ультрадисперсные частицы размером менее 10 Å [46, 47]. В приложении к сульфидным катализаторам различными группами авторов получены результаты, хорошо согласующиеся между собой [36, 48–60]. Независимо от метода приготовления на поверхности различных носителей обнаружены частицы с морфологией, типичной для массивных MoS_2 (WS_2).

Структура монокристаллов MoS_2 и WS_2 хорошо изучена (см. табл. 2.2 и [71, 72]). Они кристаллизуются в структурном типе молибденита и имеют характерную слоистую структуру, состоящую из одиночных пакетов MoS_2 , уложенных друг на друга определенным образом. Различают два типа упаковки отдельных пакетов: гексагональную (2H-модификацию) и ромбоэдрическую (3R-модификацию) (рис. 2.1). В первом случае слои S и Mo чередуются по типу ABABAB (каждый третий слой повторяет первый), во втором случае чередование слоев иное – ABABcBCaC (каждый четвертый слой повторяет первый). Однако внутри пакета упаковка в обоих случаях одинакова. Каждый пакет MoS_2 представляет собой “сэндвич”, в котором между слоями из атомов серы расположен слой из атомов молибдена. Все слои имеют гексагональную упаковку, при этом атомы Mo попадают в центр гексагональной призмы из атомов S. В свою очередь, каждый атом серы находится в вершине треугольной пирамиды, в основании которой находятся атомы Mo. Внутри “сэндвича” имеет место сильное ковалентное связывание между атомами, тогда как между “сэндвичами” существует лишь слабое ван-дер-ваальсовское взаимодействие. Такая структура монокристалла MoS_2 объясняет многие его уникальные свойства, что и привлекало внимание исследователей [61]. Следует отметить, что в данном структурном типе кристаллизуются многие дихалькогениды металлов V–VII групп [62], включая NbS_2 [62] и ReS_2 [63] (см. табл. 2.2). Это позволяет использовать данные соединения в качестве структурных аналогов активного компонента катализаторов

Таблица 2.2

**Структурные параметры бинарных сульфидов металлов,
входящих в состав активного компонента катализаторов гидрообессеривания, а также некоторых структурных аналогов**

Сульфид	Кристаллическая структура	Структурный тип	Параметры решетки, Å	Межатомные расстояния, Å	Источник
MoS ₂	Гексагональная слоистая	Молибденит (MoS ₂)	a=3.1602, c=12.294	Mo–Mo = S–S = 3.1602, Mo–S = 2.4216, S–S = 3.17	[74]
WS ₂	Гексагональная слоистая	Молибденит (MoS ₂)	a=3.187, c=12.52	W–W = S–S = 3.187, W–S = 2.48, S–S = 3.33	[75]
Mo ₂ S ₃	Моноклинная	–	a=6.087, b=3.214, c=8.627; β=102.43°	Mo–Mo = 2.851, 3.214, 3.230, Mo ₁ –S = 2.361, 2.373, 2.551, 2.640, Mo ₂ –S = 2.323, 2.375, 2.532, 2.566, S–S = 3.072–3.489	[76] [77]
NiS	Гексагональная плотноупакованная	Арсенид (NiAs)	a=3.427, c=5.31	Ni–Ni = S–S = 2.65, Ni–S = 2.38	[78]
Ni ₉ S ₈	Орторомбическая	Гольдевскид	a=9.3359, b=11.2185, c=9.4300	Ni–Ni = 2.613, 2.538, 2.585, 2.742, 2.519, 2.686, 2.653, Ni–S = 2.184–2.387	[79]
Co ₉ S ₈	Кубическая	–	a=9.982	Co–Co = 2.505, 3.47, 3.54, Co–S = 2.13, 2.21, 2.39	[80]
CoS ₂	–	–	–	Co–S = 2.315, S–S = 2.124	[81]
NiS ₂	–	–	–	Ni–Ni = 2.396, S–S = 2.065	[82]
NbS ₂	Гексагональная слоистая	Молибденит (MoS ₂)	a=3.310, c=11891	Nb–Nb = S–S = 3.31	[71]
ReS ₂	Гексагональная слоистая	Молибденит (MoS ₂)	a=3.14, c=12.20	Re–Re = S–S = 3.14	[73]

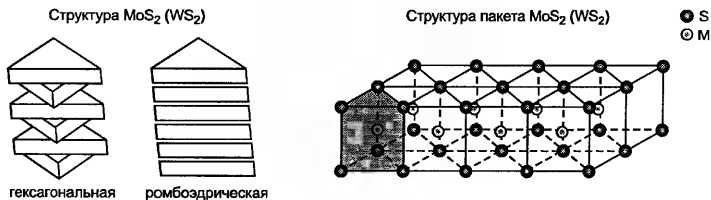


Рис. 2.1. Кристаллическая структура монокристалла MoS_2 гексагональной 2H- и ромбоэдрической 3R-модификации.

Одиночный пакет MoS_2 представляет собой макромолекулу в виде "сэндвича", в котором между слоями серы расположен слой молибдена. Атомы молибдена расположены в центре гексагональной призмы, причем только каждая вторая призма содержит атом металла. Слева показана укладка одиночных пакетов ("сэндвичей") в монокристалле. Соседние пакеты в 2H-модификации расположены таким образом, что над "пустой" призмой находится "заполненная", а атомы серы размещаются между двумя атомами серы из смежной макромолекулы. Полиморфизм MoS_2 заключается в том, что вместо расположения пакетов с призматической координацией по закону гексагональной двухслойной упаковки в ромбоэдрической 3R-модификации те же пакеты расположены по закону кубической упаковки.

гидрообессеривания для понимания фундаментальных аспектов активации реагирующих молекул. Оптические, электронные и структурные свойства дихалькогенидов переходных металлов обобщены в обзоре [64].

Электронно-микроскопические (ЭМ) снимки монокристаллов MoS_2 и WS_2 многократно публиковались (см., например, [56]). Поликристаллический образец товарного WS_2 ($S_{\text{уд}} = 7.6 \text{ м}^2/\text{г}$) (рис. 2.2) сформирован из тонких гексагональных пластин и полиэдров, ограниченных базальными плоскостями (0001) [83]. Слоистая структура образца хорошо просматривается при ориентации базальных плоскостей кристаллитов параллельно электронному пучку. В этом случае удается измерить межплоскостное расстояние между слоями отдельных пакетов WS_2 , которое составляет $6.2 \text{ \AA}$ и соответствует структурным данным (см. табл. 2.2). Как видно из рис. 2.2, в отличие от монокристалла поликристаллический образец имеет множество дефектов упаковки, включая дислокации. Отдельные слои и ассоциаты из нескольких пакетов могут быть заметно искривлены.

Еще более дефектной является структура WS_2 , синтезированная из WCl_6 путем обработки его раствора в CCl_4 сероводородом с последующим термическим разложением сухого осадка в H_2S при 400°C [65]. Согласно данным рентгенофазового анализа, данный образец рентгеноаморфен во всех кристаллографических направлениях, т. е. область когерентного рассеяния не превышает $20 \text{ \AA}$. Как видно из рис. 2.3,а, данный образец сформирован из клубнеобразных кристаллитов [65] диаметром $\approx 500 \text{ \AA}$. Следует отметить, что такая морфология частиц типична для сферических и цилиндрических кристаллов [66, 67]. Внутри сферических кристаллитов отдельные пакеты сильно изогнуты и могут замыкаться сами на себя, оставаясь, тем не менее, параллельными друг другу с неизменным межплоскостным расстоянием $6.18 \text{ \AA}$ (см. рис. 2.3).

Аналогичную морфологию имеет ReS_2 (рис. 2.4), синтезированный из HReO_4 путем осаждения сероводородом с последующим термическим разложением твердого осадка в сухом H_2S при 400°C [65]. Как видно из рис. 2.3 и 2.4, WS_2 и ReS_2 имеют весьма схожую морфологию в виде цилиндрических кристаллов с межплоскостными расстояниями $\approx 6 \text{ \AA}$. Напомним, что ReS_2 кристаллизуется в структурном типе молибденита (см. табл. 2.2).

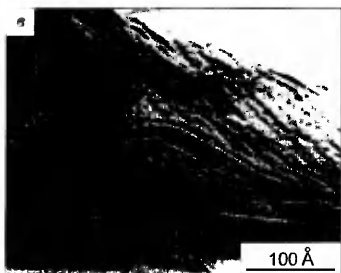
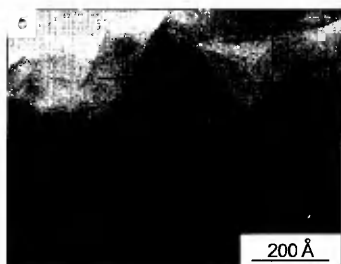
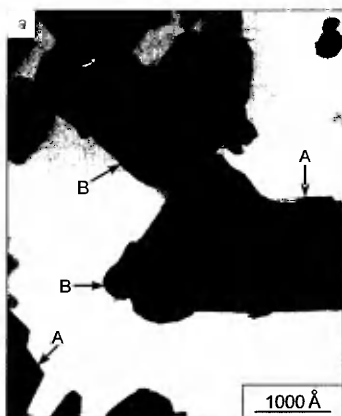


Рис. 2.2. ЭМ-снимок товарного WS_2 с $S_{\text{уд}} = 7.6 \text{ м}^2/\text{г}$.

Поликристаллический дисульфид вольфрама (а) состоит из тонких гексагональных пластинок А и крупных аморфных образований В. Гексагональные пластины представляют собой одиночные пакеты, уложенные в стопки с межплоскостным расстоянием $\approx 6 \text{ Å}$. Внутри стопки (б) слои достаточно хорошо упорядочены, однако встречается множество дефектов, включая дислокации. В крупных агрегатах слои одиночных пакетов сильно искривлены (е), хотя параллельность слоев сохраняется.

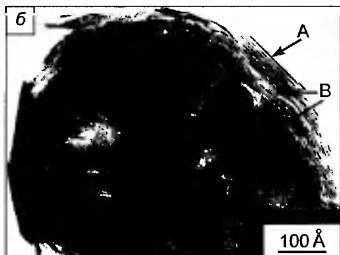
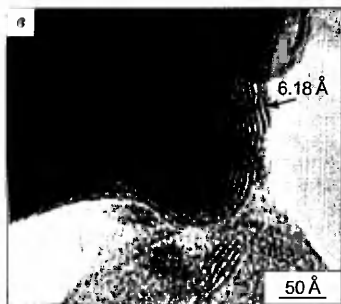
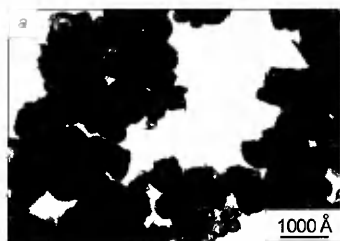
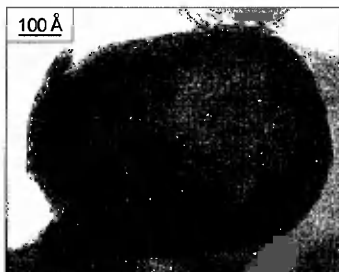


Рис. 2.3. ЭМ-снимок синтезированного WS_2 с $S_{\text{уд}} = 39 \text{ м}^2/\text{г}$.

Рентгеноаморфный образец (а) состоит из клубнообразных частиц размером до 1000 Å . Отдельные клубны образуют многомерные ассоциаты с хорошо развитой поверхностью, как это имеет место в случае силикагеля. Внутри клубня (б) находится аморфная сердцевина, на поверхность выходят и базальные плоскости А, и боковые грани В. Встречаются ассоциаты, в которых отдельные пакеты достаточно хорошо упакованы в многослойные стопки, однако в большинстве случаев слои сильно изогнуты (в), хотя параллельность слоев и межплоскостные расстояния сохраняются. Это типичный пример сферических кристаллов.

Рис. 2.4. ЭМ-снимок синтезированного ReS_2 .

Как и в случае дисульфида молибдена или вольфрама, ReS_2 кристаллизуется в структурном типе молибденита, что хорошо видно на ЭМ-снимке. Поликристаллический аморфный образец также состоит из отдельных глобул и ассоциатов, отдельные пакеты внутри которых сильно искривлены и могут замыкаться сами на себя. Это типичный пример цилиндрических кристаллов.



Иную морфологию имеют частицы α -NiS (рис. 2.5), синтезированного методом "мокрого" осаждения [68]. Рентгенофазовый анализ (РФА) данного образца зарегистрировал хорошо окристаллизованную фазу, который также кристаллизуется в слоистую гексагональную структуру (см. табл. 2.2), но в отличие от MoS_2 слои Ni и S чередуются между собой. На ЭМ-снимке удастся определить межплоскостные расстояния ≈ 5 Å, которые соответствуют расстоянию $d_{110} = 4.8$ Å в структуре α -NiS.

Весьма интересной представляется морфология катализатора 11Ni/WS₂ (рис. 2.6), приготовленного пропиткой товарного WS₂ раствором нитрата Ni с последующим разложением в H₂S при 400 °C [68]. Несмотря на значительное количество введенного Ni (атомное отношение Ni : W = 1 : 2), фазу сульфидов Ni однозначно идентифицировать не удалось. По-прежнему морфология данного катализатора типична для WS₂, где можно определить межплоскостные расстояния ≈ 6 Å, при этом на отдельных кристаллитах обнаружена неидентифицируемая аморфная фаза.

Что же происходит с сульфидными при нанесении их на поверхность различных носителей? На рис. 2.7,а представлен ЭМ-снимок γ -Al₂O₃, который получен прокаливанием псевдобемита при 500 °C и имеет удельную поверхность $S_m = 220$ м²/г [80]. На ЭМ-снимке этот носитель представлен в виде отдельных игл, которые срослись между собой в объемные агрегаты.

Существует несколько моделей строения γ -Al₂O₃ [81]. Наиболее распространена модель кубической плотноупакованной дефектной структуры, которая в последнее время интенсивно развивается [69, 70]. В зависимости от типа кристаллографической грани, экспонированной на поверхности иглы γ -Al₂O₃, относительная концентрация катионов алюминия в тетра- и октаэдрическом окружении атомов кислорода, а также их взаимное расположение заметно различаются [81], что приводит к характерной для данной грани морфологии поверхности. Типичные межатомные расстояния приведены в табл. 2.3 [70].

Силикагель, используемый для приготовления катализаторов, имеет глобулярную структуру (см. рис. 2.7,б) с размером глобул 50–100 Å. Внутри глобулы отдельные SiO₄-тетраэдры сочленены вершинами в бесконечные цепочки, которые образуют преимущественно 6-членные звенья [38, 71–73]. Такая структура типична для стекол [74] и кристаллических представителей SiO₄ – кристобалита и тридимита [75]. Типичные межатомные расстояния также приведены в табл. 2.3.

**Рис. 2.5.** ЭМ-снимок α -NiS с $S_m = 14$ м²/г.

Несмотря на то, что α -NiS кристаллизуется в слоистую гексагональную структуру, укладка слоев здесь иная, чем у MoS_2 : слои никеля и серы чередуются между собой. Это приводит к тому, что расстояние между двумя слоями никеля меньше, чем у молибденита, и составляет 4.8 Å. Таким образом можно идентифицировать фазы этих сульфидов.

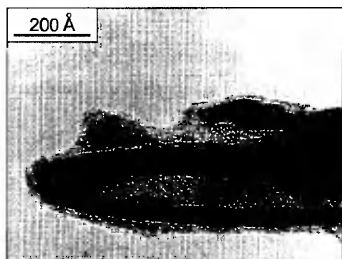


Рис. 2.6. ЭМ-снимок массивного катализатора 11Ni/WS₂, осерненного в H₂S при 400 °C.

Несмотря на то, что атомное отношение составляет Ni : W = 1 : 2, на ЭМ-снимках идентифицируется лишь фаза WS₂, определить структуру аморфной фазы не удается. Это еще раз подтверждает факт, что WS₂ (MoS₂) являются термодинамически наиболее устойчивыми структурными единицами, и в процессе приготовления биметаллических сульфидных катализаторов формируются частицы именно со структурой данных дисульфидов.

Углеродный носитель Сибунит имеет графитоподобную структуру, которая однако сильно разупорядочена (см. рис. 2.7,в). Плоскости (002), расстояние между которыми изменяется от 3.5 до 4.0 Å, сильно деформированы, отдельные графитовые кристаллы содержат большое число дефектов упаковки. Данный носитель характеризуется малой (≈ 30 Å) областью когерентного рассеяния (ОКР) в направлении оси с графитовой структуры и достаточно высокой степенью разупорядоченности углеродных слоев. Из положения линии (0.0.2) было рассчитано межплоскостное расстояние $d = 3.506$ Å (см. табл. 2.3 и [76–78]).

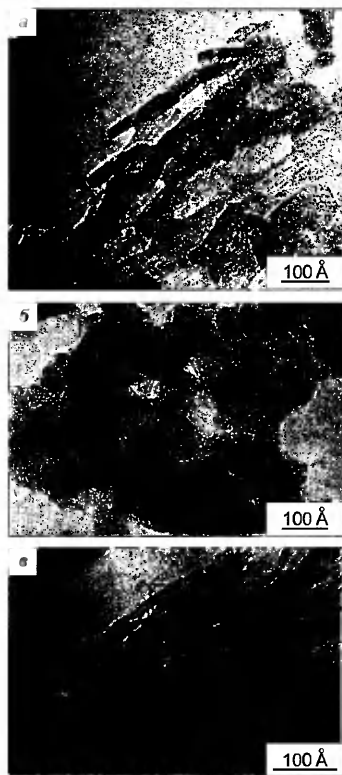


Рис. 2.7. ЭМ-снимки носителей, используемых в данной работе:

а – γ -Al₂O₃; б – SiO₂; в – Сибунит.

γ -Al₂O₃ получен прокаливанием псевдобемита на воздухе при 500 °C. На ЭМ-снимках этот носитель представлен в виде отдельных игол, которые срослись между собой в крупные агрегаты. Поверхность отдельных игол представлена различными кристаллографическими плоскостями, наиболее развита плоскость (110), в меньшей степени представлены плоскости (100) и (111). Силикагель имеет глобулярную структуру, отдельные глобулы размером 50–100 Å срослись между собой и образуют объемные структуры с высоко развитой поверхностью. Отдельные точки размером 4–5 Å на поверхности глобулы являются проявлением фазового контраста, характерного для аморфных объектов. Сибунит кристаллизуется в структурном типе графита. Структура углеродного носителя сильно разупорядочена. Плоскости (002), расстояние между которыми изменяется в пределах 3.5–4.0 Å, сильно деформированы, отдельные графитовые кристаллы содержат большое число дефектов упаковки.

Таблица 2.3

**Структурные характеристики носителей,
используемых для приготовления катализаторов [38, 69–79]**

Носитель	Структура	Кристаллическая аналогия	Межатомные расстояния, Å
SiO ₂ *	Рентгеноаморфная, SiO ₄ тетраэдры связаны вершинами в бесконечные цепи	Кристобалит, тридимит	Si(1)–O(1) = 1.6, Si(1)–Si(2) = O(1)–O(2) = 3.2, O(1)–O(1) = 2.7, Si(1)–O(2) = 4.0
Сибунит	Рентгеноаморфная, слоистая, гексагональная	Графит	d ₀₀₂ =3.506, C–C=1.42
γ-Al ₂ O ₃ **	Кубическая плотноупакованная	Шпинель MgAl ₂ O ₄	Al _o –Al _o = O–O = 2.79, Al _o –O = 1.98, Al _l –O = 1.71, Al _l –Al _l = 3.42, Al _l –Al _o = 3.29, O–O = 3.95, 4.83

* Число в скобках означает, что данный атом принадлежит либо тому же самому, либо смежному тетраэдру.

** Al_l, Al_o – атомы алюминия в тетраэдрическом и октаэдрическом кислородном окружении в структуре шпинели соответственно.

На ЭМ-снимках катализаторов NiS/SiO₂ металлоорганического происхождения (рис. 2.8) обнаружены слабоконтрастные темные пятна размером менее 10 Å, которые отсутствовали на ЭМ-снимках исходного SiO₂ (см. рис. 2.7,б) и представляют собой высокодисперсные частицы сульфидов Ni. На ЭМ-снимках сульфидных катализаторов Ni/Al₂O₃ и Co/Al₂O₃ металлоорганического происхождения также обнаружены слабоконтрастные пятна на фоне игл Al₂O₃. Размер этих пятен как в катализаторах МКП, так и в пропиточных образцах не превышает 10 Å [80]. Очевидно, эти пятна обусловлены частицами сульфидов Ni и Co различной стехиометрии [82]. Морфологии поверхностей сульфидных катализаторов Mo/SiO₂, W/SiO₂, (Ni,Mo)/SiO₂ и (Ni,W)/SiO₂ металлоорганического происхождения практически не различаются между собой (рис. 2.9). В этом случае на поверхности носителя обнаружены нитеобразные частицы, которые в ряде случаев образуют многослойные ассоциаты с упорядоченным параллельным или разупорядоченным хаотичным расположением слоев. Данные частицы представляют собой одиночные пакеты MoS₂, WS₂ или СБМС на их основе, ориентированные базальной плоскостью параллельно электронному пучку.

Размер поверхностных сульфидных частиц в нанесенных на SiO₂ катализаторах зависит от метода их приготовления. Для высокоактивных катализаторов МОП большая часть активного компонента представлена частицами с размером менее 10 Å. В пропиточных катализаторах (СТ) размер сульфидных частиц может достигать 100 Å. Это, по-видимому, связано с плохим диспергированием MoO₃ на поверхности SiO₂ во время прокалики, что определяется кислотным характером обоих оксидов.



Рис. 2.8. ЭМ-снимок сульфидного катализатора NiS/SiO₂, приготовленного с использованием металлоорганических предшественников.

Стрелками показаны контрастные пятна, которые отсутствовали на ЭМ-снимках носителя. Эти пятна являются частицами сульфидов никеля размером менее 10 Å.

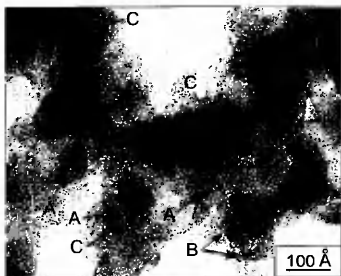


Рис. 2.9. ЭМ-снимок сульфидного катализатора $(\text{Ni,W})/\text{SiO}_2$, приготовленного с использованием металлоорганических предшественников.

Стрелками показаны: А – высокодисперсные частицы размером менее $10 \text{ \AA}$; В – одиночные пакеты WS_2 и сульфидные биметаллические соединения на их основе, прилегающие к поверхности глобулы базальной плоскостью; С – одно- и многослойные частицы, ориентированные перпендикулярно поверхности силикагеля.



Рис. 2.10. Типичный ЭМ-снимок сульфидного катализатора $(\text{Ni,Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленного методом пропитки.

Поверхность катализатора представлена однослойными частицами и многослойными ассоциатами, ориентированными в основном перпендикулярно поверхности носителя (А), однако встречаются частицы с базальной плоскостью, параллельной поверхности иголок носителя (В). В последнем случае между поверхностью носителя и сульфидной частицей можно наблюдать просвет $\approx 3 \text{ \AA}$, что свидетельствует о слабом химическом взаимодействии между ними.

Эпитаксиальный рост тонких пленок MoS_2 на силикатных [83, 84] и нормальных стеклах [85] изучался в связи с их смазывающими свойствами. В обоих случаях кристаллиты MoS_2 были преимущественно ориентированы перпендикулярно поверхности стекла. Ось c кристаллов хаотично ориентирована на поверхности, т. е. параллельных слоев пакетов не наблюдалось.

Однако на поверхности глобул силикагеля обнаружены также темные овальные пятна размером менее $10 \text{ \AA}$, которые, как будет показано ниже, не являются сульфидами Ni , а представляют собой СБМС, ориентированные базальной плоскостью перпендикулярно электронному пучку.

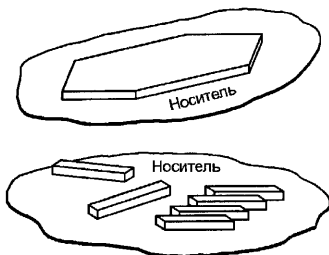
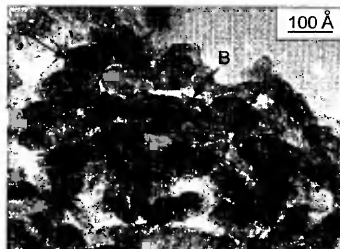


Рис. 2.11. Ориентация сульфидных частиц СБМС на поверхности носителей.

Вверху – гексагональные частицы активного компонента примыкают к поверхности носителя базальной плоскостью. На ЭМ-снимке такие частицы могут быть изображены либо в виде слабоконтрастных овальных пятен на однородном фоне носителя (если пучок электронов падает перпендикулярно базальной плоскости), либо в виде нитеобразных частиц (пучок электронов направлен параллельно базальной плоскости), при этом контраст фона по обе стороны нити будет неодинаковым. Внизу – сульфидные частицы примыкают к поверхности носителя боковой гранью. В этом случае на ЭМ-снимке они проявляются в виде нитеобразных контрастных частиц с равномерным слабоконтрастным фоном с обеих сторон.

Рис. 2.12. ЭМ-снимок сульфидного катализатора $(\text{Ni}, \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленного с использованием металлокомплексных предшественников.



Поверхность катализатора представлена преимущественно высокодисперсными частицами А размером менее 10 Å, однако встречаются одно- и многослойные частицы В. Визуальное сравнение со снимком пропиточного катализатора с такой же поверхностной концентрацией активного компонента (см. рис. 2.10) показывает, что основное отличие катализаторов “металлокомплексного происхождения” заключается в более высокой дисперсности активного компонента.

ЭМ-снимок сульфидного катализатора $[\text{Ni}, \text{Mo}(\text{W})]/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленного методом пропитки (рис. 2.10), является типичным примером такого рода систем, он многократно наблюдался в различных лабораториях [56–60, 80, 86]. На поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ одиночные пакеты MoS_2 , WS_2 или СБМС на их основе ориентированы либо параллельно поверхности носителя, примыкая к ней базальной плоскостью, либо перпендикулярно, примыкая к поверхности боковой гранью (рис. 2.11). В ряде случаев одиночные пакеты образуют ассоциаты с различным расположением слоев. Во многом схожая картина наблюдается для сульфидных катализаторов “металлокомплексного происхождения”, но здесь имеются свои особенности. С одной стороны, на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обнаружены такие же слоистые структуры MoS_2 , WS_2 или СБМС на их основе (рис. 2.12). Однако визуальное сравнение рис. 2.10 и 2.12 показывает, что при примерно одинаковой поверхностной концентрации в обоих катализаторах доля слоистых частиц во втором случае заметно ниже, чем в первом. Кроме того, в случае катализаторов МКП на поверхности Al_2O_3 обнаружены овальные контрастные пятна размером менее 10 Å, которые являются пакетами СБМС, ориентированными базальной плоскостью перпендикулярно электронному пучку. Долю таких частиц определить количественно из данных ПЭМВР невозможно.

Наличие овальных контрастных пятен в сульфидных $\text{Ni}(\text{Co})$ и биметаллических катализаторах дает основание предполагать возможность образования в биметаллических катализаторах сульфидов Ni или Co . Однако данные РФЭС и каталитические свойства убедительно свидетельствуют об их отсутствии. С одной стороны, узкие линии $\text{Ni } 2p_{3/2}$ и $\text{Co } 2p_{3/2}$ в РФЭС-спектрах (см. разд. 2.2) говорят об однородном состоянии этих ионов в биметаллических катализаторах. При наличии двух состояний спектры были бы сильно уширены из-за большой разницы в энергии связи этих уровней в сульфиды $\text{Ni}(\text{Co})$ и в СБМС. С другой стороны, ярко выраженный синергический эффект (см. рис. 1.4, 1.6) свидетельствует об отсутствии сульфидов $\text{Ni}(\text{Co})$, активность которых на один-два порядка ниже. И третий аргумент – данные EXAFS, где также обнаружено только одно состояние $\text{Ni}(\text{Co})$ в составе СБМС. Этот вопрос будет подробно обсужден в разд. 2.2.1.

Статистическая обработка по длине сульфидных частиц и по количеству слоев в ассоциатах, выполненная по ЭМ-снимкам сульфидных катализаторов $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(\text{Ni}, \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ [80], показала (рис. 2.13), что изменения в морфологии поверхности моно- и биметаллических сульфидных катализаторов незначительны. Поверхность катализатора представлена в основном однослойными сульфидными частицами с длиной слоев до 20 Å, причем доля однослойных частиц в катализаторах с меньшим содержанием Mo ниже. На поверхности носителя встречаются 2–3-слойные ассоциаты. Частиц с числом слоев более шести не обнаружено. Аналогичные гистограммы получены для нанесенных на SiO_2 сульфидных катализаторов металло-

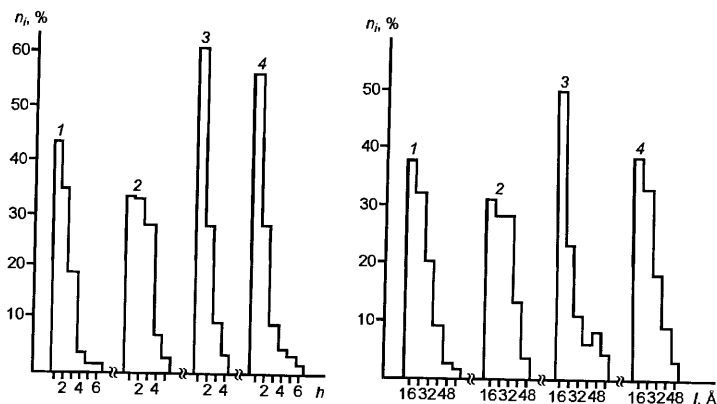


Рис. 2.13. Распределение сульфидных частиц по длине (l) нитеобразных частиц и по количеству слоев (h) в многослойных ассоциатах в моно- и биметаллических катализаторах [52]:

1 – $8.2\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (МКП); 2 – $(1.5\text{Ni}, 7.5\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (МКП); 3 – $(0.9\text{Ni}, 2.5\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (МКП); 4 – $(7.3\text{Ni}, 3.0\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (СТ).

Как следует из гистограмм, в катализаторах "металлокомплексного происхождения" основная часть активного компонента (30–40 %) находится в виде частиц размером до 20 Å, а 90 % не превышают размера 30 Å, причем частицы на поверхности носителя находятся преимущественно в виде одиночных пакетов. Высокодисперсные катализаторы также получены методом пропитки, однако данный катализатор содержит большой избыток Ni, далеко не оптимален по химическому составу и имеет низкую каталитическую активность. Отметим, что долю частиц размером менее 10 Å из данных ПЭМБР оценить невозможно.

органического происхождения [36]. Напомним, что в этих гистограммах не учитывалось наличие ультрадисперсных сульфидных частиц размером менее 10 Å. В ряде случаев, как это наблюдалось для сульфидных катализаторов W/SiO_2 (МОП) [36] и $(\text{Co}, \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленных через биметаллические кластеры [86], вообще не было обнаружено слоистых частиц, а весь активный компонент находился в виде ультрадисперсных частиц размером менее 10 Å.

Аналогичная статистическая обработка ЭМ-снимков нанесенных на Al_2O_3 [56] и TiO_2 [59] сульфидных катализаторов, приготовленных методом пропитки, показала, что преобладающий размер частиц составляет 20–40 Å и многослойные ассоциаты доминируют на поверхности носителя. Таким образом, в сульфидных катализаторах металлоорганического и металлокомплексного происхождения размер сульфидных частиц существенно меньше, чем в пропиточных образцах, что и обуславливает, по-видимому, их более высокую активность в гидрогенолизе C–S-связи (см. табл. 1.6–1.9).

Особый интерес представляют катализаторы с атомным отношением Ni : Mo более высоким, чем в катализаторах с оптимальным составом (см. рис. 2.13, 4), когда активность катализаторов значительно снижается (см. рис. 1.4, 1.9). Статистическая обработка ЭМ-снимков катализаторов с атомным отношением Ni : Mo = 4 : 1 (см. рис. 2.13) показала, что дисперсность сульфидных частиц практически такая же, что и в катализаторах "металлокомплексного происхождения" с оптимальным химическим составом. Однако на поверхности Al_2O_3 присутствуют также ультрадисперсные сульфидные частицы размером менее 10 Å, относитель-

ное содержание и природу которых методом ПЭМВР определить не удалось. По-видимому, снижение активности этих катализаторов связано либо с блокировкой активных центров избыточными атомами Ni, либо с формированием биметаллических сульфидов с другой структурой.

Следует отметить, что высокая дисперсность сульфидных частиц сохраняется в катализаторах, проработавших значительное время в гидроочистке реального сырья и накопивших значительное количество (до 10 мас.%) кокса [87]. Осернение катализаторов при более высокой температуре благоприятствует образованию многослойных ассоциатов [88, 89].

Во многом схожая картина наблюдается и для нанесенных на Сибунит сульфидных катализаторов (см. рис. 2.13). В этом случае даже простым методом пропитки удастся получить высокоактивные катализаторы [76, 77]. В этих катализаторах сульфидные частицы располагаются параллельно углеродным слоям, примыкая к ним либо базальной плоскостью, либо боковой гранью, повторяя профиль графитоподобной структуры. Рассмотрим причины стабилизации высокодисперсных сульфидных частиц на поверхности носителей.

Как отмечалось выше, Сибунит имеет графитоподобную структуру со средним межплоскостным расстоянием $3.506 \text{ \AA}$ (см. табл. 2.3). В свою очередь, структура графита (точечная группа $P6_3/mmc$) образована гексагональными плоскими сетками (002) с расстоянием C—C, равным $1.42 \text{ \AA}$, и межплоскостными расстояниями, равными $3.35 \text{ \AA}$.

Дисульфиды Mo и W относятся к той же пространственной группе, что и графит, но расстояние M—M и S—S в плоских сетках составляет $3.1602 \text{ \AA}$ (MoS_2) и $3.187 \text{ \AA}$ (WS_2). Расстояние между слоями серы внутри одного пакета составляет $3.17 \text{ \AA}$ (MoS_2) и $3.33 \text{ \AA}$ (WS_2). Расстояние между слоями металла из двух смежных пакетов в хорошо окристаллизованных структурах составляет 6.1 и $6.2 \text{ \AA}$ для MoS_2 и WS_2 соответственно. При рассмотрении возможности эпитаксиального взаимодействия углеродного носителя и дисульфидов Mo и W важное значение приобретает совпадение симметрии плоских сеток в гранях (002) при контакте базальными плоскостями, а также слоистого строения обеих систем при контакте торцевыми гранями (рис. 2.14).

Согласно [90], эпитаксиальное взаимодействие кристаллов при совпадении симметрии пространственной группы возможно даже при несоответствии параметров решетки до 30 % (несоответствие определяется отношением $2(a-b)/(a+b)$, где a и b – периоды решеток взаимодействующих кристаллов). В данном случае при наложении гексагональных сеток MS_2 и графита при контакте базальными плоскостями удвоенная длина связи C—C составляет $2.84 \text{ \AA}$, что при сравнении с расстоянием S—S в MS_2 дает величину несоответствия кристаллических решеток 11 % (MoS_2) и 12 % (WS_2). Аналогично при эпитаксиальном взаимодействии торцевыми гранями этот параметр составляет 17 и 3 % для MoS_2 и WS_2 соответственно. При этом следует учесть, что межслоевые расстояния в углеродном носителе могут заметно изменяться, что, очевидно, облегчает возможность ориентированного срастания.

Рис. 2.14. ЭМ-снимок сульфидного катализатора (Ni,W)/Сибунит, приготовленного методом пропитки.

Слои активного компонента располагаются вдоль слоев углеродного носителя, повторяя их профиль. Кроме того, активный компонент может контактировать с поверхностью носителя и базальной плоскостью. В многослойных ассоциатах межплоскостные расстояния составляют $\approx 6 \text{ \AA}$, что соответствует этим расстояниям в монокристалле.





Рис. 2.15. ЭМ-снимок сульфидного катализатора NiS/Сибунит.

Несмотря на то, что α -NiS и Сибунит кристаллизуются в слоистые гексагональные структуры, несовпадение пространственной группы симметрии делает невозможным их эпитаксиальное взаимодействие. Это приводит к формированию грубодисперсных частиц сульфида. Отметим, что частиц сульфида никеля в биметаллических катализаторах обнаружено не было (см. рис. 2.14).

Иначе обстоит дело с сульфидами Ni и Co. В работе [80] в нанесенных на Сибунит сульфидных Ni и Co катализаторах методом РФА зарегистрирована фаза α -NiS, α -CoS и Co_3S_4 с размером ОКР 80–200 Å. Несмотря на то, что α -NiS кристаллизуется в гексагональные плотноупакованные структуры, несовпадение симметрии пространственной группы α -NiS и Сибунита не дает возможности ориентированного срастания этих материалов, что приводит к формированию грубодисперсных фаз. Отметим, что биметаллические катализаторы [Ni (Co),Mo (W)]/Сибунит рентгеноаморфны, т. е. ОКР менее 20 Å, что говорит в пользу образования СБМС со структурой MoS_2 (WS_2) (рис. 2.15).

Подобная картина наблюдается в нанесенных на SiO_2 сульфидных катализаторах, приготовленных с использованием металлоорганических предшественников. Как уже отмечалось, SiO_2 имеет глобулярную структуру (см. рис. 2.7,б), а каждая глобула образована бесконечными цепочками из тетраэдров SiO_4 , сочлененных преимущественно в 6-членные звенья. В этом случае межатомные расстояния $\text{O}(1) - \text{O}(2) = \text{Si}(1) - \text{Si}(2) = 3.2 \text{ Å}$ (см. табл. 2.3) близки расстояниям S–S в структурах MoS_2 и WS_2 (см. табл. 2.2). Поэтому разложение поверхностных металлокомплексов в H_2S может не приводить к разрыву всех связей $\text{Mo}-\text{O}-\text{Si}$, образовавшихся на стадии закрепления металлокомплексов. Предполагается, что одиночные пакеты MoS_2 (WS_2) расположены на поверхности SiO_2 таким образом, что атомы O в вершине тетраэдров SiO_4 могут замещаться атомами серы, принадлежащими пакету MS_2 , и наоборот. Это, по-видимому, справедливо и при параллельной, и при перпендикулярной ориентации пакетов на поверхности SiO_2 (рис. 2.16). Рассматривая вертикальный разрез данных структур, представленный на рис. 2.17, можно показать, что замещение атомов S в структуре одиночного пакета на атомы O тетраэдра SiO_4 (что соответствует образованию связи $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$) приводит к появлению нового межатомного расстояния M–Si, равного 3.8 Å, что и было зарегистрировано методом РФА [38]. Данные РФЭС [43, 58, 91] также указывают на сохранение связи $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ в осерненных катализаторах Mo/SiO_2 (МОП) и W/SiO_2 (МОП): энергия связи электронов на уровнях Mo 3d и W 4f сдвинута в область больших значений по сравнению и с массивными, и с нанесенными на Al_2O_3 и Сибунит дисульфидами этих металлов. Это говорит о появлении в первой координационной сфере металла атомов кислорода, более электроотрицательного, нежели атомы серы. Расстояния M–O были также зарегистрированы методом EXAFS [92].

Совершенно по-другому обстоит дело в нанесенных на Al_2O_3 сульфидных катализаторах. Отсутствие геометрического соответствия структур MS_2 структуре $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. табл. 2.2, 2.3) позволяет, тем не менее, получать высокодисперсные сульфидные частицы [80], которые термически устойчивы и не спекаются в условиях каталитического процесса [77]. В некоторых случаях на ЭМ-снимках можно наблюдать просвет между активным компонентом и носителем [74] с расстоянием 2.5–3.0 Å, что указывает на слабое химическое взаимодействие между одиночным пакетом MoS_2 и поверхностью Al_2O_3 . Тем не менее такого типа взаимодействия только за счет ван-дер-ваальсовых сил оказывается достаточно для стабилизации

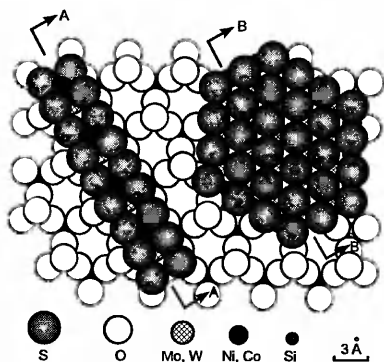


Рис. 2.16. Расположение пакетов активного компонента на поверхности SiO_2 перпендикулярно (А) и параллельно (В) поверхности носителя.

Идеализированная структура силикагеля изображена в виде тетраэдров SiO_4 , сочлененных углами через атомы кислорода в бесконечные 6-членные сетки. Ионные радиусы взяты из структурных данных соответствующих соединений.

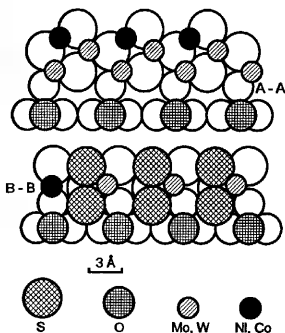


Рис. 2.17. Вертикальный разрез активного компонента по А-А и В-В на рис. 2.16.

Атомы, попавшие в плоскость разреза, затемнены. Видно, что замена части атомов кислорода носителя на атомы серы активного компонента (или наоборот) не приводит к искажению межатомных расстояний и валентных углов обоих соединений, несмотря на разницу в ионных радиусах S^{2-} и O^{2-} .

высокодисперсного состояния активного компонента в условиях катализа. Не исключен также контакт боковой грани MS_2 с образованием связи Al-S-M лишь в нескольких точках. Отметим, что данные химического анализа [82], РФЭС [93, 94] и EXAFS [95] свидетельствуют о сохранении стехиометрии MoS_2 и отсутствии атомов О в первой координационной сфере Мо в сульфидных катализаторах $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Возможность эпитаксиального взаимодействия поверхности Al_2O_3 с боковой гранью $(2\bar{1}10)$ пакета MoS_2 рассматривалась в [57] как следствие близких значений расстояния $\text{Mo-Mo} = 5.4 \text{ \AA}$ и удвоенного расстояния O-O в грани (110) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако при этом не рассматривались соседние слои атомов кислорода и серы, которые оказываются в близком контакте и должны испытывать взаимное отталкивание.

Сравнение размеров частиц активного компонента в нанесенных на SiO_2 и Al_2O_3 сульфидных катализаторах, приготовленных разными методами, позволяет сделать следующие заключения. В нанесенных на SiO_2 методом пропитки катализаторах средний размер частиц существенно превышает размер частиц в катализаторах МОП, что является, по-видимому, основной причиной их низкой активности [96]. Напротив, размеры частиц в нанесенных на Al_2O_3 катализаторах сопоставимы при обоих методах их приготовления, поэтому причины низкой активности "стандартных" катализаторов следует искать как в неоднородности состава поверхностных соединений, так и в возможности образования неактивных в катализе соединений внедрения [80, 82].

Наиболее благоприятная ситуация складывается в нанесенных на Сибунит катализаторах, когда удается простым методом приготовить высокоактивные катализаторы. В этом случае геометрическое соответствие структуры носителя и активного компонента обеспечивает высокую дисперсность последнего, а углеродная природа носителя исключает возможность образования фаз, неактивных в катализе.

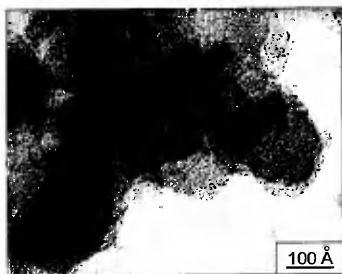


Рис. 2.18. ЭМ-снимок сульфидного катализатора $(\text{Cu,W})/\text{SiO}_2$.

Поверхность катализатора представлена преимущественно в виде высокодисперсных частиц размером менее $10 \text{ \AA}$, однако встречаются одно- и многослойные частицы, ориентированные как параллельно, так и перпендикулярно поверхности носителя (ср. рис. 2.9).

В заключение рассмотрим морфологию нанесенных на SiO_2 сульфидных частиц, которые кристаллизуются в структурном типе молибденита (см. табл. 2.2). При

изучении катализаторов гидрообессеривания всегда возникает вопрос: почему только две пары металлов — Ni или Co, с одной стороны, и Mo или W — с другой, проявляют синергизм в отношении реакции гидрогенолиза C—S-связи? Интересно было бы сравнить свойства катализаторов, структура активного компонента которых аналогична его структуре в катализаторах гидрообессеривания. Например, известно, что NbS_2 [62] и ReS_2 [63] кристаллизуются в структурном типе молибденита (см. табл. 2.2). Поэтому Ni закреплен на поверхности этих дисульфидов как массивных, так и нанесенных на SiO_2 [43, 44]. Кроме того, ионы металлов первого переходного ряда от Ti до Zn закреплены на поверхности WS_2 , также массивного и нанесенного на SiO_2 . Нанесенные на SiO_2 сульфидные катализаторы были приготовлены закреплением WCl_6 или NbCl_5 из раствора CHCl_3 или бензола с последующей обработкой в этаноле, сушкой и осернением в H_2S при 400°C (W) и 450°C (Nb). Рений был закреплен в виде $[\text{Re}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_3$ из раствора в пентане [43, 44] с последующим осернением в H_2S при 400°C . На второй стадии на поверхности нанесенных сульфидов закрепляли ионы металлов первого переходного ряда в виде их ацетилацетатных комплексов из растворов в бензоле, хлороформе или этаноле в зависимости от их растворимости. Титан наносили из раствора тетрабензилтитана в гептане. Затем биметаллические катализаторы вновь осерняли в H_2S при 400°C .

Как показали исследования методом ПЭМБР, во всех случаях на поверхности SiO_2 образуются сульфидные частицы (рис. 2.18–2.20), морфология которых аналогична сульфидным катализаторам гидрообессеривания (см. рис. 2.9). Как и в

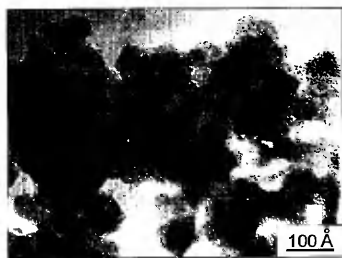


Рис. 2.19. ЭМ-снимок сульфидного катализатора $(\text{Ni,Re})/\text{SiO}_2$.

Как и в случае (Ni,W) катализаторов, на поверхности носителя присутствуют высокодисперсные частицы, одно- и многослойные образования.

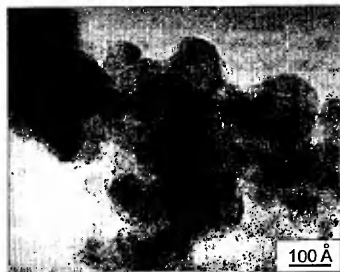


Рис. 2.20. ЭМ-снимок сульфидного катализатора $(\text{Ni,Nb})/\text{SiO}_2$.

Морфология поверхности аналогична морфологии поверхности других катализаторов на основе Mo, W и Re.

предыдущих случаях, на поверхности SiO_2 обнаружены и нитеобразные частицы, и овальные темные пятна размером менее 10 Å. Последние можно было бы приписать сульфидам переходных металлов, но каталитические свойства, данные РФЭС и EXAFS свидетельствуют в пользу образования биметаллических сульфидов со структурой катализаторов гидрообессеривания. Этот вопрос будет подробно обсуждаться ниже, здесь же мы лишь обратим внимание на сходство морфологии поверхности катализаторов гидрообессеривания и их возможных структурных аналогов.

Таким образом, рассмотрение вопроса о морфологии сульфидных частиц в нанесенных сульфидных катализаторах позволяет сделать два основных вывода.

1. Необходимым и достаточным структурным элементом активного компонента является одиночный пакет MS_2 или СБМС на его основе. Это позволяет исключить из рассмотрения интеркаляционные модели активного компонента (см. табл. 2.1).

2. Размер частиц активного компонента в наиболее активных катализаторах гидрогенолиза тиофена не превышает 10 Å.

2.2. Геометрическая структура одиночного пакета СБМС и принцип электронейтральности макромолекулы

В науке о гетерогенном катализе сосуществуют и развиваются два подхода к рассмотрению промежуточного химического взаимодействия реагентов с катализатором – коллективный и локальный [97]. В первом подходе зерно катализатора рассматривается как единое целое на основе представлений, развитых в теории физики полупроводников [98–101], поэтому каталитическую активность связывают с наличием дефектов в ионных кристаллах, допированием в них легирующих добавок и т. д. В этом случае допускаются значительные отклонения от стехиометрии идеальных кристаллов. Второй подход базируется на рассмотрении каталитической реакции как процесса, протекающего в координационной сфере изолированного активного центра определенного состава и строения.

Многие воззрения, развитые в области катализа оксидами, были автоматически перенесены на сульфидные катализаторы. Так, до недавнего времени общепринятой была точка зрения об участии анионных вакансий MoS_2 (или WS_2) в каталитическом цикле. При этом в определенном случае допускались значительные отклонения от стехиометрии идеальной макромолекулы в предположении наличия двух, трех и даже четырех вакансий у одного поверхностного атома Mo (или W) (см., например, [32, 102–104]). В этой связи необходимо несколько подробнее остановиться на структуре активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания.

Важной характерной чертой строения активного компонента является сохранение структурных особенностей одиночного пакета MoS_2 для всех изученных катализаторов, независимо от метода их приготовления [16–30, 39, 43, 48, 105]. Сказанное справедливо и для высокодисперсных катализаторов $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (МКП) [82], для которых с хорошей точностью сохраняется стехиометрия MoS_2 , а значительная доля поверхностного MoS_2 находится в виде частиц размером менее 10 Å [80, 95]. При этом необходимо учесть, что даже в ультрадисперсных частицах MoS_2 межатомные расстояния Mo–S и Mo–Mo, включая вторую координационную сферу, соответствуют этим расстояниям в массивном MoS_2 [95]. Если принять во внимание, что дисперсное состояние активного компонента сохраняется в условиях длительной эксплуатации катализаторов в реальных условиях гидроочистки после накопления значительных количеств кокса (до 10 мас.% [87]), то можно заключить, что высокодисперсные частицы MoS_2 (WS_2) и СБМС на их основе являются термодинамически устойчивыми структурными единицами и не разрушаются под воздействием реакционной среды в условиях катализа.

Следует подчеркнуть, что природный минерал молибденит MoS_2 является наиболее устойчивым соединением среди всех существующих сульфидов, оксосульфидов и комплексов молибдена с S-содержащими лигандами. Это следует из ре-

зультатов по термическому разложению данных соединений [61, с. 31–45]. О высокой термической устойчивости говорит также тот факт, что MoS_2 является очень хорошей высокотемпературной смазкой (см., например, [61, с. 88]). Еще одна важная особенность MoS_2 — сохранение структуры и стехиометрии при расщеплении монокристалла MoS_2 тем или иным способом на высокодисперсные коллоидные частицы размером 10–35 Å [72, с. 57]. При этом атомное отношение S : Mo в этих коллоидных частицах сохраняется в пределах погрешности анализа (не более 5 %).

Отмеченные выше аргументы требуют введения строгого ограничения — принципа электронейтральности макромолекулы активного компонента, который сформулируем следующим образом. В макромолекуле $(\text{MoS}_2)_x$ любой формы и размера должна сохраняться стехиометрия MoS_2 без изменения степеней окисления Mo^{4+} и S^{2-} . Другими словами, этот принцип означает, что в макромолекуле любого размера число положительных (+) зарядов на Mo должно быть равно числу отрицательных (–) зарядов на S.

По-видимому, впервые в гетерогенном катализе вопрос об электронейтральности поверхности ионных кристаллов был поднят A.L. Farragher [106], который постулировал, что для соблюдения принципа электронейтральности на поверхности ионного кристалла сумма положительных зарядов на катионах должна соответствовать сумме отрицательных зарядов на анионах. В случае электронейтральной макромолекулы MoS_2 допускалось образование анионных вакансий и перемещение атомов S в нерегулярные позиции решетки MoS_2 . Следует отметить, что вопрос об электронном состоянии атома металла на поверхности ионного кристалла очень важен для гетерогенного катализа, но мало изучен в литературе (см., например, [107]).

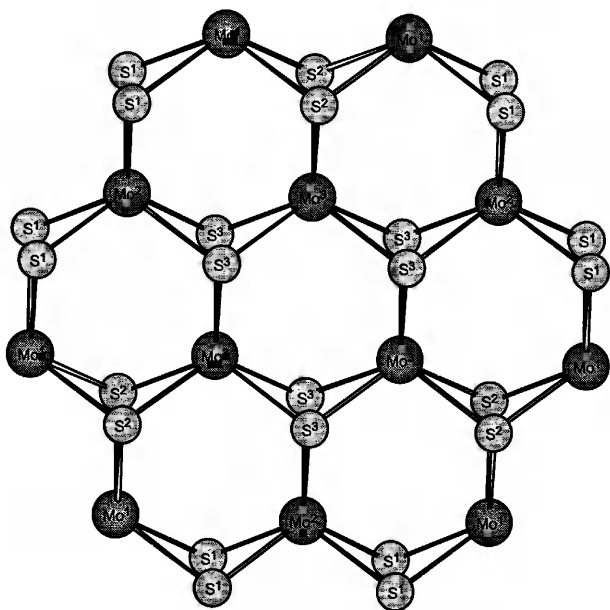


Рис. 2.21. Электронейтральная макромолекула MoS_2 ($\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$).

В нашем случае условие электронейтральности предполагает возможность существования на боковых гранях макромолекулы MoS_2 координационно-ненасыщенных атомов Mo и S, однако число разноименных зарядов, образовавшихся в результате обрыва валентных связей, должно компенсировать друг друга. Впервые вопрос о компенсации отрицательных зарядов на терминальных атомах серы был рассмотрен в [15].

Электронейтральная макромолекула MoS_2 ($\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$) представлена на рис. 2.21. Линейный размер правильного гексагона составляет $10 \text{ \AA}$. Напомним (см. рис. 2.13), что преобладающая длина слоев активного компонента в ультрадисперсных сульфидных катализаторах составляет $15\text{--}20 \text{ \AA}$, однако доля активного компонента в частицах размером менее $15 \text{ \AA}$ неизвестна. Поэтому макромолекулу MoS_2 , представленную на рис. 2.21, можно считать молекулярной моделью активного компонента.

2.2.1. Данные метода EXAFS

В настоящее время наиболее мощным и информативным методом исследования структуры локального окружения атомов металла в составе высокодисперсных каталитически активных образований является метод EXAFS (extended x-ray absorption fine structure) – дальняя (протяженная) тонкая структура рентгеновских спектров поглощения данного атома. Несмотря на то, что теоретическое обоснование особенностей дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения было получено в 1930-е гг., экспериментальные исследования в этой области начались лишь с середины 1970-х гг., когда появился новый класс источников рентгеновского излучения – накопители электронов [108]. Сульфидные катализаторы гидроочистки были одним из первых объектов детального исследования структуры с использованием данного метода. В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал по изучению структуры активного компонента сульфидных катализаторов, значительная часть работ процитирована в монографии [118]. Основные результаты экспериментального определения межатомных расстояний и координационных чисел (КЧ) приведены в табл. 2.4. Проанализируем более подробно особенности геометрической структуры активного компонента с привлечением структурных характеристик монокристаллов соответствующих сульфидов (см. табл. 2.2).

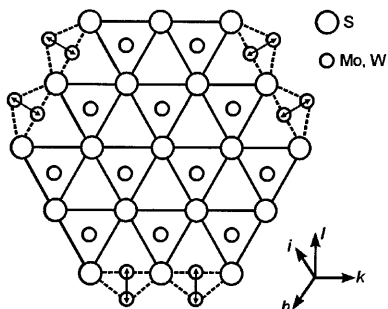
Очевидно, не вызывают сомнения два экспериментальных факта: во всех случаях межатомные расстояния Mo–Mo и Mo–S (или, что то же самое, W–W и W–S) соответствуют этим значениям в монокристаллах и аморфных образцах MoS_2 и WS_2 . Если принять во внимание данные ПЭМБР (см. разд. 2.1), а также данные рентгеновского метода PPA [38], приходим к заключению, что активный компонент сульфидных катализаторов гидрообессеривания кристаллизуется в структурном типе молибденита независимо от метода приготовления катализатора и природы носителя. Для координационных чисел поглощающего атома ответ на этот вопрос не столь однозначен и очевиден.

В первую очередь это касается КЧ металл–металл. Для нанесенных дисульфидов MoS_2 и WS_2 экспериментально определенные $\text{KЧ}_{\text{ММ}}$ лежат в пределах $2\text{--}3$, тогда как для массивных и грубодисперсных дисульфидов этих металлов КЧ всегда равно 6. Такие низкие значения КЧ в нанесенных катализаторах большинство авторов объясняют малым размером частиц дисульфидов молибдена и вольфрама, поскольку доля “внешних” атомов металла в боковой грани (3030) на периферии одиночного пакета возрастает с уменьшением размера частиц. Однако, как нетрудно показать, даже для ультрадисперсной макромолекулы размером $10 \text{ \AA}$, изображенной на рис. 2.21, $\text{KЧ}_{\text{ММ}} = 4$. Подчеркнем, что макромолекула меньшего размера уже невозможна, а средний размер частиц в высокодисперсных катализаторах составляет $15\text{--}20 \text{ \AA}$ (см. разд. 2.1). Поэтому очевидное объяснение КЧ малым размером частиц не подходит. Кроме того, уменьшение КЧ вследствие искажения структуры пакета MoS_2 также можно исключить из рассмотрения, поскольку расстояния

№ п/п	Автор и год публикации	Объект исследования	Край поглощения	Основные результаты*	Комментарий	Источник
1	B.S. Clausen et al., 1981	Mo/Al ₂ O ₃ , (Co,Mo)/Al ₂ O ₃	Mo K	Расстояния Mo-S=2.41 Å, Mo-Mo=3.16 Å; K _Ч Mo-S соответствуют структуре MoS ₂ , однако K _Ч Mo-Mo существенно ниже	Островки MoS ₂ менее 10 Å	[19]
2	B.S. Clausen et al., 1981	Co/Al ₂ O ₃ , (Co,Mo)/Al ₂ O ₃	Co K	Кобальт находится в окружении атомов серы на расстоянии 2.19 Å, однако часть атомов имеет кислородное окружение		[20]
3	M. Boudart et al., 1983	(Co,Mo)/Al ₂ O ₃	Mo K, Co K	Структура MoS ₂ , однако K _Ч Mo-Mo≤2.8; в координационной сфере кобальта только атомы серы		[109]
4	T.G. Parham, R.P. Merrill, 1984	(Co,Mo)/Al ₂ O ₃	Mo K	Структура MoS ₂ , K _Ч Mo-S≤4		[110]
5	P.A. Montano, 1984	(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃	Mo K, Ni K	Ni-Mo=2.95 Å; K _Ч Mo-Mo=K _Ч Mo-S=6 и уменьшаются в условиях реакции, тогда как межатомные расстояния увеличиваются	Расстояний Ni-S не обнаружено	[111]
6	D.I. Kochubey et al., 1985	W/SiO ₂ , (Ni,W)/SiO ₂	W L _{III} , Ni K	W-S=2.46 Å и W-W=3.24 Å соответствуют структуре WS ₂ ; K _Ч в биметаллических катализаторах близки к 6, тогда как в W/SiO ₂ они меньше; Ni-S=2.22 Å	Расстояний Ni-W не обнаружено	[39]
7	Д.И. Кочубей и др., 1986	Mo/SiO ₂ , (Ni,Mo)/SiO ₂	Mo K	Структура MoS ₂ ; часть атомов Mo взаимодействует с кислородом носителя		[92]
8	W. Nieman et al., 1990	Ni/C, (Ni,Mo)/C	Ni K	Ni-S=2.21 Å; предполагается локализация Ni в боковой грани пакета MoS ₂ в квадратно-пирамидальном окружении серы		[21]
9	S.M.A.M. Bouwens et al., 1990	Ni/C, (Ni,Mo)/C	Ni K	Ni-S=2.21 Å, Ni-Mo=2.82 Å; квадратно-пирамидальное окружение Mo из атомов серы		[28]
10	S.M.A.M. Bouwens et al., 1991	Co/C, (Co,Mo)/C	Co K	четыре расстояния Co-S=2.18 Å, два расстояния Co-S=2.24 Å, K _Ч Co-S=6.2, Co-Mo=2.87 Å, K _Ч Co-Mo=1.7		[29]
11	M.W.J. Craje et al., 1992	Co/C, (Co,Mo)/C	Co K	Co-S=2.22 Å, K _Ч Co-S=5.1, Co-Mo=2.8 Å, K _Ч Co-Mo=0.8		[112]
12	S.P.A. Louwers, R. Prins, 1992	Ni/C, (Ni,Mo)/C, (Ni,Mo)/Al ₂ O ₃	Ni K	Ni-S=2.22 Å, K _Ч Ni-S=5, Ni-Mo=2.85 Å, K _Ч Ni-Mo=1, Ni-Ni=3.2 Å, K _Ч Ni-Ni=1	Квадратно-пирамидальное окружение никеля	[113]
13	S.P.A. Louwers, R. Prins, 1993	Ni/C, (Ni,W)/C	Ni K, W L _{III}	четыре связи Ni-S=2.22 Å и две связи Ni-S=2.35 Å, W-S=2.41 Å, K _Ч W-S=6, W-W=3.15 Å, K _Ч W-W=4		[114]
14	S.M.A.M. Bouwens et al., 1994	(Co,Mo)/Al ₂ O ₃ , (Co,Mo)/SiO ₂ , (Co,Mo)/C	Co K, Mo K	Co-S=(2.21±0.01) Å, K _Ч Co-S=5.4±0.2, Co-Mo=(2.85±0.04) Å, K _Ч Co-Mo=0.9-1.9, Mo-Co=(2.81±0.03) Å, K _Ч Mo-Co=0.6-0.7		[115]
15	N. Allali et al., 1997	Nb/C, Nb/Al ₂ O ₃	Nb K	Структура NbS ₂ ; Nb-S=2.50 Å, Nb-Nb=3.30 Å		[116]
16	Ch. Geantet et al., 2001	(Co,Mo)/Al ₂ O ₃	Co-K	Расстояния не указаны		[117]

Рис. 2.22. Строение одиночного пакета MoS_2 .

Показан вид сверху параллельно оси с макромолекулы в виде правильного гексагона. Стрелки у поверхностных атомов Mo (W) означают возможность их перемещения около состояния равновесия вследствие тепловых колебаний. По-видимому, именно из-за большой амплитуды тепловых колебаний эти атомы ненаблюдаемы методом EXAFS [95].



металл–металл во второй координационной сфере также соответствуют структурным данным.

В работе [95] проведен детальный анализ КЧ в зависимости от формы и размера частиц дисульфидов на основе MoS_2 , а также от их ориентации относительно поверхности носителя. Одним из возможных объяснений уменьшения измеряемых КЧ для макромолекул MoS_2 могло бы быть увеличение фактора Дебая–Веллера (Debye–Waller factor) для малых частиц [108]. Известно [108], что увеличение фактора Дебая–Веллера в EXAFS приводит, в отличие от других методов, не к уширению соответствующего пика на кривой PPA, а к уменьшению его интегральной амплитуды вплоть до полного исчезновения. Если предположить, что тепловые колебания “внешних” атомов молибдена на периферии гексагона (рис. 2.22) таковы, что они становятся ненаблюдаемы методом EXAFS, то можно объяснить большинство экспериментальных данных. В частности, если на рис. 2.21 в макромолекуле 6 из 12 атомов молибдена имеют большую амплитуду тепловых колебаний и ненаблюдаемы методом EXAFS, то эффективное КЧ будет равно 3. Аналогичное объяснение может быть дано для расстояний металл–серы.

Значительно больше неопределенностей существует при интерпретации EXAFS-спектров биметаллических сульфидных катализаторов. В данном случае не вызывает сомнений лишь факт подобия структуры активного компонента и структуры молибденита. Интерпретация других экспериментальных результатов требует дополнительного анализа. Рассмотрим их более подробно.

1. На кривых PPA EXAFS Mo K- ($W L_{III}$) краев поглощения не обнаруживаются расстояния Mo–Co, W–Ni и т. д. Лишь в работе [115] специальной методикой подгонки спектров удалось выделить эти расстояния. По-видимому, одним из возможных объяснений являются также большие амплитуды тепловых колебаний атомов “промотора” на периферии пакета активного компонента.

2. Координационные числа Mo (W) по сере всегда близки к 6 (см. табл. 2.4). Это означает, что локализация атомов Ni (Co) в боковой грани пакета стабилизирует структуру последнего. Косвенно это также подтверждает тезис о том, что количество дефектов – анионных вакансий – у атомов Mo (W) мало.

3. Ближайшее расстояние Co–S (Ni–S и т. д.) составляет $(2.21 \pm 0.01) \text{ \AA}$ (см. табл. 2.4). Из простого рассмотрения геометрии одиночного пакета MoS_2 [74] следует, что при размещении данных атомов в плоскости $(10\bar{1}0)$ из четырех атомов серы в боковой грани пакета образующиеся межатомные расстояния равны $2.24 \text{ \AA}$. В то же время экспериментально обнаруженное расстояние Co–Mo (Ni–Mo и т. д.) равно $2.85 \text{ \AA}$. Это означает, что данные атомы приподняты над плоскостью $(10\bar{1}0)$ из атомов серы на $0.5 \text{ \AA}$. Следовательно, расстояния Co–S должны быть не менее $2.29 \text{ \AA}$. Это очевидное противоречие не рассматривалось в литературе. Тем не менее можно предположить, что на периферии пакета MoS_2 атомы серы попарно сближаются вследствие образования связей S–S. К этому вопросу мы вернемся ниже.

4. Координационные числа Co (Ni) по молибдену (вольфраму) в большинстве случаев близки к 1, но иногда обнаруживаются и более высокие КЧ (см., например, [114]). По-видимому, большая погрешность в определении КЧ в этом случае связана с большим скачком поглощения энергии при съемке К-краев поглощения Co (Ni) и, как следствие, с высоким значением отношения сигнал–шум. Координационные числа Co (Ni) по сере равны 5–6, причем иногда удается выделить два типа расстояний – четыре коротких расстояния до атомов серы, принадлежащих матрице активного компонента, и более далекие расстояния $\approx 2.35 \text{ \AA}$ до атомов серы в адсорбированном состоянии.

Таким образом, на основе многочисленных экспериментальных исследований можно сделать заключение, что геометрическая структура активного компонента представляет собой одиночный пакет дисульфида молибдена (вольфрама) с атомами кобальта (никеля), локализованными в его боковой грани и находящимися в квадратно-пирамидальном окружении из атомов серы.

2.2.2. Данные теоретических расчетов

Поскольку возможности современных экспериментальных методов исследования структуры активного компонента гетерогенных катализаторов весьма ограничены, на первый план выходят квантово-химические методы расчета макромолекул и фрагментов твердых тел. Последние выдающиеся достижения в квантовой химии сделали возможными надежные расчеты геометрического строения активных образований и энергетику их взаимодействия с реагентами, интермедиатами и продуктами реакции. Точность вычислений, которые отражают термодинамические и кинетические закономерности реакций, зависит от выбранной комбинации теоретического метода и расчетного базиса. Получаемая таким образом информация ставит результаты теоретических расчетов на один уровень с экспериментальными исследованиями (см., например, [119] и ссылки в ней).

Геометрия боковой грани одиночного пакета MoS_2 была рассчитана в [120] в рамках теории самосогласованного функционала плотности. Показано, что если рассчитанные расстояния $\text{Mo}^2\text{--Mo}^3 = 3.12 \text{ \AA}$ внутри макромолекулы (см. рис. 2.21) хорошо согласуются с экспериментальным значением, то расстояния $\text{Mo}^3\text{--Mo}^1 = 2.85 \text{ \AA}$ намного короче. Это означает, что периферийные атомы молибдена оказываются “втянутыми” внутрь макромолекулы. В соответствии с этим укорачивается связь $\text{Mo}^1\text{--S}^2 = 2.34 \text{ \AA}$ (вместо $2.41 \text{ \AA}$). Кроме того, предполагается попарное укорачивание связи $\text{S}^2\text{--S}^2$, однако это расстояние не указано.

Аналогичные исследования были выполнены в [121] в рамках локального обменно-корреляционного функционала. В этом случае все внутренние атомы одиночного пакета MoS_2 были “заморожены” в равновесных значениях и лишь первому ряду атомов молибдена и серы была предоставлена возможность релаксировать до минимальной свободной энергии. Верхний ряд атомов Mo^1 (см. рис. 2.21) оказался смещен вниз на $0.04 \text{ \AA}$ (в системе координат на рис. 2.21), тогда как атомы серы S^2 смещаются вверх на $0.06 \text{ \AA}$. При этом расстояния $\text{S}^1\text{--S}^1$ укорачиваются на $0.1 \text{ \AA}$. Надежность используемого метода расчета может быть продемонстрирована на примере расчета структуры более тридцати сульфидов переходных металлов [122, 123]. Точность расчета межатомных расстояний и объема элементарной ячейки в ряде случаев составляла менее 1 %.

Выполненные исследования структуры реальной макромолекулы $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$ с помощью пакета программ неэмпирических методов GAMESS [124] привели к существенным отличиям межатомных расстояний от экспериментальных значений. В то же время Orita et al. [125] изучали структурные особенности макромолекулы $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$ в рамках теории функционала плотности. Показано, что внутри макромолекулы межатомные расстояния $\text{Mo}^3\text{--Mo}^3$ и $\text{Mo}^3\text{--S}^3$ (см. рис. 2.21) близки к экспериментальным значениям (3.161 и $2.424 \text{ \AA}$ соответственно). Кроме того, расстояния $\text{Mo}^1\text{--Mo}^1$ укорачиваются до $3.129 \text{ \AA}$ и эти атомы Mo^1 оказываются “втянутыми” внутрь мак-

Таблица 2.5

Данные квантово-химического расчета методом DFT для макромолекулы $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ и ее адсорбционного комплекса с шестью молекулами H_2S

Молекулярная система	B3P86/LANL1-DZ расчеты			Энергетические и электронные характеристики*
	Геометрические характеристики (Å)			
Макромолекула Mo ₁₂ S ₂₄ (рис. 2.21)	Mo ¹ -Mo ² =3.29 Mo ¹ -Mo ³ =3.10 Mo ³ -Mo ³ =3.16	Mo ¹ -S ¹ =2.33 Mo ¹ -S ² =2.43 Mo ² -S ¹ =2.40 Mo ³ -S ³ =2.44 Mo ³ -S ² =2.43 Mo ³ -S ³ =2.41	S ¹ -S ¹ =3.08 S ² -S ² =3.06 S ³ -S ³ =3.06	Энергия DFT = -347.78370 а.е. μ = 0.0 Дебай q _{Mo¹} = +0.13 q _{Mo²} = +0.44 q _{Mo³} = +0.61
+ 6H ₂ S	r(S-H)=1.377	∠HSH=94.1°		ε _i (B3MO)-ε _i (HCMO) = 0.98 эВ
↓				Энергия DFT = -11.46285 а.е. μ = 1.82 Дебай
Адсорбционный комплекс 6H ₂ S...Mo ₁₂ S ₂₄ (рис. 4)	r(Mo-SH ₂)=2.73 r(S-H)=1.379	∠HSH=94.6° α=96.3°		Энергия DFT = -416.74280 а.е. μ = 0.0 Дебай Δρ(SH ₂) = 0.11 ē ΔH = 19.0 ккал/моль

* ВЗМО – верхняя заполненная молекулярная орбиталь, HCMO – нижняя свободная молекулярная орбиталь.

ромолекулы (расстояния $\text{Mo}^1\text{--Mo}^2$ и $\text{Mo}^1\text{--Mo}^3$ равны 3.0 Å). Соответственно уменьшаются и расстояния молибден–сера.

Аналогичные исследования структуры электронейтральной макромолекулы $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ выполнены методом теории функционала плотности (DFT) с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3P86 [126]. В отличие от результатов работы [125] оказалось, что расстояния $\text{Mo}^1\text{--Mo}^1$ (рис. 2.21) удлиняются по сравнению с кристаллографическими данными (табл. 2.5), тогда как расстояния $\text{Mo}^1\text{--Mo}^2$ и $\text{Mo}^1\text{--S}^1$ укорачиваются в соответствии с вышеприведенными данными, а также укорачиваются связи $\text{S}^1\text{--S}^1$ (см. рис. 2.21).

Таким образом, многочисленные структурные исследования, выполненные методом EXAFS, а также результаты, полученные методами ПЭМБР и РРА, убедительно свидетельствуют, что активный компонент сульфидных катализаторов гидрообессеривания кристаллизуется в структурном типе молибденита с атомами Ni (Co), локализованными в боковой грани одиночного пакета MoS_2 (WS_2). Эти атомы находятся в квадратно-пирамидальном окружении из атомов серы. Теоретические расчеты геометрии активного компонента предполагают возможность перемещения поверхностных атомов металлов и серы из регулярных позиций кристаллической решетки, что может приводить к изменению электронных свойств поверхностных атомов и, как следствие, их адсорбционных и каталитических свойств.

2.3. Электронная структура металлов, входящих в состав активного компонента сульфидных катализаторов

Ключевым фактором, определяющим каталитическую активность, является электронная структура атома или иона переходного металла, которая в сочетании с лигандным окружением определяет его способность адсорбировать молекулу субстрата. Однако, несмотря на очевидную значимость этого фактора, электронная структура атомов металлов, входящих в состав активного компонента сульфидных катализаторов, в литературе рассматривалась лишь фрагментарно. Отсутствие работ в этом направлении свидетельствует о сложности рассматриваемой системы и отсутствии адекватных моделей, описывающих состояние активных атомов металлов.

Одним из основных методов исследования электронного состояния металлов в нанесенных катализаторах является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Многочисленные исследования методом РФЭС комплексных соединений металлов с органическими и неорганическими лигандами показало [127], что энергия связи $E_{\text{св}}$ электронов на уровнях центрального атома является сложной функцией степени окисления металла, его координационного состояния и природы атомов, входящих в его первую координационную сферу. Существенный вклад в эту зависимость может давать также наличие химической связи металл–металл. При неизменном составе первой координационной сферы металла $E_{\text{св}}$ может характеризовать степень окисления металла или его формальный заряд [128–131]. Однако при исследовании твердых катализаторов неизбежно возникает ряд экспериментальных трудностей, которые достаточно подробно отражены в [132–135].

Метод РФЭС широко используется также для изучения сульфидных катализаторов [37, 58, 68, 129–131]. Так, были исследованы различные типы каталитических систем на разных стадиях генезиса катализаторов, включая массивные и нанесенные на оксидные и углеродные носители. Если в большинстве случаев относительно состояния Mo (или W) нет заметных противоречий, оно соответствует массивным MoS_2 и WS_2 , то состояние Co (или Ni) является предметом дискуссии. Одной из причин разногласий может быть неоднородный химический состав поверхностных соединений в катализаторах, которые получены методом пропитки. В этом случае на поверхности носителя могут образовываться соединения, которые либо малоактивны в катализе (например, монометаллические сульфиды), либо вообще инертны в данном химическом превращении (например, соединения внедрения металлов в носитель) (см. гл. 1). Как результат неоднородности, линии в РФЭС-спектрах сильно уширены, зачастую в спектрах наблюдаются дополнительные компоненты, которые могут свидетельствовать, например, о появлении в координационной сфере металла атомов кислорода носителя. Поэтому, как правило, полученную методом РФЭС информацию используют лишь для качественного сравнения интенсивности линий [118].

Исследование методом РФЭС сульфидных катализаторов $[\text{Ni}, \text{W} (\text{Mo})]/\text{SiO}_2$, полученных разложением в H_2S поверхностных металлокомплексов, показало, что энергия связи $E_{\text{св}}$ электронов на уровне Ni 2p заметно выше в биметаллических катализаторах по сравнению с монометаллическими сульфидами [37]. Этот эффект был приписан понижению электронной плотности на атомах Ni вследствие образования сульфидного биметаллического соединения (СБМС) – активного компонента катализаторов гидрогенолиза C–S-связи. Аналогичный эффект возрастания $E_{\text{св}}$ Ni 2p и Co 2p был обнаружен в нанесенных на Al_2O_3 биметаллических сульфидных катализаторах [94].

На рис. 2.23 и 2.24 приведены профили линий Mo 3d, Ni 2p и Co 2p в нанесенных на Al_2O_3 сульфидных моно- и биметаллических сульфидных катализаторах, а в табл. 2.6 приведены значения $E_{\text{св}}$ электронов на соответствующих уровнях элементов, входящих в состав катализаторов с различным содержанием нанесенных металлов.

Профили линий Mo 3d моно- и биметаллических сульфидных катализаторов МКП и СТ представляют собой хорошо разрешенный дублет с $E_{\text{св}}$ Mo 3d_{5/2}, равной (229.0 ± 0.2) эВ. Это значение согласуется со значением $E_{\text{св}}$ для массивного MoS_2 .

Профили линий Ni 2p_{3/2} и Co 2p_{3/2} в сульфидных катализаторах Ni/ Al_2O_3 (МКП) и Co/ Al_2O_3 (МКП) имеют достаточно широкий максимум (см. рис. 2.23, 2.24). Энергия связи Ni 2p_{3/2} увеличивается на 1 эВ при переходе от металлического Ni к массивному сульфиду α -NiS (см. табл. 2.6), а в высокодисперсных катализаторах NiS/ Al_2O_3 (МКП) (напомним, что размер частиц не превышает 10 Å) значение $E_{\text{св}}$ увеличивается еще на 0.4 эВ. Можно предположить, что последний химический сдвиг связан с релаксационным эффектом, который, как зачастую считают, возникает в сверхмалых частицах при отсутствии их химического взаимодействия с но-

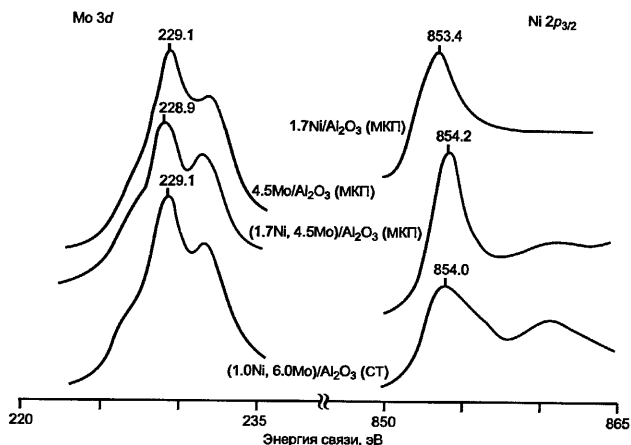


Рис. 2.23. Профиль линий Mo 3d и Ni 2p_{3/2} в РФЭ-спектрах сульфидных катализаторов.

Линия Mo 3d представлена достаточно хорошо разрешенным дублетом, и ее положение соответствует положению этой линии в массивном MoS₂. Линия Ni 2p_{3/2} в катализаторах NiS/Al₂O₃ (МКП) несколько уширена по сравнению с той же линией в массивном α-NiS, что говорит о некоторой разупорядоченности высокодисперсных частиц сульфида никеля, однако положение этой линии смещено на 0.4 эВ в сторону больших значений E_{св} по сравнению с той же линией в РФЭ-спектрах массивного α-NiS. В биметаллических катализаторах положение линии Mo 3d не изменилось, тогда как линия Ni 2p_{3/2} сместилась еще на 0.6 эВ в сторону больших значений E_{св}. С учетом данных ПЭМБР эти результаты говорят о том, что при съемке РФЭ-спектров высокодисперсных сульфидных катализаторов релаксационные эффекты отсутствуют. Наличие широкого максимума на линии Ni 2p_{3/2} в районе E_{св} = 862 эВ в спектрах сульфидных биметаллических катализаторов, приготовленных методом пропитки, свидетельствует о появлении в координационной сфере никеля атомов кислорода, более электроотрицательного, чем сера, что явилось результатом внедрения части атомов никеля в приповерхностный слой носителя.

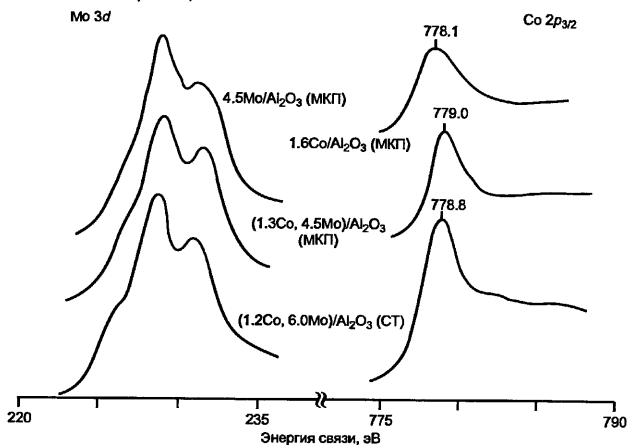


Рис. 2.24. Профиль линий Mo 3d и Co 2p_{3/2} в РФЭ-спектрах сульфидных катализаторов.

Таблица 2.6

**Энергия связи электронов на уровнях элементов,
входящих в состав сульфидных катализаторов**

№ п/п	Катализатор	Энергия связи, эВ			
		Ni $2p_{3/2}$	Co $2p_{3/2}$	Mo $3d_{5/2}$	S $2p$
1	Ni, фольга	852.0	—	—	—
2	α -NiS, массивный	853.0	—	—	161.9
3	1.7Ni/Al ₂ O ₃ (МКП)	853.4	—	—	162.4
4	MoS ₂ , массивный	—	—	228.8	161.8
5	4.5Mo/Al ₂ O ₃ (МКП)	—	—	229.1	162.5
6	(0.6Ni, 4.5Mo)/Al ₂ O ₃ (МКП)	854.0	—	229.1	162.5
7	(1.0Ni, 4.5Mo)/Al ₂ O ₃ (МКП)	854.2	—	228.9	162.5
8	(1.2Ni, 4.5Mo)/Al ₂ O ₃ (МКП)	854.2	—	228.9	162.6
9	(1.3Ni, 4.5Mo)/Al ₂ O ₃ (МКП)	853.8	—	228.9	162.4
10	(1.2Ni, 6.0Mo)/Al ₂ O ₃ (СТ)	854.0	—	229.1	162.5
11	Co, фольга	—	777.9	—	—
12	1.6Co/Al ₂ O ₃ (МКП)	—	778.4	—	162.7
13	(0.6Co, 4.5Mo)/Al ₂ O ₃ (МКП)	—	778.9	228.8	162.5
14	(1.1Co, 4.5Mo)/Al ₂ O ₃ (МКП)	—	778.8	228.9	162.6
15	(1.3Co, 4.5Mo)/Al ₂ O ₃ (МКП)	—	779.0	229.2	162.6
16	(2.0Co, 4.5Mo)/Al ₂ O ₃ (МКП)	—	778.7	228.8	162.4
17	(1.2Co, 6.0Mo)/Al ₂ O ₃ (СТ)	—	778.8	—	162.4

сителем [133]. Действительно, как было показано в разд. 2.2, из-за отсутствия геометрического соответствия эпитаксиальное взаимодействие сульфидов Ni с γ -Al₂O₃, по-видимому, отсутствует, и ультрадисперсные частицы сульфидов Ni контактируют с носителем только за счет ван-дер-ваальсовых сил. Однако отсутствие химического сдвига в катализаторах MoS₂/Al₂O₃ по сравнению с массивным MoS₂, где также нет химической связи с поверхностью, дает основание для более осторожной интерпретации этого явления.

Ширина линий Ni $2p_{3/2}$ и Co $2p_{3/2}$ в катализаторах (Ni,Mo)/Al₂O₃ (МКП) и (Co,Mo)/Al₂O₃ (МКП) заметно меньше ширины этих линий в монометаллических катализаторах (см. рис. 2.23, 2.24). Значение $E_{\text{св}}$ при этом смещается в сторону больших значений на 0.4–0.6 эВ (табл. 2.6) по сравнению с высокодисперсными сульфидами этих металлов.

Ближие значения $E_{\text{св}}$ Ni $2p_{3/2}$ и Co $2p_{3/2}$ получены для пропиточных катализаторов (Ni,Mo)/Al₂O₃, однако эти линии в РФЭ-спектрах заметно уширены по сравнению с образцами МКП, а в области больших значений $E_{\text{св}}$ наблюдается дополнительный максимум, который можно приписать Ni или Co в беспорядочном окружении.

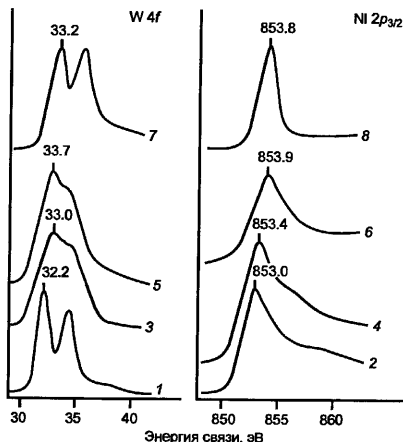
Несколько иная картина наблюдается в сульфидных катализаторах [Ni,Mo(W)]/SiO₂ (рис. 2.25, табл. 2.7). После разложения в H₂S поверхностных комплексов W линия W 4f представлена плохо разрешенным дублетом, который смещен в сторону больших значений $E_{\text{св}}$ на 0.8 эВ по сравнению с массивным WS₂. После закрепления Ni и осернения катализаторов в H₂S при 400 °С эта линия сместилась на 0.3 эВ в сторону меньших $E_{\text{св}}$, однако химический сдвиг остался больше, чем в массивном WS₂. Аналогичный эффект наблюдали и для катализаторов (Ni,Mo)/SiO₂ (рис. 2.26). Одновременно линия Ni 2p в высокодисперсных катализаторах NiS/SiO₂ сместилась на 0.4 эВ по сравнению с массивным α -NiS, а в биметаллических катализаторах произошло ее дальнейшее смещение на 0.6 эВ (см. рис. 2.26).

Описанные эффекты можно интерпретировать следующим образом. Как известно, закрепление аллильных комплексов Mo (W) на поверхности SiO₂ сопровождается образованием химических связей —Si—O—M . Эта химическая связь явля-

Рис. 2.25. РФЭ-спектры нанесенных на силикагель сульфидных (Ni,W) катализаторов в сравнении со спектрами эталонных соединений.

1 – WS_2 ; 2 – $\alpha-NiS$; 3 – $W/SiO_2(МОП)$; 4 – $Ni/SiO_2(МОП)$; 5, 6 – $(Ni,W)/SiO_2(МОП)$; 7, 8 – $[N(C_2H_5)_4][Ni(WS_2)_2]$.

Линия W 4f в РФЭ-спектрах нанесенных катализаторов представлена плохо разрешенным дублетом, положение которого смещено в сторону больших значений $E_{св}$ по сравнению со спектром массивного WS_2 . Это обусловлено появлением атомов кислорода в координационной сфере вольфрама вследствие эпитаксиального взаимодействия макромолекулы WS_2 с поверхностью SiO_2 . Значение $E_{св}$ Ni 2p_{3/2} закономерно возрастает при переходе от массивного к высокодисперсному сульфиду и далее к биметаллическому катализатору. Такая же закономерность наблюдается и для сульфидных катализаторов, нанесенных на другие носители.



ется, по-видимому, достаточно прочной и в процессе осернения катализаторов M/SiO_2 частично сохраняется, поэтому определенная часть атомов Mo или W остается связанной с поверхностью SiO_2 химической связью. Тем не менее наличие геометрического соответствия структур MoS_2 и WS_2 структуре SiO_2 (см. разд. 2.2) не

Таблица 2.7

Данные РФЭС для величины энергии связи электронов на различных уровнях в сульфидных (Ni,W) катализаторах

№ п/п	Катализатор	Энергия связи ($E_{св}$, эВ)*		
		Ni 2p _{3/2}	W 4f _{3/2}	S 2p
1	NiS	853.0	—	161.9
2	WS_2 ($S_{уд} = 7.6 \text{ м}^2/\text{г}$)	—	32.2	161.8
3	$0.3Ni/WS_2$	854.0	32.2	161.8
4	$0.18Ni/WS_2$	(853.8)	(32.2)	(161.8)
5	$0.6Ni/WS_2$ ($S_{уд} = 39 \text{ м}^2/\text{г}$)	854.1	32.2	161.8
6	$11Ni/WS_2$	854.0	32.2	161.8
		856.5	—	—
		862.0	—	—
7	$2.4Ni/SiO_2$ (МОП)	853.4	—	162.1
8	$7.8W/SiO_2$ (МОП)	—	33.0	162.3
9	$(0.6Ni, 7.8W)/SiO_2$ (МОП)	853.9	32.7	162.3
		(854.0)	32.8	(162.5)
10	$(1.0Ni, 5.9W)/SiO_2$ (МОП)	854.1	32.6	162.2
		(854.0)	(32.8)	(162.5)
11	$(NR_4)_2[Ni(WS_2)_2]$	853.8	32.2	161.8**

* В скобках указаны значения $E_{св}$ для катализаторов после проведения реакции гидрогенолиза тиофена при 400 °С.

** Линия уширена по сравнению с сульфидными катализаторами.

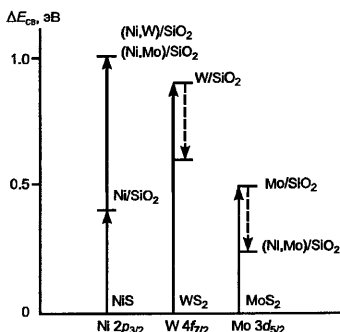


Рис. 2.26. Изменение $E_{св}$ электронов на уровнях $Ni\ 2p_{3/2}$, $W\ 4f_{7/2}$ и $Mo\ 3d_{5/2}$ в нанесенных сульфидных моно- и биметаллических катализаторах металлоорганического происхождения по сравнению с массивными сульфидами NiS , WS_2 и MoS_2 .

Возрастание $E_{св}$ $Ni\ 2p_{3/2}$ в биметаллических катализаторах обусловлено образованием нового химического соединения — СБМС, в котором на атомах Ni сильно понижена электронная плотность по сравнению с бинарными сульфидами. "Обратное" уменьшение $E_{св}$ уровней вольфрама и молибдена обусловлено более полным осернением катализаторов, приводящим к уменьшению доли атомов кислорода в координационной сфере металла. Отметим, что такой эффект отсутствует в нанесенных на Al_2O_3 катализаторах.

препятствует формированию пакетов MoS_2 (WS_2). Однако в этом случае у определенной части атомов Mo (W) в первой координационной сфере появляются атомы кислорода, более электроотрицательные, чем серы. Это и приводит к смещению линий $Mo\ 3d$ и $W\ 4f$ в сторону больших $E_{св}$. По своему положению линия $W\ 4f$ в этих катализаторах близка линии в комплексе $[Ni(WS_4)_2]^{2-}$ (см. рис. 2.25), в котором формальная степень окисления W равна 6+. Наличие атомов O в координационной сфере Mo в катализаторах Mo/SiO_2 и $(Ni,Mo)/SiO_2$ (МОП) зарегистрировано методом EXAFS [92]. Дефицит атомов S в осерненных катализаторах по сравнению со стехиометрией MoS_2 и WS_2 подтверждается также данными химического анализа (см. табл. 1.6, 1.7).

"Обратный" химический сдвиг $E_{св}$ в биметаллических катализаторах (см. рис. 2.26) свидетельствует о том, что в присутствии Ni облегчается осернение Mo и W , тем не менее даже проведение реакции гидрогенолиза тиюфена при $400^\circ C$ не привело к разрушению всех химических связей —Si—O—W (см. табл. 2.5, 2.6). Это в явном виде указывает на формирование во всех случаях нового химического соединения, на атомах Ni (Co) при этом значительно понижена электронная плотность.

Следует отметить, что аналогичный эффект увеличения $E_{св}$ был обнаружен для Cu и Ni в составе сульфидных (Cu, W) и (Ni, Re) катализаторов (табл. 2.8) [43, 44]. По-видимому, это явление носит более универсальный характер и свидетельствует в пользу образования СБМС различного химического состава со структурой молиб-

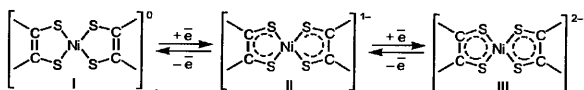
Таблица 2.8

Данные РФЭС для энергии связи электронов в металлах для различных композиций СБМС

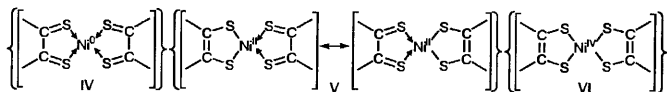
Сульфидная композиция	Энергия связи, эВ			Источник
	$Ni\ 2p_{3/2}$	$Co\ 2p_{3/2}$	$Cu\ 2p_{3/2}$	
NiS	852.9	—	—	[37]
$[Ni(WS_4)_2]^{2-}$	853.8	—	—	[37]
Ni/WS_2	853.8	—	—	[50]
Ni/MoS_2	853.9	—	—	[37]
Ni/ReS_2	853.9	—	—	[50]
Co_9S_8	—	778.4	—	[137]
Co/WS_2	—	780.1	—	[50]
Cu_2S	—	—	931.8	[50]
Cu/WS_2	—	—	933.2	[50]

денита. Эффект увеличения энергии связи электронов на уровне Ni 2p и Co 2p в биметаллических сульфидных катализаторах по сравнению с бинарными сульфидами этих металлов был интерпретирован в [37, 93] как понижение электронной плотности на атомах Ni и Co в результате образования нового химического соединения – СБМС, в котором атомы Ni или Co локализованы в боковой грани одиночного пакета MoS_2 .

Рассмотрим теперь электронную структуру Ni в составе СБМС. Поскольку до недавнего времени Ni (или Co) не рассматривался как активный центр катализаторов гидрообессеривания, ответственный за хемосорбцию S-содержащей молекулы, его электронная структура не исследовалась квантово-химическими методами. В связи с этим обратимся к соединениям, моделирующим ближайшее окружение Ni в составе СБМС. Как уже отмечалось, яркой особенностью всех комплексов Ni с хелатными S-содержащими лигандами является плоскоквадратное строение молекулы [136–141], а самым замечательным свойством – их способность к обратимым реакциям электронного переноса с сохранением общего плоского строения молекулы, а также высокая электронно-акцепторная способность атома металла по отношению к органическим донорам. Эти свойства позволяют рассматривать данные комплексы как модели активного центра сульфидных катализаторов гидрообессеривания, впрочем, они рассматриваются и в качестве моделей Ni-содержащих ферментов [142, 143]. Электронная структура комплексов I–III исследовалась полуэмпирическими методами (см., например, [144–146]). Если для комплексов $[\text{NiS}_4]^{2-}$ разногласий о формальном



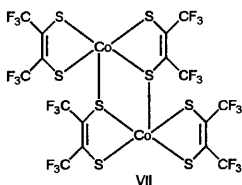
заряде на центральном атоме практически не существует, то относительно формальной степени окисления Ni в нейтральных комплексах $[\text{NiS}_4]^0$ дискуссия из-за особенностей спектральных свойств данных комплексов длится уже 30 лет (см., например, [146]). Нейтральные комплексы также характеризуются планарным строением молекулы с коротким расстоянием $\text{Ni-S} = 2.10\text{--}2.15 \text{ \AA}$, переносом электронной плотности с Ni на лиганды и существенной делокализацией π -электронов. Как показано в [137, 144–146], возможны различные схемы химических связей внутри молекулы. Так, для простейшего представителя данного класса соединений $\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2$ (этилен-1,2-дителиолата никеля) электронная конфигурация формально может быть представлена следующим образом:



Она включает соответственно 8-, 10- и 12- π -электронное взаимодействие (без учета четырех d_π -электронов металла) и формальную степень окисления Ni^0 , Ni^{2+} , Ni^{4+} соответственно. Однозначный выбор между структурами IV–VI до сих пор не сделан, хотя в большинстве случаев отдается предпочтение структуре V. Тем не менее структуру VI нельзя исключать из рассмотрения, принимая во внимание возможность участия 3d-орбиталей серы в химическом взаимодействии [146].

Для аналогичных соединений кобальта также были синтезированы и охарактеризованы многочисленные нейтральные комплексы с хелатными S-содержащими лигандами [137–149]. Однако их отличительной чертой является попарное связывание планарных молекул (VII) [144], т. е. имеет место сильное координационное

взаимодействие Co в плоскоквадратном комплексе с донорным S-лигандом. Это еще раз подчеркивает возможность хемосорбции S-содержащей молекулы ионом Co в составе СБМС. Координация S-атома по пятому координационному месту в структуре VII приводит к перемещению атома Co из плоскости квадрата по направлению к апикальному атому S на 0.3–0.4 Å, достраивая тем самым координацию Co до квадратно-пирамидальной [138, 146]:



Именно таким эффектом – координацией S-содержащей молекулы к атому Ni или Co в составе СБМС – можно объяснить результаты работ [21, 27–30], обнаруживших квадратно-пирамидальное окружение Ni или Co.

Вернемся к данным метода РФЭС о зарядовом состоянии никеля и кобальта в составе активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания. Обнаруженный нами эффект увеличения энергии связи электронов на уровнях Ni 2p и Co 2p в составе биметаллических сульфидных катализаторов по сравнению с бинарными сульфидами этих металлов наблюдался и в работах других авторов (см., например, [129]), однако интерпретировался он как отсутствие возможности релаксации энергии в сверхмалых частицах [133, 134]. Более того, у оппонентов всегда

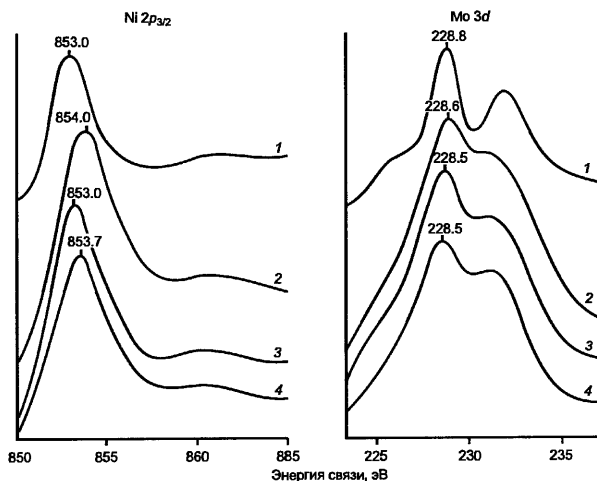


Рис. 2.27. Данные РФЭС об электронном состоянии никеля и молибдена в составе активного компонента сульфидных катализаторов (Ni,Mo)/Al₂O₃:

1 – высокодисперсный катализатор NiS/Al₂O₃ и механическая смесь (MoS₂ + Al₂O₃); 2 – катализатор (Ni,Mo)/Al₂O₃ осернен *ex situ* в H₂S при 400 °C; 3 – предыдущий образец вакуумирован в камере спектрометра при 300 °C до остаточного давления 5·10⁻⁹ Торр; 4 – предыдущий образец осернен *in situ* в смеси (H₂ + H₂S) при 300 °C.

возникал вопрос: как же так, при высокой температуре в атмосфере водорода никель или кобальт должны восстанавливаться до более низких степеней окисления, тогда как мы наблюдаем обратное явление?

Для ответа на данный вопрос нами было проведено специальное исследование методом РФЭС сульфидных (Ni,Mo) катализаторов, нанесенных на оксид алюминия и новый углеродный материал Сибунит с использованием металлокомплексных предшественников [147, 148]. Катализаторы, осерненные *ex situ*, загружались в камеру РФЭС-спектрометра без контакта с воздухом. В сульфидных катализаторах (Ni,Mo)/Al₂O₃ линия Mo 3d представляет собой узкий плохо разрешенный дублет с $E_{\text{св}}$ Mo 3d_{5/2}, соответствующий массивному и высокодисперсному MoS₂ (рис. 2.27). В нанесенных на Сибунит биметаллических сульфидных катализаторах эта линия представлена узким хорошо разрешенным дублетом (рис. 2.28), причем положение этой линии сдвинуто в сторону больших значений $E_{\text{св}}$ вследствие эпитаксиального взаимодействия активного компонента с поверхностью Сибунита и за счет проводящих свойств углеродного материала. Заметим, что положение этой линии в обоих катализаторах не меняется после термических обработок катализаторов в камере спектрометра (см. рис. 2.27, 2.28).

Совершенно иначе обстоит дело с положением линии Ni 2p. В нанесенных на оксид алюминия катализаторах (см. рис. 2.27) достаточно узкая линия Ni 2p_{3/2} сдвинута на 1 эВ в сторону больших значений $E_{\text{св}}$ по сравнению с высокодисперсным NiS, как мы уже многократно наблюдали. В нанесенных на Сибунит сульфидных катализаторах происходит дальнейшее смещение этой линии в сторону больших

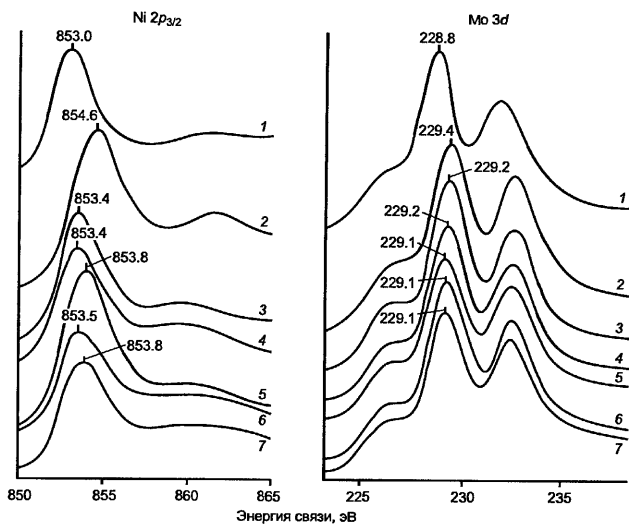


Рис. 2.28. Данные РФЭС об электронном состоянии никеля и молибдена в составе активного компонента сульфидных катализаторов (Ni,Mo)/Сибунит:

1 – высокодисперсный катализатор NiS/Al₂O₃ и механическая смесь (MoS₂ + Al₂O₃); 2 – катализатор (Ni,Mo)/Сибунит осернен *ex situ* в H₂S при 400 °С; 3 – предыдущий образец вакуумирован в камере спектрометра при 400 °С до остаточного давления 5·10⁻⁹ Торр; 4 – предыдущий образец обработан в водороде при 300 °С; 5 – предыдущий образец осернен *in situ* в смеси (H₂ + H₂S) при 300 °С; 6 – предыдущий образец вакуумирован в камере спектрометра при 400 °С до остаточного давления 5·10⁻⁹ Торр; 7 – предыдущий образец осернен *in situ* в смеси (H₂ + H₂S) при 300 °С.



Рис. 2.29. Данные РФЭС о состоянии никеля в сульфидных катализаторах $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленных с использованием аминных комплексов никеля:

1 – катализатор осернен *ex situ* при 400 °C; 2 – предыдущий образец вакуумирован в камере спектрометра при 300 °C до остаточного давления $5 \cdot 10^{-9}$ Торр; 3 – предыдущий образец осернен *in situ* в водороде при 300 °C; 4 – предыдущий образец осернен в смеси ($\text{H} + \text{H}_2\text{S}$) при 300 °C; 5 – осерненный катализатор находился на воздухе в течение нескольких дней.

$E_{\text{св}}$ (см. рис. 2.28) по причинам, отмеченным выше. После прогрева сульфидных катализаторов в высоком вакууме при 300–400 °C наблюдается смещение линии $\text{Ni } 2p_{3/2}$ в сторону меньших значений энергии связи, что соответствует формальному заряду Ni^{II} в высокодисперсном NiS . Если же полученный образец вновь осернить сероводородом в камере спектрометра, то наблюдается обратное смещение этой линии в сторону больших $E_{\text{св}}$ (см. рис. 2.27). Такое смещение линии $\text{Ni } 2p$ является обратимым (см. рис. 2.28), что свидетельствует о возвращении катализаторов в исходное состояние после их реосернения.

Совершенно по-другому ведут себя сульфидные катализаторы $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2.29). Прогрев осерненного *ex situ* катализатора в камере спектрометра в вакууме приводит к смещению линии $\text{Ni } 2p$ в область меньших значений $E_{\text{св}}$. Обработка в водороде при 300 °C ведет к дальнейшему смещению этой линии, что свидетельствует о реальном восстановлении катализатора. В то же время обработка восстановленного катализатора в смеси ($\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$) не приводит к реосернению катализатора в исходное состояние. По-видимому, осернения высокодисперсного металлического никеля в данных условиях проведения эксперимента не происходит.

При изучении твердых катализаторов методом РФЭС изменения в энергиях связи электронов на внутренних уровнях исследуемого атома зачастую связывают с отсутствием возможности релаксации энергии, которая накапливается в дисперсных частицах при их фотоионизации (см., например, [133, 134] и ссылки в них). Однако по крайней мере четыре контраргумента могут быть выдвинуты против такой интерпретации результатов для данной каталитической системы.

1. Размер частиц NiS в нанесенных на Al_2O_3 катализаторах не превышает 10 Å [80]. Та же самая процедура термической обработки данных катализаторов в камере РФЭС-спектрометра приводит к реальному восстановлению сульфидных частиц до металла после прогрева катализаторов сначала в высоком вакууме, затем в водороде. Очень важно, что прогрев восстановленных катализаторов в смеси ($\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$) не приводит вновь к образованию сульфидных частиц.

2. Прогрев биметаллических сульфидных катализаторов в камере спектрометра в различных условиях не приводит к изменению положения линии $\text{Mo } 3d$, тогда как положение линии $\text{Ni } 2p$ изменяется существенно и обратимо. При наличии релаксационного эффекта в высокодисперсных сульфидных частицах следует ожидать одинаковых изменений $E_{\text{св}}$ для обоих металлов.

3. Аналогичный эффект возрастания $E_{\text{св}}$ наблюдался нами и для массивных катализаторов Ni/MoS_2 (Ni/WS_2) [68], в которых атомы никеля локализованы в боковой грани большой макромолекулы массивного дисульфида.

4. Углеродный носитель Сибунит является проводящим материалом, поэтому исключается эффект "подзарядки" образца под действием ионизирующего излучения.

Суммируя приведенные аргументы, можно утверждать, что наблюдаемый эффект обратимого изменения $E_{\text{св}}$ электронов на внутренних уровнях никеля в составе активного компонента сульфидных катализаторов не может быть приписан никакому физическому воздействию излучения на исследуемый объект, мы должны понять этот эффект с позиций химического явления.

Попытаемся объяснить, почему наши данные не согласуются с данными других авторов, полученными на аналогичных системах. Во-первых, как уже отмечалось, катализаторы металлокомплексного происхождения характеризуются высокой однородностью состава поверхностных частиц, поэтому линии в РФЭ-спектрах достаточно узкие. Во-вторых, длительный контакт сульфидных катализаторов с водородом не приводит к наблюдаемым эффектам. Совершенно очевидно, что в этом случае возможно протекание окислительных процессов. И наконец, целенаправленная постановка эксперимента с учетом всех возможных негативных эффектов приводит к воспроизведению нами полученных другими исследователями результатов даже на традиционных пропиточных катализаторах [149].

Таким образом, наблюдаемое увеличение энергии связи электронов на внутренних уровнях никеля (или кобальта) следует приписать необычно высоким степеням окисления Ni^{IV} и Co^{III} в составе активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания. Возможность существования ионов Ni^{IV} с d^6 -электронной конфигурацией была продемонстрирована теоретическими *ab initio* исследованиями [150–152]. Согласно этим работам, плоскоквадратный комплекс $\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2$ с d^6 -электронной конфигурацией превращается в квадратно-пирамидальный $\text{Ni}^{\text{IV}}, d^6$ после адсорбции молекулы H_2S по пятому координационному месту. При этом атом никеля выводится из плоскости четырех атомов серы на расстояние 0.35 Å. Аналогичная ситуация реализуется при адсорбции H_2S на Ni активных центрах в составе активного компонента. В этом случае электронная плотность переносится с атомов никеля не на молибден, а на соседние атомы серы, связанные с никелем.

Для объяснения необычно высокой степени окисления мы предположили возможность окислительного присоединения водорода к иону никеля в составе активного компонента [147, 153, 154]. *Ab initio* расчеты подтвердили, что такое окислительное присоединение водорода является термодинамически выгодным, приводя в результате к состоянию окисления Ni^{IV} с d^6 -электронной конфигурацией. Предполагается, что молекула диводорода диссоциативно присоединяется к иону Ni^{II} , давая в результате "поверхностный" (H_2) и "окклюдируемый" (H_2) водород, локализованный под атомом никеля в матрице активного компонента в центре "пустой" тригональной призмы из шести атомов серы (рис. 2.30).

Идея окислительного присоединения водорода к иону никеля в составе активного компонента позволяет объяснить данные РФЭС. Действительно, при вакуумировании *ex situ* осерненного образца при повышенной температуре окклюдированный водород удаляется в результате *восстановительного элиминирования*, что приводит к образованию Ni^{II} . Обработка смесью ($\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$) ведет к *окислительному присоединению водорода*, в результате чего линия $\text{Ni } 2p$ смещается в сторону больших значений энергии связи. Длительная выдержка образцов на воздухе может приводить, по-видимому, к окислению окклюдированного водорода.

Химия Ni^{IV} известна более 90 лет [155], после синтеза гетерополимолибдат-аниона $[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$. Для никеля с высоким состоянием окисления важно, что на лигандах сосредоточен избыточный отрицательный заряд, т. е. число лигандов и их электроотрицательность должны быть высокими. В упомянутом комплексе Ni^{IV} находится в псевдооктаэдрическом окружении атомов кислорода и имеет d^6 -электронную конфигурацию. Все известные комплексы Ni^{IV} диамагнитны и имеют тенденцию к октаэдрическому окружению [156, 157]. Хорошо известны также неорганические соединения Ni^{IV} [158]: K_2NiF_6 , BaNiO_3 , NiO_2 , NaNiO_6 , NiAs_2 и др.

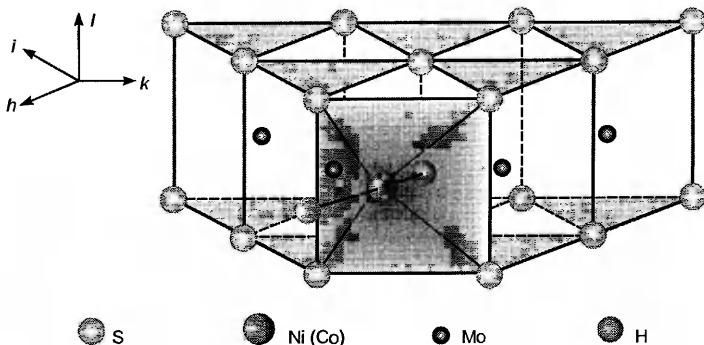


Рис. 2.30. Структура активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания нефтяных фракций.

Необходимым и достаточным элементом структуры является одиночный пакет MoS_2 , представляющий собой "сэндвич": между двумя слоями из атомов серы расположен слой из атомов молибдена. Каждый из атомов молибдена находится в центре тригональной призмы из атомов серы, каждая вторая призма "пустая", в ней нет атома металла. Атом Ni (Co) находится в боковой грани $(10\bar{1}0)$, координирован к четырем атомам серы матрицы MoS_2 , а по пятому координационному месту координирована молекула H_2S . В этом случае атом Ni (Co) попадает в центр квадратной пирамиды и приподнят над плоскостью основания на $0.5 \text{ \AA}$. Окклюдируемый атом водорода находится в центре "пустой" тригональной призмы под атомом Ni (Co) на расстоянии $1.5 \text{ \AA}$.

2.4. Обоснование возможности окислительного присоединения водорода в гетерогенном катализе

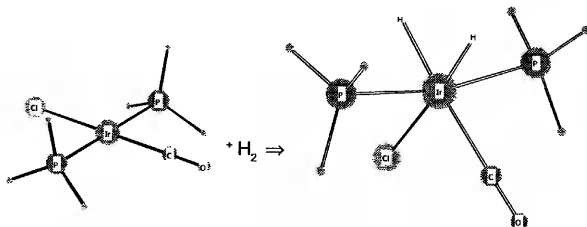
В связи с тем, что в настоящее время отсутствуют прямые экспериментальные методы исследования природы промежуточного химического взаимодействия реагирующих веществ с активными центрами реальных гетерогенных катализаторов, мы будем исходить из основополагающего принципа катализа как явления природы – единство сущности гетерогенного, гомогенного и ферментативного катализа [97, 159–161]. Будем пользоваться аналогиями в структуре и механизме действия гомогенных и гетерогенных катализаторов, несмотря на то что условия протекания этих процессов (температура, давление, наличие растворителя) существенно различаются.

Реакция окислительного присоединения водорода к плоскоквадратным комплексам Ir^I была открыта более 40 лет назад [162] и в настоящее время является одной из ключевых реакций в гомогенном катализе [163]. В частности, хорошо известно, что данная реакция является первой стадией формирования активных центров катализаторов гидрирования олефинов [164]. В этом случае диводород выступает в качестве уникальной молекулы, одновременно проявляя восстановительные и окислительные свойства в тех же самых условиях каталитической реакции. Напомним, что благодаря своим удивительным окислительно-восстановительным свойствам водород располагается одновременно и в первой, и в седьмой группе периодической системы Д.И. Менделеева.

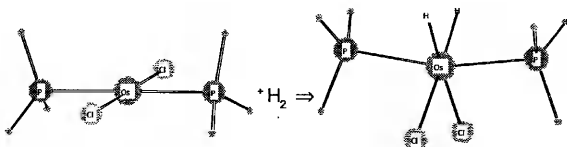
Окислительное присоединение водорода является частным случаем реакций присоединения нейтральных молекул XY к соединениям переходных металлов, имеющих свободные координационные центры. Молекула XY при этом восстанавливается с образованием двух анионных лигандов X^- и Y^- , металл одновременно окисляется. Одним из наиболее известных примеров данной реакции является ре-

акция окислительного присоединения углеводородов R-H, открытая А.Е. Шиловым [165, 166], в которой формальная степень окисления металла (0) увеличивается на две единицы, образуя алкилгидридные комплексы. Поскольку алкильные и гидридные лиганды являются очень сильными восстановителями, стабильные продукты реакции могут образовываться только с металлами в низких степенях окисления.

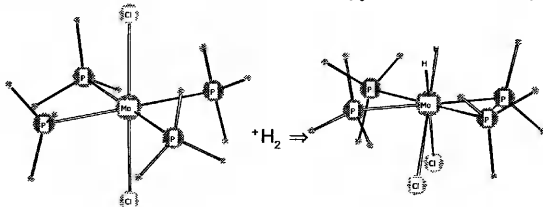
В настоящее время известны многочисленные примеры окислительного присоединения водорода к различным переходным металлам [163]. Различают два вида окислительного присоединения водорода – двухэлектронное и одноэлектронное. В работе [162] в результате окислительного присоединения водорода формальная степень окисления Ir^I, d^8 трансформируется в Ir^{III}, d^6 :



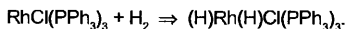
Известны случаи присоединения водорода к металлу в более высоких степенях окисления, например $\text{Os}^{II}, d^6 \leftrightarrow \text{Os}^{IV}, d^4$ [167]:



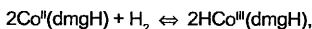
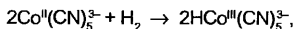
Применительно к рассматриваемой теме важно, что окислительное присоединение водорода наблюдается и для металлов VI группы $\text{Mo}^0, d^4 \leftrightarrow \text{Mo}^{IV}, d^2$ [168]:



Характерный пример двухэлектронного присоединения водорода к плоскокватратным комплексам – упомянутые ранее катализаторы Вилкинсона [169]:



В рассмотренных примерах на две единицы увеличивается не только формальная степень окисления металла, но и его координационное число. Однако известны случаи и одноэлектронного окислительного присоединения водорода, в частности $\text{Co}^{II}, d^7 \leftrightarrow \text{Co}^{III}, d^6$ [170, 171]:

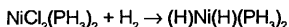


где dmgh – деметилглиоксим.

Последний пример типичен для плоскоквадратных комплексов, которые имеют выраженную тенденцию к окислительному присоединению. Важная особенность: окислительное присоединение протекает очень легко, если в координационной сфере металла находятся донорные молекулы типа PPh_3 , PBu_3 и т. д.

Поскольку возможность окислительного присоединения водорода к активному атому металла в составе активного компонента сульфидных катализаторов изучалась неэмпирическими квантово-химическими методами, необходимо было доказать достоверность этих исследований на примере известных структур. Для этих целей был выбран плоскоквадратный комплекс $NiCl_2(PH_3)_2$ с d^8 -электронной конфигурацией центрального атома [151]. Детали расчетов подробно описаны в наших публикациях [152–154], здесь мы их опускаем.

Основным критерием достоверности теоретических исследований является изменение свободной энергии системы при образовании нового химического соединения. Например, теоретические исследования окислительного присоединения водорода к структурным аналогам $MCl_2(PH_3)_2$ (где $M = Pt, Pd$) дает снижение энергии $\Delta E = -7.7$ и -16.2 ккал/моль соответственно [172]. Для реакции



значение ΔE оказалось равным -12.5 ккал/моль [153, 154]. Геометрическая структура полученного комплекса была полностью оптимизирована, межатомные расстояния и валентные углы приведены на рис. 2.31.

Электронное состояние никеля при переходе от плоскоквадратного комплекса Ni^{II}, d^8 к октаэдрическому комплексу Ni^{IV}, d^6 приведено на корреляционной диаграмме (рис. 2.32). Как следует из расчетов, в результате окислительного присоединения водорода d_{z^2} -орбиталь никеля значительно дестабилизируется, тогда как $4p$ -орбиталь становится более стабильной при образовании связи $Ni-H$. Таким образом, две орбитали d_{xy} и d_{zx} формально становятся вакантными, а электронная плотность увеличивается на $Ni\ 4s$ -, $4p$ -орбиталях. В соответствии с рассмотренной корреляционной диаграммой была рассчитана энергия связи электронов на уровне $Ni\ 2p$ [154], которая оказалась на 1.5 эВ ниже у Ni^II по сравнению с Ni^{IV} . Это хорошо согласуется с экспериментальными данными для металлокомплексов никеля [173], а также с РФЭ-спектрами сульфидных катализаторов (см. разд. 2.3).

Таким образом, результаты квантово-химических методов исследования электронной структуры никеля являются вполне адекватными экспериментальным данным, что позволяет перейти к рассмотрению электронного состояния никеля и кобальта в составе активного компонента сульфидных катализаторов.

Для расчета электронной структуры атомов никеля и кобальта в составе активного компонента неэмпирическими методами нами выбрана кластерная модель $Ni(Co)Mo_2S_{10}H_{10}$ со следующими характерными особенностями [154, 174].

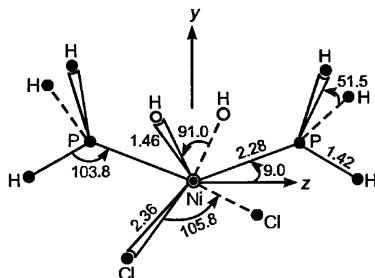


Рис. 2.31. Оптимизированная (MP2/LANL1DZ) структура d^8 -комплекса $Ni^{II}H_2Cl_2(PH_3)_2$ с c_{2v} -симметрией.

Длины связей и валентные углы указаны в ангстремах и градусах соответственно. Атомы водорода находятся в *цис*-положении друг к другу на расстоянии $Ni-H = 1.46$ Å, что соответствует длине типичной ковалентной связи. Близкие значения длины этой связи получены и для окклюдированного водорода в составе активного компонента сульфидных (Ni, Mo) катализаторов (см. рис. 2.33).

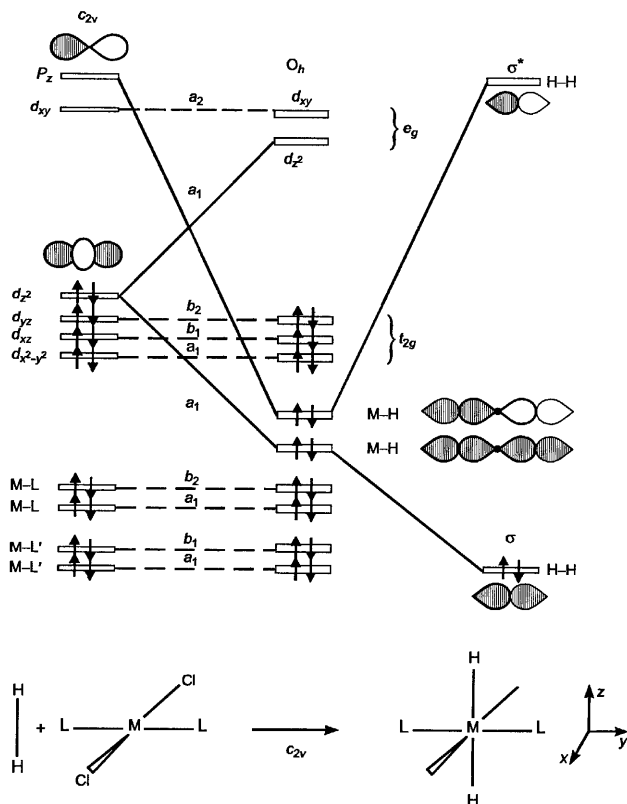


Рис. 2.32. Корреляционная диаграмма окислительного присоединения водорода к плоскоквадратному d^6 -комплексу $\text{Ni}^\text{II}\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_2$ [153, 154]. Координата реакции ($\text{H}_2 + d^6\text{ML}_4 \rightarrow d^6\text{ML}_4\text{H}_2$) сохраняет C_{2v} -симметрию.

1. Данный кластер является фрагментом структуры активного компонента с межатомными расстояниями, определенными экспериментально методом EXAFS [28, 29, 112, 115].

2. Атом Ni (Co) находится в вершине квадратной пирамиды, построенной из четырех атомов серы, высота пирамиды составляет 0.5 Å (см. рис. 2.30, 2.33, 2.34) в соответствии с экспериментальным значением [28, 29, 112, 115].

3. Выбранный кластер отличается по стехиометрии от MoS_2 , однако рассчитанные заряды на Mo и S являются «стехиометрическими» благодаря компенсации оборванных валентных связей на атомах серы концевыми водородами [175].

4. Неэмпирические расчеты проведены в рамках квантово-химического вычислительного комплекса Gaussian 92/DFT [176] на уровне методов Хартри–Фока (HF), теории возмущения Меллера–Плессета (MP2) и теории функционала плотности (DFT).

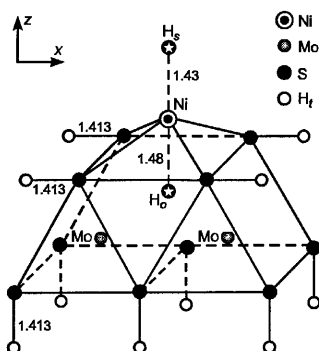


Рис. 2.33. Геометрическая структура для окислительной адсорбции H_2 на кластере $NiMoS_{10}H_{10}$.

Атомы никеля находятся в вершине квадратной пирамиды и приподняты над плоскостью из четырех атомов серы на 0.5 Å. Это значение соответствует экспериментальным значениям в структуре активного компонента, поэтому в квантово-химических расчетах оно жестко задано, все остальные межатомные расстояния оптимизированы для минимума свободной энергии.

Как показали теоретические исследования, при диссоциативной адсорбции молекулы диводорода на атомах никеля в составе активного компонента (см. рис. 2.33)

происходит существенное понижение свободной энергии системы ($\Delta E = -46.0$ ккал/моль) с образованием адсорбированного (H_s) и окклюдированного (H_o) водорода. Оптимизированные межатомные расстояния Ni-H составляют 1.43 и 1.48 Å соответственно. Расчет формального заряда на этих атомах свидетельствует о том, что поверхностный водород является более "кислым" ($q = +0.16$), чем окклюдированный ($q = -0.42$). В результате окислительного присоединения диводорода существенно повышается формальный заряд на никеле ($+0.45 \rightarrow +0.79$) за счет ковалентного связывания ионов никеля с ионами серы в основании пирамиды. При этом можно выделить два важных следствия.

1. Электронная плотность с атомов никеля делокализуется на связанные с ним атомы серы, но никак не на атомы молибдена, как можно было бы ожидать. Этот результат хорошо согласуется с данными РФЭС (см. выше данный раздел).

2. Становятся формально "вакантными" орбитали d_z и d_{xy} никеля (в системе координат на рис. 2.32). Как будет показано ниже, именно эти орбитали будут участвовать в адсорбции донорных молекул реагирующих веществ.

Аналогичная ситуация реализуется при окислительном присоединении водорода к ионам Co^{II} в составе активного компонента (см. рис. 2.34). В работе [174] была рассчитана термодинамическая возможность образования поверхностного и

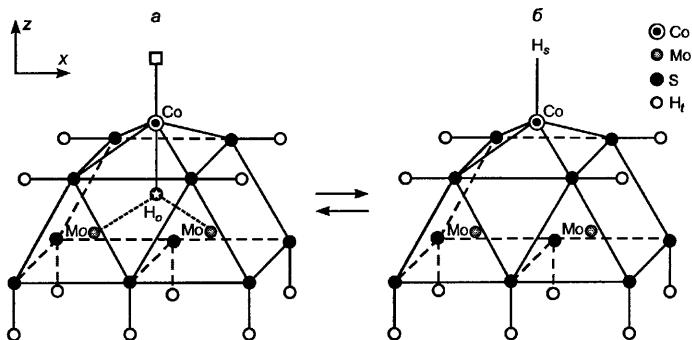
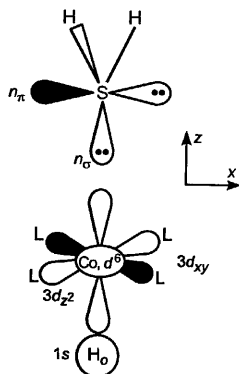


Рис. 2.34. Квантово-химическая модель [кластер $(H)CoMo_2S_{10}H_{10}$] активного центра Co^{II} с d^8 -электронной конфигурацией в катализаторе Co/MoS_2 с окклюдированным (а) и адсорбированным (б) водородом; □ – вакантное координационное место.

Рис. 2.35. Схема взаимодействия орбиталей n_π - $3d_{xz}$ и n_π - $3d_{yz}$ молекулы сероводорода с атомом Ni^{IV} и Co^{III} с d^6 -электронной конфигурацией.



окклюдированного водорода. *Ab initio* исследования показали, что общее уменьшение свободной энергии для обоих случаев (см. рис. 2.34) примерно одинаково, поэтому с большой долей уверенности можно утверждать, что если существует возможность адсорбции водорода, то с такой же долей вероятности должна существовать возможность его окклюдирования в матрицу активного компонента. Оптимизированные межатомные расстояния составляют $\text{Ni} - \text{H}_0 = 1.52 \text{ \AA}$ и $\text{Ni} - \text{H}_s = 1.42 \text{ \AA}$.

Как показали *ab initio* расчеты, важную роль в стабилизации электронного состояния Ni^{IV} и Co^{III} в составе активного компонента играет молекула сероводорода, адсорбированная на активном атоме металла. Схема взаимодействия орбиталей донорной молекулы H_2S с вакантными орбиталями Ni^{IV} и Co^{III} приведена на рис. 2.35. Рассчитанные величины теплоты адсорбции сероводорода на данных центрах составляют 19.7 ккал/моль [154] и 16.6 ккал/моль [174] соответственно. Для сравнения, теплота адсорбции сероводорода на $\text{Ni}^{\text{II}}, d^8$ составляет лишь 8.6 ккал/моль [154]. Как результат различия в величинах теплоты адсорбции, равновесные значения длин связи $\text{Ni}-\text{SH}_2$ составляют 2.60 $\text{\AA}$ для Ni^{IV} и 2.77 $\text{\AA}$ для Ni^{II} [154].

2.5. Экспериментальные свидетельства существования окклюдированного водорода

В связи с тем, что прямые экспериментальные доказательства существования окклюдированного водорода в литературе отсутствуют, попробуем проанализировать имеющийся обширный опубликованный материал по исследованию системы ($\text{MoS}_2 + \text{H}_2$) с точки зрения получения информации о состоянии водорода в этой системе. Следует подчеркнуть, что интерпретация экспериментальных результатов в литературе весьма противоречива, поэтому мы будем исходить из принципа соответствия (или несоответствия) экспериментальных фактов логике возможности существования окклюдированного водорода.

В работе [177], по-видимому, впервые упоминается о значительном поглощении водорода массивным дисульфидом молибдена: при температуре 140 °C и давлении 1 атм количество водорода, удерживаемое образцом, составляет 0.37 моль H_2 /моль MoS_2 , что значительно превышает монослойное покрытие. В работах Wright et al. [178–181] показано, что количество водорода, адсорбированное при 300–400 °C массивными MoS_2 и WS_2 по крайней мере в три раза превышает монослойное покрытие, определенное по адсорбции N_2 и CO_2 .

Для MoS_2 , нанесенного на оксид алюминия, количество поглощенного водорода существенно увеличивается [181–185]. В связи с тем, что регулярная слоистая упаковка дисульфида молибдена в данном случае отсутствует, авторы [183, 184] предположили спilloвер водорода с MoS_2 на поверхность носителя, который может служить “резервуаром для хранения водорода” [184]. Некоторые другие аспекты сорбции водорода массивным и нанесенным сульфидом молибдена отражены в обзоре [186].

Однако попробуем объяснить наличие “избыточного” водорода в сульфидных катализаторах с иных позиций. Рассмотрим прочность связывания водорода с катализаторами, которую можно легко определить по его появлению в газовой фазе

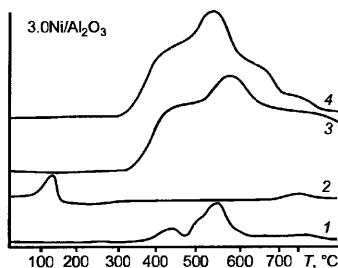
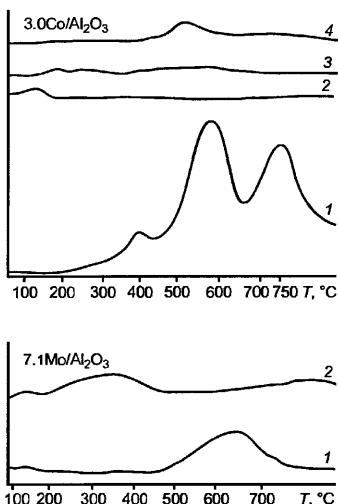


Рис. 2.36. Выделение водорода в процессе температурно-программируемого нагрева сульфидных катализаторов:

1 – исходная форма катализатора, после осернения *ex situ* в H₂S при 400 °C; 2 – предыдущий образец осернен импульсами H₂S при 400 °C; 3 – предыдущий образец осернен в потоке H₂S при 400 °C; 4 – предыдущий образец осернен в потоке H₂S при 400 °C.

при температурно-программируемом нагреве (ТПН) катализаторов. В [187, 188] впервые был обнаружен прочносвязанный водород, который десорбировался из сульфидных (Co,Mo) катализаторов при температуре выше 400 °C. В работе [189] обнаружено наличие слабо- и прочносвязанного водорода в массивном MoS₂ (общее содержание водорода соответствует формуле H_{0.027}MoS₂). При введении ко-

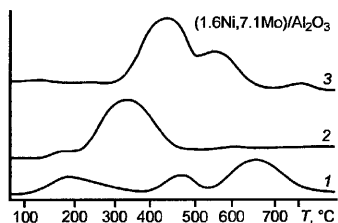
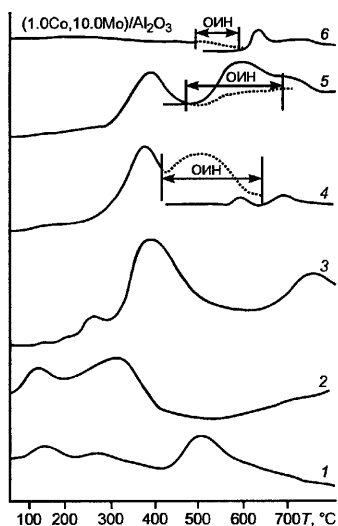


Рис. 2.37. Выделение водорода в процессе температурно-программируемого нагрева сульфидных катализаторов:

1 – исходная форма катализатора, после осернения *ex situ* в H₂S при 400 °C; 2 – предыдущий образец осернен импульсами H₂S при 400 °C; 3 – предыдущий образец осернен в потоке H₂S при 400 °C; 4–6 – предыдущий образец осернен в потоке H₂S при 400 °C; выделена область изотермического нагрева (ОИН) соответственно при 400, 450 и 500 °C в течение 3 ч.

бальта в катализатор происходит смещение пика выделения водорода в область высоких температур, и при оптимальном для катализа составе катализатора максимум десорбции водорода наблюдается при 600 °С (содержание водорода в катализаторе соответствует формуле $H_{0.015}Co_{0.8}MoS_2$). Аналогичные результаты были получены в более поздних работах [190–194] другими авторами.

Нами также предпринято исследование форм десорбции водорода в режиме ТПН из сульфидных катализаторов [195]. Катализаторы были приготовлены через стадию нанесения на оксид алюминия металлокомплексных предшественников с последующим осернением в потоке H_2S при 400 °С. Как следует из рис. 2.36, 2.37, можно выделить две области удаления водорода из всех изученных катализаторов, как монометаллических, так и биметаллических, – низкотемпературную с температурой десорбции до 500 °С и высокотемпературную. После удаления водорода из катализаторов в режиме ТПН до 750 °С образцы были вновь осернены импульсами H_2S при 400 °С, после чего была опять проведена десорбция в режиме ТПН (см. рис. 2.36, 2.37, кривые 2). Оказалось, что во втором случае прочносвязанный водород отсутствует. Однако если катализаторы после ТПН снова осернить в потоке сероводорода, то все изученные катализаторы, за исключением кобальтовых, будут вновь содержать прочносвязанный водород. Таким образом, были получены сульфидные катализаторы, содержащие и не содержащие прочносвязанный водород.

По нашему мнению, прочносвязанный водород является окклюдированным* в сульфидную матрицу. Действительно, если рассмотреть структуру дисульфида молибдена (см. рис. 2.1, 2.22), становится очевидным, что каждая вторая тригональная призма, построенная из шести атомов серы, является “пустой”, в ней отсутствует атом молибдена. Если из межатомного расстояния $Mo-S = 2.41 \text{ \AA}$ вычесть ионный радиус S^{2-} (1.58 Å), то получим радиус “пустого” пространства (0.83 Å), который немного больше расстояния $H-H$ в молекуле диводорода (0.74 Å). Таким образом, размещение атома водорода, или даже молекулы диводорода, не исказит структуру дисульфида молибдена. *Ab initio* расчеты структуры активного компонента с окклюдированным атомом водорода показали [154, 174], что оптимизированные расстояния $Ni-H_o = 1.48 \text{ \AA}$ и $Co-H_o = 1.52 \text{ \AA}$ соответствуют ковалентному связыванию. Легко показать, что “оптимизированные” межатомные расстояния окклюдированного водорода соответствуют расстояниям, рассчитанным на основе геометрической структуры дисульфида молибдена.

Введение термина “окклюдированный водород” в приложении к сульфидным катализаторам продиктовано необходимостью подчеркнуть его особую роль в формировании и функционировании активного компонента.

1. Окклюдированный водород прочно связан с матрицей активного компонента и может быть удален только при высоких температурах, которые существенно выше температуры типичных каталитических реакций.

2. В отличие от растворенного (абсорбированного) водорода окклюдированный водород локализован лишь в определенных местах матрицы активного компонента.

3. Окклюдированный водород, взаимодействуя с поверхностными атомами металла, создает его “активную” электронную конфигурацию, которая и обеспечивает каталитические и адсорбционные свойства активного компонента.

4. Окклюдированный водород появляется в результате окислительного присоединения к активному атому металла на стадии формирования активного компонента, поэтому в данном случае он выступает в роли окислителя.

Одной из немногих систем, для которых доказано наличие окклюдированного водорода, является гексагональный слоистый дисульфид $H_{0.76}NbS_2$ [196], который

* Occlusio (лат.) – запирание, скрывание. Occlude (англ.) – закрывать, закупоривать. В металлургии термин “окклюзия” означает растворение газов твердыми или расплавленными металлами. В химии существуют синонимы этого слова – абсорбция, поглощение, растворение.

Таблица 2.9
Кристаллографические данные о структуре NbS_2 , содержащего и не содержащего окклюдированный водород, в сравнении с соответствующими параметрами монокристалла дисульфида молибдена

Параметр	Пространственная группа	Объем, Å ³	А						Источ-ник
			a = b	c	Nb-H	S-H	Nb-S	Nb-Nb	
NbS_2	$R\bar{3}_2/mmc - D_{6h}^4$	114.02	3.320	11.945	-	-	2.467	3.320	[197]
	$R\bar{3}_2/mmc$	119.7	3.34	12.39	1.928	2.51	2.51	3.34	[196]
MoS_2	$R\bar{3}_2/mmc - D_{6h}^4$	3.1602	-	12.294	-	-	2.42	3.16	[61]

кристаллизуется в структурном типе молибденита (см. табл. 2.9 и [196, 197]). Структура монокристалла была изучена методом дифракции нейтронов, в результате были определены координаты атомов водорода. Оказалось, что атом водорода находится в центре треугольника из атомов ниобия с характерным расстоянием $\text{Nb-H} = 1.93 \text{ Å}$. Координаты атомов водорода соответствуют его локализации в центре "пустой" тригональной призмы из шести атомов серы. Как видно из табл. 2.9, структура дисульфида ниобия претерпевает лишь минимальные изменения при окклюдировании водорода: незначительно увеличивается объем элементарной ячейки и межатомные расстояния Nb-S и Nb-Nb . Это свидетельствует о том, что попадание атомарного водорода в центр "пустой" тригональной призмы из атомов серы не искажает структуру дисульфида. Аналогичные результаты, но с менее однозначными выводами были получены в более ранней работе этих же авторов для системы H_xTaS_2 [198].

Рассмотрим теперь фундаментальные частоты колебаний окклюдированного водорода, рассчитанные эмпирическими методами, в сравнении с литературными данными, полученными спектроскопическими методами (табл. 2.10). Валентные колебания S-H -связей лежат в области $2450\text{--}2650 \text{ см}^{-1}$ [199], что находится в соответствии с наблюдаемыми значениями для индивидуальных соединений, содержащих тиольные группы [200]. В спектрах неупругого рассеяния нейтронов (NPH) образца $\text{H}_{0.5}\text{TaS}_2$ [198] обнаружена полоса 744 см^{-1} , которая приписана деформационным колебаниям Ta-S-H -связи, из этого был сделан вывод, что данное соединение представляет собой нестехиометрический ковалентный гидросульфид тантала. Однако отсутствие полос валентных колебаний S-H -связей ставит под сомнение правомочность такого отнесения. Позже этими же авторами та же полоса была обнаружена в системе $\text{H}_{0.76}\text{NbS}_2$ [197], для нее было проведено исследование структуры методом дифракции нейтронов. При сопоставлении трех возможных вариантов отнесения данной полосы было отдано предпочтение модели деформационных колебаний связи Nb-H , параллельно оси с.

Позднее в работах этого же коллектива методом NPH были изучены системы на основе H_xMoS_2 и H_xWS_2 (см. табл. 2.10 и [178–181]). Отнесения наблюдаемых полос поглощения были выполнены весьма осторожно из-за отсутствия структурных данных для этих систем. Здесь можно выделить следующие особенности. Во-первых, обработка дисульфидов в водороде при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ приводит к появлению валентных колебаний S-H -связей, тогда как адсорбция водорода при низкой температуре не дает таких полос. Очевидно, что восстановление катализаторов в водороде неизбежно приводит к образованию сульфидрильных групп. Во-вторых, полосы примерно при 870 и 660 см^{-1} присутствуют в образцах, не

**Фундаментальные частоты колебаний водорода в сульфидных катализаторах и их отнесение
в соответствии с литературными данными**

Катализатор	Спектроскопия*	Условия адсорбции водорода	Частоты колебаний, см ⁻¹	Отнесение	Примечание	Источник
H _x MoS ₂	ИК	200 °С	2516 (широкая)	ν _{S-H}	Газ H ₂ S, 2668 см ⁻¹ Тиофенол, 2550 см ⁻¹ Меркаптаны, 2550–2650 см ⁻¹	[199]
H _x MoS ₂	ИК	200 °С вакуум, 300 °С	2649 2532 2454			
H _{0.5} TaS ₂	НРН	Электрохимическое восстановление	744	δ _{Ta-S-H}	Отсутствуют полосы валентных колебаний S-H-связей	[198]
H _{0.76} NbS ₂	НРН	То же	2600 1544 744			[197]
H _{0.067} MoS ₂	НРН	670 Торр, 300 °С	1977 1348 847 662	δ _{3Nb-H}		[181]
H _x MoS ₂	НРН	T _{комн.} , 1 атм	872 662	δ _{Mo-O-H} , δ _{Mo-H} , δ _{S-H}		[178]
H _x MoS ₂	НРН	T _{комн.} , 70 атм	872 662 ≈400	δ _{Mo-O-H} , δ _{Mo-H} , δ _{S-H} , ?	Интеркалированный(?) водород, активированная адсорбция	
H _x WS ₂	НРН	400 °С	2679 2470 694 960 686 400	ν _{S-H} ν _{S-H} δ _{S-H}		[179]
H _x MoS ₂ /Al ₂ O ₃	НРН	670 Торр, 300 °С	1895 795 650	ν _{Ni-H} ?		[178]
"H _x NiMoS"	НРН	Адсорбция при 1–30 атм, десорбция в вакууме при 200–400 °С	1392 ± 26	δ _{S-H}		[201]
"H _x CoMoS ₂ "	КРН	(H ₂ + H ₂ S), затем H ₂ при 800 °С				[202]

* ИК – инфракрасная, НРН – неупругое рассеяние нейтронов, КРН – комптоновское рассеяние нейтронов.

Таблица 2.11

Частоты колебаний водорода в MoS_2 , рассчитанные методом ASE-D-MO [203]

Тип связи	H-S _{базал}	H-S _{бок}	H-S _{угол}	H-Mo ₄ -коорд	H-Mo ₂ -коорд	H-Mo ₃ *
Валентные	2347	2292	2190	1901	1948	—
Деформационные	432	492, 583	621	519	224	865

* Вертикальные колебания водорода в центре треугольника из атомов молибдена.

содержащих валентные колебания S—H-связей. Таким образом, их следует отнести к другим типам колебаний, например, первую полосу — к деформационным колебаниям M—H-связи, а вторую — к деформационным колебаниям связи H—S₃ внутри матрицы дисульфида молибдена.

В [203] приведены результаты расчетов частот колебаний водорода в матрице H_xMoS_2 полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей ASE-D-MO (Atom Superposition and Electron Delocalization Molecular Orbital) (табл. 2.11). Из сопоставления данных табл. 2.10 и 2.11 следует, что полоса в области 870 см^{-1} может быть отнесена к деформационным колебаниям окклюдированного водорода, который находится в центре треугольника из атомов молибдена и, следовательно, локализован в центре “пустой” тригональной призмы из атомов серы. Отметим, что рассчитанное значение длины связи Mo—H = 1.82 Å находится в полном соответствии со структурными характеристиками дисульфида молибдена, поэтому полученные результаты можно считать достаточно достоверными.

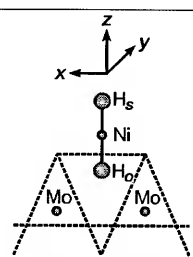
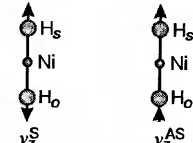
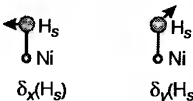
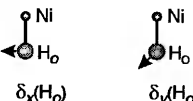
Весьма скудными являются спектроскопические исследования водорода в биметаллических сульфидных катализаторах. В работе [201] адсорбцию водорода проводили при высоком давлении, затем образцы вакуумировали при $200\text{--}400\text{ °C}$, после чего выполнялись исследования методом НРН (см. табл. 2.10). Таким образом, изучали “остаточный” прочносвязанный водород, который не удаляется при температуре выше температуры каталитической реакции. Был обнаружен ряд полос, отнесение которых приведено в табл. 2.10. Полоса 650 см^{-1} приписана деформационным колебаниям S—H-групп, хотя в спектрах отсутствуют полосы их валентных колебаний, а условия подготовки образцов способствуют, скорее, их удалению с поверхности образца. Широкая полоса 795 см^{-1} перекрывает диапазон деформационных колебаний S—H-групп и полосы колебаний водорода в никеле Ренея 950 см^{-1} . Вторая широкая полоса при 1895 см^{-1} приписана валентным колебаниям связи Ni—H, несмотря на то что колебания гидридной связи в металлокомплексах лежат выше 1970 см^{-1} , а в никеле Ренея — при 2070 см^{-1} .

Для выявления природы связи водорода в сульфидных (Ni,Mo) катализаторах нами были рассчитаны частоты валентных и деформационных колебаний (табл. 2.12) адсорбированного и окклюдированного водорода в соответствии с рис. 2.33. Оказалось, что полоса при 1895 см^{-1} , обнаруженная в спектрах НРН [204], хорошо согласуется с валентными колебаниями фрагмента $\text{H}_\sigma\text{--Ni--H}_s$, тогда как полоса 795 см^{-1} относится к деформационным колебаниям водорода, адсорбированного на никеле. Как видим, рассчитанные частоты в большей степени согласуются с экспериментальными данными по сравнению с отнесениями, сделанными в оригинальной работе [201].

Средняя кинетическая энергия водорода в сульфидных (Co,Mo) катализаторах была изучена методом комптоновского рассеяния нейтронов [202], откуда была вычислена средняя частота колебаний водорода в этих катализаторах 1392 см^{-1} (см. табл. 2.10). Исходя из среднеарифметической суммы усредненных значений частот валентных и деформационных колебаний связи S—H, которые оказались равными $1270\text{--}1310\text{ см}^{-1}$, авторы работы [202] приходят к заключению, что водород в данных катализаторах связан с атомами серы, поскольку аналогичные параметры для связей M—S лежат в области более низких частот 1100 см^{-1} .

Таблица 2.12

Частоты колебаний и их интенсивности (в скобках) адсорбированного и окклюдированного водорода в активном компоненте сульфидных (Ni,Mo) катализаторов, рассчитанные неэмпирическими методами [154]

Тип колебаний	Рассчитанные частоты колебаний (см ⁻¹)	Данные NPH [201]
		
	$\nu_2^S = 1890 (174.0)$ $\nu_2^{AS} = 2010 (124.5)$	1895
	$\delta_x(H_2) = 704 (28.4)$ $\delta_y(H_2) = 834 (45.8)$	795
	$\delta_x(H) = 2062 (339.2)$ $\delta_y(H) = 926 (12.9)$	

Нами также выполнены расчеты частот колебаний адсорбированного и окклюдированного водорода на сульфидных (Co,Mo) катализаторах [174]. Для системы координат, представленной на рис. 2.34, эти частоты оказались следующими:

для Co-H_s: $\nu = 1972$ см⁻¹, $\delta_x \approx \delta_y = 652$ см⁻¹;

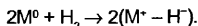
для Co-H_o: $\nu = 1696$ см⁻¹, $\delta_x = 1764$ см⁻¹, $\delta_y = 880$ см⁻¹.

Рассчитанная средняя частота колебаний адсорбированного водорода Co-H_s составляет 1092 см⁻¹, а окклюдированного водорода Co-H_o – 1447 см⁻¹, что также удовлетворительно согласуется с данными работы [202].

Таким образом, приведенные в этом разделе спектральные характеристики водорода в сульфидных катализаторах, по крайней мере, не противоречат, а скорее всего, и подтверждают гипотезу о существовании окклюдированного водорода в данных системах. Для прямого доказательства его существования необходимы целенаправленные экспериментальные исследования сульфидных катализаторов одного и того же химического состава и структуры, которые содержат или не содержат окклюдированный водород. Первые шаги в этом направлении сделаны в работе [195], в которой получены сульфидные катализаторы такого типа.

2.6. Окислительное присоединение водорода в гетерогенном катализе: дополнительные экспериментальные свидетельства

Как отмечалось выше, окислительное присоединение водорода является ключевой реакцией в гомогенном катализе с участием молекулярного водорода [163]. Наряду с окислительным присоединением активация молекулярного водорода может осуществляться по механизму гомолитического и гетеролитического расщепления [205]. Однако гомолитическая активация диводорода на поверхности металлических катализаторов может рассматриваться как частный случай окислительного присоединения водорода. Действительно, в отличие от атомов внутри массы металла, где каждый атом по всем направлениям окружен соседними атомами, поверхностные атомы имеют свободные координационные места, поэтому адсорбция диводорода на поверхности сопровождается его диссоциацией (рис. 2.38). Движущей силой присоединения водорода к металлу является высвобождение энергии в результате образования двух связей металл–водород. С химической точки зрения этот процесс формально может быть записан так:



Другими словами, диссоциативная адсорбция водорода на поверхности металлических катализаторов сопровождается окислением поверхностных атомов металла и образованием гидридной связи металл–водород. Фактически эта стадия является полным аналогом первой стадии формирования активных центров в гомогенных системах [163].

Еще один пример окислительного присоединения водорода в гетерогенном катализе был обнаружен при исследовании методом РФЭС катализаторов Mo/Al_2O_3 , полученных с использованием металлокомплексных предшественников [204, 206]. Катализаторы Mo/Al_2O_3 были приготовлены закреплением биядерных оксалатных комплексов $[Mo_2^VO_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ (обозначены как $\{Mo_2(ox)\}$) на поверхности оксида алюминия (см. гл. 1). Для сравнения были приготовлены катализаторы с использованием ацетилацетонатных $Mo^{VI}O_2(C_5H_7O_2)_2$ и оксалатных $(NH_4)_2[Mo_2^VO_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]$ комплексов (обозначены как $\{Mo(acac)\}$ и $\{Mo_3(ox)\}$ соответственно) [204, 206]. Кроме того, были приготовлены катализаторы традиционным методом пропитки. На рис. 2.39 представлены РФЭ-спектры молибдена в индивидуальном комплексе $(N_2H_5)_2[Mo_2^VO_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ и в нанесенных катализаторах. Энергия связи электронов на уровне $Mo\ 3d_{5/2}$ в массивном комплексе соответствует формальной степени окисления Mo^V в октаэдрическом кислородном окружении [207]. После закрепления на поверхности оксида алюминия линия $Mo\ 3d$ несколько уширяется и смещается на 0.4 эВ в сторону меньших значений $E_{св}$ вследствие отщепления оксалатных лигандов в поверхностном комплексе [208]. После нагрева катализатора в камере спектрометра при 500 °С в водороде положение линии смещается в сторону больших значений $E_{св}$ вместо ожидаемого смещения в область меньших $E_{св}$, которое наблюдается при реальном восстановлении катализаторов. При этом положение линии $Mo\ 3d$ соответствует ее положению в прокаленных катализаторах MoO_3/Al_2O_3 , приго-

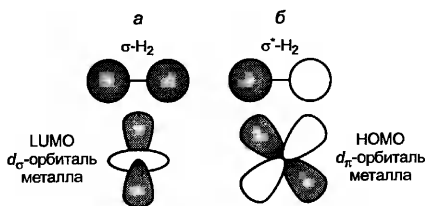


Рис. 2.38. Схема взаимодействия молекулярных орбиталей при гомолитической активации водорода на поверхности металлических катализаторов.

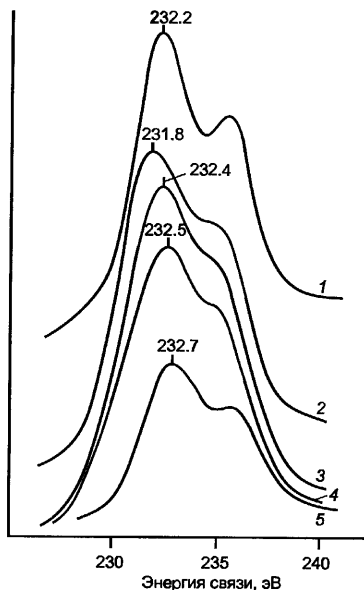


Рис. 2.39. РФЭ-спектры Mo 3d в катализаторах, приготовленных с использованием оксалата молибдена $\{Mo_2(ox)\}$:

1 – индивидуальный комплекс $(N_2H_5)_2[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$; 2 – исходная форма катализатора $\{Mo_2(ox)\}/Al_2O_3$; 3 – катализатор обработан в водороде при 300 °С в камере спектрометра; 4 – катализатор обработан в водороде при 500 °С в камере спектрометра; 5 – пропиточный катализатор $\{Mo_2(ox)\}/Al_2O_3$, прокаленный на воздухе при 500 °С.

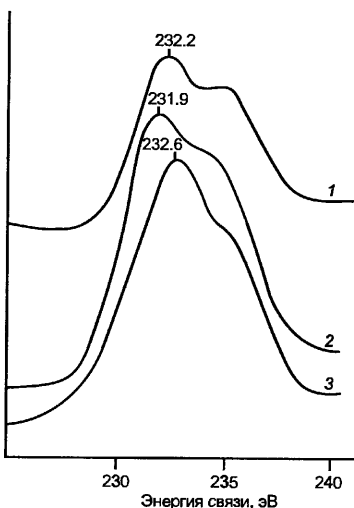


Рис. 2.40. РФЭ-спектры Mo 3d в катализаторах, приготовленных с использованием оксалата молибдена $\{Mo_2(ox)\}$:

1 – индивидуальный комплекс $(N_2H_5)_2[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$; 2 – исходная форма катализатора $\{Mo_2(ox)\}/Al_2O_3$; 3 – катализатор обработан в СО при 500 °С в камере спектрометра.

товленных методом пропитки и содержащих ионы Mo^{VI} в кислородном окружении. Аналогичные изменения в РФЭ-спектрах обнаружены и после обработки катализаторов в атмосфере СО (рис. 2.40).

Десорбция водорода из катализаторов Mo/Al_2O_3 , “восстановленных” в водороде при 500 °С, начинается при температуре выше 400 °С (рис. 2.41). Водород из $\{Mo_2(ox)\}/Al_2O_3$ катализаторов появляется в виде узкого симметричного сигнала с максимумом при 665 °С, что свидетельствует об однородном химическом составе поверхностных соединений. Сигнал от водорода, удаляемого из катализаторов $\{Mo_2(ox)\}/Al_2O_3$ и $\{Mo(асас)\}/Al_2O_3$, несколько уширен и смещен в область высоких температур. Из пропиточных катализаторов водород удаляется в виде широкого сигнала в интервале температур 300–750 °С.

В настоящее время реакция окислительного присоединения водорода к полигидридным комплексам молибдена достаточно хорошо изучена [209]. Механистический и теоретический анализ окислительного присоединения водорода к шести

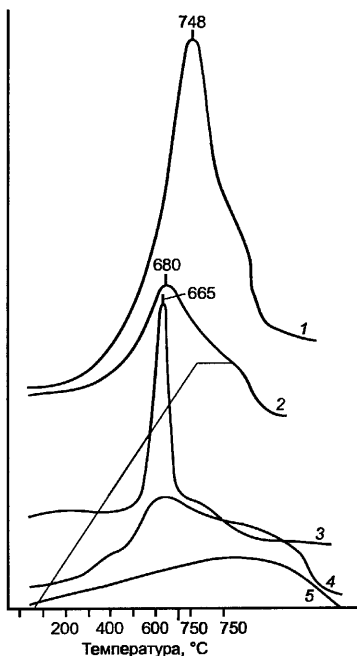


Рис. 2.41. Выделение водорода в режиме температурно-программируемого нагрева из катализаторов $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, обработанных в потоке водорода при 500°C в течение 3 ч.

1 – катализатор $\{\text{Mo}(\text{асас})\}/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленный через ацетилацетонат молибдена $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$; 2 – катализатор $\{\text{Mo}_2(\text{ox})\}/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленный через $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$; 3 – катализатор $\{\text{Mo}_3(\text{ox})\}/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленный через $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3^{\text{V}}\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$; 4 – стандартный катализатор $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленный методом пропитки; 5 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

координированным комплексам молибдена свидетельствует о благоприятной термодинамике этого процесса [168]. Наконец, выделен и охарактеризован комплекс $[\text{MoH}_4(\eta^2\text{-H}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^{2+}$, в котором формальная степень окисления молибдена соответствует $6+$ с d^0 -электронной конфигурацией [210]. Все эти данные показывают, что возможно существование аналогичных структур в гетерогенных катализаторах. Поэтому можно предположить, что в результате высокотемпературной обработки в водороде на поверхности оксида алюминия образуются соединения общей формулы $(\text{O}-)_{6-x}\text{Mo}^{\text{VI}}\text{H}_x$, в которых формальная степень окисления молибдена соответ-

ствует Mo^{6+} . Эти поверхностные гидридные комплексы термически достаточно устойчивы и могут разлагаться при температурах выше 400°C , что выше температуры типичных каталитических реакций.

В отличие от водорода, который может одновременно выступать и в роли восстановителя, и в роли окислителя, молекула CO является типичным σ -донорным- π -акцепторным лигандом, поэтому формальная степень окисления металлов в карбонильных комплексах равна нулю. Однако при высоких температурах молекула CO диссоциирует на переходных металлах с образованием CO_2 и карбидных соединений [163]. Можно предположить, что аналогичный процесс имеет место при "восстановлении" нанесенных катализаторов в атмосфере CO . Образующиеся карбидоподобные поверхностные соединения могут быть предшественниками активных центров катализаторов метатезиса олефинов [211].

Таким образом, приведенные дополнительные примеры окислительного присоединения водорода свидетельствуют об универсальном характере этого явления как в гомогенном, так и в гетерогенном катализе. Для доказательства этого тезиса необходимы целенаправленные экспериментальные и теоретические исследования. То же самое относится к возможности окклюдирования водорода в матрицу активного компонента гетерогенных катализаторов.

Подводя итоги рассмотрения геометрической, молекулярной и электронной структуры активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания, можно заключить, что не вызывает сомнений геометрическая структура активного

компонента. Он кристаллизуется в структурном типе молибденита с локализованными в боковой грани одиночного пакета атомами "промотора". Термин "промотор" широко используется в настоящее время в литературе по сульфидным катализаторам гидроочистки, однако, по нашему мнению, именно "промотор" является активным атомом металла, на котором происходит активация серосодержащей молекулы. Этот вопрос будет подробно рассмотрен в следующей главе.

Что же касается молекулярной и электронной структуры активного компонента, то здесь открывается широкая перспектива для постановки новых целенаправленных экспериментальных исследований. Во-первых, следует искать новые экспериментальные свидетельства окислительного присоединения водорода в гетерогенном катализе. По нашему убеждению, это явление носит универсальный характер в гетерогенном катализе, так же как это сейчас общепринято в гомогенном катализе. Во-вторых, необходима постановка многообразных экспериментальных исследований по изучению роли окклюдированного водорода в адсорбции и катализе сульфидами металлов. Как продемонстрировано в данном разделе, в настоящее время уже создан задел по получению катализаторов определенного состава, содержащих или не содержащих окклюдированный водород. В-третьих, требуется проведение структурных исследований методом дифракции нейтронов монокристаллов сульфидов металлов с окклюдированным водородом. Для получения таких систем вполне подходящим методом является электрохимическое восстановление (насыщение) монокристаллов водородом. В-четвертых, необходимо развернуть широкий поиск каталитических систем не только с окклюдированным водородом, но и с другими легкими элементами периодической системы Д.И. Менделеева.

Литература

1. McKinley I.B. // *Catalysis* / P.H. Emmett (ed.). New York: Reinhold, 1957. P. 405.
2. Lipsch J.M.J.G., Schuit G.C.A. // *J. Catal.* 1969. V. 15. P. 163, 174, 179.
3. Schuit G.C.A., Gates B.C. // *AIChE J.* 1973. V. 19. P. 417.
4. Mitchell P.C.H., Trifiro F. // *J. Catal.* 1974. V. 33. P. 350.
5. Massoth F.E. // *J. Catal.* 1975. V. 36. P. 164.
6. Voorhoeve R.J.H., Stuijver J.C.M. // *J. Catal.* 1971. V. 23. P. 243.
7. Farragher A.L., Cossee P. // *Proc. 5th Intern. Congr. Catal.* 1972. Prep. 98.
8. De Beer V.H.I., Schuit G.C.A. // *Preparation of catalysts, I* / B. Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet (eds). Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. Co., 1976. P. 343.
9. Hagenbach G., Courty Ph., Delmon B. // *J. Catal.* 1973. V. 31. P. 264.
10. Phillips R.W., Fote A.A. // *J. Catal.* 1976. V. 41. P. 168.
11. Wentrcck P.R., Wise H. // *J. Catal.* 1976. V. 45. P. 349.
12. Jacquiri Y. // *Catalyse de contact* / Le Page et al. (eds). Paris: Technip, 1978.
13. Delmon B. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1979. V. 88. P. 979.
14. Delmon B. // *Surf. Interface Anal.* 1986. V. 9. P. 195.
15. Ratnasamy P., Sivasanker S. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1980. V. 22. P. 401.
16. Topsøe H., Clausen B.S., Candia R., Wivel C., Morup S. // *J. Catal.* 1981. V. 68. P. 433.
17. Topsøe H., Clausen B.S., Candia R., Wivel C., Morup S. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1981. V. 90. P. 1189.
18. Wivel C., Candia R., Clausen B.S., Morup S., Topsøe H. // *J. Catal.* 1981. V. 68. P. 453.
19. Clausen B.S., Topsøe H., Candia R., Villadsen J., Lengeler B., Als-Nielsen J., Christensen F. // *J. Phys. Chem.* 1981. V. 85. P. 3868.
20. Clausen B.S., Lengeler B., Candia R., Als-Nielsen J., Topsøe H. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1981. V. 90. P. 1249.
21. Nieman W., Clausen B.S., Topsøe H. // *Catal. Lett.* 1990. V. 41. P. 355.
22. Topsøe H., Topsøe N.-Y., Clausen B.S. // *Proc. 12th Iberoamer. Sympos. Catal.* Rio de Janeiro, 1990. V. 2. P. 762.

23. Parham T.G., Merrill R.P. // *J. Catal.* 1984. V. 85. P. 295.
24. Boudart M., Arrieta J.S., Dalla Betta R. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 6501.
25. Chin N.S., Bauer S.H., L. Johnson M.F. // *J. Catal.* 1986. V. 98. P. 32.
26. Bouwers S.M.A.M., Koningsberger D.S., de Beer V.H.J., Prins R. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1987. V. 96. P. 951.
27. Bouwers S.M.A.M., Koningsberger D.S., de Beer V.H.J., Prins R. // *Catal. Lett.* 1988. V. 1. P. 55.
28. Bouwers S.M.A.M., Koningsberger D.S., de Beer V.H.J., Louwers S.P.A., Prins R. // *Catal. Lett.* 1990. V. 5. P. 273.
29. Bouwers S.M.A.M., van Veen J.A.R., Koningsberger D.S., de Beer V.H.J., Prins R. // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 123.
30. Louwers S.P.A., Prins R. // *J. Catal.* 1992. V. 133. P. 94.
31. Ledoux M.J., Maire G., Hartzler S., Michaux O. // *Proc. IX Intern. Sympos. Catal.* 1988. V. 1. P. 74.
32. Kasztelan S., Toulhout H., Grimblot J., Bonnelle J.P. // *Appl. Catal.* 1984. V. 13. P. 127.
33. Агеевский Д.А., Ландау М.В., Слинкин А.А. // *Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29. С. 923.
34. Daage M., Chianelli R.R. // *J. Catal.* 1994. V. 149. P. 414.
35. Yermakov Yu.I., Startsev A.N., Burmistrov V.A. // *Appl. Catal.* 1984. V. 11. P. 1.
36. Zaikovskii V.I., Plyasova L.M., Burmistrov V.A., Startsev A.N., Yermakov Yu.I. // *Appl. Catal.* 1984. V. 11. P. 15.
37. Shepelin A.P., Zhdan P.A., Burmistrov V.A., Startsev A.N., Yermakov Yu.I. // *Appl. Catal.* 1984. V. 11. P. 29.
38. Moroz E.M., Bogdanov S.V., Tsybulya S.V., Burmistrov V.A., Startsev A.N., Yermakov Yu.I. // *Appl. Catal.* 1984. V. 11. P. 173.
39. Kochubey D.I., Kozlov M.A., Zamaraev K.I., Burmistrov V.A., Startsev A.N., Yermakov Yu.I. // *Appl. Catal.* 1985. V. 14. P. 1.
40. Yermakov Yu.I., Startsev A.N., Burmistrov V.A., Shumilo O.N., Bulgakov N.N. // *Appl. Catal.* 1985. V. 18. P. 33.
41. Startsev A.N., Artamonov E.V., Yermakov Yu.I. // *Appl. Catal.* 1988. V. 45. P. 183.
42. Startsev A.N., Burmistrov V.A., Yermakov Yu.I. // *Appl. Catal.* 1988. V. 45. P. 191.
43. Rodin V.N., Startsev A.N., Zaikovskii V.I., Yermakov Yu.I. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1986. V. 32. P. 419.
44. Rodin V.N., Reddy B.M., Rao V.V., Kalinkin A.V., Startsev A.N. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1989. V. 40. P. 71.
45. Spence J.C.H. *Experimental high resolution electron microscopy.* Oxford, 1989.
46. Sanders J.V. // *Catalysis: Science, Technology.* 1985. V. 7. P. 51.
47. Datsy A.K., Smith D.J. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1992. V. 34. P. 129.
48. Ермаков Ю.И., Кузнецов Б.Н., Старцев А.Н., Бурмистров В.А., Ждан П.А., Шепелин А.П., Зайковский В.И. // *Кинетика и катализ.* 1983. Т. 24. С. 688.
49. Delannay F., Gajardo P., Grange P., Delmon B. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1980. V. 76. P. 988.
50. Sanders J.V., Pratt K. // *J. Catal.* 1981. V. 67. P. 331.
51. Apicette M.A., Houalla M., Delmon B. // *Surf. Interface Anal.* 1981. V. 3. P. 90.
52. Duchet J.C., van Oers E.M., de Beer V.H.J., Prins R. // *J. Catal.* 1983. V. 80. P. 386.
53. Pollak S.S., Sanders J.V., Fisher R.E. // *Appl. Catal.* 1983. V. 8. P. 383.
54. Candia R., Sorensen O., Villadsen J., Topsøe N.-Y., Clausen B.S., Topsøe H. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1984. V. 93. P. 763.
55. Sorensen O., Clausen B.S., Candia R., Topsøe H. // *Appl. Catal.* 1985. V. 13. P. 363.
56. Delannay F. // *Appl. Catal.* 1985. V. 161. P. 135.
57. Hayden T.F., Dumesic J.A. // *J. Catal.* 1987. V. 103. P. 366.
58. Breyse M., Cattenot M., Decamp T., Frety R., Gachet C., Lacroix M., Leclercq C., de Mourgues L., Potrefaix J.L., Vrinat M., Houari M., Grimblot J., Kasztelan S., Bonnelle J.P., Housni S., Ducet J.C. // *Catal. Today.* 1988. V. 4. P. 39.
59. Ramires J., Gasque L., Vrinat M., Breyse M. // *Appl. Catal.* 1991. V. 79. P. 351.
60. Garreau F.B., Toulhoat H., Kasztelan S., Paulus R. // *Polyhedron.* 1986. V. 5. P. 211.

61. *Gmelin handbook of inorganic, organometallic chemistry*. 8th ed., Vol. Mo. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1992.
62. *Капишман В.Л., Уманский Я.С. // Успехи физ. наук*. 1972. Т. 108. С. 503.
63. *Troare K. // Bull. Soc. Chim. France*. 1965. V. 5. P. 1284.
64. *Wilson J.A., Joffe A.D. // Adv. Phys*. 1969. V. 18. P. 193.
65. *Зайковский В.И.* Электронно-микроскопическое исследование ультрадисперсных катализаторов, полученных через стадию закрепления металлокомплексов на окисных носителях: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1985.
66. *Tenne R., Marulis L., Genut M., Hodes G. // Nature*. 1992. V. 360. P. 444.
67. *Marulis L., Solitra G., Tenne R., Toliander M. // Nature*. 1993. V. 365. P. 17.
68. *Zaikovskii V.I., Shepelin A.P., Burmistrov V.A., Startsev A.N., Yermakov Yu.I. // React. Kinet. Catal. Lett.* 1984. V. 25. P. 17.
69. *Ушаков В.А., Мороз Э.М., Левицкий Э.А. // Кинетика и катализ*. 1985. Т. 26. С. 1200.
70. *Мороз Э.М.* Развитие рентгенографических методов исследования высокодисперсных систем: Дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 1989.
71. *Fripiat J.J., Leonard A., Barake N. // Bull. Soc. Chim. France*. 1963. P. 122.
72. *De Boer J.H., Vleeskens J.M. // Proc. Koninkl. nederl. acad. wet.* 1958. V. B61. P. 2.
73. *Ratnasamy P., Leonard A.J. // Catal. Rev.* 1972. V. 6. P. 293.
74. *Meyer K.* Physikalisch-chemische Kristallographie. Leipzig, 1968.
75. *Wyckoff R.W.* Crystal structures. New York, 1951.
76. *Старцев А.Н., Шкуропат С.А., Зайковский В.И., Мороз Э.М., Ермаков Ю.И., Плаксин Г.В., Цеханович М.С., Суrowикин В.Ф. // Кинетика и катализ*. 1988. Т. 29. С. 398.
77. *Yermakov Yu.I., Startsev A.N., Shkuropat S.A., Plaksin G.V., Tsekanovich M.S., Surovikin V.F. // React. Kinet. Catal. Lett.* 1988. V. 36. P. 65.
78. *Yermakov Yu.I., Surovikin V.F., Plaksin G.V., Semikolenov V.A., Licholobov V.A., Chuvilin L.V., Bogdanov S.V. // React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. V. 33. P. 435.
79. *А.с. 4978649 СССР / Суrowикин В.С., Плаксин Г.В., Семиколонов В.А., Лихолобов В.А., Тиунова И.Д.* Оpubл. 18.12.1990.
80. *Старцев А.Н., Зайковский В.И. // Кинетика и катализ*. 1994. Т. 35. С. 282.
81. *Knözinger H., Ratnasamy P. // Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1978. V. 17. P. 31.
82. *Старцев А.Н., Шкуропат С.А., Богданец Е.Н. // Кинетика и катализ*. 1994. Т. 35. С. 282.
83. *Bichsel R., Buffat P., Levy F. // J. Phys. D*. 1986. V. 19. P. 1575.
84. *Bertrand P.A. // J. Mater. Res.* 1989. V. 4. P. 180.
85. *Spalvins T. // Thin Solid Films*. 1982. V. 96. P. 17.
86. *Carvill B.T., Thomson L.T. // Appl. Catal.* 1991. V. 75. P. 249.
87. *Van Doorn J., Moulijn J.A., Djega-Mariadassou G. // Appl. Catal.* 1990. V. 63. P. 77.
88. *Hayden T.F., Dumesic J.A., D.Sherwood R., K.Baker R.T. // J. Catal.* 1987. V. 105. P. 299.
89. *Scheffer B., van Oers M.E., Arnoldy P., de Beer V.H.J., Moulijn J.A. // Appl. Catal.* 1986. V. 25. P. 303.
90. *Sloat A.C., Meutzies A.W.C. // J. Phys. Chem.* 1931. V. 35. P. 2005.
91. *Yermakov Yu.I., Kuznetsov B.N., Startsev A.N., Zaikovskii V.I., Plyasova L.M., Burmistrov V.A. // J. Molec. Catal.* 1981. V. 11. P. 205.
92. *Кочубей Д.И., Козлов М.А., Замаев К.И., Бурмистров В.А., Старцев А.Н., Ермаков Ю.И. // Кинетика и катализ*. 1986. Т. 27. С. 243.
93. *Shkuropat S.A., Bogdanets E.N., Kalinkin A.V., Startsev A.N. // React. Kinet. Catal. Lett.* 1990. V. 41. P. 303.
94. *Старцев А.Н., Калинин А.В. // Кинетика и катализ*. 1994. Т. 35. С. 292.
95. *Старцев А.Н., Кочубей Д.И. // Кинетика и катализ*. 1994. Т. 35. С. 591.
96. *Ермаков Ю.И. // Успехи химии*. 1986. Т. 40. С. 499.
97. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 303 с.
98. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на поверхности. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Т. 1. 415 с.
99. *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронная теория катализа на полупроводниках. М.: Физматгиз, 1960. 188 с.

100. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Электронные эффекты в адсорбции и катализе на полупроводниках. М.: Наука, 1979. 234 с.
101. Gellings P.J., Bouwmeester H.J.M. // Catal. Today. 1992. V. 12. P. 1.
102. Tanaka K.I. // Adv. Catal. 1985. V. 33. P. 99.
103. Jalowiecki L., Aboulaz A., Kasztelan S., Grimblot J., Bonnelle J.P. // J. Catal. 1989. V. 120. P. 108.
104. Kasztelan S. // Langmuir. 1990. V. 6. P. 590.
105. Topsøe H., Clausen B.S. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1984. V. 26. P. 395.
106. Farragher A.L. // Adv. Coll. Interface Sci. 1979. V. 11. P. 3.
107. Репинский С.М. Введение в химическую физику поверхности твердых тел. Новосибирск: Наука, 1993.
108. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И., Ведринский Р.В., Крайзман В.Л., Кулипанов Г.Н., Мазалов Л.Н., Скринский А.Н., Федоров В.К., Хельмер Б.Ю., Шувалов А.Т. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел. Новосибирск: Наука, 1988.
109. Boudart M., Arrieta J.S., Dalla Betta R. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6501.
110. Parham T.G., Merrill R.P. // J. Catal. 1984. V. 85. P. 295.
111. Bommannavar A.S., Montano P.A. // Appl. Surf. Sci. 1984. V. 19. P. 250.
112. Craje M.W.J., Louwers S.P.A., De Beer V.H.J., Prins R., van der Kraan A.M. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 5445.
113. Louwers S.P.A., Prins R. // J. Catal. 1992. V. 133. P. 94.
114. Louwers S.P.A., Prins R. // J. Catal. 1993. V. 139. P. 525.
115. Bouwens S.M.A.M., van Zon F.B.M., van Dijk M.P., van der Kraan A.M., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R., Koningsberger D.C. // J. Catal. 1994. V. 146. P. 375.
116. Allali N., Prouzet E., Michalowicz A., Gaborit V., Nadiri A., Danot M. // Appl. Catal., A: General. 1997. V. 159. P. 333.
117. Geantet C., Soldo Y., Glasson S., Matsubayashi N., Lacroix M., Proux O., Ulrich O., Hazemann J.-L. // Catal. Lett. 2001. V. 73. N 2/4. P. 95.
118. Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E. Hydrotreating catalysis. Science and technology. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1996.
119. Niu S., Hall M.B. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 353.
120. Byskov L.S., Hammer B., Norskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H. // Catal. Lett. 1997. V. 47. P. 177.
121. Raybaud P., Hafner J., Kresse G., Toulhoat H. // Surf. Sci. 1998. V. 407. P. 237.
122. Raybaud P., Kresse G., Hafner J., Toulhoat H. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 11085.
123. Raybaud P., Hafner J., Kresse G., Toulhoat H. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 11107.
124. Li Y.-W., Pang X.-Y., Delmon B. // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. P. 11375.
125. Orita H., Uchida R., Itoh N. // J. Molec. Catal., A: Chemical. 2003. V. 195. P. 173.
126. Захаров И.И., Ворошина О.Н., Старцев А.Н. // Физ. химия. 2006. Т. 80, № 7. С. 1233.
127. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М., 1984.
128. Chin R.L., Hercules D.M. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 3079.
129. Alstrup I., Chorkendorff I., Candia R., Clausen B.S., Topsøe H. // J. Catal. 1982. V. 77. P. 397.
130. Eltzner W., Breyse M., Lacroix M., Vrinat M. // Polyhedron. 1986. V. 5. P. 203.
131. Vissers J.P., de Beer V.H.J., Prins R. // JCS Faraday I. 1987. V. 83. P. 2145.
132. Миначев Х.М., Антошин Г.В., Шпиро Е.С. Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе. М., 1981.
133. Vedrin J.C., Defaux M., Naccache C. // JCS Faraday I. 1978. V. 74. P. 440.
134. Takasu Y., Unwin R., Tesche B., Bredshaw A.M., Grunze M. // Surf. Sci. 1978. V. 77. P. 219.
135. Никишенко С.Б., Слинкин А.А., Антошин Г.В., Миначев Х.М., Нефедов Б.К. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 283, 695.
136. Dieman E., Muller A. // Coord. Chem. Rev. 1973. V. 10. P. 79.
137. McCleverty J.A. // Progr. Inorg. Chem. 1968. V. 10. P. 49.

138. Eisenberg R. // *Progr. Inorg. Chem.* 1970. V. 12. P. 295.
139. Tomlinson A.A.G. // *Coord. Chem. Rev.* 1981. V. 37. P. 221.
140. Бырско Б.М. Дитиокарбаматы. М., 1984.
141. Шкловер В.Е., Нагопетьян С.С., Стручков Ю.Т. // *Успехи химии.* 1990. Т. 59. С. 1179.
142. Keim W., Schwederski B. // *Bioanorganische chemie* / B.J. Teubner (ed.). Stuttgart, 1991. Ch. 9.
143. *The bioinorganic chemistry of nickel* / J.R. Lancaster (ed.). New York: VGH, 1989.
144. Schrauzer G.N. // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2. P. 72.
145. Herman Z.S., Kirchner A.F., Loew G.H., Muller-Westerhoff U.T., Nazzari A., Zerner M.C. // *Inorg. Chem.* 1982. V. 21. P. 46.
146. Papadopoulos M.G., Waite J., Winter C.S., Oliver S.N. // *Inorg. Chem.* 1993. V. 32. P. 277.
147. Старцев А.Н., Захаров И.И., Аксенов Д.Г., Калинин А.В., Пармон В.Н. // *Докл. РАН.* 1998. Т. 358. С. 207.
148. Startsev A.N., Kalinkin A.V., Zakharov I.I., Akseonov D.G., Parmon V.N. // *J. Molec. Catal., A: Chemical.* 2000. V. 151. P. 171.
149. Olivas A., Samano E.S., Fuentes S. // *Appl. Catal., A: General.* 2001. V. 220. P. 279.
150. Захаров И.И., Старцев А.Н., Юданов И.В., Жидомиров Г.М. // *Журн. структур. химии.* 1996. Т. 37. С. 231.
151. Zakharov I.I., Startsev A.N., Zhidomirov G.M. // *J. Molec. Catal., A: Chemical.* 1997. V. 119. P. 437.
152. Yudanov I.V., Zakharov I.I., Startsev A.N., Zhidomirov G.M. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1997. V. 61. P. 117.
153. Zakharov I.I., Startsev A.N., Zhidomirov G.M. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1998. V. 64. P. 247.
154. Zakharov I.I., Startsev A.N., Zhidomirov G.M., Parmon V.N. // *J. Molec. Catal., A: Chemical.* 1999. V. 137. P. 101.
155. Hall R.D. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1907. V. 29. P. 692.
156. Foulds G. // *Coord. Chem. Rev.* 1987. V. 80. P. 1.
157. Lappin A.G., McAuley A. // *Adv. Inorg. Chem.* 1988. V. 32. P. 241.
158. Химия: Справ. руководство. Л.: Химия, 1975.
159. Замараев К.И. // *Успехи химии.* 1993. Т. 62. С. 1051.
160. Zamaraev K.I., Zhidomirov G.M. // *Homogeneous and heterogeneous catalysis* / Yu.I. Yermakov, V.A. Licholobov (eds). Utrecht: VNU Sci. Press, 1986. P. 23.
161. Zamaraev K.I. // *Perspectives in catalysis* / J.M. Thomas, K.I. Zamaraev (eds). London: Blackwell Sci. Publ., 1994. P. 35.
162. Vaska L., DiLuzio J.W. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1962. V. 84. P. 679.
163. Хенрици-Оливе Г., Оливе С. *Химия каталитического гидрирования СО.* М.: Мир, 1987.
164. Halpern J., Okamoto T., Zachariev A. // *J. Mol. Catal.* 1976. V. 2. P. 65.
165. Shilov A.E. *Activation of saturated hydrocarbons by transition metal complexes.* Dordrecht: Reidel, 1985.
166. Шунов А.Е., Шульпин Г.Б. *Активация и каталитические реакции углеводородов.* М.: Наука, 1995.
167. Aracama M., Esteruelas M.A., Lahoz F.J., Lopez J.A., Meyer U., Oro L.A., Werner H. // *Inorg. Chem.* 1991. V. 30. P. 288.
168. Hascall T., Rabinovich D., Murphy V.J., Beachy M.D., Frisner R.A., Parkin G. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1999. V. 121. P. 11402.
169. Halpern J. // *Inorg. Chim. Acta.* 1982. V. 62. P. 31.
170. Chao T.H., Expenson J.H. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1978. V. 100. P. 129.
171. Wink D., Ford P.C. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 3987.
172. Yoshida S., Sakaki S., Kobayashi H. *Electronic processes in catalysis.* Tokyo: Kodansha, 1994.
173. Tolman C.A., Riggs W.M., Linn W.J., King C.M., Wendt R.C. // *Inorg. Chem.* 1973. V. 12. P. 2770.
174. Zakharov I.I., Startsev A.N. // *J. Phys. Chem.* 2000. V. B104. P. 9025.

175. Zhidomirov G.M., Kazansky V.B. // *Adv. Catal.* 1986. V. 34. P. 131.
176. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 92/DFT. Revision G.2. Pittsburgh: Gaussian Inc., 1993.
177. Badger E.H.M., Griffiths R.H., Newling W.B.S. // *Proc. R. Soc. London.* 1959. V. A197. P. 184.
178. Wright C.J., Sampson C., Fraser D., Moyes R.B., Wells P.B., Riekel C. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1980. V. 76. P. 1585.
179. Sampson C., Thomas J.M., Vasudevan S.M., Wright C.J. // *Bull. Soc. Chem. Belg.* 1981. V. 90. P. 1215.
180. Vasudevan S.M., Thomas J.M., Wright C.J., Sampson C. // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1982. P. 418.
181. Wright C.J., Fraser D., Moyes R.B., Wells P.B. // *Appl. Catal.* 1981. V. 1. P. 49.
182. Polz J., Zelinger H., Mueller B., Knoezinger H. // *J. Catal.* 1989. V. 120. P. 22.
183. Jalowiecki L., Aboulaz A., Kasztelan S., Grimblot J., Bonnelle J.P. // *J. Catal.* 1989. V. 120. P. 108.
184. Jalowiecki L., Grimblot J., Bonnelle J.P. // *J. Catal.* 1990. V. 126. P. 101.
185. McGarvey G.B., Kasztelan S. // *J. Catal.* 1994. V. 148. P. 149.
186. Moyes R.B. // *Hydrogen effects in catalysis* / Z. Paal, P.G. Menon (eds). New York: Dekker, 1988. Ch. 22. P. 583.
187. Ерофеев В.И., Калечиц И.В. // *Кинетика и катализ.* 1982. Т. 23. С. 426.
188. Erofeev V.I., Kaletchits I.V. // *J. Catal.* 1984. V. 86. P. 55.
189. Hoodless R.C., Moyes R.B., Wells P.B. // *Bull. Chem. Soc. Belg.* 1984. V. 93. P. 673.
190. Li X.S., Xin Q., Guo X.X., Grange P., Delmon B. // *J. Catal.* 1992. V. 137. P. 385.
191. Kasztelan S., McGarvey G.B. // *J. Catal.* 1994. V. 147. P. 476.
192. Zhang L., Karakas G., Ozkan U.S. // *J. Catal.* 1998. V. 178. P. 457.
193. Розанов В.В., Ямин Ц., Крылов О.В. // *Кинетика и катализ.* 1996. Т. 37. С. 598.
194. Розанов В.В., Ямин Ц., Крылов О.В. // *Кинетика и катализ.* 1996. Т. 37. С. 603.
195. Shalagina A.E., Aleshina G.I., Startsev A.N. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2003. V. 78, N 1. P. 91.
196. Dunn J., Glaunsinger W. // *Solid State Ionics.* 1988. V. 27. P. 285.
197. Riekel C., Reznik H.G., Schoellhorn R., Wright C.J. // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. P. 5203.
198. Wright C.J., Riekel C., Schoellhorn R., Tofield B.C. // *J. Solid State Chem.* 1978. V. 24. P. 219.
199. Ratnasamy P., Fripiat J.J. // *Trans. Faraday Soc.* 1970. V. 66. P. 2897.
200. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
201. Anderson A.B., Al-Saigh Z.Y., Hall W.K. // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. P. 803.
202. Sandberg P., Moyes R.B., Tomkinson J. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1991. V. 100. P. 967.
203. Mitchell P.C.H., Green D.A., Payen E., Evans A.C. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995. V. 91. P. 4467.
204. Startsev A.N., Klimov O.V., Sidiyakin M.V., Voroshina O.V., Tchaschkova N.A., Zakharov I.I., Pashis A.V., Kalinkin A.V. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2003. V. 80. P. 97.
205. Collman J.P., Hegedus L.S., Norton J.R., Finke R.G. Principles and application of organotransition metal chemistry. California: Univ. Sci. Book, Mill Valley, 1987.
206. Старцев А.Н., Климов О.В., Сидякин М.В., Ворошина О.В., Чашкова Н.А., Захаров И.И., Пашис А.В., Калинин А.В. // *Докл. РАН.* 2003. Т. 391. С. 65.
207. Klimov O.V., Krivoshechkova E.A., Kalinkin A.V., Startsev A.N. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1991. V. 43. P. 301.
208. Klimov O.V., Fedotov M.A., Startsev A.N. // *J. Catal.* 1991. V. 239. P. 142.
209. Ito T. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1999. V. 72. P. 2365.
210. Henderson R.A. // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1987. P. 1670.
211. Startsev A.N., Klimov O.V., Khomyakova E.A. // *J. Catal.* 1993. V. 239. P. 134.

Механизм реакции гидрогенолиза C–S-связи

Выявление механизма действия твердых катализаторов представляет собой существенно более сложную задачу по сравнению с гомогенными каталитическими системами. Несмотря на большие возможности появившихся в последнее время физических методов исследования поверхности твердых тел, получение детальной информации о строении активных образований в реальных гетерогенных катализаторах затруднено из-за неоднородного химического состава их поверхности: часть из этих поверхностных соединений может быть вообще неактивна в катализе, а различные по строению другие поверхностные образования могут катализировать данное химическое превращение по разным направлениям и механизмам. Это приводит к изменению селективности по целевому продукту и появлению промежуточных и побочных продуктов реакции. Кроме того, очень важное значение приобретает воздействие реакционной среды на катализатор, когда в условиях каталитической реакции при высокой температуре и давлении один тип поверхностных соединений трансформируется в другой, изменяя тем самым механизм и направление катализируемой реакции. В связи с этим возникает проблема синтеза высокоактивных катализаторов, содержащих на поверхности носителя преимущественно один тип поверхностных образований, ответственный за протекание данной каталитической реакции. Очевидно, что только в этом случае можно ожидать более или менее однозначного решения задачи о выявлении механизма действия гетерогенных катализаторов. По-видимому, такая типичная ситуация сложилась и при изучении механизма действия катализаторов гидрообессеривания нефтяных фракций.

Именно большой практической значимостью процессов гидропереработки нефтяных фракций объясняется повышенный интерес исследователей к изучению строения активного компонента сульфидных катализаторов и механизму их каталитического действия. В ряде обзоров и монографий [1–32] обобщены результаты многочисленных оригинальных работ по синтезу и изучению свойств сульфидных катализаторов. В каждом из обзоров, отражающих те или иные аспекты механизма действия катализаторов гидрообессеривания, авторы формируют и отстаивают свою точку зрения, приводя дополнительные аргументы из смежных областей химии. Тем не менее все рассматриваемые в литературе механизмы действия сульфидных катализаторов базируются на двух основных положениях.

1. Реакция рассматривается как многостадийный окислительно-восстановительный процесс с участием анионных вакансий MoS_2 или "Co-Mo-S-фазы" [10–32]. По-видимому, одно из первых упоминаний относительно участия в каталитическом цикле анионных вакансий сульфидных катализаторов появилось в 1969 г. в работе [33]. Можно предполагать, что данная гипотеза базировалась на представлениях о механизме реакций, протекающих на оксидных катализаторах. В то время были получены достаточно убедительные свидетельства участия в каталитическом цикле поверхностных атомов кислорода твердых катализаторов [34, 35].

2. Активным компонентом считается MoS_2 , на анионных вакансиях которого происходит адсорбция и активация S-содержащей молекулы, а атомам Ni (Co) приписывается роль промоторов. Как правило, авторы по-разному оценивают роль "промоторов": это либо активация водорода [21], либо увеличение числа анионных вакансий [25], либо создание качественно новых типов анионных вакансий [18, 20, 25], либо это модификатор Mo-центров [28] и т. д.

Данная гипотеза о "распределении ролей" между активным компонентом и промотором базировалась, по-видимому, на следующем. Во-первых, точно установлено, что добавка даже небольших количеств Ni (Co) к Mo (W) в сульфидной форме приводит к резкому неаддитивному росту активности, тогда как добавка неболь-

ших количеств Mo (W) к сульфидам Ni (Co) приводила лишь к незначительному росту активности (см. рис. 1.4, 1.6). Во-вторых, изучение катализаторов современными методами, в частности ПЭМБР, обнаруживает наличие частиц MoS_2 (WS_2) (см. разд. 2.1), тогда как структур, типичных для сульфидов Ni (Co), обнаружено не было.

Участие анионных вакансий в каталитическом цикле также положено в основу теоретических расчетов взаимодействия тиюфена с поверхностью MoS_2 [19, 31, 36–43]. При этом рассматривалась возможность координации тиюфена на анионные вакансии через атом серы (η^1 -координация) и плоскостью кольца молекулы (η^5 -координация). Однако следует отметить, что оба основных положения являются ничем иным, как гипотезами, поскольку в литературе отсутствуют прямые экспериментальные доказательства этих положений, а косвенные корреляционные зависимости весьма противоречивы. Рассмотрим эти гипотезы более подробно.

3.1. Общие закономерности протекания реакции гидрогенолиза тиюфена на сульфидных катализаторах

Среди многочисленных реакций, протекающих при гидрообессеривании нефтяных фракций, наиболее затруднен гидрогенолиз тиюфена и его производных, поскольку из-за ароматического характера тиюфенового кольца элиминирование серы из молекулы происходит с наименьшей скоростью. Поэтому молекула тиюфена и его производных является общепринятым тестом для охарактеризовывания катализаторов гидрообессеривания. Для научных целей в изучении механизма реакции гидрогенолиза C–S-связи наиболее приемлемой является молекула незамещенного тиюфена, поскольку заместители в тиюфеновом кольце могут существенно влиять на координацию молекулы к активному центру.

Процессы гидроочистки нефтяного сырья проводят при температурах 300–400 °C и давлении водорода 2–10 МПа [1]. В условиях процесса катализатор находится в сульфидной форме, и в зависимости от типа перерабатываемого сырья межрегенерационный пробег его составляет от нескольких месяцев до нескольких лет, при этом удельный расход катализатора колеблется в пределах 15–60 г на 1 м³ перерабатываемого сырья [44]. Эти данные говорят о высокой устойчивости катализаторов к отравлению и закоксовыванию и о высокой термической стабильности активного компонента в условиях каталитической реакции.

В настоящее время в литературе обсуждается преимущественно два возможных пути превращения тиюфена на сульфидных катализаторах – маршруты 2 и 3 на рис. 3.1 [18]. В этих случаях промежуточными продуктами являются бутадие и тетрагидротиюфен (ТГТ), которые, как предполагается, десорбируются с поверхности катализатора и могут быть зарегистрированы в газовой фазе. Рассматривается также возможность протекания реакции по схеме 4 [6]. При этом предполагается, что на первой стадии происходит гидрирование кольца тиюфена, а затем имеет место разрыв C–S-связей.

Однако в работах [45–47] показано, что насыщение тиюфенового кольца и гидрогенолиз C–S-связи осуществляются на одном активном центре без выхода промежуточных продуктов в газовую фазу. Этот случай реализуется на сульфидных моно- и биметаллических катализаторах как массивных [48], так и нанесенных различными методами на SiO_2 [49], Al_2O_3 [50, 51] и углеродный носитель Сибунит [52, 53]. Во всех случаях катализаторы перед испытанием обрабатывали в H_2S при 400 °C, что обеспечивало стационарный уровень активности в реакции гидрогенолиза тиюфена. Отсутствие бутадие и ТГТ в качестве промежуточных продуктов гидрогенолиза тиюфена отмечалось также в работах других авторов (см., например, [54, 55]) при изучении стационарной активности катализаторов.

С увеличением времени контакта реакционной смеси с катализатором увеличивается конверсия тиюфена и выход бутанов, а содержание бутенов в составе продуктов реакции проходит через максимум (рис. 3.2). Такая зависимость типична для

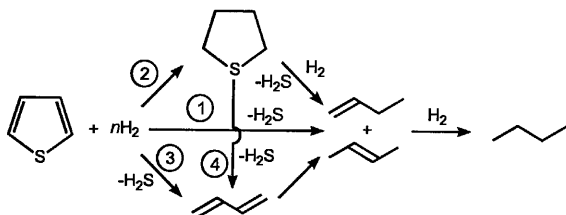


Рис. 3.1. Возможные пути превращения тиафена.

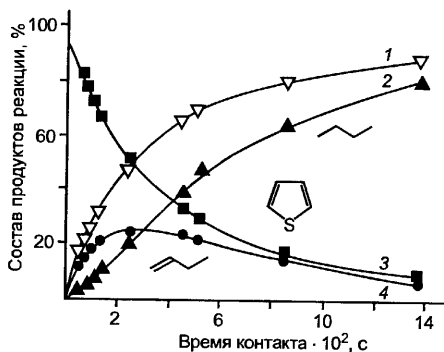
В литературе рассматриваются различные механизмы превращения тиафена в зависимости от условий проведения реакции и используемых катализаторов. В газовой фазе были зарегистрированы тетрагидротиафен, бутадиеи и бутены. Они рассматриваются в качестве промежуточных продуктов реакции гидрогенолиза тиафена. Ниже будут приведены аргументы в пользу того, что появление в газовой фазе возможных интермедиатов является следствием протекания данной реакции на других, отличных от СБМС, активных центрах. В частности, маршрут 1 реализуется на СБМС любого состава по концентному механизму. Реакция 2 протекает на частично восстановленных активных центрах (низкие степени окисления сульфидов металлов). Реакция 3 протекает на металлических частицах (атомах металла в нуль-валентном состоянии).

консективных реакций, поэтому только бутены являются промежуточными продуктами данной реакции. Однако относительное содержание бутенов сильно зависит от природы металла в катализаторе. Так, доля бутенов в продуктах реакции гидрогенолиза тиафена при низких температурах на катализаторах W/SiO_2 невелика (рис. 3.3) и возрастает с ростом температуры, при этом максимум смещается в сторону больших конверсий тиафена. Тем не менее при высоких конверсиях тиафена содержание бутенов в продуктах реакции уменьшается до нуля. Одинаковая зависимость доли бутенов от конверсии на катализаторах W/SiO_2 , "металлоорганического происхождения" (МОП) и массивном WS_2 свидетельствует об одинаковых закономерностях протекания реакции гидрогенолиза тиафена на этих катализаторах (см. рис. 3.3).

Рис. 3.2. Типичная зависимость состава продуктов реакции гидрогенолиза тиафена от условного времени контакта реакционной смеси с сульфидными биметаллическими катализаторами гидрообессеривания:

1 – конверсия тиафена; 2 – доля бутана; 3 – доля тиафена; 4 – доля бутенов в смеси продуктов реакции.

Данная зависимость типична для всех биметаллических сульфидных катализаторов независимо от метода приготовления и природы носителя. Единственными продуктами, зарегистрированными в газовой фазе, являются бутены, доля которых сильно зависит от химического состава катализаторов и условий проведения реакции. Возможные интермедиаты (тетрагидротиафен и бутадиеи) были зарегистрированы лишь в нестационарном режиме проведения реакции на монометаллических сульфидных катализаторах, а также на цеолитсодержащих катализаторах.



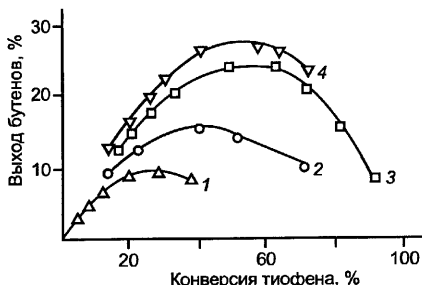


Рис. 3.3. Доля бutenов в смеси продуктов реакции гидрогенолиза тиофена в зависимости от его конверсии:

1–3 – катализатор W/SiO_2 , температура реакции 300, 350 и 400 °C соответственно; 4 – катализатор WS_2 , температура реакции 400 °C.

Это типичная зависимость содержания промежуточных продуктов для консекutивных реакций, которая характерна и для молибденовых, и для биметаллических сульфидных катализаторов. Доля бutenов тем выше, чем выше температура реакции. Близость состава

продуктов реакции для массивного и высокодисперсного WS_2 говорит об одинаковой природе активного компонента в этих катализаторах.

В то же время доля бutenов на катализаторах NiS/SiO_2 достаточно высока (рис. 3.4, а) и преобладает в смеси C_4 -углеводородов при низких конверсиях тиофена (см. рис. 3.4, б). Важно, что независимо от природы катализатора (массивный NiS и нанесенный) и метода приготовления катализаторов (МОП или СТ) состав продуктов практически одинаков и определяется только конверсией тиофена в зависимости от температуры реакции (см. рис. 3.4, б). Эти данные также свидетельствуют в пользу одинаковых закономерностей гидрогенолиза тиофена на сульфидных Ni катализаторах.

Доля бutenов в продуктах реакции гидрогенолиза тиофена на биметаллических сульфидных катализаторах имеет промежуточное значение между монометаллическими W (Mo) и Ni катализаторами при одинаковой конверсии тиофена

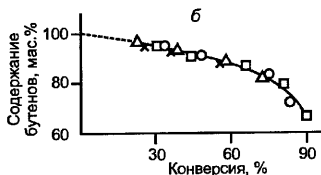
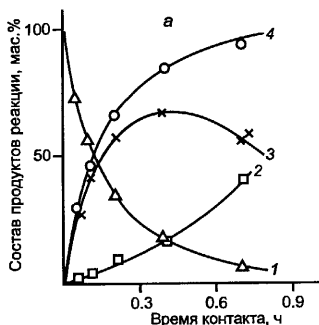


Рис. 3.4. Типичный состав продуктов реакции гидрогенолиза тиофена на сульфидных никелевых катализаторах (а) и доля бutenов в смеси углеводородов в зависимости от конверсии тиофена на этих же катализаторах (б).

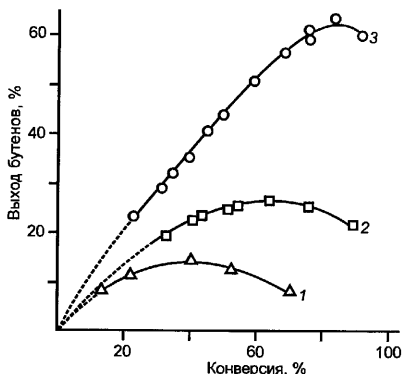
1 – содержание тиофена; 2 – выход бутана; 3 – выход бutenов; 4 – конверсия тиофена.

В отличие от вольфрамовых катализаторов, доля бutenов на всех сульфидных никелевых катализаторах заметно выше, что свидетельствует о низкой гидрирующей активности этих катализаторов. Фактором, определяющим долю бutenов в смеси, является лишь конверсия тиофена: на рисунке б приведена доля бutenов на различных сульфидных никелевых катализаторах (массивных и нанесенных на разные носители) для различных температур гидрогенолиза тиофена по литературным данным. Это говорит об одинаковой природе активного компонента этих катализаторов.

Рис. 3.5. Доля бутенов в продуктах реакции гидрогенолиза тиюфена на сульфидных катализаторах:

1 – WS_2/SiO_2 (МОП); 2 – $(Ni,W)/SiO_2$ (МОП); 3 – NiS/SiO_2 (МОП).

Данная зависимость свидетельствует о более высокой гидрирующей активности вольфрамовых катализаторов по сравнению с никелевыми. Поэтому логично предположить, что в биметаллических катализаторах активация водорода должна осуществляться именно на вольфраме (молибдене), а не на никеле (кобальте).



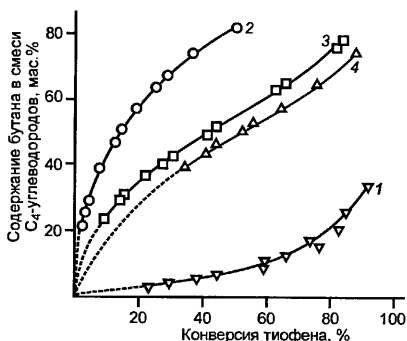
(рис. 3.5). Соответственно, при данной конверсии тиюфена бутан преобладает в смеси C_4 -углеводородов на W (Mo) катализаторах, бутен – на Ni катализаторах, а на биметаллических катализаторах доля бутана имеет промежуточное значение (рис. 3.6). Эти данные однозначно указывают на то, что гидрирующая активность W катализаторов существенно выше, чем Ni катализаторов. В свою очередь, (Ni,W) катализаторы превосходят по гидрирующим свойствам (Ni,Mo) катализаторы.

Можно предположить, что отсутствие в составе продуктов реакции таких возможных интермедиатов, как бутadiен и ТГТ, является результатом проведения реакции в специфических условиях, когда большой избыток водорода будет способствовать быстрому гидрированию интермедиатов. Поэтому было выполнено специальное исследование [56], когда в тех же условиях и на тех же самых катализаторах в газовой фазе был зарегистрирован ТГТ (рис. 3.7). Однако перед проведением реакции сульфидные катализаторы Mo/SiO_2 (МОП) и Ni/SiO_2 (МОП) были восстановлены в H_2 при 400 °С. Предварительное восстановление нанесенных на Al_2O_3 и SiO_2 биметаллических сульфидных катализаторов не приводит к образованию ТГТ. Образование ТГТ в заметных количествах было зарегистрировано также в нанесенных на Сибунит монометаллических катализаторах.

Рис. 3.6. Доля бутанов в продуктах реакции гидрогенолиза тиюфена на сульфидных катализаторах "металлоорганического происхождения" в зависимости от конверсии тиюфена:

1 – катализатор Ni/SiO_2 при 350 °С; 2 – катализатор W/SiO_2 , температура реакции 300 °С; 3, 4 – катализатор $(Ni,W)/SiO_2$, температура реакции 275 и 300 °С соответственно.

Доля бутанов в смеси продуктов реакции тем выше, чем выше конверсия тиюфена, которая зависит от времени контакта и активности катализатора. При больших временах контакта, когда конверсия приближается к 100 %, в продуктах реакции обнаруживаются только бутан и H_2S . Эти закономерности справедливы и для молибденовых, и для биметаллических сульфидных катализаторов.



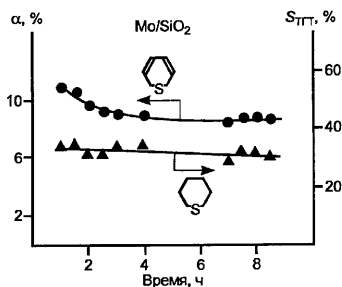


Рис. 3.7. Состав продуктов реакции гидрогенолиза тиафена при 300 °С на восстановленных катализаторах Mo/SiO₂:

α — степень превращения тиафена; S_{ТГТ} — селективность по тетрагидротиафену (ТГТ). В начальный момент времени выход ТГТ достигает 40 % от превращенного тиафена, однако со временем содержание ТГТ в смеси уменьшается и на полностью осеренном катализаторе ТГТ не обнаружен в продуктах реакции. Аналогичная картина наблюдалась на других восстановленных монометаллических катализаторах, в частности нанесенных на Сибунит, однако ТГТ всегда отсутствовал в продуктах реакции на биметаллических сульфидных катализаторах.

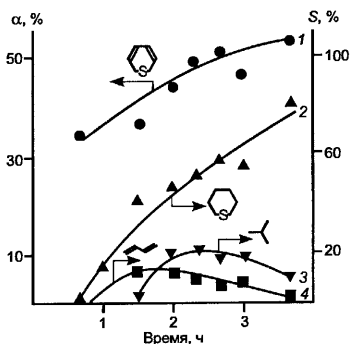


Рис. 3.8. Состав продуктов реакции гидрогенолиза тиафена на восстановленном цеолитсодержащем катализаторе NiY:

1 — степень превращения тиафена (α); 2–4 — селективность (S) по тетрагидротиафену, изобутану и бутадиеву соответственно. Катализаторы NiY отличаются высокой активностью в реакции гидрогенолиза тиафена, однако состав продуктов реакции достаточно сложен и изменяется во времени. Это свидетельствует о протекании побочных реакций и о реализации других маршрутов реакции. В частности, появление бутадиена следует приписать гидрогенолизу тиафена на металлических частицах никеля, которые в процессе реакции осерняются, в результате чего бутадиев исчезает из продуктов реакции.

Существенно более сложный состав продуктов наблюдался на восстановленных цеолитсодержащих катализаторах (рис. 3.8). В этом случае наряду с ТГТ в газовой фазе зарегистрировано значительное количество бутадиена. Следует отметить, что после реокисления поверхности катализаторов реакционной смесью из продуктов реакции исчезали ТГТ и бутадиев (см. рис. 3.7, 3.8). К вопросу о природе возможных активных центров этих реакций мы вернемся после обсуждения механизма реакции гидрогенолиза тиафена.

Удельная каталитическая активность (УКА) зависит от природы атомов в их составе, природы носителя и метода приготовления катализаторов (см. табл. 1.6–1.9). УКА уменьшается в ряду носителей: Сибунит > Al₂O₃ > SiO₂. В зависимости от природы пары атомов в составе катализаторов УКА уменьшается в ряду (Ni,W) > (Ni,Mo) > (Co,Mo) > (Co,W).

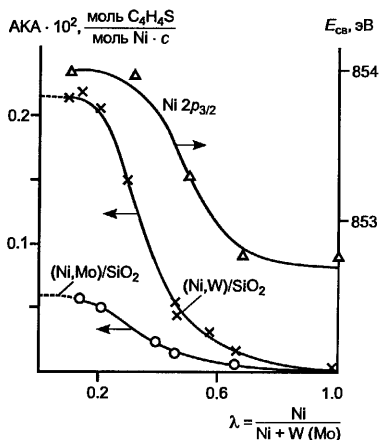
Катализаторы МКП превосходят по своей активности катализаторы, приготовленные методом пропитки. Высокую активность нанесенных на Сибунит катализаторов можно объяснить подобием структур активного компонента и Сибунита. В результате их эпитаксиального взаимодействия достигается предельная дисперсность как активного компонента, так и его непосредственного предшественника, и происходит это уже на стадии пропитки и прокалки (см. гл. 2).

Для всех трех носителей независимо от природы пары металлов в катализаторе и метода приготовления максимум синергизма наблюдался (см. рис. 1.4, 1.6) при

$$\lambda = \frac{\text{Ni (Co)}}{\text{Ni (Co) + Mo (W)}} = 0.3 - 0.4.$$

Рис. 3.9. Корреляция атомной каталитической активности (АКА) и энергии связи ($E_{св}$) электронов на уровне $Ni\ 2p_{3/2}$ в рентгеновских фотоэлектронных спектрах в зависимости от состава биметаллических сульфидных катализаторов "металлоорганического происхождения".

Симбатное изменение АКА и $E_{св}$ свидетельствует о том, что именно на ионах Ni в составе СБМС происходит активация тиофена. Такие корреляционные зависимости можно построить и для других катализаторов ГДС.



Это означает, что оптимальное атомное отношение $Ni (Co) : Mo (W)$ примерно равно 1:2, как и в большинстве описанных в литературе случаев [10–16, 22]. При отнесении активности к одному атому $Ni (Co)$ при оптимальном атомном отношении в области максимального синергизма получим атомную каталитическую активность (АКА) (рис. 3.9, табл. 3.1). Величиной АКА, которая отражает число оборотов каталитичес-

Таблица 3.1

Удельная $\left(\text{УКА}, \frac{\text{моль } C_4H_4S}{\text{моль } [Ni(Co) + Mo(W)] \cdot c} \right)$ и атомная $\left(\text{АКА}, \frac{\text{моль } C_4H_4S}{\text{моль } Ni(Co) \cdot c} \right)$ каталитическая активность биметаллических катализаторов "металлокомплексно-происхождения" в реакции гидрогенолиза тиофена при 300 °С и энергии связи ($E_{св}$, эВ) электронов на уровнях $Ni\ 2p_{3/2}$ (или $Co\ 2p_{3/2}$) [49, 50–52, 57–59]

Состав катализаторов*	УКА · 10 ⁴	АКА · 10 ³	$E_{св}$ **
0.3Ni/MoS ₂ ($S_{уд} = 9.0\ \text{м}^2/\text{г}$)	2.3***	4	—
(1.0Ni, 2.7Mo)/SiO ₂	64	17	853.9
(1.2Ni, 8.0Mo)/SiO ₂	89	16	854.4
(0.6Ni, 2.4Mo)/Al ₂ O ₃	106	38	854.2
(1.5Ni, 7.5Mo)/Al ₂ O ₃	103	41	—
(2.1Ni, 11.0Mo)/Al ₂ O ₃	97	40	853.8
(0.6Ni, 4.0Mo)/Сибунит	116	59	854.0
(0.5Co, 2.1Mo)/SiO ₂	83	30	—
(0.9Co, 4.7Mo)/SiO ₂	72	31	778.8
(0.6Co, 2.1Mo)/Al ₂ O ₃	65	21	778.9
(1.5Co, 7.5Mo)/Al ₂ O ₃	72	29	779.0
(1.1Co, 8.0Mo)/Сибунит	60	33	778.8
0.18Ni/WS ₂ ($S_{уд} = 10\ \text{м}^2/\text{г}$)	8.3***	28	853.8
0.6Ni/WS ₂ ($S_{уд} = 39\ \text{м}^2/\text{г}$)	6.7***	25	854.0
(0.5Ni, 3.2W)/SiO ₂	156	48	854.0
(1.2Ni, 7.8W)/SiO ₂	117	36	—
(0.8Ni, 4.2Mo)/Сибунит	110	30	853.9

* Число перед символом элемента соответствует его содержанию (мас.%) в катализаторе.

** Энергия связи $Ni\ 2p_{3/2}$ в ∞ -NiS составляет 853.0 эВ, $(NH_4)_2[Ni(WS_4)_2]$ — 853.8 эВ, $Co\ 2p_{3/2}$ в Co_9S_8 — 778.2 эВ.

*** Здесь УКА выражена в $\frac{\text{моль } C_4H_4S}{\text{м}^2 \cdot c} \cdot 10^8$.

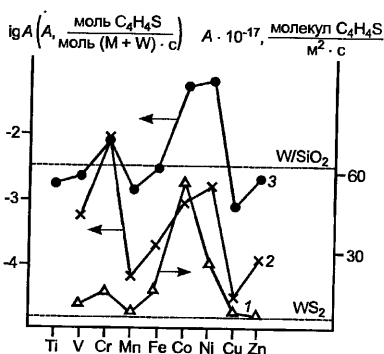


Рис. 3.10. Активность биметаллических сульфидных катализаторов в реакции гидрогенолиза тиафена в зависимости от природы атома металла первого переходного ряда:

1 — M'/WS_2 ; 2 — $(M')/SiO_2$; 3 — $(M', W)/SiO_2$. Штриховые линии означают уровень активности вольфрамовых катализаторов. Атомное отношение $M':W$ в нанесенных биметаллических катализаторах близко к 1:2. В зависимости от природы атома M' уровень активности биметаллических катализаторов может различаться на два порядка, также на два порядка может изменяться активность между моно- и биметаллическими катализаторами данного химического состава. Симбатное изменение активности моно- и биметаллических катализаторов свидетельствует об определяющей роли атома металла M' в данном превращении.

кой реакции на одном активном центре, удобно пользоваться для оценки влияния природы носителя и различных модифицирующих элементов. Так, из табл. 3.1 видно, что АКА нанесенных катализаторов значительно выше, чем АКА массивных биметаллических сульфидов, в то же время, как следует из данных РФЭС, в этих катализаторах не обнаружено существенных различий в электронном состоянии Ni, Mo и W. По-видимому, роль носителя сводится к более тонким промотирующим эффектам. Это позволяет предположить, что АКА данных катализаторов можно изменять в широких пределах, изменяя как природу носителя, так и вводя в него модифицирующие добавки.

Активность монометаллических M' и биметаллических катализаторов M'/WS_2 и $(M', WS_2)/SiO_2$ (где M' — ион металла первого переходного ряда) изменяется симбатно с двумя максимумами у Cr и (Ni, Co) (рис. 3.10) и тремя минимумами у (Ti, V), Mn и (Cu, Zn). Такая корреляция дает основание утверждать, что определяющую роль в реакции гидрогенолиза тиафена играет природа переходного металла, введенно-

Таблица 3.2

Химический состав сульфидных ($Cu, W/SiO_2$) катализаторов и их активность в реакции гидрогенолиза тиафена при 400 °C

Катализатор	Химический состав, мас. %			Атомное отношение $Cu : W : S$	УКА* $\times 10^4$	АКА** $\times 10^4$	E_a ***
	Cu	W	S				
W	—	7.8	2.3	0 : 1 : 1.7	33	—	21
Cu, W	0.07	4.0	1.5	0.05 : 1 : 2.1	15	300	12
Cu, W	0.25	4.0	1.61	0.20 : 1 : 2.3	12	80	13
Cu, W	0.34	4.0	1.5	0.24 : 1 : 2.1	10	50	14
Cu, W	0.40	4.0	—	—	7.8	35	20
Cu	2.46	—	—	—	0.3	0.3	—

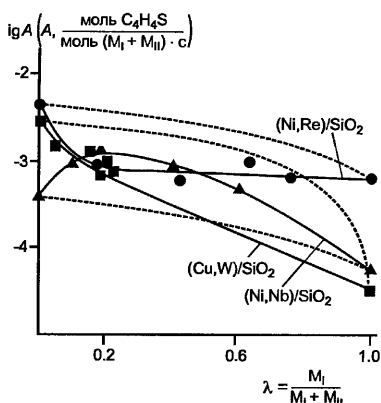
* Удельная каталитическая активность, $\frac{\text{моль } C_4H_4S}{\text{моль } (Cu + W) \cdot c}$.

** Атомная каталитическая активность, $\frac{\text{моль } C_4H_4S}{\text{моль } Cu \cdot c}$.

*** Энергия активации (ккал/моль) при 300–400 °C.

Рис. 3.11. Синергизм и антагонизм в реакции гидрогенолиза тиофена на нанесенных сульфидных катализаторах, в которых активный компонент является структурным аналогом активного компонента катализаторов гидрообессеривания.

Штриховые линии соответствуют линиям аддитивности. Температура реакции на (Cu,W) катализаторах составляет 400 °С, на (Ni,Re) – 350 °С, на (Ni,Nb) – 300 °С.



го в состав СБМС, при неизменной матрице WS₂ [60]. Если же проанализировать каталитические свойства структурных аналогов активного компонента катализаторов гидрообессеривания, то обнаружим влияние и самой матрицы [61].

Действительно, сульфиды Cu практически неактивны в реакции гидрогенолиза тиофена (табл. 3.2, рис. 3.11) и добавление Cu к массивному или нанесенному WS₂ приводит к резкому снижению активности биметаллических сульфидов (отрицательный синергизм или антагонизм). Как было показано в гл. 2, в этом случае также образуется активный компонент со структурой СБМС. Напротив, если к NbS₂ добавить Ni, то активность биметаллических катализаторов неаддитивно возрастает (табл. 3.3, рис. 3.11), хотя эффект синергизма выражен не столь ярко (в 3–4 раза), как в типичных катализаторах гидрообессеривания. Более того, добавление Ni к ReS₂ приводит к неаддитивному уменьшению активности (табл. 3.4, рис. 3.11). Напомним, что во всех случаях активный компонент кристаллизуется в структурном типе СБМС (см. разд. 2.2), а наличие эффектов синергизма и антагонизма еще раз свидетельствует об образовании нового химического соединения СБМС. В противном случае (т. е. в отсутствие химического взаимодействия между ионом переходного металла и дисульфидом) следовало бы ожидать аддитивного изменения активности, которая на рис. 3.11 показана штриховыми линиями.

Таблица 3.3

Химический состав сульфидных (Ni,Nb/SiO₂) катализаторов и их активность в реакции гидрогенолиза тиофена при 350 °С

Катализатор	Химический состав, мас. %			Атомное отношение Ni : Nb : S	УКА* ×10 ⁴	АКА** ×10 ⁴	E _a ***
	Ni	Nb	S				
Nb	—	2,4	—	—	7	—	23
Ni,Nb	0.22	2.4	1.79	0.15 : 1 : 2.16	24	28	9
Ni,Nb	0.44	2.4	2.01	0.30 : 1 : 2.43	30	39	9
Ni,Nb	0.52	2.4	1.68	0.34 : 1 : 2.03	24	32	12
Ni,Nb	0.88	2.4	2.46	0.60 : 1 : 3.00	19	30	10
Ni,Nb	3.66	2.4	3.83	2.40 : 1 : 4.60	11	40	14
Ni	2.40	—	1.30	1 : 0 : 1	6	6	13

* Удельная каталитическая активность, $\frac{\text{моль } C_4H_4S}{\text{моль } (Ni + Nb) \cdot c}$.

** Атомная каталитическая активность, $\frac{\text{моль } C_4H_4S}{\text{моль } Ni \cdot c}$.

*** Энергия активации (ккал/моль) при 300–400 °С.

Таблица 3.4

Химический состав сульфидных (Ni,Re/SiO₂) катализаторов и их активность в реакции гидрогенолиза тиафена при 300 °С

Катализатор	Химический состав, мас.%			Атомное отношение Ni : Re : S	УКА*	АКА**	E _a ***
	Ni	Re	S		×10 ⁴	×10 ⁴	
Re	—	2.9	1.56	0 : 1 : 3	5.8	—	27
Ni,Re	0.20	2.9	1.57	0.22 : 1 : 3.1	3.3	4.0	15
Ni,Re	0.67	2.9	1.89	0.7 : 1 : 3.7	2.4	4.2	15
Ni,Re	1.52	2.9	2.00	1.62 : 1 : 4.0	2.4	6.4	20
Ni,Re	2.76	2.9	2.93	3.00 : 1 : 5.8	1.45	5.8	20
Ni	2.40	—	1.30	1 : 0 : 1	1.9	1.9	13
ReS ₂	—	—	—	—	0.15****	—	25
Ni/ ReS ₂	0.17	—	12.3	—	0.12****	—	27

* Удельная каталитическая активность, $\frac{\text{моль C}_4\text{H}_4\text{S}}{\text{моль (Ni+Re)} \cdot \text{с}}$.

** Атомная каталитическая активность, $\frac{\text{моль C}_4\text{H}_4\text{S}}{\text{моль Ni} \cdot \text{с}}$.

*** Энергия активации (ккал/моль) при 300–400 °С.

**** Активность, $\frac{\text{моль C}_4\text{H}_4\text{S}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$.

Как уже отмечалось, одной из ярких особенностей протекания реакции гидрогенолиза тиафена на всех (кроме ReS₂) перечисленных сульфидах является отсутствие в газовой фазе возможных интермедиатов реакции, в частности ТГТ и бутадиена. Исключением является ReS₂: значительные количества ТГТ были обнаружены как на массивном (рис. 3.12), так и на нанесенном ReS₂ (рис. 3.13). Относительное содержание ТГТ уменьшается с ростом конверсии тиафена и с увеличением температуры реакции. При температуре 250 °С содержание ТГТ в продуктах реакции достигает 60 % от количества прореагировавшего тиафена. При высоких температурах и высоких степенях превращения выход ТГТ незначителен (рис. 3.14).

После добавления Ni к Re катализаторам наряду с неаддитивным уменьшением активности резко уменьшается выход ТГТ, и уже при атомном отношении Ni : Re = 1 : 3 ТГТ не обнаружен в продуктах реакции при всех указанных значениях температуры и конверсии. Эти результаты можно интерпретировать следующим образом. Известно, что ReS₂ является одним из наиболее эффективных катализаторов гидрирования тиафена в ТГТ [62, 63], при

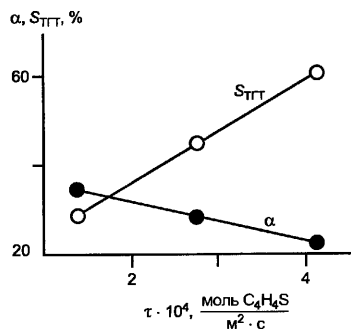


Рис. 3.12. Конверсия тиафена (α) и содержание тетрагидротиофена ($S_{\text{ТГТ}}$) в продуктах реакции гидрогенолиза тиафена в зависимости от условного времени контакта (τ) тиафена на массивном ReS₂.

Чем выше конверсия тиафена, тем ниже селективность по ТГТ, т. е. ТГТ появляется в продуктах реакции, когда создаются условия для восстановления поверхности катализатора. Это может происходить при низком содержании S-соединений в газовой фазе, например, при малых временах контакта реакционной смеси с катализатором.

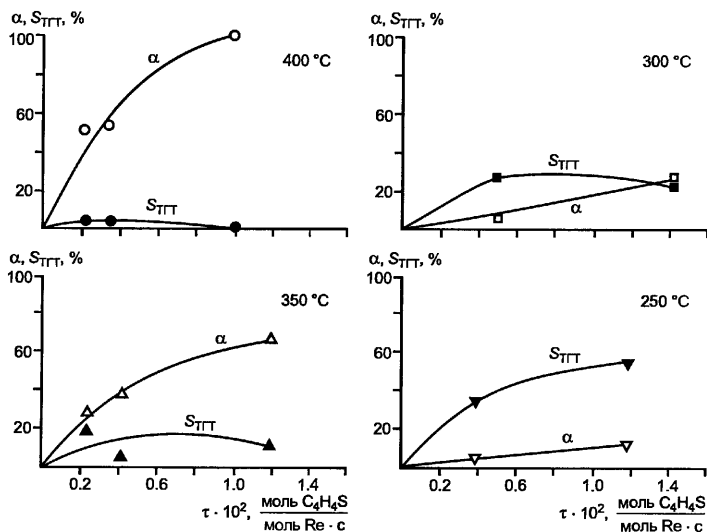
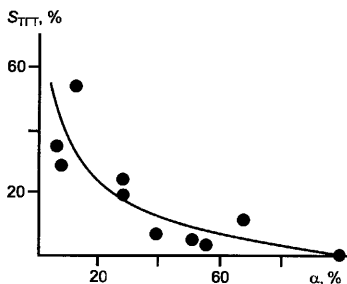


Рис. 3.13. Конверсия тиафена (α) и содержание тетрагидротиофена ($S_{\text{ТГТ}}$) в продуктах реакции гидрогенолиза тиафена в зависимости от условного времени контакта (τ) тиафена на сульфидном катализаторе $\text{ReS}_2/\text{SiO}_2$ при различных температурах реакции.

При одинаковом времени контакта, т. е. при одинаковой концентрации S-содержащих соединений в газовой фазе, с увеличением температуры реакции растет конверсия тиафена, однако селективность по ТГТ резко уменьшается, и при полной конверсии тиафена ТГТ исчезает из продуктов реакции. Это говорит о том, что температурные коэффициенты каталитических реакций гидрогенолиза и гидрирования тиафена, с одной стороны, и восстановления поверхности катализатора – с другой, сильно различаются, поэтому при высокой температуре происходит реокисление поверхности катализатора S-содержащим сырьем. Наоборот, при низкой температуре реакции поверхность катализатора частично восстанавливается, что приводит к появлению активных центров гидрирования тиафена и, как следствие, к появлению ТГТ в газовой фазе.

Рис. 3.14. Содержание ТГТ в продуктах реакции гидрогенолиза тиафена на сульфидных ренийевых катализаторах в зависимости от конверсии тиафена.

Эта зависимость получена путем сведения всех данных рис. 3.12 и рис. 3.13 на один график. Наблюдаемая тенденция роста выхода ТГТ при уменьшении конверсии тиафена говорит о том, что, в принципе, возможно получить 100%-ю селективность по ТГТ на ренийевых катализаторах, однако это может произойти только при очень малых степенях превращения тиафена, что вряд ли целесообразно. Кроме того, эта зависимость свидетельствует, что каталитическое восстановление тиафена в ТГТ на ренийевых катализаторах, которые являются одними из лучших для данной реакции, всегда будет сопровождаться появлением продуктов их гидрогенолиза.



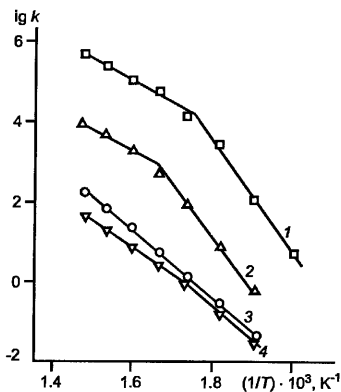


Рис. 3.15. Температурная зависимость константы (k) скорости реакции гидрогенолиза тиафена на сульфидных катализаторах "металлоорганического происхождения":

1 – $(\text{Ni}, \text{W})/\text{SiO}_2$; 2 – Ni/WS_2 ; 3 – W/SiO_2 ; 4 – Ni/SiO_2 . В температурном интервале 225–400 °C энергия активации не изменяется для монометаллических катализаторов и составляет $E_a = (14 \pm 2)$ ккал/моль для Ni и Co катализаторов и $E_a = (20 \pm 2)$ ккал/моль для Mo и W катализаторов независимо от типа носителя и метода приготовления катализаторов. Для всех биметаллических катализаторов наблюдались две температурные области с точкой перегиба в районе 300 °C: при низкой температуре $E_a \approx 27$ ккал/моль, при высокой температуре понижалась до $E_a = 13$ ккал/моль. Такое изменение E_a не может быть причиной перехода реакции в область внутренидиффузионных ограничений, поскольку оно наблюдалось и для непористых катализаторов, включая массивные с низкой удельной активностью.

этом ReS_2 легко восстанавливается в водороде уже при низких температурах. Поэтому за активность в реакции тиафен $\rightarrow$ ТГТ можно считать ответственной восстановленную форму ReS_2 . Добавление же Ni и образование СБМС препятствует восстановлению ReS_2 , поэтому реакция протекает по механизму, свойственному для катализаторов гидрообессеривания. Ниже мы более детально обсудим эту проблему.

Другой важной характеристикой реакции гидрогенолиза тиафена является энергия активации E_a (рис. 3.15, 3.16). Энергия активации монометаллических Mo и W сульфидных катализаторов (как массивных, так и нанесенных различными методами на разные носители) составляет (22 ± 2) ккал/моль в температурном интервале 225–400 °C. Значение E_a сульфидных Ni и Co катализаторов в том же диапазоне температур равно 14–16 ккал/моль. В то же время аррениусовская зависимость на биметаллических катализаторах всегда имеет перегиб в районе температур 300 °C, где E_a уменьшается с (28 ± 2) до (14 ± 2) ккал/моль при повышении температуры реакции. Такая закономерность наблюдалась для всех типов биметаллических катализаторов, включая непористые массивные Ni/WS_2 , Ni/MoS_2 и Co/MoS_2 с низкой величиной удельной активности, поэтому уменьшение E_a с увеличением температуры не может объясняться переходом реакции в область внутренидиффузионных ограничений, а связано, скорее всего, с изменением лимитирующей стадии реакции. Близкие значения $E_a = 10$ –14 ккал/моль были найдены в работах

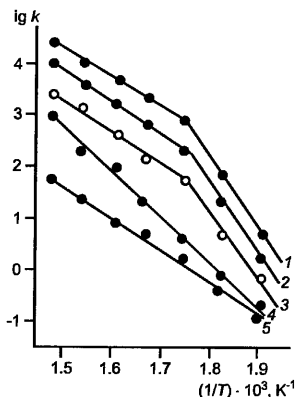


Рис. 3.16. Температурная зависимость константы (k) скорости реакции гидрогенолиза тиафена на нанесенных на Al_2O_3 сульфидных катализаторах "металлокомплексного происхождения":

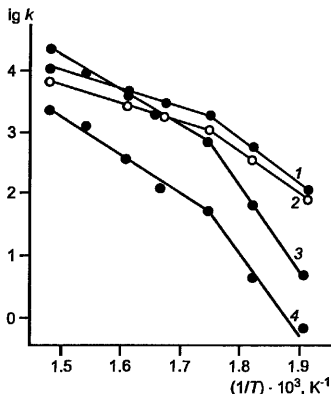
1 – $(\text{Ni}, \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$; 2 – $(\text{Co}, \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$; 3 – Ni/MoS_2 ; 4 – $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 5 – $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Как и на рис. 3.15, такая зависимость характеризует все типы катализаторов, в том числе приготовленные методом пропитки с низкой активностью.

Рис. 3.17. Температурная зависимость константы (k) скорости реакции гидрогенолиза тиофена на нанесенных на Al_2O_3 сульфидных катализаторах "металлокомплексного происхождения" промотированных фосфором или фтором:

1 – $[\text{Ni}, \text{Mo}(\text{P})]/\text{Al}_2\text{O}_3$; 2 – $[\text{Ni}, \text{Mo}(\text{F})]/\text{Al}_2\text{O}_3$; 3 – $(\text{Ni}, \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$; 4 – Ni/MoS_2 .

Как и для всех предыдущих случаев, на температурной зависимости наблюдается перелом в области 300 °С, при этом в обеих температурных областях E_a существенно снизилась: в низкотемпературной области до 15–16 ккал/моль, а в высокотемпературной до ≈ 7 ккал/моль. Снижение E_a и уменьшение скорости реакции при высокой температуре еще раз подтверждает тот факт, что реакция не является внутреннедиффузионной, поскольку все катализаторы были приготовлены с использованием одного и того же носителя. Наиболее вероятная причина перелома – изменение лимитирующей стадии реакции. Поскольку активность промотированных катализаторов при 250 °С более чем на порядок выше, чем активность непромотированных, это говорит о принципиальной возможности создания низкотемпературных катализаторов гидрогенолиза C–S-связи, которые были бы эффективны при температурах, например, 100 °С и ниже.



[64–66]. Позже аналогичное уменьшение энергии активации при повышении температуры реакции наблюдалось в других работах на типичных сульфидных катализаторах [67, 68].

При модифицировании сульфидных катализаторов $(\text{Ni}, \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ фосфором или фтором [69] E_a уменьшается в обоих температурных интервалах (рис. 3.17) – до 16 ккал/моль при низкой температуре и до ≈ 7 ккал/моль при высокой температуре, при этом точка перегиба не изменилась. В этих катализаторах методами РФЭС и ЯМР ^{31}P обнаружено взаимодействие активного компонента с модифицирующей добавкой. С одной стороны, после введения фосфора в катализатор наблюдается уменьшение $E_{\text{св}} \text{ Mo } 3d$ при неизменном значении $E_{\text{св}} \text{ Ni } 2p_{3/2}$. С другой стороны, происходит смещение линии резонанса в ЯМР ^{13}P в сторону меньших значений. При этом никаких изменений в химическом составе и дисперсности катализаторов не произошло [69].

Не менее интересная картина наблюдается для катализаторов со структурой СБМС, но отличающейся от традиционных катализаторов гидрообессеривания по своему химическому составу. В температурном интервале 300–400 °С для сульфидных катализаторов W/SiO_2 , Nb/SiO_2 и Re/SiO_2 энергия активации составляет (22 ± 2) ккал/моль (см. табл. 3.2–3.4) и уменьшается до 9–15 ккал/моль для биметаллических катализаторов в зависимости от природы металлов, несмотря на низкий уровень активности по сравнению с традиционными катализаторами гидрообессеривания. Добавление даже небольших количеств Ni к катализаторам Nb/SiO_2 приводит к резкому снижению E_a (рис. 3.18), и зависимость, представленная на рис. 3.17, является зеркальным отображением зависимости активности от атомного отношения металлов в составе СБМС (см. рис. 3.11).

Появление ТГТ в газовой фазе при изучении реакции гидрогенолиза тиофена вызывает закономерный интерес сравнения скоростей реакций гидрогенолиза тиофена и ТГТ в случае одних и тех же катализаторов, в одинаковых условиях и в одной и той же каталитической установке. Именно этой проблеме посвящена работа [70]. Катализаторы готовили двумя методами – "поверхностной сборки" (А) и "сборки в растворе" (Б) [71]. В первом случае Mo -содержащий носитель после обмена

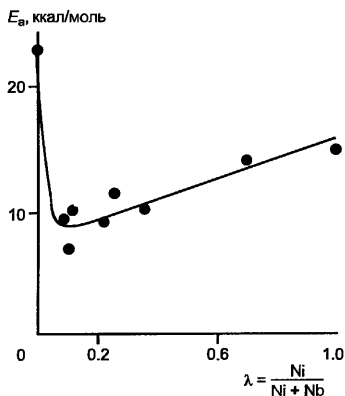


Рис. 3.18. Изменение энергии активации реакции гидрогенолиза тиюфена в температурном интервале 300–400 °С от атомного отношения Ni:Nb в нанесенных на SiO₂ сульфидных катализаторах.

Даже небольшие добавки Ni к Nb катализаторам приводят к неаддитивному росту активности (см. рис. 3.10) с одновременным уменьшением E_a почти в три раза. Заметим, что активность (Ni,Nb) катализаторов существенно ниже, чем (Ni,W) катализаторов, нанесенных на тот же носитель (см. рис. 3.14), тем не менее E_a в первом случае меньше, чем во втором. Это еще раз подтверждает, что низкие значения E_a не связаны с внутренне-диффузионными ограничениями. Кроме того, низкие значения E_a для (Ni,Nb) катализаторов свидетельствуют о более полной компенсации энергии, необходимой для разрыва "старых" связей за счет энергии образования "новых" связей.

"внешних" лигандов у поверхностных соединений Mo обрабатывали раствором соединений Ni (Co) в условиях их сорбции на ионах молибдена, но не на поверхности носителя (см. рис. 1.8). Во втором случае в водном растворе получали биметаллический (содержащий два разных металла) комплекс Mo с Ni (Co) и затем обрабатывали носитель. После сушки под ИК-лампой катализатор осерняли в H₂S при 400 °С. В качестве носителя использовалась γ -Al₂O₃ марки А-64.

Обе реакции гидрогенолиза тиюфена и ТГТ изучали в одной и той же проточной установке под давлением водорода 2 МПа. Поток водорода пропускали через сатуратор, содержащий смесь циклогексана либо с тиюфеном, либо с ТГТ в соотношении 9 : 1. Активность катализаторов сравнивали по константам скоростей, рассчитанным по уравнению первого порядка по тиюфену (ТГТ), поскольку специальными экспериментами было показано, что это уравнение справедливо для всех изученных катализаторов в данных условиях. Перед проведением реакции катализатор обрабатывали реакционной смесью при температуре 400 °С до постоянной конверсии тиюфена (ТГТ), после чего температуру реакции понижали до требуемой.

В табл. 3.5 приведены химический состав и активность в реакциях гидрогенолиза тиюфена и ТГТ изученных катализаторов. Как следует из таблицы, активность никелевых и кобальтовых катализаторов в гидрогенолизе тиюфена ниже, а в гидрогенолизе ТГТ выше, чем активность молибденовых катализаторов. Активность биметаллических катализаторов значительно выше, причем во всех случаях независимо от химического состава катализаторов и природы реагирующих молекул на стационарном уровне активности катализаторов в газовой фазе наблюдали (наряду с H₂S) лишь бутены и бутан, но их относительное содержание в данной работе не анализировали. Возможные интермедиаты – бутadiен и ТГТ (в случае гидрогенолиза тиюфена) в газовой фазе зарегистрированы не были. Как отмечалось выше, такое течение реакции не является следствием специфических условий проведения эксперимента, а является неотъемлемым свойством данной каталитической системы.

Активность катализаторов в этих реакциях существенно зависит от атомного отношения металлов в катализаторе (рис. 3.19): в обоих случаях максимальный синергический эффект наблюдается при атомном отношении Ni (Co) : Mo = 1 : 2. Следует отметить, что активность катализаторов, приготовленных по методу "сборки в растворе", заметно превышает активность катализаторов, приготовленных по методу "поверхностной сборки". По-видимому, в первом случае реализуется более дисперсное и однородное состояние активного компонента (см. табл. 3.5).

Таблица 3.5

**Химический состав и активность в реакциях гидрогенолиза тиафена и ТГТ
биметаллических сульфидных катализаторов**

Катализатор	Метод приготовления	Химический состав, мас. %			Атомное отношение*	Активность** при 300 °С в гидрогенолизе		Энергия активации (ккал/моль) в интервале температур (°C) в гидрогенолизе				
		Mo	Ni (Co)	S		λ	тиофена	ТГТ	200–300		300–400	
									тиофена	ТГТ	тиофена	ТГТ
Ni	–	–	2.2	1.2	1	2.2	5.3	16	21	16	21	
Mo	–	7.4	–	4.4	0	7.7	3.2	22	20	22	20	
Ni,Mo	А	7.6	0.6	4.6	0.10	31	16	–	–	–	–	
		7.9	1.6	5.3	0.25	39	20	28	21	14	10	
		7.9	2.6	6.5	0.35	40	23	–	–	–	–	
		7.5	5.5	7.3	0.57	24	17	–	–	–	–	
	Б	7.9	0.7	4.8	0.15	49	17	–	–	–	–	
		7.8	1.5	5.1	0.20	63	28	–	–	–	–	
		7.8	2.4	6.4	0.35	64	32	28	21	14	10	
		Co	–	–	5.7	3.0	1	1.2	2.8	16	23	16
Co,Mo	Б	13.5	1.3	9.4	0.34	29	16	14	22	14	10	

* $\lambda = \text{Ni}/\text{Ni}(\text{Co} + \text{Mo})$.** Активность, моль/моль (ΣM) · ч.

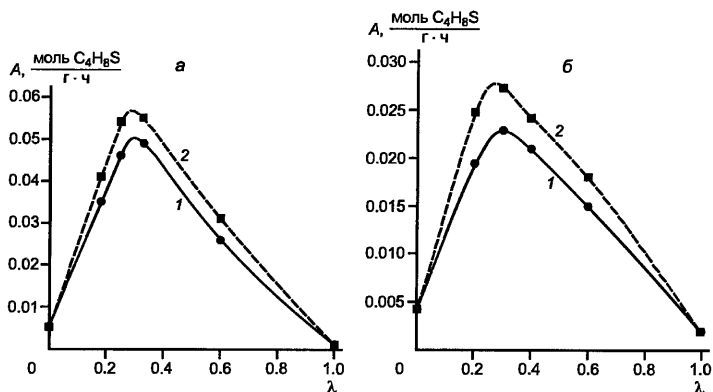


Рис. 3.19. Зависимость активности нанесенных на оксид алюминия сульфидных катализаторов, полученных методами "поверхностной сборки" (1) и "сборки в растворе" (2), в реакции гидрогенолиза тиафена (а) и тетрагидротиофена (б) при 300 °С от атомного отношения металлов в катализаторе.

Энергия активации (E_a) в реакции гидрогенолиза тиафена в интервале температур 200–400 °С для катализаторов $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ заметно выше, чем для катализаторов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. табл. 3.5). В то же время значения E_a в гидрогенолизе ТГТ для всех трех катализаторов совпадают в пределах точности эксперимента (± 2 ккал/моль).

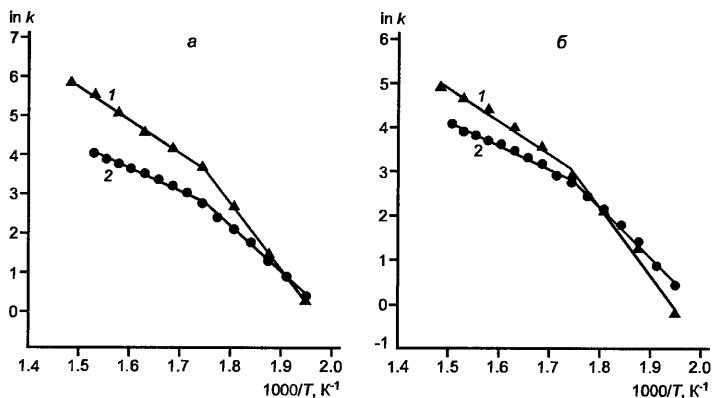


Рис. 3.20. Аррениусовские зависимости констант скорости гидрогенолиза $\left(k, \frac{\text{моль}}{\text{моль } (\Sigma\text{М}) \cdot \text{ч}} \right)$ тиафена (1) и тетрагидротиофена (2) на сульфидных никель-молибденовых (а) и кобальт-молибденовых (б) катализаторах.

На аррениусовской зависимости активности биметаллических катализаторов в реакции гидрогенолиза ТГТ наблюдается перегиб в районе 300 °С: E_a уменьшается с 22 до 10 ккал/моль при переходе из низкотемпературной в высокотемпературную область (рис. 3.20). Благодаря значительной разнице величин E_a скорость реакции гидрогенолиза тиафена в высокотемпературной области на биметаллических катализаторах намного выше скорости реакции гидрогенолиза ТГТ, при низких температурах скорости обеих реакций близки.

Исходя из общих соображений следовало бы ожидать, что скорость реакции гидрогенолиза ТГТ в сопоставимых условиях будет выше, чем тиафена, как это наблюдается, например, для сульфидных никелевых и кобальтовых катализаторов (см. табл. 3.5). Однако превышение скорости гидрогенолиза тиафена на биметаллических и молибденовых катализаторах требует поиска других объяснений неожиданному эффекту.

Представим реакцию гидрогенолиза тиафена в виде последовательности двух стадий (рис. 3.21), тогда как реакцию гидрогенолиза ТГТ можно рассматривать как одностадийный брутто-процесс. Безусловно, в обоих случаях каждая из стадий представляет собой ряд последовательных элементарных стадий, в которых происходит активация реагирующих молекул и передача электронов и протонов между центрами их активации по системе сопряженных химических связей внутри электронейтральной молекулы активного компонента – сульфидного биметаллического соединения. Однако данная форма записи изучаемых реакций представляется удобной для качественного анализа механизмов активации реагирующих молекул.

Реакция гидрогенолиза C–S-связи на сульфидных катализаторах гидрообессеривания включает, как и любая другая гетерогенная каталитическая реакция, стадию адсорбцию S-содержащей молекулы. Исходя из анализа теплот образования дисульфидов Mo (W) и сульфидов Ni (Co) [72], можно предполагать, что теплоты адсорбции S-содержащей молекулы в первом случае выше, чем во втором. Теплоты адсорбции S-содержащей молекулы на атомах Ni (Co) в составе СБМС увеличиваются в ряду $H_2S < C_4H_4S < C_4H_8S$ [73], поэтому ТГТ прочно адсорбирован на активном центре и не десорбируется в газовую фазу в процессе реакции. Будем считать, что теплота реакции гидрирования двойных связей в молекуле тиафена

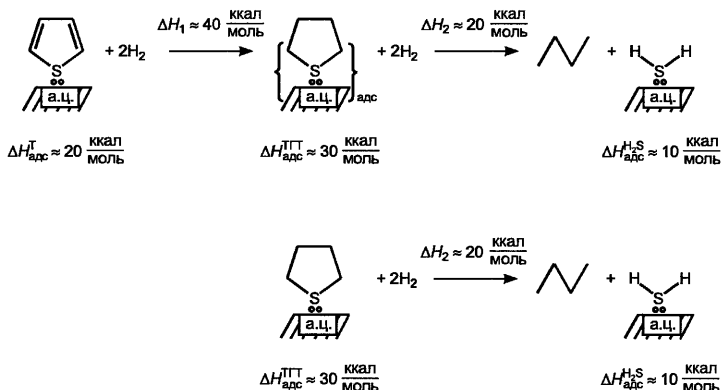


Рис. 3.21. Предполагаемая схема реакций гидрогенолиза тиафена и тетрагидротиофена, протекающих на одних и тех же катализаторах, в одной и той же каталитической установке при одинаковых условиях проведения эксперимента (а.ц. – активный центр).

равна 40 ккал/моль, что составляет 2/3 теплоты реакции гидрирования бензола [74]. Теплоту реакции гидрогенолиза C–S-связи оценим в 20 ккал/моль, хотя эта величина не влияет на конечный вывод. Сравнение схем реакций гидрогенолиза тиафена и ТГТ показывает (см. рис. 3.21), что единственным различием в энергетике обеих реакций является теплота реакции гидрирования кольца тиафена. Можно предполагать, что именно эта энергия, аккумулированная на активном центре, эффективно используется для дальнейших стадий гидрогенолиза C–S-связей в адсорбированном интермедиате – молекуле ТГТ.

Таким образом, краткое рассмотрение основных закономерностей реакции гидрогенолиза тиафена на сульфидных катализаторах различного химического состава позволяет выделить две важные особенности данной реакции.

1. Химическое превращение протекает по маршруту 1 (см. рис. 3.1) без появления в газовой фазе возможных интермедиатов, ТГТ и бутадиена.

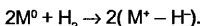
2. Энергия активации в интервале температур 300–400 °С на биметаллических сульфидных катализаторах всегда ниже, чем на соответствующих монометаллических сульфидных катализаторах, и составляет 7–15 ккал/моль в зависимости от природы металлов в структуре СБМС, при этом уровень активности катализаторов может различаться на 2–3 порядка.

Подчеркнем еще раз, что отмеченные закономерности не являются следствием проведения реакции в специфических условиях, а объективно отражают своеобразие действия данных катализаторов. Детально механизм этой реакции будет рассмотрен в разд. 3.4.

3.2. Механизм активации молекулярного водорода на сульфидных катализаторах

Водород является главным “действующим лицом” во всех процессах гидропереработки нефтяных фракций, однако работ, посвященных изучению механизма его активации на сульфидных катализаторах, очень мало. Как правило, при рассмотрении механизма активации водорода ограничиваются общими умозаключениями без привлечения теоретических обоснований его взаимодействия с поверхностью сульфидных катализаторов. Это связано с отсутствием соответствующих физико-химических методов исследования *in situ* адсорбции и активации водорода на *реальных* катализаторах в *реальных* условиях проведения процесса. Поэтому в своих рассуждениях мы будем придерживаться основополагающего принципа единства сущности гетерогенного и гомогенного катализа, где механизм активации водорода изучен достаточно хорошо.

Наряду с окислительным присоединением активация молекулярного водорода может осуществляться по механизму гомолитического и гетеролитического расщепления [75]. Гомолитическая активация диводорода на поверхности металлических катализаторов может рассматриваться как частный случай окислительного присоединения водорода [76]. В противоположность атомам внутри массы металла, где каждый атом по всем направлениям окружен соседними атомами, поверхностные атомы имеют свободные координационные места, поэтому адсорбция диводорода на поверхности сопровождается его диссоциацией (см. рис. 2.38). Движущей силой присоединения водорода к металлу является высвобождение энергии в результате образования двух связей металл–водород. С химической точки зрения этот процесс формально может быть записан как



Термодинамические параметры активации диводорода на металлах приведены в табл. 3.6. Изменение свободной энергии при гомолитической (диссоциативной) адсорбции диводорода на металлах составляет 6–26 ккал/моль при комнатной температуре.

Таблица 3.6

Термохимические оценки термодинамических величин активации диводорода на металлах и сульфидах

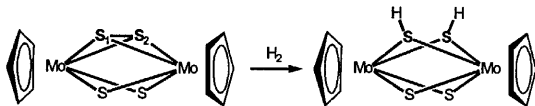
Реакция активации	Энергия связи, ккал моль			ΔH^0 , ккал моль	ΔS^0 , ккал (моль · К)	$-T\Delta S^0$, ккал моль	ΔG^{0*} , ккал моль
	H-H	M-H	S-H				
Гомолитическая активация на металлах [73]	104	60-70	—	-16...-36	-35	+10 ($T = 300$ К)	-6...-26
Гетеролитическая активация на сульфидных катализаторах [122]	—	80-90	50-60	-26...-109	-30	+18 ($T = 600$ К)	-8...-28

* $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$.

Для оценки термодинамической возможности гетеролитической диссоциации диводорода на сульфидных катализаторах воспользуемся термохимическими величинами, приведенными в работе [77]. Как следует из табл. 3.6, изменение свободной энергии при этом составляет 8–28 ккал/моль для типичной температуры каталитической реакции 300 °С. Таким образом, приходим к заключению, что гетеролитическая активация диводорода на сульфидных катализаторах столь же эффективна, как и гомолитическая активация на металлах.

Однако в сульфидных катализаторах существует, по-видимому, механизм гомолитической активации диводорода с участием терминальных атомов серы. Действительно, если мы рассмотрим электронейтральную макромолекулу MoS_2 (см. рис. 2.21), то увидим, что боковые грани одиночного пакета макромолекулы ограничены плоскостями (10 $\bar{1}0$) либо (30 $\bar{3}0$). В первом случае боковая грань представлена координационно-ненасыщенными атомами серы, во втором – молибдена. Исходя из принципа электронейтральности можно утверждать, что оборванные валентные связи у периферийных атомов серы могут быть замкнуты на образование попарных связей сера–сера. В то же время избыточная электронная плотность может быть делокализована на периферийных атомах молибдена, что приводит к формальному “восстановлению” $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^{2+}$. Наличие дисульфидных (S-S)²⁻ групп в массивном MoS_2 было установлено по характеристической полосе при 529 cm^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния [78–80]. Возможность диссоциативной (гомолитической) активации водорода на терминальных дисульфидных группах продемонстрирована также квантово-химическими методами (см. ниже).

Хорошей моделью диссоциативной адсорбции диводорода на терминальных атомах серы могут служить биядерные кластеры молибдена с дисульфидными мостиковыми связями $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-S}_2)\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ [81, 82]:



Взаимодействие диводорода с дисульфидными лигандами протекает в очень мягких условиях [81, 82]. На возможность диссоциативной адсорбции диводорода на дисульфидных лигандах указывалось также в работах [77, 83]. Здесь следует подчеркнуть особую роль наличия химической связи S-S у дисульфидной группы во взаимодействии с молекулярным водородом, поскольку молекулярный водород не взаимодействует, например, с атомами серы, напыленными на монокристалл $\text{Mo}(110)$ [77, 84].

Таким образом, приведенные выше аргументы свидетельствуют в пользу того, что молекулярный водород может активироваться на сульфидных катализаторах по различным механизмам в зависимости от состава катализаторов и условий проведения процесса. О легкости его активации на сульфидных катализаторах говорят исследования H_2 - D_2 -обмена, который протекает уже при 80–150 °С, т. е. при температуре существенно ниже температуры реакции гидрогенолиза тиафена [85–88]. Следовательно, в реальных условиях гидроочистки активация водорода не может быть затрудненным процессом и не будет лимитировать общую скорость реакции. Многочисленные экспериментальные и теоретические работы о роли водорода в катализе сульфидами систематизированы в обзоре [89].

3.3. Концертный механизм реакции гидрогенолиза тиафена

Активный компонент сульфидных катализаторов гидрообессеривания представляет собой электронейтральную макромолекулу MoS_2 в боковой грани которой локализованы ионы Ni^{IV} или Co^{III} с d^6 -электронной конфигурацией. Фрагмент этой макромолекулы в реальном масштабе с учетом всех межатомных расстояний и ионных радиусов представлен на рис. 3.22. Внутри макромолекулы находится окклюдированный водород, который, взаимодействуя с поверхностными атомами никеля или кобальта, создает необходимую для адсорбции и катализа электронную конфигурацию активного атома металла. В условиях катализа на активном центре всегда адсорбирована молекула сероводорода, что способствует стабилизации "активного состояния" никеля или кобальта. Адсорбция осуществляется за счет эффективного взаимодействия вакантных орбиталей d_{z^2} и d_{xy} атома металла с n_s - и n_p -орбиталями сероводорода соответственно (см. рис. 2.35).

Каталитический цикл начинается вытеснением молекулы сероводорода из координационной сферы активного атома металла молекулой тиафена за счет большей теплоты адсорбции. Теплоты адсорбции S-содержащих молекул на активных

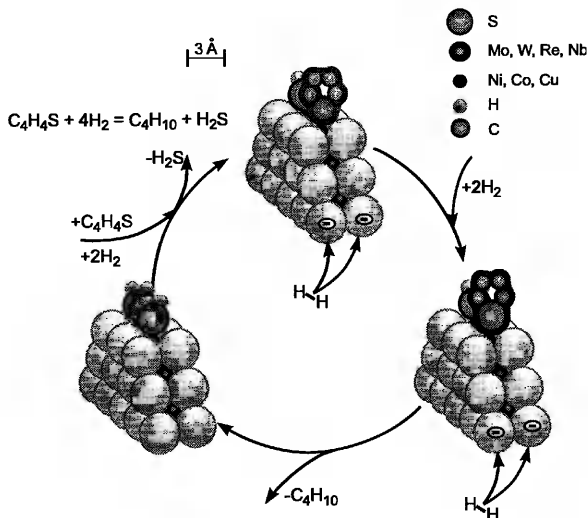


Рис. 3.22. Каталитический цикл гидрогенолиза тиафена на сульфидном биметаллическом соединении – активном компоненте сульфидных катализаторов гидрообессеривания.

Таблица 3.7

**Теплоты адсорбции сероводорода, тиюфена и тетрагидротиюфена (ТГТ)
на активных центрах различного состава**

Метод расчета	Состав активного компонента	Теплота адсорбции, ккал/моль			Источник
		H ₂ S	Тиофен	ТГТ	
Взаимодействующих связей (МБС)	Co/MoS ₂	11.5	21.2	35.1	[90]
	Ni/MoS ₂	12.2	22.1	36.0	
	Co/WS ₂	11.9	21.7	35.8	
	Ni/WS ₂	12.6	22.6	36.8	
Hartree-Fock	Co/MoS ₂	16.5	18.4	26.7	[91]

центрах различного состава были рассчитаны полуэмпирическими и неэмпирическими методами (табл. 3.7). Как показано в [92], при η^1 -координации молекулы тиюфена к координационно-ненасыщенному атому молибдена в боковой грани MoS₂ электронная плотность перетекает с атома серы на макромолекулу MoS₂. Очевидно, что такой процесс имеет место и при координации молекулы тиюфена к активному атому металла. В этом случае на электронеutralной макромолекуле активного компонента появляется дополнительный отрицательный заряд. Поскольку все валентные связи внутри макромолекулы насыщены, избыток отрицательного заряда может быть локализован на терминальных атомах серы, ограничивающих макромолекулу активного компонента. Это в свою очередь может стать дополнительной движущей силой для диссоциативной адсорбции диводорода, протекающей по механизму гомолитической активации, когда электронная плотность с атомов серы передается на разрыхляющую орбиталь молекулы диводорода (см. разд. 3.2).

Активированный водород через систему химических связей в виде мостиковых атомов серы передается на адсорбированную молекулу тиюфена, где происходит гидрирование его кольца (см. рис. 3.22). Этот процесс сопровождается снятием π -сопряжения ароматического кольца молекулы тиюфена и появлением дополнительной электронной плотности на атоме серы. Вследствие большей основности, чем у тиюфена, молекула ТГТ остается прочно связанной с активным центром [90], а образовавшаяся избыточная электронная плотность вновь передается на макромолекулу активного компонента. Далее происходит аналогичный процесс. Избыточный отрицательный заряд сосредотачивается на терминальных атомах серы, что является дополнительной движущей силой для диссоциативной адсорбции диводорода. Затем активированный водород вновь через систему валентных связей передается на адсорбированную молекулу ТГТ, где происходит разрыв C–S-связей, выделение бутана (бутенов) в газовую фазу и образование адсорбированного сероводорода. Адсорбированная молекула H₂S является слабым лигандом и поэтому может быть замещена следующей молекулой тиюфена. Таким образом замыкается каталитический цикл.

Для того чтобы понять, почему молекула тиюфена адсорбируется, а молекула ТГТ не десорбируется в процессе каталитического цикла, нами в работе [90] в рамках метода взаимодействующих связей были выполнены расчеты теплоты адсорбции этих молекул на СБМС различного химического состава (см. табл. 3.7). Низкие значения теплоты адсорбции H₂S указывают на существенную обратимость его адсорбции в условиях катализа и на возможность замещения адсорбированной молекулы H₂S молекулой тиюфена. Высокая теплота адсорбции ТГТ отражает практическую необратимость адсорбции его молекулы. Это также означает, что единственным путем завершения каталитического цикла является разрыв C–S-связей и десорбция H₂S и углеводородов в газовую фазу. Основная причина прочной адсорбции ТГТ на активном центре – большая основность атома серы (по сравнению с молекулой тиюфена), проявляющаяся в результате снятия π -резонанса молекулы после гидрирования кольца тиюфена. Аналогичный ряд теплот адсорбции был получен неэмпирическими расчетами (см. табл. 3.7 и [91]).

Прямые экспериментальные свидетельства, подтверждающие данный механизм, получены методом EXAFS при изучении *in situ* адсорбции молекулы селенофена (структурный аналог тиофена) на сульфидных катализаторах $(\text{Ni}, \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ "металлокомплексного происхождения" [93]. Показано (рис. 3.23), что адсорбция селенофена протекает именно на атомах Ni, а не на атомах Mo, при этом новое расстояние Ni-Se = 2.50 Å.

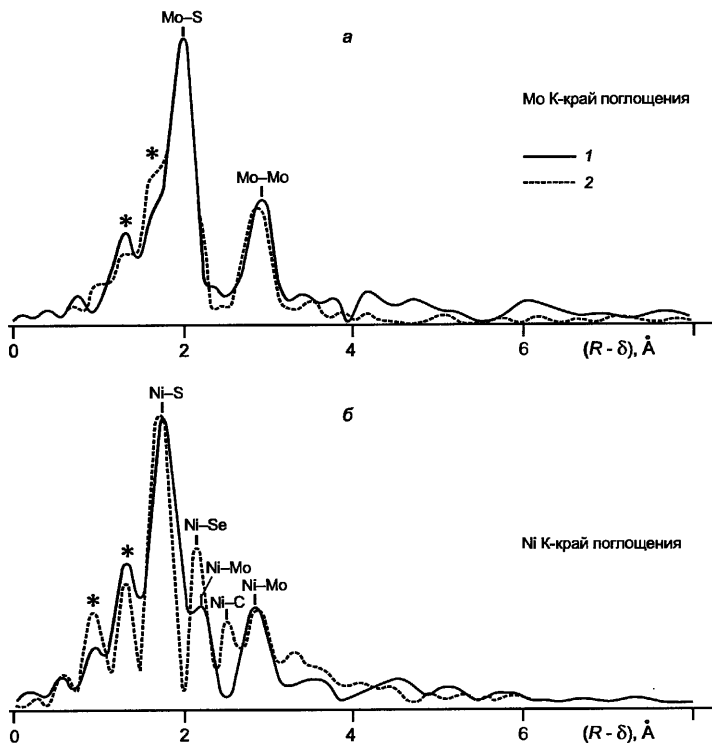
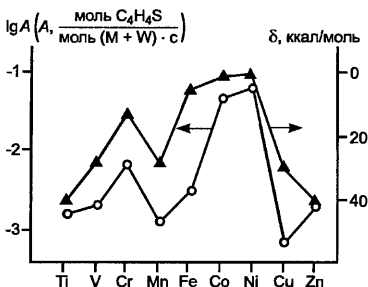


Рис. 3.23. Данные метода EXAFS по хемосорбции селенофена сульфидным катализатором $(1\text{Ni}, 8\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ "металлокомплексного происхождения":

1 – до и 2 – после адсорбции $\text{C}_4\text{H}_4\text{Se}$; * обозначает ложные пики. Приведены кривые радиального распределения (PPA) атомов Mo K-края и Ni K-края поглощения до и после адсорбции селенофена – структурного аналога тиофена. Предварительно осерненный и откаченный в вакууме катализатор помещали в вакуумно-плотную кювету с бериллиевыми окнами, к которой припаивалась ампула с селенофеном, отделенная от катализатора стеклянной перегородкой. После съемки Mo и Ni K-краев поглощения, перегородка разбивалась с помощью железного бойка и магнита и повторно записывались спектры. Если на кривых PPA Mo K-края никаких изменений не обнаружено, то на кривых PPA Ni K-края появились два дополнительных пика, которые следует отнести к появлению молекулы селенофена в координационной сфере Ni. Один из них приписан к расстоянию Ni-Se = 2.50 Å, другой – к расстоянию Ni-C $\approx$ 3 Å. Это свидетельствует о том, что именно атомы Ni, а не Mo доступны для адсорбции донорной молекулы, а следовательно, являются каталитически активными центрами.

Рис. 3.24. Данные расчета методом взаимодействующих связей (МВС) энтальпий адсорбции тиофена на атомах металла M' , входящих в состав сульфидного биметаллического соединения ($M'-WS_2$).

На правой оси ординат приведены отклонения (δ) энтальпий адсорбции молекулы тиофена от оптимальной, за которую принята теплота адсорбции тиофена на атомах Ni или Co в составе СБМС. Эти отклонения хорошо коррелируют с активностью катализаторов в реакции гидрогенолиза тиофена (см. рис. 3.9). Аналогичная корреляция получена и для (M', MoS_2) катализаторов. Таким образом, данные еще раз подтверждают определяющую роль атомов металла M' в составе активного компонента катализаторов ГДС при неизменном источнике активированного водорода — MoS_2 или WS_2 . Низкая активность катализаторов может быть следствием как слишком сильной связи M' -тиофен (Ti, V, Mn, Zn), так и очень слабой связи (Cu).



Как видим, механизм реакции гидрогенолиза тиофена на биметаллических сульфидных катализаторах может быть достаточно просто описан без нарушения электронейтральности макромолекулы СБМС и без привлечения к рассмотрению анионных вакансий как участников каталитического процесса. Низкие значения энергии активации, т. е. высокая степень компенсации энергии, необходимой для разрыва «старых» валентных связей в молекуле тиофена, достигается путем перераспределения внутри макромолекулы активного компонента избытка энергии, образовавшейся при адсорбции молекулы тиофена и гидрировании его кольца. Высокая скорость каталитического процесса (синергизм) обеспечивается быстрой передачей электронов и протонов по замкнутой системе валентных связей внутри макромолекулы активного компонента «оптимального» химического состава.

Как было показано в [60], ярко выраженный отрицательный синергизм (антагонизм) наблюдался для следующих каталитических систем (см. рис. 3.10, 3.11): $V-WS_2$, $Mn-WS_2$, $Cu-WS_2$, $Zn-WS_2$, $Ni-ReS_2$, а синергизм имеет место для $Cr-WS_2$ и $Ni-NbS_2$. Для объяснения этого эффекта в [94] в рамках метода взаимодействующих связей были выполнены расчеты теплоты адсорбции тиофена на СБМС различного состава, при этом получена хорошая корреляция с каталитической активностью (рис. 3.24). Оказалось, что неаддитивное снижение активности может быть результатом как очень прочной (Ti, V, Mn, Zn), так и слишком слабой (Cu) связи $M-S$. В рамках рассматриваемогоconcertного механизма это может означать (при неизменном источнике активированного водорода и окружении иона металла первого переходного ряда), что из-за высокой прочности связей $M-S$ затрудняется вытеснение H_2S , адсорбированного на активном центре, молекулой тиофена. Слабая связь $M-S$ не позволяет молекуле тиофена удерживаться на активном центре длительное время, достаточное для завершения каталитического цикла. Безусловно, более глубокие причины следует искать на электронном уровне. Для понимания природы связывания металл-тиофен необходимо изучение электронной структуры иона переходного металла в составе активного компонента квантово-химическими методами с учетом возможности окклюирования водорода в матрицу, а для понимания природы синергизма-антагонизма следует изучить «коллективные» электронные свойства активного компонента данного химического состава.

В начале этого раздела отмечено, что концертные механизмы обнаружены преимущественно для реакций кислотно-основного типа. Действительно, трудно ожидать реализацию концертного механизма в окислительно-восстановительном катализе, когда в условиях каталитической реакции происходят последовательно

процессы восстановления–реокисления поверхности катализатора под воздействием реакционной среды. Это имеет место и в “классическом” варианте механизма гидрогенолиза C–S-связи, предполагающего восстановление поверхности MoS_2 с образованием анионной вакансии типа Mo^{3+} –□ и последующее реокисление поверхности молекулой тиофена (см. разд. 3.4).

Рассматриваемый концертный механизм гидрогенолиза тиофена нельзя отнести к реакциям окислительно-восстановительного типа, поскольку он не предполагает в явном виде протекания процессов восстановления и реокисления поверхности сульфидного катализатора. Формально его следует отнести к каталитическим реакциям кислотно-основного типа. Действительно, ионы Ni^{IV} или Co^{III} с d^6 -электронной конфигурацией в боковой грани матрицы MoS_2 являются льюисовскими кислотными центрами, на вакантные d_{z^2} и d_{xy} молекулярные орбитали которых передается неподеленная электронная пара адсорбирующейся молекулы основания, в частности тиофена. В то же время координационно-ненасыщенные атомы серы, лежащие в плоскости (01 $\bar{1}$ 0) активного компонента, имеют нескомпенсированную валентную связь и, как показано выше, могут получать дополнительный отрицательный заряд в процессе катализа, т. е. они выступают в качестве льюисовского основного центра, поставляющего электронную плотность на разрыхляющую орбиталь адсорбирующейся молекулы диводорода, что приводит к его диссоциации. Таким образом, электронейтральная макромолекула активного компонента содержит кислотно-основные пары, что является обязательным условием катализа по концертному механизму. Перераспределение электронной плотности и передача активированного водорода на молекулу тиофена в процессе катализа не сопровождается изменением формальных степеней окисления металлов, входящих в состав активного компонента.

Таким образом, концертный механизм гидрогенолиза C–S-связи на биметаллических сульфидных катализаторах, предложенный как альтернатива общепринятой версии окислительно-восстановительного механизма данной реакции, позволяет представить дополнительные аргументы в пользу концепции единства сущности гетерогенного, гомогенного и ферментативного катализа. Активный компонент сульфидных катализаторов рассматривается как электронейтральная макромолекула, содержащая кислотно-основные пары – центры адсорбции и активации реагирующих молекул. Высокая скорость и селективность каталитического процесса, а также низкие значения энергии активации обеспечиваются синхронным взаимодействием реагирующих молекул в координационной сфере активного компонента в результате быстрой передачи электронов и протонов по замкнутой системе валентных связей. При этом обеспечивается также высокая степень компенсации энергии, затрачиваемой на разрыв старых связей, за счет энергии, выделяющейся в экзотермических реакциях адсорбции, гидрирования и образования новых связей.

3.4. О других путях превращения тиофена

Концертный механизм протекания реакции гидрогенолиза тиофена в координационной сфере СБМС объясняет отсутствие в газовой фазе возможных промежуточных продуктов – ТГТ и бутадиена. Однако многие авторы регистрировали их при проведении реакции на однотипных каталитических системах в примерно одинаковых условиях осуществления процесса. Одно из наиболее вероятных объяснений – наличие на поверхности катализатора других, отличных от СБМС, активных центров, которые могут образовываться либо в процессе приготвления катализатора, либо под влиянием реакционной среды. Такие активные центры могут катализировать данную реакцию по другим маршрутам. Наглядные примеры сказанного приведены на рис. 3.7, 3.8, 3.12–3.14.

В последнее время много внимания уделяется изучению механизма реакции гидрогенолиза C–S-связи на различных гранях монокристаллов Mo, W и Ni [27, 28]. Первой стадией реакции гидрогенолиза тиофена на грани Mo(100) является раз-

рыв связи C–S с выделением в газовую фазу бутадиена. Лимитирующей стадией реакции является гидрирование серы, адсорбированной на поверхности монокристалла [95, 96]. В то же время основным продуктом гидрогенолиза ТГТ является пропилен, что доказывает, что ТГТ не может быть интермедиатом при гидрогенолизе тιοфена [95].

Реакция тιοфена на Mo(100) [97] и Mo(110) [98] сопровождается неселективным разложением до атомарной серы, углерода и газообразного водорода. Хотя гидрирование тιοфенового кольца никогда не наблюдалось на монокристаллах в сверхвысоком вакууме, была изучена также реакция частично гидрированного тιοфена с целью удостовериться в образовании возможных интермедиатов, однако и в этом случае термопрограммируемая реакция 2,3-дигидротιοфена на Mo(110) приводит к образованию бутадиена [99].

Разрыв C–S-связи при десульфуризации бензотиола на Ni(110) протекает при 100 K при низких покрытиях, в этом случае ароматическое кольцо остается нетронутым [100]. При высоком покрытии (до 75 %) адсорбированный бензотиол превращается в бензол. Десорбционные и спектроскопические данные свидетельствуют в пользу механизма гидрогенолиза, когда разрыв C–S-связи и присоединение молекулы диводорода происходит на лимитирующей стадии реакции. Тем не менее при взаимодействии тιοфена с поверхностью монокристалла первой стадией является разрыв C–S-связи с последующим насыщением свободных валентностей радикалов либо при их взаимодействии с H₂, либо при их рекомбинации.

Иначе протекает реакция десульфуризации тιοфена на поверхности W(211) [101]. Основным продуктом термопрограммируемой десорбции является пропилен, что свидетельствует о разрыве C–S-связи у α -атома C в молекуле тιοфена. Наоборот, с поверхности Ni(111) десорбируются C⁵⁺-углеводороды, что предполагает димеризацию и, возможно, диспропорционирование продуктов реакции [102]. Однако в последних двух работах термодесорбцию адсорбированных молекул с поверхности монокристаллов проводили в отсутствие водорода, поэтому в данном случае следует говорить о крекинге, а не о гидрогенолизе. Тем не менее из данных о взаимодействии тιοфена с поверхностью монокристаллов следует, что первой стадией является разрыв C–S с насыщением свободных валентностей у радикалов при взаимодействии их с H₂ или их рекомбинацией.

Одним из подходов для понимания механизма действия твердых катализаторов является изучение координации молекул субстрата к металлокомплексам, стабилизированным различными лигандами. В приложении к химии тιοфена анализ его металлокомплексов, выполненный в работах [26, 27], показал, что несмотря на большое число стабильных металлокомплексов тιοфена с различными переходными металлами, синтезированы и охарактеризованы лишь несколько комплексов тιοфена и 2,5-дигидротιοфена с металлами, входящими в состав катализаторов гидрообессеривания [103, 104], при этом координированная к металлу через атом S молекула тιοфена может быть легко замещена слабыми лигандами.

Получение ТГТ путем каталитического гидрирования тιοфена является непростой задачей [105]. С точки зрения препаративной химии наиболее приемлемыми методами получения ТГТ из тιοфена является ионное и электрохимическое гидрирование [106, 107]. Гидрирование тιοфена молекулярным водородом в присутствии катализаторов усложняется быстрым отравлением катализаторов и протеканием побочной реакции гидрогенолиза C–S-связи. По-видимому, наиболее эффективными являются катализаторы на основе благородных металлов, а также сульфид рения [62, 63] (см. рис. 3.12–3.14).

Появление ТГТ в продуктах реакции гидрогенолиза тιοфена на сульфидных катализаторах гидрообессеривания может быть связано с образованием качественно новых активных центров. Как показано в [45, 47, 56], на стационарном уровне активности сульфидных моно- и биметаллических катализаторов на основе Ni, Co, Mo и W, приготовленных различными методами с использованием разных носите-

лей, в продуктах реакции гидрогенолиза тиофена наблюдается лишь H_2S , бутены и бутан. Появление в газовой фазе значительных количеств ТГТ было обнаружено в тех же самых условиях проведения реакции, на тех же монометаллических сульфидных катализаторах и в той же самой каталитической установке, однако катализаторы перед проведением реакции или после осернения в H_2S восстанавливали в H_2 при $400^\circ C$ (см. рис. 3.7). Поэтому было сделано заключение, что за реакцию гидрирования тиофена до ТГТ ответственна восстановленная форма сульфидных катализаторов (рис. 3.25). Она может образовываться в ходе процесса гидрообессеривания в результате восстановления поверхности катализатора вследствие одной (или нескольких) причин:

- если реакцию проводят в нестационарном режиме (например, в импульсной установке в потоке водорода);
- если содержание серы в сырье недостаточно для реокисления поверхности катализатора;
- при высоком давлении H_2 , когда скорость восстановления поверхности катализатора может превышать скорость реокисления;
- при наличии на поверхности катализатора активных центров, отличных от СБМС по составу, которые не образуют сульфиды в процессе катализа.

Наиболее вероятно, что на активные центры гидрирования Z_H (см. рис. 3.25) молекула тиофена координируется плоскостью своей молекулы (η^4 - или η^6 -координация). Известно [33], что активные центры гидрирования ароматики отличаются по своей природе от активных центров гидрогенолиза C–S-связи.

В то же время за появление бутадиена в газовой фазе могут быть ответственны центры, в которых ионы металла находятся в еще более восстановленном состоянии, скорее всего, в виде металлических частиц. Эти частицы могут присутствовать, например, в цеолитсодержащих катализа-

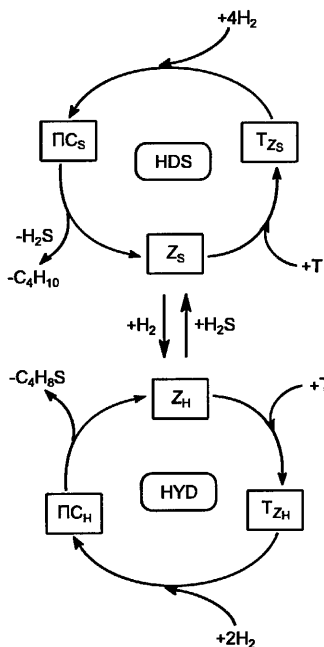


Рис. 3.25. Взаимное превращение активных центров гидрогенолиза C–S-связи и гидрирования кольца молекулы тиофена:

Z_S , Z_H – активные центры гидрогенолиза (HDS) и гидрирования (HYD); PC – переходные состояния; T – молекула тиофена.

Как уже отмечалось, сульфидные катализаторы достаточно легко восстанавливаются водородом при высокой температуре и давлении. Удаление серы в виде H_2S должно сопровождаться перестройкой поверхности катализатора и образованием качественно новых координационно-ненасыщенных поверхностных соединений, которые способны к координации молекулы тиофена плоскостью его кольца. Одной из возможных конфигураций координационного состояния атома металла может быть, например, треугольная пирамида с атомами серы в основании и атомом металла в вершине. Очевидно, что такое состояние неустойчиво в условиях проведения каталитической реакции, поэтому на стационарном уровне активности равновесие данной реакции сдвинуто влево. В специально созданных нестационарных условиях, а также в случае катализаторов, отличающихся по химическому составу от традиционных катализаторов ГДС (в частности, ренийевых), равновесие данной реакции может быть смещено вправо, поэтому в продуктах каталитической реакции регистрируется ТГТ. Важно, что и в этом случае реакция протекает поconcertному механизму.

торах (см. рис. 3.8). Стабилизация металла в решетке цеолита препятствует, по-видимому, его осернению в условиях проведения каталитической реакции. Таким образом, наличие на поверхности носителя активных центров, содержащих металл в разных степенях окисления, станет причиной появления в газовой фазе различных “промежуточных” продуктов (см. рис. 3.1).

3.5. Роль атомов Ni (Co) и Mo (W) в активации реагирующих молекул

Восстановительная десульфуризация тиюфена на никеле Ренея открыта более полувека назад в работе [108], авторы которой обнаружили, что бензол или толуол могут быть полностью очищены от примеси тиюфена. Впоследствии метод восстановительной десульфуризации тиюфеновых соединений нашел широкое применение в препаративной органической химии как для установления строения производных тиюфена, так и для синтеза разнообразных насыщенных систем [105, 109–112]. Кобальт Ренея пригоден для этих целей в меньшей степени.

Реакция восстановительной десульфуризации тиюфена и его производных протекает на никеле Ренея в очень мягких условиях. Как правило, ее проводят при комнатной или повышенной температуре (до 60–80 °C) с использованием достаточно инертных растворителей, таких как диэтиловый эфир, этанол, толуол и др. [108–112]. Необходимым условием, обеспечивающим высокий выход в данной реакции, является наличие растворенного в никеле Ренея водорода, который образуется в процессе выщелачивания Ni–Al-сплава и удерживается в объеме Ni Ренея в большом количестве в течение длительного времени [113]. Обычно эту реакцию проводят в отсутствие водорода в газовой фазе при избытке никеля Ренея. Реакция протекает достаточно гладко; сера из молекулы субстрата необратимо адсорбируется на поверхности, приводя тем самым к его дезактивации, а имеющиеся в молекуле олефиновые связи восстанавливаются с выделением в газовую фазу алифатических молекул. В связи с этим данную реакцию следует рассматривать как стехиометрическую, но не каталитическую [105, 110], поскольку для завершения каталитического цикла необходимо удалить связанную серу для адсорбции новых порций S-содержащих молекул. По-видимому, в условиях проведения реакции это сделать невозможно, так как сульфиды Ni требуют более высокой температуры восстановления.

Механизм реакции гидрогенолиза C–S-связи на никеле Ренея подробно рассмотрен в [105, 109–112]. Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу радикального механизма. После адсорбции S-содержащей молекулы на поверхности никеля Ренея происходит разрыв связей C–S с образованием прочносвязанной серы и свободных радикалов. Эти радикалы насыщаются растворенным в Ra–Ni водородом, а при его отсутствии насыщение свободных валентностей происходит за счет димеризации радикалов или их диспропорционирования [109]. На поверхности (100) монокристалла Ni хемосорбция тиюфена сопровождается разрывом C–S-связи уже при температуре ниже 90 K [114].

Весьма показательной является реакция десульфуризации дибензотиюфена (ДБТ) и его производных на Ni комплексах [115], протекающая также в очень мягких условиях. Взаимодействие комплекса 2,2'-бипиридин – 1,5-циклооктадиен никель(0) с ДБТ при ≈60 °C сопровождается образованием лишь небольших количеств смеси дифенила и его производных с никелем [116]. Однако если этот комплекс Ni⁰ предварительно обработать LiAlH₄ в мольном отношении 1 : 2, то вновь образовавшийся комплекс катализирует десульфуризацию ДБТ с количественным выходом. Более того, Ni–Li–Al-гидридные комплексы являются одними из лучших катализаторов гидробессеривания S-содержащих молекул [117–119]. Другим источником активированного водорода может служить гидрид трибутиллолова [120, 121]. Эти результаты свидетельствуют о том, что никель является весьма активным металлом в реакции разрыва C–S-связи, однако для осуществления этого процесса необходим источник активированного водорода.

Роль атомов металлов в активации S-содержащих молекул изучали в условиях ионно-циклотронного резонанса [122]. Оказалось, что ионы Ni^+ и Co^+ атакуют S-содержащую молекулу по связи C–S с образованием алкил-радикалов, тогда как ионы Mo^+ и W^+ атакуют данную молекулу по связи C–C или C–H, но не взаимодействуют со связью C–S. Это еще раз подтверждает, что именно атомы Ni или Co являются весьма активными в реакциях гидрогенолиза C–S-связей.

Каталитические свойства сульфидов Ni детально рассмотрены в обзоре [123]. Показано, что сульфиды Ni неактивны в реакциях H_2 – D_2 -обмена, дейтериеводородного обмена с олефинами и гидрировании олефинов при низких температурах. Более того, стехиометрические сульфиды CoS , CoS_2 , Co_9S_8 и Ni_3S_2 были неактивны в гидрировании диенов [124, 125]. Однако CoS в отсутствие водорода проявляет активность в реакции 1,3-бутадиена с 1,3- и 1,4-циклогексадиеном, а также в реакции диспропорционирования циклогексадиена [125]. Эти данные свидетельствуют о том, что на сульфидах Ni и Co затруднена активация водорода.

В противоположность этому, MoS_2 активен в гидрировании олефинов и диенов при низкой температуре [123], а реакция H_2 – D_2 -обмена протекает уже при $-40^\circ C$ [125, 126]. Как показано в разд. 3.2, на MoS_2 и WS_2 водород адсорбируется в диссоциативной форме с образованием S–H-групп. Отсюда можно заключить, что активация H_2 на MoS_2 (WS_2) протекает достаточно легко [127].

Активация водорода также осуществляется в мягких условиях (температура 25 – $75^\circ C$, давление водорода 1 атм) на молибденовых комплексах с S-содержащими лигандами (см. разд. 3.2). Образующиеся при этом S–H-группы легко гидрируют олефиновые и ацетиленовые углеводороды [128]. Известны многие соединения Mo, преимущественно с S-содержащими лигандами, которые катализируют перенос водорода либо к субстрату, либо от субстрата. К ним относятся катализаторы гомогенного гидрирования [128] и биологические катализаторы – ферменты [129–133]. Хотя в промежуточных соединениях не зарегистрировано образования Mo–H-связей, известны гидридные комплексы Mo с S-содержащими лигандами [134–137], в частности полигидридные комплексы $[MoH_4(dppe)]$ и $[MoH_6(dppe)_2]^{2+}$ ($dppe = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) [138]. В то же время тиофен обратимо координируется к $W(CO)_3(PCy_3)_2$ через атом S [139] и является таким же слабым лигандом, как H_2 , N_2 , C_2H_4 и др.

Вместе с тем теплота образования MoS_2 (65 ккал/моль) и WS_2 (62 ккал/моль) гораздо выше, чем теплота образования NiS (17 ккал/моль) [140]. В атмосфере H_2 сульфиды Ni легко теряют серу и восстанавливаются до металла уже при 300 – $400^\circ C$, тогда как дисульфиды Mo и W достаточно устойчивы при этих температурах [45]. Другими словами, прочность связи M–S выше в сульфидах Mo или W, чем в сульфидах Ni.

Таким образом, легко видеть, что вопреки сложившимся в литературе представлениям о “распределении ролей” между металлами, входящими в состав активного компонента катализаторов гидрообессеривания, обширный литературный материал из смежных областей химии свидетельствует об обратном. Никель и его соединения весьма активны в реакции гидрогенолиза C–S-связи в очень мягких условиях, тогда как молибден и его соединения проявляют активность в реакциях, протекающих с участием молекулярного водорода.

Основываясь на вышесказанном, представим каталитический цикл реакции гидрогенолиза тиофена в виде шести последовательных стадий (рис. 3.26), на каждой из которых происходит адсорбция и активация реагирующих молекул или десорбция продуктов. Такое разбиение брутто-реакции носит условный характер, поэтому число и последовательность реакции может быть иной. Важно лишь, что возможные промежуточные продукты прочно адсорбированы на катализаторе и не выделяются в газовую фазу в течение всего каталитического цикла [45, 47]. Несмотря на свою условность, такая схема превращения представляется удобной для рассмотрения вопроса о лимитирующей стадии реакции.

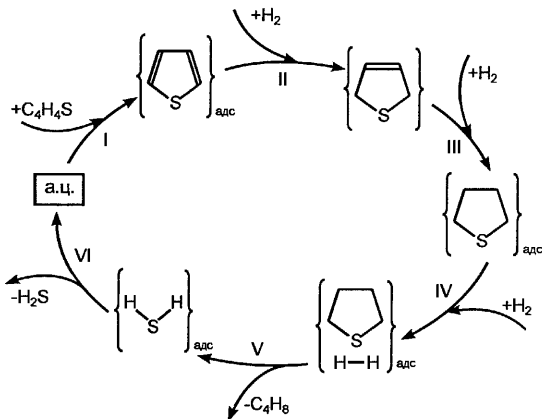


Рис. 3.26. Каталитический цикл гидрогенолиза тиафена.

Цикл условно разбит на шесть последовательных стадий, хотя их число и последовательность может быть иной (а.ц. – активный центр). Важно, что все возможные промежуточные продукты прочно адсорбированы на активном компоненте и не десорбируются в газовую фазу. В рамках такой схемы можно предполагать лимитирующую стадию реакции для катализаторов различного химического состава.

В силу изложенных выше аргументов вероятной лимитирующей стадией гидрогенолиза тиафена на сульфидных Ni (Co) катализаторах является одна из стадий II–IV (рис. 3.26), на которой происходит активация молекулярного водорода, тогда как стадия VI разрыва связи Ni–S (Co–S) и десорбции H_2S в газовую фазу представляется быстрой. Наоборот, на MoS_2 (WS_2) быстрыми являются, вероятно, стадии II–IV активации H_2 , а стадией, определяющей скорость всего процесса, может быть, например, удаление серы из активного центра (стадия VI).

В случае биметаллических сульфидных катализаторов резкое неаддитивное возрастание активности может быть связано с тем, что становятся быстрыми те стадии, которые на монометаллических катализаторах определяли общую скорость реакции. Однако для этого мы должны предположить, что адсорбция тиафена происходит на атомах Ni (Co) с образованием лабильной связи M–S, а легкость активации H_2 на MoS_2 (WS_2) будет обеспечивать быстрое гидрирование тиафенового кольца. Лимитирующей в этом случае может быть какая-либо другая стадия, например стадия V, на которой происходит разрыв связи C–S.

3.6. Число активных центров и атомная каталитическая активность

Одной из фундаментальных идей гетерогенного катализа является концепция удельной каталитической активности (УКА) единицы поверхности твердого катализатора или нанесенного активного компонента. Систематическое исследование проблемы УКА было впервые выполнено Г.К. Боресковым и его школой [34]. Значительные усилия были направлены на то, чтобы понять, зависит ли УКА (или селективность) от размера частиц металла в нанесенных металлических катализаторах [141]. Предполагалось, что изменения УКА могут быть связаны с изменением топографии поверхности металлических частиц при уменьшении их размера до 1 нм и менее. Действительно, было обнаружено, что “металлические” свойства сверх-

дисперсных частиц могут существенно отличаться от свойств грубодисперсных частиц металла. Поэтому были введены понятия “электронный” и “размерный” эффект с тем, чтобы разграничить влияние этих параметров. Кроме того, в определенных случаях были обнаружены необычные каталитические и хемосорбционные свойства металлических частиц, которые не укладывались в рамки общепринятых концепций. Так появилось понятие “сильное взаимодействие металл–носитель” [142].

В обоих случаях (оксидные и нанесенные металлические катализаторы) возникает проблема определения числа активных центров, поскольку, как правило, количество атомов, входящих в состав активного центра, неизвестно. По-видимому, одним из немногих примеров в гетерогенном катализе, когда удалось надежно определить число активных центров, а следовательно, и атомную каталитическую активность (АКА), являются катализаторы полимеризации [143, 144]. Число активных центров в нанесенных катализаторах полимеризации этилена определялось путем их ингибирования молекулой, содержащей радиоактивный изотоп (см., например, [145]).

Другим примером известного числа атомов металла в составе активного центра реакции диспропорционирования циклогексена являются закрепленные палладиевые комплексы [146]. Эта реакция протекает только на центрах с тремя и более атомами Pd в поверхностном комплексе, т. е. минимальной структурной единицей активного центра является триада. Дальнейшее увеличение числа атомов металла в поверхностном комплексе приводит к монотонному увеличению активности, и при $n = 5$ активность практически совпадает с УКА металлического палладия.

В этом плане сульфидные катализаторы гидрообессеривания представляются уникальными научными объектами для определения числа активных центров и АКА вследствие специфики строения активного компонента, который сохраняет свою структуру на поверхности любых носителей независимо от метода приготовления катализаторов. Как было показано в гл. 2, активные центры расположены на периферии одиночного пакета MoS_2 (WS_2 и т. д.) или СБМС на их основе. Поэтому количество атомов металла, локализованного в боковых гранях (3030) или (1010) и способного адсорбировать донорную молекулу, будет соответствовать числу активных центров.

Уже в одной из первых работ [49], посвященных изучению высокодисперсных сульфидных катализаторов металлоорганического происхождения, было обнаружено, что добавление даже незначительных количеств Ni к катализатору WS_2/SiO_2 приводит к резкому возрастанию активности (см. рис. 1.4). В области максимального синергизма ($\lambda = 0.2\text{--}0.4$) эти изменения незначительны, а после добавления новых порций Ni УКА монотонно уменьшается. Это навело на мысль о том, что в области низких концентраций все атомы Ni будут входить в состав активных центров и принимать участие в катализе. Появилась возможность оценить активность одного атома никеля в составе СБМС (см. рис. 3.9), т. е. фактически измерить АКА в свете представлений, рассмотренных в разд. 3.3. Важно, что величина АКА хорошо коррелирует со значением $E_{\text{св. Ni } 2p_{3/2}}$ (см. рис. 3.9). Это означает, что АКА Ni в составе СБМС заметно выше АКА Ni в бинарном сульфиде.

Величиной АКА очень удобно пользоваться при сопоставлении свойств катализаторов, приготовленных различными методами, при изучении влияния носителя, при сопоставлении каталитических свойств СБМС различного химического состава и т. д. Такое сопоставление АКА нанесенных на Al_2O_3 катализаторов “металлокомплексного происхождения” и приготовленных методом пропитки (см. табл. 1.9) показывает, что только 50 % Ni в пропиточных катализаторах входит в состав СБМС, поскольку их АКА почти в 2 раза ниже (в этом случае активностью бинарных сульфидов Ni можно пренебречь). В то же время АКА сильно зависит от природы носителя: для (Ni,Mo) катализаторов АКА увеличивается в ряду: массивный $< \text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Сибунит}$. Для (Co,Mo) и (Ni,W) катализаторов АКА практически не зависит от природы носителя. Для всех этих носителей не обнаружено заметных изменений в электронном состоянии металлов, входящих в состав СБМС, поэтому роль носителя сводится к более тонким эффектам, которые не могут быть зарегистрированы методом РФЭС.

Таблица 3.8

Адсорбция кислорода поверхностью сульфидных катализаторов

Катализаторы	Условия предобработки катализаторов	Метод измерения поглощения O ₂	Температура адсорбции, °C	Корреляция с активностью***	Примечания*	Источник
MoS ₂	H ₂ S/H ₂ ; 400 °C	Импульсный	25	Да		[147]
MoS ₂	H ₂ S/H ₂ ; 400–800 °C	Объемный	–78	Да		[148]
Ni/MoS ₂	H ₂ S/H ₂ ; 400 °C	Импульсный	25	Да		[149]
MoS ₂ Mo/Al ₂ O ₃	H ₂ ; 450 °C	Статический	–78	–		[150]
	H ₂ S/H ₂ **; 450 °C					
Mo/Al ₂ O ₃	тиофен/H ₂ ; 400 °C	Импульсный	60	Да	S : Mo < 1.6	[151, 152]
MoS ₂	H ₂ S/H ₂ ;	Статический	–78	Да	O : Ni = 0.34	[153]
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃	400 °C	Импульсный	25		O : Co = 0.47	
(Co,Mo)/Al ₂ O ₃	H ₂ S/H ₂ ; 350 °C	Импульсный	25	–		[154]
(Co,Mo)/Al ₂ O ₃	H ₂ S/H ₂ ; 400 °C	Проточно-гравиметр.	–78			[155]
(Co,Mo)/Al ₂ O ₃	H ₂ S/H ₂ ; 400 °C	Импульсный	25	–	Нет корреляции с гидриров. C ₂ H ₄	[156]
(Co,Mo)/Al ₂ O ₃	CS ₂ /H ₂ ; 400 °C	Статический	–78	Да	O : Co ≤ 0.14	[157]
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃	тиофен/H ₂ ; 400 °C	Импульсный	60	Нет	O : Ni ≥ 2 CO : Ni ≤ 0.6	[158]
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃	H ₂ S/H ₂ ;	Импульсный	60	Да	O : Ni ≤ 0.34 CO : Ni ≤ 0.12	[159]
	400–650 °C					
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃	DMDS; 350 °C	Импульсный	60	Да	O : Ni ≤ 0.34 S : W ≥ 2	[160]
	или H ₂ S/H ₂ ;					
	400–450 °C					

* Отношение O : Ni (Co) рассчитано из экспериментальных данных, исходя из максимального поглощения кислорода.

** После сульфидирования катализатор был восстановлен в H₂ при 450 °C.

*** Тире – не указано.

Не менее интересная картина наблюдается и при сопоставлении свойств СБМС различного химического состава. Как уже отмечалось (см. рис. 3.10, 3.11), в катализаторах $(\text{Ni}, \text{ReS}_2)/\text{SiO}_2$ и $(\text{Cu}, \text{WS}_2)/\text{SiO}_2$ наблюдается явно выраженный антагонизм, т. е. их УКА резко снижается после добавления второго металла. Тем не менее в обоих случаях АКА Ni и Cu возрастает в биметаллических катализаторах по сравнению с бинарными сульфидными (см. табл. 3.2, 3.4). Это говорит о том, что и в этих случаях имеет место синергизм, но его проявление весьма специфично.

Долю свободной (экспонированной) поверхности частиц в нанесенных металлических катализаторах определяют по хемосорбции молекул. Этот прием также широко используется в случае сульфидных катализаторов, в качестве тестовых применяются молекулы O_2 (табл. 3.8), NO, CO (табл. 3.9), NH_3 [159, 173, 174], CO_2 [174], пиридин [159, 174] и т. д. Учитывая специфику строения активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания, можно утверждать, что центрами адсорбции донорных молекул являются боковые грани одиночного пакета СБМС.

Таблица 3.9

Адсорбция NO и CO поверхностью сульфидных катализаторов

Катализаторы	Условия предобработки катализаторов	Адсорбат	Полосы в ИК-спектре, см^{-1}	Корреляция с активностью**	Примечания*	Источник
Mo/Al ₂ O ₃	H ₂ S/H ₂ ; 350 °C	NO, O ₂	1795; 1705 (Mo)	—	NO: Mo ≤ 0.45	[161]
Mo/Al ₂ O ₃	H ₂ S/H ₂ ; 400 °C	NO	1780; 1680 (Mo)	—	S: Mo < 1.25 NO: Mo < 0.06	[162]
Mo/Al ₂ O ₃	H ₂ S/H ₂ ; 400 °C	NO; импульсный		Да	NO: Mo ≤ 0.38	[163]
Mo/Al ₂ O ₃ (Co, Mo)/Al ₂ O ₃ (Ni, Mo)/Al ₂ O ₃	H ₂ S/H ₂ ; 400 °C	NO	1850; 1785 (Co) 1840; 1784 (Ni) 1785; 1690 (Mo)	Да Да Нет		[164]
(Co, Mo)/Al ₂ O ₃	H ₂ S/H ₂ ; 400, 600 °C	NO	1850; 1785 (Co) 1785; 1690 (Mo)	Да Нет		[165]
(Co, Mo)/Al ₂ O ₃	H ₂ S/H ₂ ; 400–800 °C	NO	1852 (Co) 1680 (Mo)	Да		[166]
(Ni, Mo)/Al ₂ O ₃	H ₂ S/H ₂ ; 400 °C вакуум, 500 °C	NO, O ₂	1845 (Ni) 1690 (Mo)	Да —	NO: Ni ≤ 0.63	[167]
(Ni, W)/Al ₂ O ₃		NO	1840 (Ni) 1765; 1700 (W)	Нет		[168]
Mo/Al ₂ O ₃		CO	—	—		[169]
(Co, Mo)/Al ₂ O ₃	тиофен/H ₂ ; 400 °C	CO	2065 (Co)	Да		[170]
(Ni, Mo)/Al ₂ O ₃	H ₂ S/H ₂ ; 400 °C	CO	2070 (Ni) 2120 (Mo)	—		[171]
(Ni, W)/Al ₂ O ₃	DMDs; 350 °C или H ₂ S/H ₂ ; 400–450 °C	CO	2127 (W) 2090 (Ni) 2073 (W)	Да	CO: Ni ≤ 0.09 S: W ≥ 2	[160]
(Co, Mo)/Al ₂ O ₃	H ₂ S/H ₂ ; 400–600 °C	CO; (CO + NO)	2065 (CO–Co) 2075 (CO–Mo) 1850 (NO–Co) 1680 (NO–Mo)	—		[161]
(Co, Mo)/Al ₂ O ₃	H ₂ S/H ₂ ; 400 °C	CO	2110 (CO–Mo) 2065 (CO–Co)	—		[172]

* Стехиометрическое отношение NO (CO):Ni (Co) рассчитано из экспериментальных данных, исходя из максимального количества адсорбированного NO или CO.

** Тире — не указано.

Поэтому стехиометрия адсорбатов: металл должна отражать долю атомов металла на периферии одиночного пакета MoS_2 (WS_2) или СБМС, что, в принципе, дает возможность оценить его размеры.

Действительно, как показано в [48], стехиометрия O : Mo в сульфидных катализаторах $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (МКП) постоянна и равна 0.15 независимо от содержания Mo в катализаторе [175]. Как отмечалось в [50], атомное отношение S : Mo в этих катализаторах близко к 2. Если предположить, что одиночный пакет MoS_2 кристаллизуется в виде правильного гексагона, имеющего 15 % атомов Mo в боковой грани (3030), то можно показать, что размер этого гексагона будет $\approx 25 \text{ \AA}$ в диаметре, что хорошо согласуется с данными электронной микроскопии [176] (см. рис. 2.13). Кроме того, в биметаллическом сульфидном катализаторе $(\text{Ni}, \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (МКП) стехиометрия O : Ni = 1.0 [177]. Это означает, что все атомы Ni находятся на периферии СБМС и доступны для хемосорбции и активации реагирующих молекул.

Более сложная картина наблюдается для сульфидных катализаторов, приготовленных методом пропитки [178, 179]. В этом случае стехиометрия адсорбции O_2 зависит от содержания Mo в катализаторе, условий предобработки катализатора и природы носителя. При этом на поверхности катализатора обнаружено по крайней мере два типа адсорбционных центров, один из которых реагирует с водой, а другой нет.

Очевидно, что в общем случае число мест для адсорбции O_2 будет зависеть от метода приготовления и активации катализаторов, от условий их предобработки, содержания и соотношения компонентов, природы носителя и многих других параметров (см. табл. 3.8). Кроме того, в процессе термообработки в водороде при высокой температуре MoS_2 теряет серу и превращается в нестехиометрический сульфид, адсорбционные свойства которого могут существенно отличаться от MoS_2 [150]. Наличие других адсорбционных центров, отличных от MoS_2 , также может усложнить общую картину. Тем не менее в большинстве случаев была обнаружена корреляция между адсорбционной емкостью катализаторов по отношению к кислороду и их каталитической активностью в реакциях гидрогенолиза C–S-связи (см. табл. 3.8). Однако, как правило, адсорбционную емкость катализаторов связывали с наличием анионных вакансий MoS_2 или СБМС, поэтому в табл. 3.8 приведены данные по стехиометрии O : Ni (Co), пересчитанные на основе экспериментальных данных оригинальных работ. Видно, что эти данные достаточно противоречивы, что отражает необходимость разработки стандартной процедуры как активации катализаторов, так и хемосорбции кислорода.

Основным недостатком кислорода как тестовой молекулы является невозможность детектировать формы ее адсорбции с помощью ИК-спектроскопии, поэтому места адсорбции кислорода на поверхности катализаторов остаются неизвестными. В этом плане молекулы NO и CO являются наиболее информативными, их использование в качестве тестовых молекул позволяет различать адсорбционные центры различной природы, что особенно важно для биметаллических катализаторов (см. табл. 3.9). Кроме того, методом ИК-спектроскопии удастся выделить различные состояния Mo в нанесенных катализаторах.

Сравнение интенсивности полос в ИК-спектрах поглощения NO, адсорбированного на моно- и биметаллических катализаторах, показало [164], что добавление Ni или Co к Mo приводит к уменьшению интенсивности полосы NO, адсорбированного на Mo, и росту интенсивности полосы NO, адсорбированного на Ni (Co). Активность в гидрогенолизе C–S-связи не коррелирует ни с общим количеством адсорбированного NO, ни с количеством NO, адсорбированного на Mo, и в то же время найдена хорошая корреляция между активностью и интенсивностью полосы поглощения NO, адсорбированного на Ni (Co).

Эти данные являются яркой иллюстрацией того, что, во-первых, атомы Ni (Co) занимают позиции на периферии одиночного пакета MoS_2 и делают недоступными для адсорбции NO атомы Mo и, во-вторых, активность катализаторов обусловлена именно атомами Ni (Co), находящимися в боковой грани СБМС.

В работе [166] показано, что наиболее важным параметром, характеризующим активность катализаторов, является нормализованная интенсивность полос $I_{(\text{NO/Co})} : I_{(\text{NO/Mo})}$, которая для наиболее активных катализаторов близка к 2. Это означает, что активность увеличивается при уменьшении доли Mo, доступной для адсорбции NO, и при увеличении доли Co, адсорбирующего NO. По нашему мнению, это является дополнительным доказательством в пользу Co как активного центра сульфидных катализаторов, хотя в оригинальной работе [166] эти данные интерпретировались по-другому.

В большинстве исследований, приведенных в табл. 3.8 и 3.9, наблюдалась хорошая корреляция между активностью и количеством адсорбированных молекул, однако центрами адсорбции рассматривались анионные вакансии, образовавшиеся в результате восстановления поверхности катализатора. Анализ условий осернения и предобработки катализаторов перед адсорбцией молекул, а также количества адсорбированных молекул позволяет сделать иное заключение. Действительно, после осернения в смеси ($\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$) при 400 °C и вакуумировании образца (или его продувки инертным газом) создание такого большого количества анионных вакансий (до 50 % от общего количества S в катализаторе [161]) вряд ли возможно.

Исходя из принципа электронейтральности макромолекул MoS_2 (WS_2) и СБМС на их основе, наиболее вероятными местами для адсорбции донорных молекул являются координационно-ненасыщенные атомы Mo (W) в боковой грани (3030) дисульфидов (см. рис. 2.21) или Ni (Co) в боковой грани (1010) в биметаллических катализаторах (см. рис. 2.30). Это объясняет данные работ [164–166], где было обнаружено, что увеличение содержания Ni (Co) в катализаторе приводит к росту интенсивности полос $I_{(\text{NO/Ni})}$ и $I_{(\text{NO/Co})}$ и уменьшению интенсивности полосы $I_{(\text{NO/Mo})}$. Можно предположить, что в предельном случае, когда все места в боковой грани СБМС будут заняты Ni (Co), интенсивность полосы $I_{(\text{NO/Mo})}$ (или $I_{(\text{CO/Mo})}$) упадет до нуля. Повидимому, такая ситуация реализуется в катализаторах $(\text{Ni,Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ [177], где была обнаружена стехиометрия O : Ni = 1.0.

Таким образом, адсорбция тестовых молекул на сульфидных катализаторах ГДС является очень важным и чувствительным инструментом для определения числа активных центров данных катализаторов и, следовательно, атомной каталитической активности. Основными проблемами, которые необходимо решить для широкого использования данной методики тестирования катализаторов, являются, на наш взгляд, следующие. Во-первых, необходимо изучить адсорбцию молекул на хорошо охарактеризованных образцах MoS_2 /носитель (распределение частиц по размерам, стехиометрия S : Mo = 2.0 и т. д.) с тем, чтобы установить число центров, доступных для адсорбции молекул на периферии одиночного пакета. Во-вторых, необходимо разработать стандартную процедуру осернения и предобработки образцов и исключить возможность образования нестехиометрических сульфидов. В-третьих, следует разработать стандартную процедуру адсорбции молекул для количественного определения всех атомов, находящихся на периферии СБМС. Решение этих задач позволит тестировать разрабатываемые катализаторы параллельно и независимо от изучения их каталитических свойств.

3.7. Концепция об определяющей роли энергии связи металл–сера в гетерогенном катализе сульфидами металлов

Говоря о происхождении данной концепции, можно провести аналогию с оксидными катализаторами, поскольку в середине 1950-х гг. Г.К. Боресковым была выдвинута гипотеза об определяющей роли энергии связи кислорода с поверхностью оксидов в каталитическом окислении субстратов на твердых катализаторах [34, 35]. Наиболее последовательно эта концепция развивалась В.В. Поповским [180]. Однако уже в то время было обнаружено, что многие процессы парциального окисления не подчиняются основным закономерностям реакций глубокого окисления. Поэто-

му параллельно развивалась концепция слитного механизма взаимодействия реагирующих веществ между собой и с твердым катализатором [34].

По-видимому, в работе [33] впервые была выдвинута гипотеза об участии анионных вакансий сульфидных катализаторов в каталитической реакции, хотя в ней не было приведено никаких экспериментальных свидетельств в пользу такого механизма. Однако впоследствии именно на эту работу были сделаны многочисленные ссылки для обоснования разрабатываемой концепции. Анионные вакансии образуются на поверхности сульфидных катализаторов в результате взаимодействия поверхностных атомов серы с водородом при повышенных температурах и их удаления в виде сероводорода.

Для обоснования концепции об определяющей роли энергии связи атомов серы с поверхностью сульфидных катализаторов в их каталитической активности исследуются следующие корреляционные зависимости.

1. Определение прочности связи серы с поверхностью сульфидных катализаторов в условиях их температурно-программируемого восстановления в атмосфере водорода.

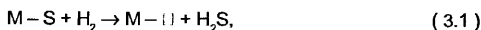
2. Определение подвижности поверхностных атомов серы по измерению скорости изотопного обмена сероводорода из газовой фазы с поверхностью твердых катализаторов.

3. Термохимические расчеты квантово-химическими методами.

Рассмотрим эти корреляционные зависимости более подробно.

3.7.1. Прочность связи серы с поверхностью сульфидных катализаторов

Температурно-программируемый нагрев (ТПН) твердых катализаторов в атмосфере того или иного газа (или смесей газов) является достаточно распространенным и информативным методом изучения природы поверхностных соединений и возможных интермедиатов каталитических реакций, в то же время прост в экспериментальном исполнении [181, 182]. В приложении к сульфидным катализаторам наиболее часто используется метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ) в атмосфере водорода, поскольку в этом случае предполагается установить корреляцию между прочностью связи поверхностных атомов серы с катализатором и его каталитической активностью. В этом случае ожидается взаимодействие водорода с поверхностными атомами серы и их удаление в виде сероводорода с образованием анионных вакансий:



где $\square$ обозначает анионную вакансию. *A priori* предполагается, что количество удаляемого сероводорода есть количественная мера вакансий, образующихся на поверхности сульфидных катализаторов.

Уже в одной из первых работ по ТПВ сульфидных катализаторов [183] было показано, что первый максимум выделения сероводорода находится при температуре 320 и 380 °C для (Ni,Mo) и (Co,Mo) катализаторов соответственно. Дальнейшее повышение температуры приводило к непрерывному выделению сероводорода. Аналогичные результаты получены в [184], где обнаружено непрерывное выделение сероводорода при температуре выше 300 °C как для монометаллических, так и для биметаллических сульфидных катализаторов, откуда сделано заключение, что никель не влияет на природу поверхностных соединений серы.

ТПВ массивного дисульфида молибдена начинается при температурах выше 700 °C [185]. Для нанесенных на Al_2O_3 катализаторов здесь обнаружена нестехиометрическая сера S_x , которая, предположительно, является адсорбированной на поверхности моно- и биметаллических сульфидных катализаторов, как это имеет место в случае кислорода, адсорбированного на оксидных катализаторах. Именно эта нестехиометрическая сера легко гидрируется водородом при низких темпера-

усиливается при температурах выше 500 °С. Авторы работы [188] не отрицают возможность существования нестехиометрической серы, образовавшейся при осернении катализаторов в результате разложения сероводорода, однако не исключают существование и других источников H_2S , например S–H-групп.

Массивный NiS и нанесенные на SiO_2 высокодисперсные частицы сульфидов Ni начинают восстанавливаться в токе водорода уже при 100 °С (рис. 3.27, табл. 3.10, 3.11). При скорости роста температуры 0,2 °С/с ультрадисперсные частицы сульфидов Ni в катализаторах "металлоорганического происхождения" восстанавливаются до металла при нагреве до температуры 500 °С (см. табл. 3.10), тогда как массивный α -NiS и грубодисперсные частицы сульфидов Ni в пропиточных катализаторах в этих условиях восстановления теряют лишь 70 % серы (см. табл. 3.10, 3.11) [45]. Максимальная скорость восстановления наблюдается при температуре 300 °С (см. рис. 3.27), при этом профиль линии ТПВ катализаторов NiS/ SiO_2 (МОП) представлен достаточно узким и симметричным максимумом, тогда как линия ТПВ катализаторов NiS/ SiO_2 (СТ) имеет сложный профиль с несколькими максимумами. Это говорит об однородном составе катализаторов "металлоорганического происхождения".

Значительно труднее восстанавливаются сульфиды Mo и W. Массивный хорошо окристаллизованный WS_2 теряет лишь 0,1 % серы при восстановлении до температуры 500 °С (см. табл. 3.10), тогда как аморфный WS_2 восстанавливается более легко. Сравнение морфологии поверхности этих образцов (см. рис. 2.2, 2.3) показывает, что удаление серы происходит с боковых граней пакетов WS_2 . Массивный MoS_2 восстанавливается в этих условиях достаточно легко по сравнению с WS_2 .

Нанесенные на SiO_2 сульфиды Mo и W начинают терять серу с высокой скоростью при температуре 100 °С, и вплоть до температуры 500 °С происходит непрерывное удаление H_2S (см. рис. 3.27), при этом более дисперсные катализаторы

Таблица 3.10

Данные ТПВ для массивных сульфидных катализаторов

Катализатор	$S_{уд}, м^2/г$	$\delta_S^*, \%$
NiS	14	68.0
MoS_2	7.2	1.5
WS_2	7.6	0.1
WS_2	75	0.9
0.3Ni/ MoS_2	–	4.0
0.18Ni/ WS_2	10	0.6
0.6Ni/ WS_2	39	4.7

* Доля серы, выделившейся до 500 °С, в пересчете от общего содержания серы в катализаторе.

Таблица 3.11

Химический состав и данные ТПВ нанесенных сульфидных катализаторов

Катализатор	Атомное отношение S : M (хим. анализ)*		$\delta_S^{**}, \%$	
	до ТПВ	после ТПВ	Хим. анализ	Данные ТПВ
2.4Ni/ SiO_2 (МОП)	0.9	0.1	87	100
2.3Ni/ SiO_2 (СТ)	1.0	0.4	62	75
3.9Mo/ SiO_2 (МОП)	2.0	1.5	27	44
8.0Mo/ SiO_2 (СТ)	1.8	1.7	8	15
4.3W/ SiO_2 (МОП)	1.3	0.9	30	22
8.5W/ SiO_2 (СТ)	1.7	1.5	12	8
(0.8Ni, 2.9Mo)/ SiO_2 (МОП)	2.3	1.5	35	48
(2.0Ni, 8.0Mo)/ SiO_2 (СТ)	2.2	1.7	24	23
(0.6Ni, 4.3W)/ SiO_2 (МОП)	–	–	–	31
(2.0Ni, 8.5W)/ SiO_2 (СТ)	2.2	1.8	20	24

* Количество серы в биметаллических катализаторах коррелирует с количеством Mo (W) в образце.

** Доля серы, выделившейся до 500 °С, в пересчете от общего содержания серы в катализаторе.

МОП теряют больше серы по сравнению с пропиточными образцами (см. табл. 3.11). В отличие от массивных сульфидов разница в степени восстановления нанесенных сульфидов Mo и W не столь велика.

После добавления Ni к массивным MoS_2 и WS_2 количество удаляемой в виде H_2S серы существенно возрастает (см. табл. 3.10). Напротив, введение Ni в нанесенные катализаторы Mo/SiO_2 и W/SiO_2 практически не влияет на восстанавливаемость катализаторов, хотя тенденция более глубокого восстановления катализаторов МОП по сравнению с СТ сохраняется (см. табл. 3.11).

Здесь мы не будем анализировать другие работы, посвященные ТПВ сульфидных катализаторов, поскольку в большинстве случаев изучались плохо охарактеризованные образцы, а также образцы, подвергнутые термической обработке в несопоставимых условиях. Ссылки на эти работы можно найти в обзоре [118], а также в цитируемых выше работах. Следует выделить только краткое сообщение [189], в котором сделана попытка целенаправленного эксперимента по прямому получению данных о прочности связи серы и количества анионных вакансий с каталитической активностью, однако отсутствие достаточной информации об условиях проведения экспериментальных исследований не позволяет удостовериться в надежности сделанных выводов.

3.7.2. Подвижность поверхностных атомов серы

Для определения подвижности поверхностного кислорода в оксидных катализаторах широко использовался метод гетерообмена молекулярного кислорода с кислородом решетки твердого оксида [34, 35, 180, 190]. В сульфидных катализаторах также применяется метод гетерообмена сероводорода, меченого изотопом ^{35}S . По-видимому, в работе [191] впервые было показано, что гетерообмен H_2^{35}S с поверхностью массивного и нанесенного WS_2 протекает уже при комнатной температуре в растворе толуола. Это обстоятельство было использовано для определения удельной поверхности сульфидных катализаторов. Впервые газофазная реакция проведена в [192], где показано, что обмен идет уже при температуре 70 °C.

В работах В.М. Когана с соавт. [193, 194] впервые было обнаружено наличие радиоактивного сероводорода в продуктах реакции гидрогенолиза тиюфена на сульфидных катализаторах, содержащих радиоактивную серу. На основе анализа кинетических кривых, полученных в импульсном режиме, сделан вывод об участии атомов серы катализатора в реакции и о существовании двух типов подвижной серы, способной к быстрому и медленному обмену [195].

Наконец, в работах T. Kabe et al. [196–198] представлены систематические исследования по изучению превращения радиоактивного дибензотиофена [^{35}S]DBT на различных катализаторах в условиях катализа. Основным результатом этих работ является обоснование механизма реакции гидрогенолиза C–S-связи с участием анионных вакансий. Аргументация базируется на наблюдениях появления или исчезновения радиоактивного сероводорода в продуктах реакции гидрогенолиза [^{35}S]DBT после периодического изменения условий реакции.

Теми же авторами изучена реакция гетерообмена H_2^{35}S с поверхностью сульфидных катализаторов при высоком давлении водорода 10–50 атм [199, 200]. Показано, что количество “мобильной” серы не зависит от давления, однако зависит от температуры: отношение количества “мобильной” серы к ее общему содержанию изменяется от 10 % при 200 °C до 44 % при 400 °C. Скорость обмена понижается при уменьшении концентрации сероводорода в газовой фазе, однако количество “мобильной” серы при этом не изменяется. Здесь следует подчеркнуть, что обмен с заметной скоростью протекает уже при 200 °C, когда ни о какой реакции гидрогенолиза C–S-связи и речи быть не может.

В высокодисперсных сульфидных катализаторах “металлоорганического происхождения” гетерообмен H_2^{35}S протекает при температуре 150 °C и ниже [201]. Скорость гетерообмена H_2^{35}S с поверхностью сульфидных катализаторов изменя-

Рис. 3.28. Изменение во времени скорости гетерообмена $H_2^{35}S$ с поверхностью сульфидного катализатора $3.9Mo/SiO_2$ "металлоорганического происхождения".

Температура реакции, °C: 1 – 152; 2 – 189; 3 – 222; 4 – 263; 5 – 298.

Гетерообмен проводили в статической циркуляционной установке при парциальном давлении сероводорода $4 \cdot 10^3$ Па и общем давлении гелия $1.2 \cdot 10^5$ Па в области температур 150–300 °C. Скорость гетерообмена определяли согласно уравнению

$$-\ln(1-F) = \frac{N_s + N_g}{N_s \cdot N_g} \cdot V \cdot t,$$

где V – скорость гетерообмена, атом/с; N_s , N_g – число обменивающихся атомов в катализаторе и в газовой фазе; t – время, с; F – степень обмена, определяемая как

$$F = \frac{I - I_0}{I_0 - I_\infty},$$

где I_0 , I_∞ , I – радиоактивность газовой фазы в начальный момент времени, при равновесии и текущая соответственно. Величину I_0 определяли путем введения $H_2^{35}S$ в условиях эксперимента в отсутствие катализатора. Скорость гетерообмена определяли как тангенс угла наклона на кривой зависимости $-\ln(1-F)$ от t и нормировали к количеству серы в образце. Поскольку равновесие в условиях эксперимента (температура 150–300 °C, время 1 ч) не достигалось на всех катализаторах, после окончания эксперимента температуру реакции поднимали до 400 °C, при которой равновесие устанавливалось в течение 20–30 мин. Для всех типов изученных катализаторов характер изменения радиоактивности в газовой фазе практически одинаков: после быстрого гетерообмена в начальный момент времени его скорость заметно уменьшалась во времени, поэтому для сравнения катализаторов пользовались начальной скоростью гетерообмена, которую определяли как тангенс угла наклона к кинетической кривой в начальный момент времени. Такой характер гетерообмена говорит об энергетической неоднородности атомов серы в сульфидных катализаторах: наиболее быстро обмениваются атомы серы в боковой грани одиночного пакета MoS_2 , тогда как скорость гетерообмена H_2S с базальной плоскостью невелика.

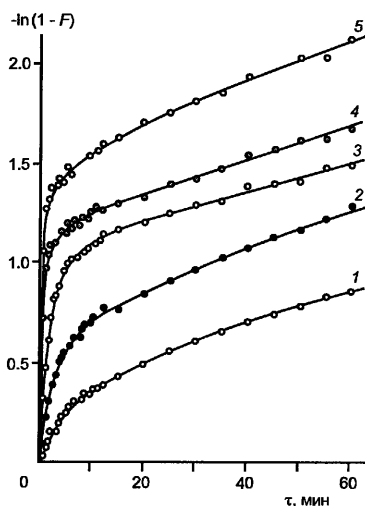


Таблица 3.12

Сравнение скорости "быстрого" гетерообмена $\left(F, \frac{\text{моль S}}{\text{моль (Ni+M)} \cdot \text{с}} \right)$ и каталитической активности в реакции гидрогенолиза тиафена $\left(A, \frac{\text{моль C}_4\text{H}_4\text{S}}{\text{моль (Ni+M)} \cdot \text{с}} \right)$

Катализатор	Метод синтеза*	$F \cdot 10^3$		$A \cdot 10^3$	
		250 °C	300 °C	250 °C	300 °C
3.9Mo/SiO ₂	МОП	14.5	42	0.058	0.53
(1.1Ni, 2.7Mo)/SiO ₂		16.6	36	0.77	4.5
(1.6Ni, 7.8W)/SiO ₂		12.6	25	1.35	12.3
4.3Mo/SiO ₂	СТ	9.8	20	0.031	0.22
(2.5Ni, 9.5Mo)/SiO ₂		4.9	9	0.13	2.5
(2.4Ni, 8.5W)/SiO ₂		4.9	10	0.14	1.5

* МОП – "металлоорганического происхождения", СТ – "стандартный" метод пропитки.

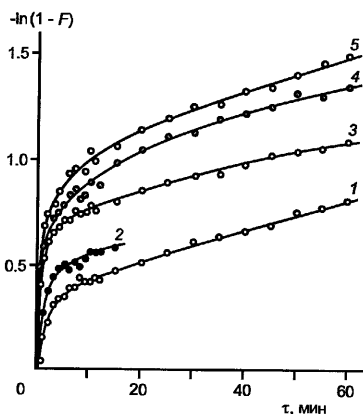


Рис. 3.29. Изменение во времени скорости гетерообмена $H_2^{35}S$ с поверхностью сульфидного катализатора (1.1Ni, 2.7Mo)/ SiO_2 "металлоорганического происхождения".

Температура реакции, °C: 1 – 148; 2 – 187; 3 – 223; 4 – 253; 5 – 295.

Добавление Ni к сульфидному Mo катализатору не меняет ни характер изменения гетерообмена, ни его скорость. Это говорит о том, что определяющим параметром является структура одиночного пакета MoS_2 . Локализация атомов Ni в его боковой грани не меняет его структуру, поэтому и скорость гетерообмена не изменяется. Более высокая (в 2 раза) начальная скорость гетерообмена с поверхностью сульфидных катализаторов "металлоорганического происхождения" по сравнению с пропиточными катализаторами может быть объяснена их более высокой дисперсностью.

ется во времени и уменьшается с увеличением глубины обмена (рис. 3.28) [201]. Это говорит об энергетической неоднородности атомов серы в поверхностных сульфидах Mo и W. Очевидно, что в первую очередь и с высокой скоростью обмениваются атомы серы в боковых гранях пакетов MoS_2 и WS_2 , а скорость обмена атомов серы в базальных плоскостях достаточно мала. Подтверждением этому служат данные о скоростях гетерообмена катализаторов Mo/ SiO_2 (см. табл. 3.7): в более дисперсных катализаторах МОП (доля боковых граней выше) скорость гетерообмена выше, чем на "стандартных" катализаторах, приготовленных методом пропитки.

После добавления Ni к катализаторам Mo/ SiO_2 скорость "быстрого" гетерообмена заметно упала (табл. 3.12), хотя характер обмена не изменился (рис. 3.29). Активность же биметаллических катализаторов в реакции гидрогенолиза тиафена возросла более чем на порядок (см. табл. 3.8). Кроме того, скорость гетерообмена на катализаторах (Ni,W)/ SiO_2 ниже, чем на (Ni,Mo)/ SiO_2 , хотя активность гораздо выше. Отметим, что скорость гетерообмена при одинаковых температурах не менее чем на порядок выше скорости каталитической реакции (см. табл. 3.12), несмотря на существенную разницу в давлении ($1.2 \cdot 10^6$ Па в гетерообмене и $2 \cdot 10^6$ Па в каталитической реакции).

Если сравнить температурную зависимость реакций гетерообмена со скоростью реакции гидрогенолиза тиафена (рис. 3.30), видно, что скорость ге-

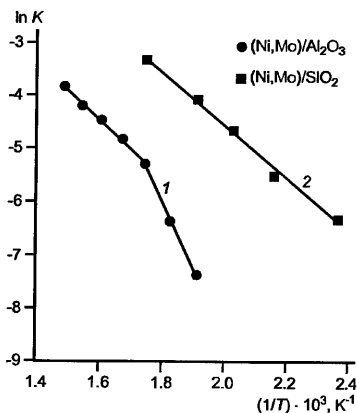


Рис. 3.30. Температурные зависимости скоростей гидрогенолиза (K) тиафена (1) и изотопного гетерообмена $H_2^{35}S$ (2) на сульфидных катализаторах (Ni,Mo)/ Al_2O_3 .

Таблица 3.13

Сравнение количества удаленной серы в процессе ТПВ сульфидных катализаторов (% от ее первоначального содержания) и величины начальной скорости изотопного H_2^{35}S гетерообмена при 300 °С $\left(F, \frac{\text{моль } \text{C}_4\text{H}_4\text{S}}{\text{моль } (\text{Ni} + \text{M}) \cdot \text{с}} \right)$ с активностью катализаторов в реакции гидрогенолиза тиафена при 300 °С $\left(A, \frac{\text{моль } \text{C}_4\text{H}_4\text{S}}{\text{моль } (\text{Ni} + \text{M}) \cdot \text{с}} \right)$

Катализатор	ТПВ	$F \cdot 10^3$	$A \cdot 10^3$
Ni/SiO ₂	100	–	0.2
Mo/SiO ₂	95	42	0.5
(Ni, Mo)/SiO ₂	41	36	6.0
W/SiO ₂	26	–	0.3
(Ni, W)/SiO ₂	31	25	12.3

терообмена на 2–5 порядков превышает скорость каталитической реакции в области средних температур (250–300 °С). При более низких температурах реакция гидрогенолиза тиафена вообще не протекает вследствие большей энергии активации, тогда как гетерообмен протекает легко при низкой энергии активации. Поэтому в работах [201, 202] сделан вывод о том, что гетерообмен и гидрогенолиз протекают одновременно и независимо на поверхности сульфидных катализаторов в условиях каталитической реакции по различным, не связанным между собой механизмам.

Таким образом, данные ТПВ и гетерообмена на нанесенных сульфидных катализаторах убедительно свидетельствуют о том, что между количеством удаляемой серы (число анионных вакансий) и скоростью гетерообмена (подвижность поверхностных атомов серы), с одной стороны, и скоростью каталитической реакции – с другой, не существует прямой зависимости: скорость гетерообмена H_2^{35}S с поверхностью сульфидных катализаторов Mo/SiO₂ и W/SiO₂ уменьшается, а количество серы, удаленной в процессе ТПВ, практически не меняется после добавления Ni, в то время как активность катализаторов возрастает во много раз (табл. 3.13). Эти данные ставят под сомнение возможность участия анионных вакансий в каталитическом цикле.

3.7.3. Квантово-химические расчеты

В связи с тем, что концепция энергии связи доминирует в представлениях о механизме реакции гидрогенолиза C–S-связи на сульфидных катализаторах, были сделаны многочисленные попытки обосновать существующую гипотезу с точки зрения возможности образования вакансий и их участия в координации S-содержащей молекулы, а также объяснить синергизм как явление природы.

По-видимому, впервые вопрос об электронном взаимодействии молекулы тиафена с ионом молибдена рассмотрен в работе [203]. Несмотря на то, что за основу принята неадекватная модель активного центра (молибден в кислородном окружении), с помощью расширенного метода Хюккеля удалося продемонстрировать донорно-акцепторное взаимодействие молекулы тиафена с вакантной d_{z^2} -орбиталью Mo^{4+} с d^2 -электронной конфигурацией. Исходя из прочности связи Mo–S делается заключение, что активный центр Mo^{3+}, d^3 более предпочтителен вследствие более благоприятной энергетической возможности удаления серы и регенерации активного центра.

В рамках того же расширенного метода Хюккеля в [204, 205] была изучена адсорбция тиафена на кластере молибдена и на атомах кобальта в составе гипотетического активного центра. Результаты демонстрируют в неявном виде два варианта адсорбции тиафена: либо односточечную на анионной вакансии, либо двух- или четырехточечную на атомах кобальта.

Впоследствии, однако, работ в этом направлении (имеется в виду электронная конфигурация активного атома металла и его взаимодействие с реагирующей молекулой) не проводилось, а основное внимание исследователей было сосредоточено на поисках общих закономерностей изменения каталитических свойств от электронной структуры сульфидов переходных металлов. Дело в том, что в [140] была обнаружена интересная вулканообразная зависимость активности сульфидов переходных металлов второго и третьего ряда, достигающая 2–3 порядков в реакции гидрогенолиза дибензотиофена. В то же время для переходных металлов первого ряда эта зависимость слабо выражена. Интерес к данным исследованиям заключается в том, что на основе полученных закономерностей можно было бы получить универсальный ключ к разгадке катализа сульфидными металлами как явления природы, поскольку подобные вулканообразные зависимости были получены и для других систем, включая металлы и оксиды [206]. Кроме того, бинарные сульфиды переходных металлов хорошо изучены физическими и структурными методами (см., например, [207, 208] и ссылки в них). При этом важным свойством бинарных сульфидов, которое и взято за основу теоретических исследований, является то, что доминирующий вклад в электронную структуру дисульфида вносит ковалентность связи металл–сера [209, 210].

Такие расчеты, призванные определить, как изменяется электронная структура переходного металла в зависимости от его положения в периодической таблице и какой электронный фактор определяет каталитическую активность, были выполнены в работах [210–212]. В рамках расчета методом $\chi\alpha$ -рассеянных волн (SCF- $\chi\alpha$) рассмотрены энергетические уровни и распределение зарядов для октаэдрических кластеров MS_6^{2-} . Центральный атом в этих кластерах варьировался в рамках металлов первого и второго переходных рядов, при этом формальная степень окисления серы была S^{2-} , а формальная степень окисления металла соответствовала полученной экспериментально. Оказалось, что определенная таким образом ковалентность связи металл–сера не коррелирует в явном виде с активностью сульфидов. Тем не менее была обнаружена корреляция между числом d электронов на верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) переходного металла и активностью его сульфида. На основе анализа симметрии ВЗМО делается заключение, что необходимым условием высокой активности является не только число электронов на ВЗМО, но и то, что данная ВЗМО должна иметь $2t_{2g}$ -симметрию. Поскольку прямой корреляции ковалентности связи металл–сера с активностью не наблюдается, вводится новый параметр B , который определяет прочность этой связи. Этот параметр находится из уравнения

$$B = n_{\sigma} D_{\sigma} + n_{\pi} D_{\pi},$$

где D_{σ} и D_{π} определяют вклад d -орбиталей металла в σ - и π -связывающие орбитали; n_{σ} и n_{π} – число σ - и π -связывающих электронов соответственно. Таким образом, произведения $n_{\sigma} D_{\sigma}$ и $n_{\pi} D_{\pi}$ являются мерой относительного вклада σ - и π -составляющей в прочность связи металл–сера. Однако и в этом случае корреляционная зависимость неудовлетворительна, поэтому вводится параметр активности

$$A_2 = nB,$$

который уже достаточно хорошо коррелирует с активностью [210]. Физический смысл этого параметра, вообще говоря, неясен.

Основной целью любых теоретических исследований является объяснение наблюдаемых закономерностей химических превращений на реальных катализаторах, поэтому описываемый подход был использован для объяснения природы синергизма в сульфидных катализаторах гидроочистки. Для этой цели был выбран модельный кластер $[MoM'S_3]^{2-}$, где M' – металл первого переходного ряда, который представляет собой два октаэдра MS_6 , связанных по основанию тремя атомами серы. Как показали расчеты [210, 211], в случае $M' = Co, Ni$ $3d^7e$ электроны с атома

"промотора" передаются на более низкую $Mo\ 4d^{*}t_{2g}$ -орбиталь, при этом молибден формально восстанавливается. В случае Cu передача электронов осуществляется в обратном направлении. Для Fe и Zn обмена электронами с молибденом не происходит, для остальных металлов первого переходного ряда ситуация неясна. Таким образом, промотирующий эффект объясняется передачей электронов на ВЗМО молибдена. Поскольку эти электроны находятся на антисвязывающей орбитали, прочность связи $Mo-S$ уменьшается, что приводит к уменьшению параметра активности B и возрастанию каталитической активности. Таким образом, роль "промотора" сводится к увеличению или уменьшению числа электронов на антисвязывающей орбитали молибдена: чем выше электронная плотность на металле, тем выше активность катализатора. Активными центрами являются анионные вакансии, образование которых облегчается при ослаблении связи $Mo-S$.

Однако рассмотренные корреляционные зависимости не объясняют, почему линейная комбинация рассчитанных электронных параметров определяет каталитические свойства. Поэтому в работах Н. Topsøe et al. [213, 214] были выполнены расчеты зонной структуры бинарных сульфидов переходных металлов неэмпирическими методами. В основе всех расчетов заложена идея об определяющей роли прочности связи металл–серы в активности катализаторов, поэтому авторы назвали данную гипотезу моделью энергии связи (МЭС). МЭС рассматривает гибридизацию валентных состояний серы с d -состояниями переходного металла и гибридизацию состояний серы с s -состоянием металла. С комбинированием различных термов рассчитывается суммарная энергия связи серы в бинарных сульфиды переходных металлов. Рассчитанная таким образом прочность связи серы хорошо коррелирует с наблюдаемыми изменениями активности. Отсюда делается вывод, что активность сульфидов переходных металлов обусловлена компромиссом между выигрышем энергии в результате гибридизации с валентными состояниями серы и потерей энергии, обусловленной ослаблением связи металл–металл, когда атомы серы находятся на поверхности. Эта точка зрения принципиально отличается от рассмотренной выше тем, что должен существовать оптимум прочности связи металл–серы для обеспечения максимальной активности катализаторов. Таким образом, скорость реакции гидрогенолиза C–S-связи пропорциональна концентрации анионных вакансий на поверхности сульфидных катализаторов, которая зависит от состава реакционной смеси и прочности связи металл–серы.

В развитие МЭС, на следующем этапе рассматривается возможность образования вакансий на боковой грани одиночного пакета дисульфида молибдена [215]. В рамках теории самосогласованного функционала плотности (DFT) показано, что удаление атома серы из боковой грани ($30\bar{3}0$) MoS_2 (см. рис. 2.21) требует не менее 30 ккал/моль. Существенно меньше требуется затратить энергии (11 ккал/моль) для удаления серы из плоскости ($10\bar{1}0$). Особо следует подчеркнуть, что межатомные расстояния в одиночном пакете дисульфида молибдена без анионных вакансий, рассчитанные в рамках метода DFT, заметно отличаются от их значений в монокристалле. Авторы работы [215] объясняют это тем, что в расчетах рассматривается относительно небольшой участок поверхности.

После замещения части атомов молибдена на атомы кобальта удаление атома серы, связанного одновременно и с молибденом, и с кобальтом, является уже термодинамически выгодным процессом, приводящим к выигрышу энергии 8 ккал/моль. В то же время "оставшийся" атом серы оказывается очень прочно связанным с матрицей (53 ккал/моль), что находится в соответствии с рассчитанными длинами связей $Co-S$ (2.34 и 2.24 Å соответственно).

Следующим этапом развития МЭС стала работа [216], в которой авторы попытались обосновать геометрическую форму активного компонента с максимально возможным числом анионных вакансий, что, по их мнению, должно привести к наиболее активным катализаторам. Толчком для такого рассмотрения послужили исследования методом сканирующей туннельной электронной микроскопии нано-

кластеров сульфида молибдена [217, 218]. Мы вернемся к этому вопросу ниже, здесь же отметим основной результат работы [216]. Поскольку возможное количество анионных вакансий на боковой грани правильного гексагона весьма ограничено (см. рис. 2.21), авторы работы [216] предположили, что геометрическая форма активного компонента может быть динамической функцией условий реакции. Поэтому треугольная конфигурация активного компонента является наиболее подходящей формой для получения наибольшей концентрации активных центров (анионных вакансий) на единицу объема активного компонента. Выполненные DFT расчеты подтвердили, что чем выше дефектность структуры активного компонента, тем меньше прочность связи металл–сера и тем выше активность катализаторов.

Обратимся теперь к результатам [217, 218], имевшим резонанс в научных кругах [219]. Нанокластеры сульфида молибдена были получены напылением на поверхность монокристалла Au(111) атомов молибдена в атмосфере сероводорода при 400 К и затем отожжены при 673 К также в атмосфере сероводорода. Методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) были обнаружены островки преимущественно треугольной формы со средней длиной ребра 30 Å. Эти островки являются нанокластерами сульфида молибдена, ориентированными базальной плоскостью (0001) параллельно плоскости Au(111). Получены изображения нанокластера с атомным разрешением, из которых определены межатомные расстояния (3.15 ± 0.05 Å), что совпадает с межатомными расстояниями в дисульфиде молибдена. Отсюда был сделан вывод о том, что действительно получен нанокластер MoS_2 треугольной формы, причем боковые грани ограничены одиночными атомами серы в нерегулярных позициях решетки. После обработки такого кластера атомарным водородом на снимках с атомным разрешением были обнаружены точечные дефекты – анионные вакансии, и авторы работ [217, 218] сделали вывод, что они впервые увидели активный центр каталитической реакции.

Безусловно, представленные результаты выполнены на высочайшем экспериментальном уровне и могут быть эталоном исследования поверхности твердых тел с атомным разрешением. Однако попробуем взглянуть на эти результаты с других позиций: насколько полученная картина адекватна реальным каталитическим системам.

Во-первых, настораживает необычная треугольная форма частиц. Согласно известным законам физики, любое конденсированное вещество обладает избыточной энергией поверхностного слоя на границе раздела фаз. Поверхностная энергия пропорциональна площади поверхности раздела фаз, поэтому она особенно возрастает в высокодисперсных системах с уменьшением размера частиц. Работа, затрачиваемая на создание единицы площади поверхности раздела фаз в обратимом изотермическом процессе, определяет удельную свободную поверхностную энергию – поверхностное натяжение. Таким образом, увеличение поверхности сопровождается затратой работы на разрыв межмолекулярных связей. Отсюда следует, что обратный процесс должен проходить самопроизвольно, поскольку сопровождается уменьшением энергии Гиббса поверхностного слоя. Так как поверхностная энергия равна произведению поверхностного натяжения на площадь поверхности, то она может уменьшаться за счет сокращения поверхности. Именно поэтому сферическая форма является термодинамически наиболее устойчивой для всех изолированных систем [220]. В случае двумерных систем такая форма представляет собой окружность. Для одиночного пакета дисульфида молибдена термодинамически наиболее устойчивой формой является правильный гексагон, что и наблюдается экспериментально. Обнаруженная в [217, 218] треугольная форма частиц свидетельствует об избытке внутренней энергии нанокластеров сульфида молибдена, поскольку они не изменили свою форму после отжига при 400 °С в атмосфере сероводорода. Это становится возможным только в случае сильного эпитаксиального взаимодействия с подложкой.

Действительно, грань Au(111) представляет собой гексагональную плотноупакованную структуру с расстоянием Au–Au = 2.884 Å. Известно, что эпитаксиальное

взаимодействие твердых тел возможно при совпадении групп симметрии контактирующих тел и при совпадении межатомных расстояний в пределах 10 % [221]. В данном случае дисульфид молибдена также кристаллизуется в гексагональную плотноупакованную структуру с параметром решетки 3.16 Å, что отличается от параметра решетки золота менее чем на 9 %. Известно также [222, с. 64], что в случае несовпадения симметрии кристаллической решетки одиночные пакеты дисульфида молибдена ориентируются перпендикулярно поверхности подложки, на которой они осаждаются тем или иным способом. Это объясняется отсутствием сильного химического взаимодействия базальной плоскости дисульфида молибдена с поверхностью подложки, поэтому стабилизация осуществляется путем образования химических связей из боковой грани MoS_2 с подложкой, например, $\text{Mo}-\text{O}-\text{M}$ или $\text{Mo}-\text{S}-\text{M}$. Параллельная ориентация пакетов наблюдалась, например, в системе $\text{MoS}_2/\text{Mo}(111)$ [223].

Второе важное следствие также вытекает из формы частиц нанокластеров. В работе [224] показано, что любая форма частиц MoS_2 , отличная от правильного гексагона, является нестехиометрической, что приводит к нарушению электронейтральности макромолекулы. При треугольной форме частиц имеется большой избыток атомов серы, что неизбежно должно приводить к образованию заряженного кластера $[\text{MoS}_2]^+$. Более того, эпитаксиальное насаживание предполагает электронное взаимодействие субстрата с подложкой. В данном случае следует ожидать переноса электронной плотности с поверхностных атомов золота на треугольный нанокластер. Большой избыток атомов серы даже по сравнению с MoS_2 находится в прямом противоречии с выводами тех же авторов о "врожденных" дефектах структуры дисульфида молибдена.

Третий важный момент связан с обнаружением дефекта – анионной вакансии, после обработки нанокластера атомарным водородом. В работах [217, 218] отмечается, что боковая грань треугольника представлена атомами серы в нерегулярных позициях кристаллической решетки нанокластера. Именно такой атом серы удаляется при взаимодействии с атомарным водородом. В то же время из DFT расчетов [215] следует, что удаление этого атома требует затрат энергии 78 ккал/моль. Это означает, что удаление таких атомов в условиях катализа невозможно, поэтому данный дефект может существовать только в ультравысоком вакууме.

И наконец, четвертый важный момент. Основной вывод работы [215] заключается в том, что предложенная модель энергии связи предполагает наличие "врожденных" дефектов – анионных вакансий. Структура пакета MoS_2 сильно деформируется, появляются новые межатомные расстояния, что способствует ослаблению связей молибден–сера. Введение кобальта еще больше деформирует структуру пакета MoS_2 . В наиболее активных катализаторах дефектность достигает максимального значения, у каждого атома кобальта имеется вакансия [216]. Треугольная геометрия оказывается предпочтительной для объяснения наименьшей прочности связи $\text{Mo}-\text{S}$, что должно способствовать повышению активности катализаторов.

Известно (см., например, [225]), что линейные размеры активного компонента не превышают 10–15 Å в наиболее активных катализаторах. Электронейтральная макромолекула MoS_2 такого размера приведена на рис. 2.21. Кроме того, на поверхности оксида алюминия активный компонент может быть представлен в виде нитеобразных структур длиной до 50 Å и высотой в несколько атомных слоев. В рамках МЭС рассматривается именно такая структура, поэтому число "врожденных" дефектов составляет один дефект на атом кобальта или один дефект на два атома молибдена. Нитеобразный одиночный пакет MoS_2 следует представить в этом случае как Mo_2S_3 , поскольку количество анионных вакансий должно соответствовать количеству дефектов. В табл. 3.14 приведены межатомные расстояния в монокристалле Mo_2S_3 [226] в сравнении с межатомными расстояниями, рассчитанными в работе [215] для дефектной структуры дисульфида молибдена. Наблюдается совпадение межатомных расстояний, что неудивительно: удаление атома серы из структуры MoS_2 неизбежно должно сопровождаться восстановлением $\text{Mo}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{II}}$.

Таблица 3.14

Сравнение межатомных расстояний в структуре монокристалла Mo_2S_3 [226] с рассчитанными в [215] межатомными расстояниями в дефектной структуре сульфида молибдена

Расстояние, Å		Источник
Mo–Mo	Mo–S	
2.86	2.31–2.72	[226]
3.208		
3.22		
2.85	2.34–2.43	[215]
3.12		

Тем не менее ни в одной работе, посвященной изучению сульфидных катализаторов методом РФЭС, не было обнаружено восстановленных форм дисульфида молибдена. Кроме того, Mo_2S_3 кристаллизуется в моноклинную структуру с пространственной группой $P2_1/m - C_{2h}^{2h}$ [226], что в корне отличается от структуры MoS_2 (см. табл. 2.2), но во всех работах по электронной микроскопии высокого разрешения зарегистрированы именно частицы MoS_2 .

Таким образом, мы видим, что в работах Н. Topsøe et al. [213–218] имеется внутреннее логическое противоречие

между наблюдаемыми экспериментальными результатами и теоретическими расчетами, которые интерпретируются в пользу развиваемой модели энергии связи. Данная концепция нуждается в логической увязке всех полученных экспериментальных и теоретических результатов с учетом законов термодинамики и структурной химии.

Концепция энергии связи положена также в основу цикла работ Р. Raybaud et al. [227–231]. В рамках неэмпирического DFT метода локального функционала плотности была изучена кристаллическая структура, электронные и энергетические свойства более 30 сульфидов переходных металлов [227, 228]. При расчетах учитывалась реальная кристаллическая структура и возможность реконструкции (релаксации) поверхностных атомов относительно объема. Принципиальным отличием от предыдущих работ является расчет энергии когезии – межмолекулярного сцепления (cohesive energy), которая, в отличие от стандартной теплоты образования сульфидов, представляет собой энергию атомизации данного соединения. Энергия связи, следовательно, представляет собой долю общей энергии межмолекулярного взаимодействия относительно этой конкретной связи. В простейшем случае прочность связи металл–сера определяется как сила межмолекулярного сцепления, деленная на число валентных связей в элементарной ячейке. Рассчитанная таким образом прочность связи металл–сера хорошо коррелирует с активностью катализаторов, определенной в [140].

В рамках используемого DFT метода в работе [228] были рассчитаны геометрическая структура поверхности одиночного пакета MoS_2 и электронная структура молибдена в боковой грани этого пакета. Показано, что боковая грань (30 $\bar{3}0$) претерпевает заметную реконструкцию: поверхностные атомы молибдена втягиваются внутрь макромолекулы на расстояние 0.04 Å, тогда как поверхностные атомы серы перемещаются в противоположном направлении на 0.6 Å. По нашему мнению, этот результат хорошо описывает поверхность реальной макромолекулы, на которую действуют силы поверхностного натяжения. Еще один важный результат работы [228] состоит в том, что реконструированная грань макромолекулы устойчива по крайней мере до 700 К.

Наконец, в следующей публикации Р. Raybaud et al. [230] рассматриваются различные места локализации кобальта в структуре MoS_2 . Оказалось, что интеркаляция кобальта, замещение атомов молибдена внутри макромолекулы, а также координация к атомам серы в боковой грани (10 $\bar{1}0$) энергетически менее предпочтительны, чем замещение атомов молибдена в боковой грани (30 $\bar{3}0$) одиночного пакета MoS_2 . Оптимизированные межатомные расстояния равны Co–S = 2.21 Å и Co–Mo = 2.84 Å, что хорошо согласуется с определенными экспериментально методом EXAFS. Базируясь на определяющей роли прочности связи металл–сера, авторы работы [231] определили энтальпию адсорбции серы на атомах металла в

боковой грани пакета MoS_2 . Следует подчеркнуть, что рассматривается именно адсорбция на координационно-ненасыщенных атомах металла, но никак не образование анионных вакансий, как это было изначально постулировано в предыдущих работах этих авторов. Адсорбция серы (по-видимому, в виде H_2S , как это следует из текста в неявном виде) рассматривается одновременно с участием двух соседних атомов металла. Оказалось, что адсорбция серы на двух атомах кобальта является слабо экзотермическим процессом (0.9 ккал/моль), теплота адсорбции возрастает для пары Co–Mo (2.3–6.9 ккал/моль) и максимальна для пары Mo–Mo (29 ккал/моль). В то же время для пар Ni–Ni и Cu–Cu адсорбция является эндотермической (–9 и –27 ккал/моль соответственно). В работе [234] не приведены теплоты адсорбции серы на одиночных атомах, что, по нашему мнению, может быть связано с их отрицательными значениями. Дело в том, что при расчете теплот адсорбции S-содержащих молекул (см. табл. 3.7) нами было обнаружено [91], что ионы Ni^{II} и Co^{II} не адсорбируют донорные молекулы, и только наличие окклюдированного водорода и d^6 -состояние активного металла способствует их адсорбции.

Мы не будем здесь подробно анализировать другие теоретические исследования, поскольку в связи с большим количеством публикаций для этого потребуются специальный тематический обзор. Приведем лишь некоторые интересные результаты, непосредственно касающиеся темы данного обсуждения. Так, в [232] показано, что создание анионной вакансии на углу макромолекулы дисульфида молибдена требует энергии не менее 5 эВ. В работе [233] рассматривается прочность связи Зр-орбиталей серы с d -орбиталями металла, но первостепенное значение придается степени окисления металла: в результате переноса электронной плотности с атомов никеля или кобальта на молибден их степень окисления выше, чем в бинарных сульфидах. Аналогичный перенос электронной плотности $\text{Ni} \rightarrow \text{MoS}_2$ обнаружен в работе [77], при этом адсорбция тиюфена рассматривается на координационно-ненасыщенных атомах, но никак не на анионных вакансиях. Адсорбция пиридина также протекает на координационно-ненасыщенных атомах молибдена [234]. Полностью оптимизированная гексагональная структура электронейтральных макромолекул $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$ была рассчитана в [235, 236]. В обоих случаях адсорбция тиюфена происходит на атомах молибдена на углах и в боковых гранях, анионные вакансии не рассматриваются.

Таким образом, несмотря на то что изначально многие авторы постулируют определяющую роль прочности связи металл–сера в активности сульфидных катализаторов, в конце концов большинство из них “забывает” включать образование анионной вакансии при адсорбции реагирующих молекул и рассматривает взаимодействие S-содержащих молекул с координационно-ненасыщенными поверхностными атомами металла. По нашему мнению, это вполне объективно отражает реальную картину активных центров гетерогенных катализаторов.

В заключение этого раздела приведем еще несколько аргументов против участия анионных вакансий в каталитическом цикле. Возможность образования анионных вакансий в структуре MoS_2 и WS_2 была оценена с помощью термодинамических расчетов, выполненных в рамках метода взаимодействующих связей [192]. Данный метод разработан Н.Н. Булгаковым с соавт. [237] и использован для расчета теплот адсорбции кислорода на оксидах переходных металлов [238], теплот адсорбции азота [239], кислорода и водорода на металлах [240], а также для оценки энергии активации взаимодействия водорода с кислородом, хемосорбированных на медноматниевом катализаторе [241]. В основе данного метода лежит расчет энthalпии атомизации в многоатомной молекуле, которая описывается следующим уравнением:

$$\Delta H_{\text{at}} \equiv \sum v_i (2 - E_i) - \sum \sum v_{ik} \Delta_{ik}, \quad (3.2)$$

где E_i и Δ_{ik} – полуэмпирические параметры, которые характеризуют прочность i -связи и взаимодействие между i и k связями, принадлежащими данному атому. Коэф-

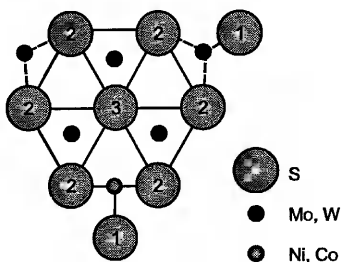


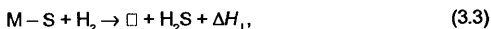
Рис. 3.31. Одиночный пакет MoS_2 (WS_2) и сульфидное биметаллическое соединение на его основе.

Цифра у атома серы означает число ее связей с атомом металла: в базальной плоскости каждый атом серы координирован к трем атомам Mo (W) (трехсвязанная сера), в боковой грани – к двум атомам металла (двухсвязанная сера), а при адсорбции S-содержащей молекулы по пятому координационному месту атома металла в боковой грани одиночного пакета образуется односвязанная сера. Такая номенклатура атомов серы использовалась в рамках метода взаимодействующих связей (МВС) для расчета энтальпий удаления и присоединения данных атомов.

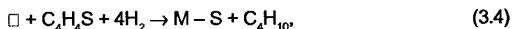
коэффициенты связи ν определяются из условия максимума $H_{\text{ат}}$ и изменяются от 0 до 1. Параметры E и Δ рассчитывались с использованием уравнения (3.2) при рассмотрении в рамках МВС соединений, которые содержат химические связи соответствующего типа и для которых экспериментально установлена структура и измерена энтальпия образования [242].

Существенной особенностью формализма МВС является то, что он позволяет рассматривать любые фрагменты твердого тела, не прибегая к упрощению их в виде кластеров. Таким образом, все расчеты проводятся для поверхностных структур, являющихся составной частью бесконечного кристалла.

В рамках МВС были рассчитаны [192] энтальпия ΔH_1 реакции удаления атомов S из различных участков MoS_2 (WS_2) и СБМС различного состава согласно реакции



а также теплота ΔH_{II} адсорбции тиофена на образующуюся вакансию по реакции



где $\text{M} - \text{S}$ – активный центр; $\square$ обозначает вакансию или вакантное координационное место.

На рис. 3.31 представлен фрагмент макромолекулы MoS_2 (WS_2), а также СБМС с локализованными в плоскости (10 $\bar{1}0$) атомами Ni (Co), на котором указаны удаляемые атомы S, а в табл. 3.15 приведены соответствующие значения ΔH_1 и ΔH_{II} .

Таблица 3.15

Энтальпии (ΔH) отдельных стадий реакции гидрогенолиза тиофена (реакции (3.3) и (3.4), рис. 3.31)

“Активная” сера	M	ΔH_1 , ккал/моль	ΔH_{II} , ккал/моль
Трехсвязанная	Mo	82.3	-117.4
	W	95.1	-130.2
Двухсвязанная	Mo	21.5	-56.6
	W	21.9	-57.0
Односвязанная	Mo	-5.2	-29.9
	W	-2.8	-32.3
Двухсвязанная	Ni,W	14.7	-49.8
	Co,Mo	12.2	-47.3
Односвязанная	Ni,W	-22.5	-12.6
	Co,Mo	-23.0	12.1

Из расчетов следует, что энтальпия реакции удаления атомов из базальной плоскости MoS_2 (WS_2) составляет соответственно 82 и 95 ккал/моль, тогда как присоединение атомов S на образовавшуюся вакансию сопровождается значительным выигрышем энергии (117 и 130 ккал/моль). Энтальпия реакции удаления атомов S из боковой грани (01 $\bar{1}$ 0) как MoS_2 (WS_2), так и СБМС различного состава, заметно меньше, однако присоединение серы на образующуюся вакансию приводит к значительному выигрышу энергии 47–57 ккал/моль. В обоих случаях разница между ΔH_I и ΔH_{II} настолько велика, что делает маловероятным участие данных атомов в каталитическом цикле, поскольку, согласно правилу М.И. Темкина [243], скорость двухстадийного каталитического процесса максимальна, если энергии Гиббса обеих стадий приблизительно равны.

Наиболее благоприятна в термодинамическом аспекте ситуация, когда атом S (или молекула тиофена) образует одинарную связь с атомом металла, находящимся в плоскости (3030) или (01 $\bar{1}$ 0). Во всех этих случаях энтальпия реакции удаления атомов S характеризуется отрицательным значением, что означает благоприятность протекания данного процесса. Также со знаком “минус” получены все значения ΔH_{II} . Минимальное различие между ΔH_I и ΔH_{II} наблюдается в случае адсорбции тиофена на атоме Ni (Co) в составе СБМС, что, по-видимому, и обеспечивает высокую скорость каталитического процесса.

Таким образом, рассмотрение термодинамического аспекта образования вакансий на поверхности различных граней электронейтрального СБМС ставит под сомнение участие структурообразующих атомов S в каталитическом цикле. Отсутствие корреляции между активностью катализаторов и подвижностью поверхностных атомов S также противоречит этой гипотезе. Оказалось, что образование анионных вакансий в атмосфере водорода термодинамически невыгодный процесс, поскольку адсорбция тиофена на вакансию сопровождается существенно большим выигрышем энергии. Поэтому в условиях каталитической реакции равновесие реакции (3.3) всегда сдвинуто влево.

Прямые экспериментальные доказательства отсутствия корреляции между активностью MoS_2 и концентрацией анионных вакансий были получены в [244–246] при изучении *in situ* электропроводности монокристалла MoS_2 в процессе проведения реакции гидрогенолиза бутилмеркаптана в импульсном режиме. Монокристалл MoS_2 , восстановленный в водороде при 530 K, содержал более 10^{18} $\bar{\text{e}}/\text{см}^3$, что соответствует концентрации анионных вакансий. После подачи импульса бутилмеркаптана электропроводность сначала резко уменьшается, затем увеличивается, но не достигает начальной величины. Конверсия бутилмеркаптана не превышает нескольких процентов. Периодическое введение новых импульсов приводит к снижению электропроводности (уменьшение концентрации анионных вакансий) и к увеличению конверсии бутилмеркаптана. При отсутствии *n*-типа проводимости конверсия бутилмеркаптана близка к 100 %. Эти данные показывают, что создание анионных вакансий в процессе восстановления MoS_2 приводит к уменьшению его активности в реакции гидрогенолиза C–S-связи, а уменьшение концентраций анионных вакансий путем дотраивания поверхности за счет серы из газовой фазы сопровождается увеличением каталитической активности. При допировании монокристалла MoS_2 ионами Co^{2+} образуется *p*-тип проводимости [244–246], при этом концентрация носителей тока практически не зависит от условий термической обработки в водороде или гелии и не изменяется при проведении каталитической реакции, при этом конверсия бутилмеркаптана близка к 100 %. С одной стороны, это говорит о том, что Co стабилизирует структуру MoS_2 и препятствует его восстановлению. С другой стороны, эти данные еще раз подчеркивают, что участие анионных вакансий в каталитической реакции совсем не обязательно.

И наконец, последний аргумент – здравый смысл. Как уже отмечалось, активный компонент сульфидных катализаторов представляет собой высокодисперсную систему, которая в реальных условиях устойчиво работает при высоких температу-

рах (350–380 °C) и давлении водорода (20–150 атм) в течение длительного времени (месяцы и годы). Скорость реакции гидрогенолиза дибензотиофена при 400 °C составляет $\approx 3 \text{ г S/g Co} \cdot \text{ч}$ (см., например, [209]). При скорости подачи дизельного топлива, содержащего 0.5 % серы, скажем, 5 г дизельного топлива на 1 г катализатора в час получим (при содержании кобальта в катализаторе 3 %), что через катализатор пропускается $0.8 \text{ г S/g Co} \cdot \text{ч}$. При 100%-й конверсии ДБТ и при условии, что каждый атом кобальта имеет анионную вакансию и принимает участие в катализе, получим, что в каждый момент времени три четверти вакансий не участвуют в каталитическом цикле, но обязательно должны присутствовать на поверхности высокодисперсных частиц. Следовательно, активный компонент представляет собой высокодефектную структуру, которая должна устойчиво работать в течение года, при этом каждый активный центр за это время более 50 000 раз претерпевает цикл восстановления–реокисления.

По нашему убеждению, активный компонент должен представлять собой термодинамически устойчивую систему с минимальным количеством структурных дефектов. Одной из таких устойчивых структур является природный минерал молибденит. Кроме того, дисульфид молибдена является продуктом термического разложения многих соединений молибдена с S-содержащими лигандами [222]. Напомним также, что дисульфид молибдена является высокотемпературной смазкой, устойчиво работающей при температурах выше 1000 °C.

Из краткого анализа развития работ в рамках концепции энергии связи следует, что наблюдается тенденция пересмотра ее основного положения, т. е. активным центром является уже не точечный дефект кристаллической структуры активного компонента, а координационно-ненасыщенный атом металла. В этом плане данная концепция становится адекватной концепции концертного механизма действия сульфидных катализаторов, предложенной и разрабатываемой в Институте катализа СО РАН. Действительно, многие экспериментальные факты, интерпретируемые в рамках концепции энергии связи, могут быть объяснены с позиций синхронного взаимодействия реагирующих молекул в координационной сфере биметаллического активного центра. Например, прочность связи металл–сера следует рассматривать как *теплоту адсорбции* S-содержащей молекулы на активном атоме металла. В этом случае становится понятным, почему необходима оптимальная “прочность” связи [94]. Высокую скорость гетерообмена ^{35}S при низких температурах [191–200] следует рассматривать как *внутримолекулярный обмен адсорбированной молекулы* сероводорода со структурообразующими атомами серы активного компонента. Очевидно, что такой обмен не требует значительных затрат энергии. При температурно-программируемом нагреве в атмосфере водорода или инертного газа происходит удаление *адсорбированного* сероводорода. Об этом свидетельствуют результаты гидрирования бензола на сульфидных катализаторах в нестационарном режиме (см. гл. 4). Поэтому мы надеемся, что дальнейший прогресс в понимании механизма действия сульфидных катализаторов будет обусловлен слиянием двух альтернативных концепций в рамках единой теории катализа сульфидами металлов.

Рассмотренный в настоящей работе материал по строению активного компонента сульфидных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций и механизму их каталитического действия позволяет сделать вывод о том, что данная каталитическая система является в настоящее время одной из наиболее детально изученных и охарактеризованных в гетерогенном катализе. Это стало возможным не только благодаря усилиям многих исследователей в нескольких ведущих лабораториях мира, но и в силу специфического строения активного компонента данных катализаторов, который легко распознаваем на фоне различных носителей и других, неактивных в катализе поверхностных соединений. Однако, несмотря на известную структуру

активного компонента, мы еще далеки от понимания фундаментальных основ природы каталитического действия данных катализаторов. Это связано, по-видимому, с тем, что общепринятые воззрения, базирующиеся на исследованиях в смежных областях гетерогенного катализа, оказались непригодными для описания многих закономерностей протекания каталитических реакций на хорошо охарактеризованных сульфидных катализаторах. Тем не менее знание структуры активного компонента данных катализаторов открывает широкие перспективы фундаментальных исследований в гетерогенном катализе.

Изученный механизм действия сульфидных катализаторов базируется на фундаментальном принципе единства сущности гетерогенного, гомогенного и ферментативного катализа как явления природы. Активный компонент твердого катализатора рассматривается как электронейтральная макромолекула, содержащая центры адсорбции и активации молекул субстратов. Химическое превращение происходит в координационной сфере активного компонента без участия в катализе структурообразующих атомов. Любые точечные дефекты, в том числе и анионные вакансии, рассматриваются как отклонение данной системы от равновесной, что должно приводить к необратимым последствиям – дезактивации катализаторов, отравлению активных центров, протеканию побочных процессов и т. д. Таким образом, можно сформулировать основные особенностиconcertного механизма гидрогенолиза тиафена на сульфидных катализаторах гидрообессеривания.

1. Химическая реакция протекает в координационной сфере сульфидного биметаллического активного компонента без участия в каталитическом цикле структурообразующих атомов серы.

2. Активными центрами адсорбции молекулы тиафена являются атомы Ni^{IV} и Co^{III} с d^6 -электронной конфигурацией. Адсорбция осуществляется за счет взаимодействия неподеленных электронных пар n_o и n_π атомов серы у донорной молекулы с вакантными d_{2z^2} - и d_{xy} -орбиталями активного атома металла.

3. Неотъемлемым атрибутом активного центра является окклюдированный водород, который появился в активном компоненте в результате его окислительного присоединения к ионам Ni^{II} и Co^{II} при осернении катализаторов. Окклюдированный водород находится в матрице одиночного пакета MoS_2 в центре "пустой" тригональной призмы из атомов серы под атомом никеля (кобальта) на расстоянии 1.5 Å.

4. Активация водорода протекает на спаренных атомах серы в боковых гранях одиночного пакета MoS_2 (WS_2). Движущей силой этого процесса является наличие химической связи S–S у терминальных атомов серы, ограничивающих электронейтральную макромолекулу активного компонента и выступающих в роли льюисовских основных центров. Избыточная электронная плотность с этих атомов передается на разрыхляющую связь молекулы диводорода, что приводит к его гомолитической диссоциации.

5. Высокая скорость каталитического превращения обеспечивается высокой скоростью передачи электронов и протонов по системе химических связей внутри электронейтральной макромолекулы активного компонента.

6. Низкие значения энергии активации объясняются высокой долей компенсации энергии, необходимой для разрыва "старых" связей в молекуле тиафена за счет экзотермических процессов адсорбции и гидрирования кольца тиафена.

7. Concertный механизм справедлив и для других сульфидных катализаторов, различающихся по химическому составу, но кристаллизующихся в структурном типе молибденита.

8. Concertный механизм гидрогенолиза тиафена на сульфидных катализаторах гидрообессеривания относится к классу кислотно-основных гетерогенных каталитических реакций.

По-видимому, concertные (или согласованные, или синхронные, или слитные) механизмы справедливы для более широкого круга (возможно, и для всех!) гетеро-

генных катализаторов, нежели считалось до недавнего времени. Основная проблема их выявления – неоднородный состав поверхностных соединений, а также возможность их перехода в другие центры под воздействием реакционной среды. Эти факторы существенно усложняют анализ кинетических закономерностей протекания данной каталитической реакции, что приводит к необходимости построения сложных кинетических моделей катализируемой реакции. Очевидно, что наиболее приемлемым решением данной проблемы является создание гетерогенных катализаторов с однородным составом и известным строением активного компонента.

Литература

1. McKinley I.B. // *Catalysis* / P.H. Emmett (ed.). New York, Reinhold, 1957. 405 p.
2. Shuman S.C., Shalit H. // *Catal. Rev.* 1970. V. 4. P. 245.
3. Weisser O., Landa S. Sulphide catalysts, their properties and applications. Prague, 1972.
4. Schuit G.C.A., Gates B.C. // *AIChE J.* 1973. V. 19. P. 417.
5. De Beer V.H.I., Schuit G.C.A. // *Preparation of catalysts*, I / B. Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet (eds). Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. Co., 1976. 343 p.
6. Mitchell P.C.H. // *Catalysis* / C. Kemball (ed.). London: Chem. Soc., 1977. V. 1. P. 204.
7. Ohtsuka T. // *Catal. Rev.* 1977. V. 16. P. 291.
8. Massoth F.F. // *Adv. Catal.* 1978. V. 27. P. 265.
9. Le Page J.F., Cosyns I., Courty P., Freund E., Frank J.-P., Jacquin Y., Juquin B., Marcilly C., Martino G., Miquel J., Montarnal R., Sugier A., Van Landeghem H. *Catalyse de contact*. Paris, 1978. 441 p.
10. Gates B.C., Katzer J.R., Schuit G.C.A. *Chemistry of catalytic processes*. New York, 1979.
11. Локтев М.И., Слинкин А.А. // *Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ*. 1980. Т. 7. С. 3.
12. Grange P. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1980. V. 21. P. 135.
13. Furimsky E. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1980. V. 22. P. 371.
14. Ratnasamy P., Sivasanker S. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1980. V. 22. P. 401.
15. Mitchell P.C.H. // *Catalysis* / C. Kemball, D.A. Dowden (eds). London: Royal Soc. of Chemistry, 1981. V. 4. P. 175.
16. Zdrzil M. // *Appl. Catal.* 1982. V. 4. P. 107.
17. Topsoe H. // *Surface science, and catalysis by non-metals* / I.P. Bonnelle, B. Delmon, E. Derouan (eds). S.I.: D. Reidel Publ. Co., 1983. 329 p.
18. Vrinat M.L. // *Appl. Catal.* 1983. V. 6. P. 137.
19. Chianelli R.R. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1984. V. 26. P. 361.
20. Topsoe H., Clausen B.S. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1984. V. 26. P. 395.
21. Delmon B. // *Surf. Interface Anal.* 1986. V. 9. P. 195.
22. Ермаков Ю.И. // *Успехи химии*. 1986. Т. 40. С. 499.
23. Schulz H., Schon M., Rahman N.M. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1986. V. 27. P. 201.
24. Zdrzil M., Kraus M. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1986. V. 27. P. 201.
25. Zdrzil M. // *Catal. Today*. 1988. V. 3. P. 387.
26. Angelici R.J. // *Acc. Chem. Res.* 1988. V. 21. P. 387.
27. Friend C.M., Roberts J.T. // *Acc. Chem. Res.* 1988. V. 21. P. 394.
28. Prins R., de Beer B.H.J., Somorjai G.A. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1989. V. 31. P. 1.
29. Delmon B. // *Catalysis in petroleum reforming* / D.L. Trimm et al. (eds). Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. B. V., 1990.
30. Wiegand B.C., Friend C.M. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1992. V. 92. P. 491.
31. Harris S., Chianelli R.R. // *Theoretical aspects of heterogeneous catalysis* / J.B. Moffat (ed.). New York, 1990. 206 p.
32. Delmon B. // *Catal. Lett.* 1993. V. 22. P. 1.
33. Lipsch J.M.J.C., Schuit G.C.A. // *J. Catal.* 1969. V. 15. P. 179.
34. Боресков Г.К. *Гетерогенный катализ*. М.: Наука, 1986.
35. Boreskov G.K. // *Catalysts: Science, technology* / J.R. Anderson, M. Boudart (eds). Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1982. V. 3. P. 39.

36. Joffre J., Lerner D.A., Genestex P. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1984. V. 93. P. 831.
37. Chianelli R.R., Pecoraro T.A., Halbert T.R., Pan W.-H., Stiefel E.I. // J. Catal. 1984. V. 86. P. 326.
38. Harris S., Chianelli R.R. // J. Catal. 1984. V. 86. P. 400.
39. Joffre J., Geneste P., Lerener D.A. // J. Catal. 1986. V. 97. P. 543.
40. Harris S., Chianelli R. // J. Catal. 1986. V. 98. P. 17.
41. Zonneville M.C., Hoffman R. // J. Vac. Sci. Technol. 1987. V. A5. P. 635.
42. Zonneville M.C., Hoffmann R., Harris S. // Surf. Sci. 1988. V. 199. P. 320.
43. Dies R.P., Jubert A.H. // J. Molec. Catal. 1993. V. 83. P. 219.
44. Hoffman H.L. // Hydrocarb. Proc. 1990. V. 79. P. 53.
45. Startsev A.N., Burmistrov V.A., Yermakov Yu.I. // Appl. Catal. 1988. V. 45. P. 191.
46. Старцев А.Н. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 869.
47. Старцев А.Н. // Успехи химии. 1992. Т. 61. С. 322.
48. Burmistrov V.A., Startsev A.N., Yermakov Yu.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1984. V. 24. P. 365.
49. Yermakov Yu.I., Startsev A.N., Burmistrov V.A. // Appl. Catal. 1984. V. 11. P. 1.
50. Startsev A.N., Shkuropat S.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1990. V. 41. P. 175.
51. Старцев А.Н., Шкуропат С.А., Богданец Е.Н. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. С. 282.
52. Старцев А.Н., Шкуропат С.А., Зайковский В.И., Мороз Э.М., Ермаков Ю.И., Плаксин Г.В., Цеханович М.С., Суrowикин В.Ф. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 398.
53. Yermakov Yu.I., Startsev A.N., Shkuropat S.A., Plaksin G.V., Tsekhanovich M.S., Surowikin V.F. // React. Kinet. Catal. Lett. 1988. V. 36. P. 65.
54. Kawaguchi Y., Dolla I.G., Otto F.D. // Can. J. Chem. Eng. 1978. V. 56. P. 65.
55. Dobrowolszky M., Nady Z., Paal Z., Tetenyi P. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1984. V. 93. P. 659.
56. Старцев А.Н., Сензупта С.К. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 733.
57. Shepelin A.P., Zhdan P.A., Burmistrov V.A., Startsev A.N., Yermakov Yu.I. // Appl. Catal. 1984. V. 11. P. 29.
58. Shkuropat S.A., Bogdanets E.N., Kalinkin A.V., Startsev A.N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1990. V. 41. P. 303.
59. Старцев А.Н., Калинин А.В. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. С. 292.
60. Rodin V.N., Reddy B.M., Rao V.V., Kalinkin A.V., Startsev A.N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 40. P. 71.
61. Rodin V.N., Startsev A.N., Zaikovskii V.I., Yermakov Yu.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 32. P. 419.
62. Машкина А.В. Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы. Новосибирск: Наука, 1977.
63. Ряшенцева Н.А., Миначев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1983.
64. Ihm S., Moon S., Choi H. // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V. 29. P. 1147.
65. Henze K.P., de Young G. // Can. J. Chem. Eng. 1990. V. 68. P. 455.
66. Carvill B.T., Thomson L.T. // Appl. Catal. 1991. V. 75. P. 249.
67. Hensen E.J.M., Brans H.J.A., Lardinois G.M.H.J., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R., van Santen R.A. // J. Catal. 2000. V. 192. P. 98.
68. Hensen E.J.M., Vissenberg M.J., De Beer V.H.J., van Veen J.A.R., van Santen R.A. // J. Catal. 1996. V. 163. P. 429.
69. Старцев А.Н., Климов О.В., Калинин А.В., Мاستихин В.М. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. С. 601.
70. Аксенов Д.Г., Климов О.В., Старцев А.Н. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. С. 903.
71. Пат. 2052285 Рос. Федерация / Старцев А.Н., Климов О.В. 1996.
72. Mills K.S. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. London: Butterworths, 1974.
73. Bulgakov N.N., Startsev A.N. // Mendeleev Comm. 1991. N 2. P. 97.
74. Штейнгарц В.Д. // Соросовский образоват. журн. 1999. № 6. С. 54.
75. Collman J.P., Hegedus L.S., Norton J.R., Finke R.G. Principles and applications of organotransition metal chemistry. Mill Valley, California: Univ. Sci. Books, 1987.

76. Хенрици-Оливе Г., Оливе С. Химия каталитического гидрирования СО. М.: Мир, 1987.
77. Rodriguez J.A. // J. Phys. Chem. 1997. V. B101. P. 7524.
78. Polz J., Zelinger H., Mueller B., Knoezinger H. // J. Catal. 1989. V. 120. P. 22.
79. Mennemann K., Mattes R. // Angew. Chem., Intern. Ed. Engl. 1977. V. 16. P. 260.
80. Mueller A., Nolte W.-O., Krebs B. // Angew. Chem., Intern. Ed. Engl. 1978. V. 17. P. 279.
81. Rakowski DuBois M. // Polyhedron. 1997. V. 16. P. 3089.
82. Rakowski DuBois M. // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 1.
83. Sierralta A., Ruelle F. // J. Molec. Catal., A: Chemical. 1996. V. 109. P. 227.
84. Li S.-Y., Rodriguez J.A., Hrbek J., Huang H.H., Xu G.-Q. // Surf. Sci. 1996. V. 366. P. 29.
85. Thomas C., Vivier L., Lemberston J.L., Kasztelan S., Perot G. // J. Catal. 1997. V. 167. P. 1.
86. Thomas C., Vivier L., Travert A., Mauge F., Kasztelan S., Perot G. // J. Catal. 1998. V. 179. P. 495.
87. Thomas C., Vivier L., Lescanne M., Kasztelan S., Perot G. // Catal. Lett. 1999. V. 58. P. 33.
88. Hensen E.J.M., Lardinois G.M.H.J., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R., van Santen R.A. // J. Catal. 1999. V. 187. P. 95.
89. Breyse M., Furinsky E., Kasztelan S., Lacroix M., Perot G. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 2002. V. 44. P. 651.
90. Bulgakov N.N., Startsev A.N. // Mendeleev Comm. 1991. N 3. P. 97.
91. Zakharov I.I., Startsev A.N. // J. Phys. Chem. 2000. V. B104. P. 9025.
92. Diez R.P., Jubert A.N. // J. Molec. Catal. 1993. V. 83. P. 219.
93. Startsev A.N., Shkuropat S.A., Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Zamaraev K.I. // Mendeleev Comm. 1991. N 1. P. 6.
94. Bulgakov N.N., Startsev A.N. // Mendeleev Comm. 1993. N 4. P. 173.
95. Gellmann A.J., Neiman D., Somorjai G.A. // J. Catal. 1987. V. 107. P. 92.
96. Gellmann A.J., Bussell M.E., Somorjai G.A. // J. Catal. 1987. V. 107. P. 103.
97. Zaera F., Kollin E.B., Gland J.L. // Surf. Sci. 1987. V. 184. P. 75.
98. Roberts J.T., Friend C.M. // Surf. Sci. 1987. V. 186. P. 201.
99. Liu A.C., Friend C.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 820.
100. Hintley D.R. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 4550.
101. Alstrup I., Chorkendorff I., Candia R., Clausen B.S., Topsøe H. // J. Catal. 1982. V. 77. P. 397.
102. R. Vissers J.P., de Beer V.H.J., Prins R. // JCS Faraday I. 1987. V. 83. P. 2145.
103. Eekhof J.H., Hogeveen H., Kellogg R.M., Klei E. // J. Organomet. Chem. 1978. V. 161. P. 183-361.
104. Wasserman H.J., Kubas G.J., Ryan R.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 2294.
105. Бельский Л.И., Захаров Е.П., Калик М.А., Лутеинов В.П., Стоянович Ф.М., Тайц С.З., Фабричный Б.П. Новые направления химии тиофена. М.: Наука, 1976. 424 с.
106. Бельский Л.И., Гулятьев В.П. // Химия гетероцикл. соединений. 1981. № 6. С. 723.
107. Бельский Л.И. // Получение и свойства органических соединений серы / Под ред. Л.И. Бельского. М.: Химия, 1998. С. 344.
108. Bougault J., Cattelain E., Chabrier P. // Bull. Soc. Chim. France. 1940. V. 7. P. 781.
109. Bonner W.A., Grimm R.A. // The chemistry of organic sulfur compounds / N. Kharasch, G.Y. Meyers (eds). Oxford, 1966.
110. Meyers A.I. Heterocycles in organic synthesis. New York: Wiley Intersci., 1974. P. 15, 228, 243, 266.
111. Comprehensive organic chemistry. V. 4. Heterocyclic compounds / P.G. Sammes (ed.). Oxford: Pergamon Press, 1985.
112. Hauptman H., Walter W.F. // Chem. Revs. 1962. V. 62. P. 347.
113. Fouilloux P. // Appl. Catal. 1983. V. 8. P. 1.
114. Zaera F., Kollin E.B., Gland G.J.L. // Langmuir. 1987. V. 3. P. 555.
115. Eisch J.J., Hallenbeck L.E., Han K.I. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7763.
116. Eisch J.J., Hallenbeck L.E., Han K.I. // J. Org. Chem. 1983. V. 27. P. 2963.
117. Ho N.F., Mak T.C.W., Luh T.Y. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990. V. 12. P. 3591.

118. Ho K.M., Lam C.H., Luh T.Y. // J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 4474.
119. Ho N.F., Mak T.C.W., Luh T.Y. // J. Organometal. Chem. 1986. V. 317. P. 28.
120. Schmidt K., O'Neal S., Chan T.C. et al. // Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. P. 7301.
121. Gutierrez C.G., Summerhays L.R. // J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 5206.
122. Гончаров В.Б., Кухтенко А.В., Старцев А.Н. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. С. 506.
123. Tanaka K., Okuhara T. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1977. V. 15. P. 249.
124. George M., Moyes R.B., Ramanarao D., Wells P.B. // J. Catal. 1978. V. 52. P. 486.
125. Tanaka K., Miyahara K. // J. Catal. 1979. V. 59. P. 423.
126. Tanaka K., Okuhara T. // J. Catal. 1982. V. 78. P. 155.
127. Blackburn A., Sermon P.A. // J. Chem. Techn. Biotechn. 1983. V. A33. P. 120.
128. Casewit C.J., Du Bois Rakowski M. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 5482.
129. Hawkes T.R., McLean P.A., Smith B.E. // Biochem. J. 1984. V. 224. P. 877.
130. Molybdenum enzymes / T.G. Spiro (ed.). New York: Wiley, 1985.
131. Cramer S.P., Hodson K.O., Gillum W.O., Mortenson L.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 3398.
132. Chatt J., Richards R.L. // J. Organometal. Chem. 1982. V. 239. P. 65.
133. Lowe D.J., F. Thornod R.N. // Biochem. J. 1984. V. 224. P. 877.
134. Sellmann D., Zopf L. // Z. naturforsch. 1985. Bd 40B. S. 380.
135. Shortman C., Richards R.L. // J. Organometal Chem. 1985. V. 285. P. 3.
136. Henderson R.H., Hughes D.L., Richards R.L., Shortman C. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1987. P. 1115.
137. Lazarowich N.J., Morris R.H. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987. P. 1865.
138. Henderson R.A. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987. P. 1670.
139. Wasserman H.J., Cubas G.J., Ryan R.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 2294.
140. Pecoraro T.A., Chianelli R.R. // J. Catal. 1981. V. 67. P. 430.
141. Boudart M. // Adv. Catal. 1969. V. 20. P. 153.
142. Tauser S.J., Fung S.C., Garten R.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 170.
143. Yermakov Yu.I., Kuznetsov B.N., Zacharov V.A. Catalysis by supported complexes. Amsterdam: Elsevier, 1981.
144. Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на оксидных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980.
145. Yermakov Yu.I., Zacharov V.A. // Coordination polymerization / J.C.W. Chien (ed.). New York: Acad. Press, 1975. P. 91.
146. Семиколенов В.А., Лухолобов В.А., Ермаков Ю.И. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 1475.
147. Tauster S.J., Pecoraro E.A., Chianelli R.R. // J. Catal. 1980. V. 63. P. 515.
148. Concha B., Bartholomew C.H. // J. Catal. 1983. V. 79. P. 327.
149. Bodrero T.A., Bartholomew C.H., Pratt K.C. // J. Catal. 1982. V. 78. P. 253.
150. G.Fierro J.L., Gonzales L.T., Lopez Agudo A., Weller S.W. // J. Catal. 1984. V. 89. P. 111.
151. Bachelier J., Tilliet M.J., Duchet J.C., Cornet D. // J. Catal. 1982. V. 76. P. 300.
152. Bachelier J., Duchet J.C., Cornet D. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1981. V. 90. P. 1301.
153. Bodrero T.A., Bartholomew C.H. // J. Catal. 1983. V. 84. P. 145.
154. Tauster S.J., Riley K.L. // J. Catal. 1981. V. 67. P. 250.
155. Zmierczak W., Murali Dhar G., Massoth F.E. // J. Catal. 1982. V. 77. P. 432.
156. Zahradnikova H., Beranek L. // Coll. Czech. Chem. Commun. 1989. V. 54. P. 2069.
157. Reddy B.M., Chary K.V.R., Subrahmanyam V.S., Nag N.K. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1985. V. 81. P. 1655.
158. Bachelier J., Duchet J.C., Cornet D. // J. Catal. 1984. V. 87. P. 283.
159. Breysse M., Cattenot M., Decamp T., Frety R., Gachet C., Lacroix M., Leclercq C., de Mourgues L., Potrefaix J.L., Vrinat M., Houari M., Grimbolt J., Kasztelan S., Bonnelle J.P., Housni S., Ducet J.C. // Catal. Today. 1988. V. 4. P. 39.
160. Duchet J.C., Lavalley J.C., Housni S., Ouafi D., Bachelier J., Lakhdar M., Mennour A., Cornet D. // Catal. Today. 1988. V. 4. P. 71.
161. Qin X., Xeixian G., Silvy R.P., Grange P., Delmon B. // Proc IX Intern. Congr. Catal. / M.J. Phillips, M. Ternar (eds). Ottawa, 1988. V. 1. P. 66.

162. Okamoto Y., Katoh Y., Mori Y., Imanaka I., Tetanishi S. // *J. Catal.* 1981. V. 70. P. 445.
163. Miciukiewicz J., Zmierzczak W., Massoth F.E. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1987. V. 96. P. 915.
164. Topsoe N.Y., Topsoe H. // *J. Catal.* 1983. V. 84. P. 386.
165. Topsoe N.Y., Topsoe H., Sorensen O., Clausen B.S., Candia R. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1984. V. 93. P. 727.
166. Arteaga A., Prada Silvy R., Delmon B. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1987. V. 96. P. 909.
167. Lopez Agudo A., Llamblas F.J.G., Tascon J.M.D., Fierro J.L.G. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1984. V. 93. P. 719.
168. Ouafi D., Mauge F., Lavalley J. // *Bull. Soc. Chim. France.* 1989. P. 363.
169. Delgado E., Fuentes G.A., Hermann C., Kunzman G., Knosinger H. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1984. V. 93. P. 735.
170. Bachelier J., Tilliette M.J., Cornac M., Duchet J.C., Lavalley J.C., Cornet D. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1984. V. 93. P. 743.
171. Angulo M., Mauge F., Duchet J.C., Lavalley J.C. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1987. V. 96. P. 925.
172. Mauge F., Lavalley J. // *J. Catal.* 1992. V. 137. P. 69.
173. Hou P., Wise H. // *J. Catal.* 1982. V. 78. P. 469.
174. Vallyon Y., Schneider R.L., Hall W.K. // *J. Catal.* 1984. V. 85. P. 277.
175. Вдовина Т.Н., Белый А.С., Шкуропат С.А., Старцев А.Н., Дуплякин В.К. // *Кинетика и катализ.* 1992. Т. 33. С. 170.
176. Старцев А.Н., Зайковский В.И. // *Кинетика и катализ.* 1994. Т. 35. С. 282.
177. Вдовина Т.Н., Смоликов М.Д., Белый А.С., Старцев А.Н., Шкуропат С.А., Дуплякин В.К. // *Научные основы приготовления и технологии катализаторов.* Минск, 1989. С. 33, 34.
178. Белый А.С., Вдовина Т.Н., Смоликов М.Д., Дуплякин В.К. // *Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29. С. 1216.
179. Вдовина Т.Н., Белый А.С., Смоликов М.Д., Дуплякин В.К. // *Кинетика и катализ.* 1989. Т. 31. С. 945.
180. Поповский В.В. // *Механизмы гетерогенных реакций окисления / Под ред. В.С. Музыкантова.* Новосибирск: Ин-т катализа, 1993. С. 37.
181. Falconer J.L., Schwarz J.A. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1983. V. 25. P. 141.
182. Cvetanovic R.J., Amenomiya Y. // *Catal. Rev.* 1972. V. 6. P. 21.
183. Nag N.K., Fraenkel D., Moulijn P.J., Gates J.A. // *J. Catal.* 1980. V. 66. P. 162.
184. Burch R., Collins A. // *Appl. Catal.* 1985. V. 18. P. 371.
185. Scheffer B., Dekker N.J.J., Mangnus P.J., Moulijn J.A. // *J. Catal.* 1990. V. 121. P. 31.
186. Munghus P.J., Bos A., Moulijn J.A. // *J. Catal.* 1994. V. 146. P. 437.
187. Mangnus P.J., Riezebos A., van Langeveld A.D., Moulijn J.A. // *J. Catal.* 1995. V. 151. P. 178.
188. Labruyere F., Lacroix M., Schweich D., Breyse M. // *J. Catal.* 1997. V. 167. 178.
189. Nielsen L.P., Christensen S.V., Topsoe H., Clausen B.S. // *Catal. Lett.* 2000. V. 67. P. 81.
190. Бореское Г.К. // *Кинетика и катализ.* 1967. Т. 8. С. 1020.
191. Lukens H.R., Meisenheimer R.G., Wilson J.N. // *J. Phys. Chem.* 1962. V. 66. P. 469.
192. Freel J., Larson J.G., Adams J.F. // *J. Catal.* 1985. V. 96. P. 544.
193. Исагульянц Г.В., Грейш А.А., Коган В.М. // *Кинетика и катализ.* 1987. Т. 28. С. 550.
194. Kogan V.M., Greish A.A., Isagulyants G.V. // *Catal. Lett.* 1990. V. 6. P. 157.
195. Kogan V.M. // *Transition Metal Sulfides. Chemistry and Catalysis.* / T. Weber, R. Prins, R. van Santen (eds). NATO ASI Series. Dordrecht etc.: Kluwer Acad. Publ. High Technology, 1998. V. 60. P. 235.
196. Kabe T., Qian W., Ogawa S., Ishihara A. // *J. Catal.* 1993. V. 143. P. 239.
197. Kabe T., Ishihara A., Qian W. // *Catal. Surv. Japan.* 1999. V. 3. P. 17.
198. Qian W., Hachiya Ya., Wang D., Hirabayasi K., Ishihara A., Kabe T., Okazaki H., Adachi M. // *Appl. Catal., A: General.* 2002. V. 227. P. 19.
199. Kabe T., Qian W., Ishihara A. // *Catal. Today.* 1997. V. 39. P. 3.
200. Qian W., Ishihara A., Wang D., Tsuzuki T., Godo M., Kabe T. // *J. Catal.* 1997. V. 170. P. 286.
201. Startsev A.N., Artamonov E.V., Yermakov Yu.I. // *Appl. Catal.* 1988. V. 45. P. 183.

202. Startsev A.N. // J. Molec. Catal., A: Chemical. 2000. V. 152. P. 1.
203. Duben A.J. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 348.
204. Нукишенко С.Б., Слинкин А.А., Антошин Г.В., Миначев Х.М. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 1334.
205. Нукишенко С.Б., Слинкин А.А., Антошин Г.В., Миначев Х.М., Нефедов Б.К. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 23. С. 340.
206. Sinfelt J. // Progr. Solid State Chem. 1975. V. 10. P. 55.
207. Wilson J.A., Yoffe A.D. // Adv. Phys. 1969. V. 18. P. 193.
208. Holzwarth N.A.W., Harris S., Liang K.S. // Phys. Rev. 1985. V. B32. P. 3745.
209. Chianelli R.R. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1984. V. 26. P. 361.
210. Harris S., Chianelli R.R. // Theoretical aspects of heterogeneous catalysis / J.B. Moffat (ed.). New York: Van Nostrand Reinhold, 1990. P. 206.
211. Harris S., Chianelli R.R. // J. Catal. 1984. V. 86. P. 400.
212. Harris S. // Polyhedron. 1986. V. 5. P. 151.
213. Norskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H. // Catal. Lett. 1992. V. 13. P. 1.
214. Topsøe H., Clausen B.S., Topsøe N.Y., Norskov J.K., Ovesen C.V., Jacobsen C.J.H. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1995. V. 104. P. 283.
215. Byskov L.S., Hammer B., Norskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H. // Catal. Lett. 1997. V. 47. P. 177.
216. Byskov L.S., Norskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H. // Catal. Lett. 2000. V. 64. P. 95.
217. Helveg S., Lauritsen J.V., Laegsgaard E., Stensgaard I., Norskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H., Besenbacher F. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 951.
218. Lauritsen J.V., Helveg S., Laegsgaard E., Stensgaard I., Clausen B.S., Topsøe H., Besenbacher F. // J. Catal. 2001. V. 197. P. 1.
219. Derouane E.G. // CatTech. 2000. V. 3. P. 104.
220. Сеелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968.
221. Палатник Л.С., Папиров И.И. Ориентированная кристаллизация. М., 1964.
222. Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry. Molybdenum: 8th ed. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1992.
223. Wilson J.M. // Surf. Sci. 1976. V. 59. P. 315.
224. Старцев А.Н., Кочубей Д.И. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. С. 591.
225. Старцев А.Н., Зайковский В.И. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. С. 282.
226. De Jonge R., Porma T.J.A., Wiegers G.A., Jellinek F. // J. Solid State Chem. 1970. V. 2. P. 188.
227. Raybaud P., Kresse G., Hafner J., Toulhoat H. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 11085-11107.
228. Raybaud P., Hafner J., Kresse G., Toulhoat H. // Surf. Sci. 1998. V. 407. P. 237.
229. Toulhoat H., Raybaud P., Kasztelan S., Kresse G., Hafner J. // Catal. Today. 1999. V. 50. P. 629.
230. Raybaud P., Kresse G., Hafner J., Kasztelan S., Toulhoat H. // J. Catal. 2000. V. 189. P. 129.
231. Raybaud P., Kresse G., Hafner J., Kasztelan S., Toulhoat H. // J. Catal. 2000. V. 190. P. 128.
232. Diez R.P., Jubert A.H. // J. Molec. Catal. 1992. V. 73. P. 65.
233. Smit T.S., Johnson K.H. // Catal. Lett. 1994. V. 28. P. 361.
234. Rodriguez-Arias E.N., Gainza A.E., Hernandez A.J., Lobos P.S., Ruetter F. // J. Molec. Catal., A: Chemical. 1995. V. 102. P. 163.
235. Li Y.-W., Pang X.-Y., Delmon B. // J. Phys. Chem. 2000. V. A104. P. 11375.
236. Ma X., Schobert H.H. // J. Molec. Catal., A: Chemical. 2000. V. 160. P. 409.
237. Пависова К.П., Булгаков Н.Н., Александров В.Ю., Поповский В.В. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 988.
238. Булгаков Н.Н., Борисов Ю.О., Поповский В.В. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. С. 468.
239. Bulgakov N.N., Aleksandrov V.Yu., Popovskii V.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 1976. V. 4. P. 473; 1978. V. 8. P. 59, 272.

- 240. Болдырев А.И., Аедеев В.И., Булгаков Н.Н., Захаров И.И. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 706.
- 241. Sobyenin V.A., Bulgakov N.N., Gorodetskii V.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 1977. V. 6. P. 125.
- 242. Yermakov Yu.I., Startsev A.N., Burmistrov V.A., Shumilo O.N., Bulgakov N.N. // Appl. Catal. 1985. V. 18. P. 33.
- 243. Темкин М.И. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 299.
- 244. Wise H. // Polyhedron. 1986. V. 5. P. 145.
- 245. Hou P., Wise H. // J. Catal. 1982. V. 78. P. 469.
- 246. Wise H. // J. Less. Common. Met. 1977. V. 54. P. 331.

ГЛАВА 4

Гидрирование ароматических углеводородов на сульфидных катализаторах

Одной из самых актуальных проблем современной нефтепереработки, особенно остро вставшей в последние годы, является глубокая гидроочистка и деароматизация дизельного топлива. Согласно установившимся тенденциям, потребление топлива для карбюраторных двигателей стабилизировалось в настоящее время на примерно постоянном уровне (для Европы – 145 млн т/год) и возможно уменьшение его потребления в ближайшем будущем. В то же время потребление дизельного топлива будет расти значительными темпами – с 185 млн т в 2000 г. до 241 млн т в 2015 г. [1]. В первую очередь это связано с повсеместной “дизелизацией” автомобильного парка как более экономичного и надежного по сравнению с бензиновыми двигателями. На межправительственном уровне Европейского сообщества принято решение уменьшить содержание серы в дизтопливе до уровня 50 ppm в 2005 г., а цетановое число должно быть не менее 53 пунктов. Такие жесткие требования связаны прежде всего с экологической обстановкой, и в настоящее время происходит переориентация нефтеперерабатывающих предприятий на выпуск именно такой продукции. Дело в том, что высокое содержание ароматических углеводородов в дизельном топливе является причиной его низкого цетанового числа, что приводит к большому количеству токсичных выбросов при сгорании дизтоплива. Поэтому содержание ароматических углеводородов не должно превышать 15 об.%, тогда как полиароматических соединений должно быть не более 2 об.%. Современная реактивная авиация требует использования топлив с максимально возможной теплотой сгорания и низкой температурой замерзания, что также обеспечивается гидрированием керосиновой фракции [2]. Кроме того, практически весь циклогексан производится в настоящее время гидрированием бензола [3].

Жесткие требования к качеству моторного, реактивного и печного топлив привели к структурной перестройке нефтеперерабатывающих комплексов, поскольку достижение необходимых показателей оказалось невозможным при использовании традиционных схем нефтепереработки и обычных катализаторов. В свою очередь, это привело к существенному росту финансовых и материальных затрат на выпуск топлива требуемого качества. Так, в работе [4] приведена структура затрат на выпуск дизельного топлива в штате Калифорния в начале 1990-х гг. Для понижения содержания серы в конечном продукте с 0.30 до 0.15 мас.% необходимо было затратить 1 цент/л, а для того чтобы понизить содержание серы до 0.05 мас.%, нужно уже 2 цент/л. Затраты же на деароматизацию значительно выше. В тех же условиях [4] затраты на понижение содержания ароматических углеводородов с 32 до 20 об.% составляли 3 цент/л, и эти затраты возросли до 13 цент/л для снижения содержания до 10 об.%.

Существует два варианта реализации данных процессов: двухстадийный с предварительным гидрообессериванием на сульфидных катализаторах и последующим гидрированием на металлических катализаторах и одностадийный на сульфидных катализаторах [5, 6]. В первом случае процесс характеризуется относительно невысоким парциальным давлением водорода и невысокой температурой на второй стадии, однако требует глубокой гидроочистки сырья (5–20 ppm). Во втором случае требования к сырью не столь жесткие, однако ввиду относительно невысокой активности сульфидных катализаторов необходимы высокие давление водорода и температура. В данной главе речь пойдет только о гидрировании ароматических соединений на сульфидных катализаторах.

Гидрирование ароматических углеводородов является единственным семейством реакций среди всей гаммы процессов, протекающих при гидроочистке, которое имеет термодинамические ограничения. Обычно процессы деароматизации на

сульфидных катализаторах проводят при температуре 300–400 °С и парциальном давлении водорода 5–15 МПа. Термодинамически гидрированию ароматических углеводородов в нафтенy способствуют повышение парциального давления водорода и понижение температуры. Этот тип реакций очень экзотермичен, так как теплота реакции гидрирования моноциклических углеводородов составляет около 50 ккал/моль.

Несмотря на актуальность данной проблемы, число публикаций, посвященных катализаторам и процессу деароматизации, существенно меньше по сравнению с исследованиями катализаторов гидрообессеривания [5]. По-видимому, это связано с тем, что до недавнего времени проблема не стояла так остро, а имеющиеся экспериментальные данные позволяли в первом приближении прогнозировать поведение сульфидных катализаторов гидрообессеривания в отношении гидрирования ароматических молекул: для получения высоких выходов нафтенов достаточно было повысить давление водорода и (или) снизить объемную скорость подачи сырья [7, 8].

Относительно природы и строения активных центров катализаторов гидрирования ароматических углеводородов в литературе отсутствуют сколько-нибудь убедительные экспериментальные данные [8]. Обсуждается два возможных варианта:

- на поверхности биметаллических сульфидных катализаторов существует два типа активных центров – один из них ответствен за протекание реакции гидрогенолиза C–S-связи, другой – за гидрирование ароматических соединений [5, 9, 10];

- реакция гидрогенолиза C–S-связи и гидрирования ароматических углеводородов протекает на одних и тех же активных центрах, при этом скорость того и другого процесса определяется конкурентной сорбцией реагирующих молекул, поскольку известно, что реакция гидрирования сильно тормозится S-содержащими соединениями, присутствующими в сырье [11]. Обнаружено также существенное влияние ароматических углеводородов на скорость реакции гидрогенолиза C–S-связи [12].

В работах [13–15], посвященных изучению гидрирования ароматических углеводородов на сульфидных катализаторах, предполагалось, что реакции гидрирования бензола и гидрогенолиза C–S-связи протекают на разных центрах. Была обнаружена корреляция между интенсивностью сигнала ЭПР от W^{3+} и активностью (Ni,W) катализаторов в гидрировании бензола [13], при этом интенсивность сигнала уменьшалась после адсорбции бензола. Это дало основания предположить, что активными центрами гидрирования бензола являются координационно-ненасыщенные атомы W^{3+} , образующиеся в результате взаимодействия поверхностных атомов серы с водородом и их удаления в виде H_2S [14]. Роль Ni, который, как считают авторы работы [11], интеркалирует между слоями пакетов WS_2 , сводится к промотированию увеличения электронной плотности на одиночных пакетах WS_2 , что способствует образованию большего числа ионов W^{3+} . В дальнейшем все рассматриваемые механизмы реакции гидрирования ароматических углеводородов базировались на представлениях, развитых в данных работах, когда активными центрами являлись координационно-ненасыщенные атомы Mo (W), а реакция протекала с участием анионных вакансий MoS_2 (WS_2) или “Co-Mo-S-фазы”. Существование двух различных типов поверхностных соединений предполагалось также в [16, 17]. Как считают авторы работы [9], ароматическая молекула адсорбируется путем горизонтальной π -адсорбции на активных центрах, акцентирующих электронную плотность, которыми могут быть атомы Mo (W) на углах активного компонента с тремя анионными вакансиями серы (высшее состояние окисления), тогда как гидрогенолиз протекает путем вертикальной адсорбции на атомах Mo (W) в боковой грани активного компонента с двумя анионными вакансиями, при этом электронная плотность донируется из активного центра на адсорбированную молекулу.

В то же время детальное кинетическое исследование, выполненное в [11], позволило заключить, что реакции гидрогенолиза C–S- и C–N-связи и гидрирования ароматических углеводородов протекают на одних и тех же активных центрах путем конкурентной сорбции реагирующих молекул. Авторы работы [11] предполага-

ют, что активные центры гидрирования превращаются в активные центры гидрогенолиза путем присоединения к анионным вакансиям MoS_2 молекулы сероводорода, что приводит к его диссоциации и образованию S-H групп и $\text{Mo-H}^{\delta+}$ -связи.

В работах [17–20] показано, что MoS_2 неактивен в гидрировании бензола при атмосферном давлении водорода. Активность появляется только после восстановления катализаторов при высокой температуре. Кроме того, MoS_2 катализирует гидрирование олефинов и диенов в достаточно мягких условиях [17].

Таким образом, краткое рассмотрение основных проблем катализа гидрирования ароматических углеводородов на сульфидных катализаторах позволяет заключить, что в настоящее время данная проблема весьма актуальна, однако имеющихся сведений по строению активного компонента и механизму действия данных катализаторов явно недостаточно, они противоречивы и еще очень далеки от глубокого понимания. В этой главе сделана попытка проанализировать некоторые аспекты данной каталитической системы в рамках представлений, развитых в гл. 3.

4.1. Основные закономерности гидрирования бензола на сульфидных катализаторах

В данном разделе рассмотрим основные закономерности протекания реакции гидрирования бензола на хорошо охарактеризованных сульфидных катализаторах, свойства которых описаны в предыдущих главах. Основная цель этого исследова-

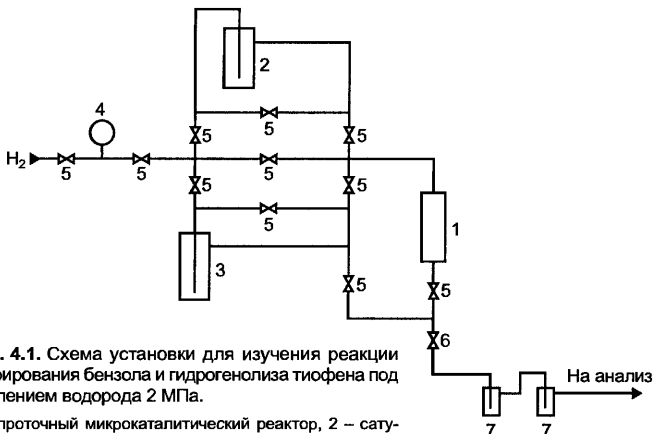


Рис. 4.1. Схема установки для изучения реакции гидрирования бензола и гидрогенолиза тиофена под давлением водорода 2 МПа.

1 – проточный микрокаталитический реактор, 2 – сатуратор с бензолом, 3 – сатуратор смеси бензола с тиофеном, 4 – манометр, 5 – запорные вентили, 6 – регулировочный вентиль, 7 – абсорберы.

Установка состоит из проточного микрокаталитического реактора, снабженного двумя сатураторами: в один из них помещается чистый бензол, в другой – смесь бензола с тиофеном (объемное отношение 9 : 1). На выходе из реактора установка снабжена дополнительными абсорберами сероводорода, в котором находился 5%-й раствор ацетата кадмия или цинка. После тренировки катализатора реакционной смесью (H_2 : C_6H_6 : $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) при 400 °С до постоянной конверсии бензола, температуру реакции понижали до требуемой, затем поток водорода переключали на сатуратор с чистым бензолом. Одновременно с этим выходящую из реактора смесь продуктов реакции начинали пропускать через абсорбер сероводорода. К аликватам раствора периодически добавляли 0.01 N J_2 и 10%-й раствор HCl и затем избыток J_2 оттитровывали раствором тиосульфата натрия для определения количества образующегося H_2S [21]. В аналогичной установке изучали реакцию гидрогенолиза тиофена в присутствии бензола. В этом случае в один сатуратор помещали смесь циклогексана с тиофеном, в другой – смесь бензола с тиофеном, в обоих случаях их объемное отношение составляло 9 : 1 [22].

ния – изучить поведение катализаторов в разных режимах проведения модельной реакции, так как имеющийся литературный материал не позволяет выявить общие закономерности этой реакции, поскольку условия ее проведения и изучаемые катализаторы сильно различаются.

Схема установки для измерения каталитической активности приведена на рис. 4.1. В аналогичной установке изучалась реакция гидрогенолиза тиюфена в смеси с бензолом или циклогексаном. Результаты, полученные на смеси бензола с тиюфеном будем обозначать бензол_т (Б_т), а на смеси тиюфена с добавкой бензола – тиюфен_б (Т_б). Специальные эксперименты показали, что во всех случаях реализуется первый порядок реакции по бензолу (тиофену), поэтому активность катализаторов сопоставлялась по константам скоростей, рассчитанным по уравнению первого порядка.

Катализаторы, результаты исследования которых представлены в данной главе, готовились пятью различными методами.

А. “Поверхностная сборка” последовательным закреплением на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сначала металлокомплексов молибдена или вольфрама и затем никеля или кобальта в условиях, когда сорбция никеля или кобальта осуществлялась именно на поверхностных соединениях молибдена (вольфрама), а не на “чистой” поверхности оксида алюминия [23].

В. “Сборка в растворе” путем формирования биметаллического соединения в растворе и его осаждения на носитель [24].

С. Модифицированный метод пропитки по влагоемкости раствором двух металлокомплексов.

Д. Изучались также нанесенные на SiO_2 сульфидные катализаторы, приготовленные через стадию закрепления металлоорганических соединений, и массивные катализаторы Ni/WS_2 и Ni/MoS_2 , приготовленные закреплением аллильных комплексов Ni на поверхности товарного WS_2 (MoS_2) [25, 26].

Е. Для сравнения были приготовлены катализаторы методом пропитки по влагоемкости раствором двух солей $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, переосажденный WO_3 , с последующей сушкой и прокалкой при 500°C в течение трех часов.

После сушки под ИК-лампой все катализаторы осерняли в H_2S при 400°C (нанесенные на Al_2O_3 W-содержащие катализаторы осерняли при 500°C) в статической циркуляционной установке с вымораживанием продуктов осернения в ловушке, охлажденной до -70°C . Использовали фракцию катализаторов размером $0.5\text{--}0.25\text{ мм}$.

Активность массивных сульфидов и нанесенных разными методами на поверхность различных носителей монометаллических сульфидных катализаторов в реакции гидрирования бензола_т очень мала (табл. 4.1, 4.2), хотя энергия активации этой реакции достаточно низка. Активность биметаллических сульфидных катализаторов существенно выше и может превышать активность монометаллических катализаторов на 3–4 порядка.

Активность катализаторов в реакции гидрирования бензола_т существенно зависит от метода приготовления катализаторов, природы носителя и атомного отношения металлов в катализаторе (табл. 4.2, 4.3). В случае (Ni,W) катализаторов наиболее активными в гидрировании Б_т являются нанесенные на SiO_2 катализаторы, приготовленные по методу “сборки в растворе” и с использованием металлоорганических предшественников (см. табл. 4.2). По-видимому, в этих случаях реализуется наиболее дисперсное и однородное состояние активного компонента. Отметим, что данные катализаторы проявляют наибольшую активность и в реакции гидрогенолиза тиюфена, хотя прямой зависимости между их активностью в обеих реакциях нет. Так, катализаторы, приготовленные по методу Д, имеют максимальную активность в гидрогенолизе тиюфена, однако почти в три раза уступают по активности в гидрировании бензола катализаторам, приготовленным по методу В. И наоборот, наиболее активные в гидрировании бензола катализаторы, приготовленные по методу В, уступают катализаторам “металлоорганического происхожде-

Таблица 4.1

Гидрирование бензола_Т на сульфидных катализаторах

Катализатор	Активность* при 300 °С		Энергия активации (ккал/моль) в интервале температур (°С)	
	УКА · 10 ¹¹	АКА · 10 ⁶	200–300	300–400
WS ₂	4	—	18	18
0.6Ni/WS ₂	56	124	24	13
5.7W/SiO ₂	—	0.4	19	19
2.3Ni/SiO ₂	—	0.5	—	17
(0.6Ni, 4.3W)/SiO ₂	—	110	14	9.5

* УКА – удельная каталитическая активность, моль C₆H₆/м² · с; АКА – атомная каталитическая активность, моль C₆H₆/г-ат.Ni · с.

Таблица 4.2

Химический состав и активность W-содержащих катализаторов
в гидрировании бензола_Т и гидрогенолизе тиафена при 300 °С

Катализатор и метод его приготовления	Хим. состав, мас. %			Атомное отношение		Активность* · 10 ⁴	
	W	Ni	S	Ni : (Ni+W)	S : W	Гидрирование бензолат	Гидрогенолиз тиофена
(Ni,W)/Al ₂ O ₃ (A)	15	1.2	4.6	0.2	1.8	0.7	28
(Ni,W)/Al ₂ O ₃ (A)	27	2.4	—	0.22	—	0.8	19
(Ni,W)/Al ₂ O ₃ (A)	16.5	1.6	5.5	0.23	1.9	1.0	—
(Ni,W)/Al ₂ O ₃ (E)	9.1	1.2	—	0.33	—	0.5	50
(Ni,W)/SiO ₂ (B)	16	2.3	4.9	0.31	1.8	3.4	90
(Ni,W)/SiO ₂ (B)**	16	2.7	5.8	0.35	2.1	2.5	61
(Ni,W)/SiO ₂ (D)	5.7	0.4	—	0.18	—	1.0	170
(Ni,W)/SiO ₂ (E)	6.4	1.0	—	0.33	—	0.8	50
W/SiO ₂ (D)	20	—	6.2	—	1.8	0.0007	2.5
W/SiO ₂ (E)	7.1	—	1.6	—	1.6	0.0001	—
W/Al ₂ O ₃ (D)	18	—	5.3	—	1.7	0.0009	—

* Активность выражена соответственно в моль C₆H₆/моль (ΣM) · с и моль C₄H₄S/моль (ΣM) · с.

** Содержание серы после реакции 5.7 %.

Таблица 4.3

Химический состав и активность Mo-содержащих катализаторов
в гидрировании бензола_Т и гидрогенолизе тиафена при 300 °С

Катализатор и метод его приготовления	Хим. состав, мас. %		Атомное отношение	Активность* · 10 ⁴	
	Mo	Ni		Гидрирование бензолат	Гидрогенолиз тиофена
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃ (A)	4.2	0.7	0.21	0.24	—
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃ (A)	5.5	1.5	0.31	0.25	100
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃ (A)	5.0	1.2	0.30	0.59	—
(Ni,Mo)/SiO ₂ (B)	6.9	1.5	0.26	1.6	56
(Ni,Mo)/SiO ₂ (B)	7.4	1.8	0.28	2.2	—
(Ni,Mo)/SiO ₂ (D)	3.1	1.0	0.33	0.13	44
(Ni,Mo)/SiO ₂ (B)	12.8	3.1	0.26	—	36
(Ni,Mo)/Сибунит (C)	3.3	0.7	0.26	1.8	50

* Активность выражена соответственно в моль C₆H₆/моль (ΣM) · с и моль C₄H₄S/моль (ΣM) · с.

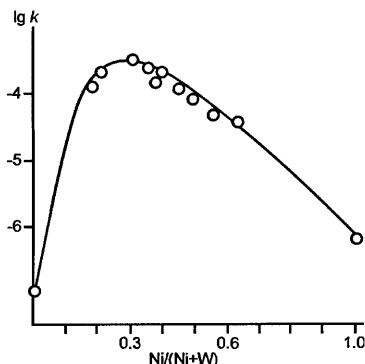


Рис. 4.2. Зависимость активности в реакции гидрирования бензола, при 300 °С сульфидных катализаторов (Ni,W)/SiO₂, приготовленных с использованием металлоорганических предшественников.

Как и для реакции гидрогенолиза тиофена, наибольшая активность в гидрировании бензола на всех сульфидных катализаторах наблюдается при $\lambda \approx 0.3$, что соответствует атомному отношению Ni:W (Mo) = 1:2. Однако в случае (Ni,W) катализаторов очень ярко выражен эффект синергизма: разница в активности между моно- и биметаллическими катализаторами достигает 4–5 порядков. Для (Ni,Mo) катализаторов этот эффект существенно меньше (в пределах одного порядка).

ния" в гидрогенолизе тиофена. Оптимальное атомное отношение металлов в катализаторах близко к 1:2 (рис. 4.2). Содержание серы в катализаторах в большинстве случаев не превышает $S:W \leq 2$, следовательно, в принятых условиях активации катализаторов не происходит их полного осернения. Тем не менее мы предполагаем, что доосернение катализаторов происходит на стадии предобработки катализаторов реакционной смесью по месту их испытания, когда катализаторы обрабатываются реакционной смесью, содержащей тиофен, при 400 °С в течение не менее 1 ч для достижения стационарного уровня активности катализаторов. С большой долей вероятности можно утверждать, что в результате такой обработки процесс осернения приводит к конечному, полностью осерненному состоянию катализаторов.

Нанесенные на Al₂O₃ (Ni,W) катализаторы проявляют меньшую активность в обеих реакциях, по-видимому, вследствие более сильного взаимодействия наносимых комплексов с носителем, что затрудняет формирование активного компонента на стадии осернения катализаторов. Напомним, что в последнем случае температура осернения составляла 500 °С.

На аррениусовской зависимости наблюдается перелом в области температур 300 °С (рис. 4.3), энергия активации уменьшается с повышением температуры реакции с 32 до 8 ккал/моль, что обусловлено, скорее всего, сменой лимитирующей стадии реакции. Конечно же, этот перелом выражен не столь резко, имеет мес-

Рис. 4.3. Температурная зависимость реакции гидрирования бензола, на сульфидном катализаторе (Ni,W)/SiO₂, приготовленном по методу "сборки в растворе" (В).

Как и для реакции гидрогенолиза тиофена, в данном случае наблюдается перегиб в области 300 °С. Энергия активации изменяется с 32 ккал/моль при низкой температуре до 8 ккал/моль при высокой температуре. Такое изменение E_a не может быть связано с переходом реакции во внутренидиффузионную область, поскольку скорость каталитической реакции в данном случае на два порядка ниже по сравнению со скоростью реакции гидрогенолиза тиофена, где наблюдается аналогичная зависимость.

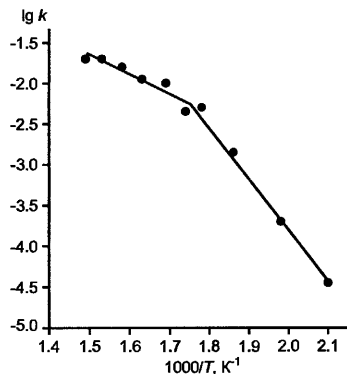
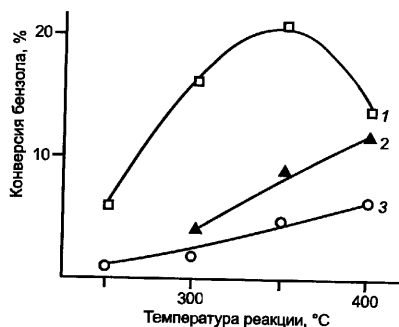


Рис. 4.4. Зависимость активности сульфидного катализатора $0.18\text{Ni}/\text{WS}_2$ от температуры реакции гидрирования бензола и от содержания тиофена в бензоле.

Содержание тиофена в смеси с бензолом в сатураторе в пересчете на серу: кривые 1–3 – 0, 0,2 и 2,9 мас.% соответственно. Как и следовало ожидать, с ростом содержания серы в сырье активность катализаторов уменьшается, причем различие в активности тем больше, чем выше температура реакции. По-видимому, это связано с различием в температурных коэффициентах как адсорбции реагирующих молекул (тиофен, бензол), так и собственно каталитической реакции. Перед проведением реакции гидрирования чистого бензола катализатор обрабатывали в водороде при температуре реакции (см. ниже).



то плавный переход из одной области в другую. Аналогичная зависимость наблюдается и для других типов сульфидных катализаторов.

Активность катализаторов в гидрировании бензола сильно зависит от содержания тиофена в сырье (рис. 4.4): с уменьшением концентрации серы с 2,9 до 0,2 мас.% конверсия бензола возрастает почти в два раза, температурная зависимость скорости реакции носит линейный характер. Если же в сырье отсутствует тиофен, то температурная зависимость имеет достаточно сложный характер: для катализатора Ni/WS_2 наблюдается максимум активности при 350°C , после чего активность резко падает. Для (Ni,Mo) катализаторов максимум активности смещен в область низких температур. Как будет показано далее, снижение активности при высокой температуре не связано с отравлением катализаторов или возрастающим вкладом в общую скорость обратной реакции дегидрирования циклогексана.

Аналогичная картина в гидрировании Б₂ наблюдается и в случае (Ni,Mo) катализаторов (см. табл. 4.3). Наиболее активными в гидрировании бензола оказались нанесенные на SiO_2 сульфидные катализаторы, приготовленные по методу "сборки в растворе", однако их активность в гидрогенолизе тиофена ниже, чем у нанесенных на Al_2O_3 катализаторов, приготовленных по методу "поверхностной сборки". Это еще раз говорит о том, что в данных реакциях прямой зависимости активности катализаторов от метода их приготовления не существует, и для конкретной реакции необходимо подбирать условия приготовления катализаторов с целью создания оптимальной дисперсности активного компонента.

Активность катализаторов существенно возрастает после их обработки в H_2 (табл. 4.4, 4.5). Для определения активности катализаторов в гидрировании бензола их предварительно обрабатывали в водороде при температуре реакции в течение 2 ч. Как следует из табл. 4.4 и 4.5, активность в гидрировании бензола "восстановленных" катализаторов возрастает в несколько раз по сравнению с гидрированием бензола_т, причем оптимальное атомное отношение $\text{Ni}:\text{Mo}$ также равно 1:2. (Ni,W) катализаторы заметно превосходят по активности (Ni,Mo) катализаторы, при этом различие в активности в зависимости от метода приготовления и природы носителя практически исчезает. Для (Ni,Mo) катализаторов по-прежнему существенны метод приготовления и природа носителя. Наиболее активными являются катализаторы, приготовленные по методу "сборки в растворе".

Наиболее ярко эффект влияния "восстановления" катализаторов на их активность в реакции гидрирования бензола проявляется для катализаторов $(\text{Ni},\text{W})/\text{Al}_2\text{O}_3$,

Таблица 4.4

**Химический состав и активность в гидрировании бензола
и гидрогенолизе тиафена сульфидных катализаторов**

Катализатор*	Осернен	Восста- новлен	Активность·10 ⁴ (моль/моль (ΣM) · с) при 300 °С					
			Гидрирование			Гидрогенолиз		
			Атомное отно- шение S : Mo (W)	бензолат	бензола	k/k _T	тиофена	тиофенаБ
6.1Mo/Al ₂ O ₃	1.8	—	0.005	—	—	10	—	—
(1.2Ni,5.0Mo)/Al ₂ O ₃	—	—	0.6	4.0	6.7	100	2.4	42
(1.6Ni,6.1Mo)/Al ₂ O ₃	2.1	1.8	0.18	1.3	7.2	49	—	—
18.5W/Al ₂ O ₃	1.4	—	0.0007	—	—	—	—	—
(1.5Ni,16W)/Al ₂ O ₃	—	—	0.6	18	30	44	1.5	29
(2.7Ni,20W)/Al ₂ O ₃	2.2	2.0	0.9	20	22	42	—	—
(2.8Ni,19W)/Al ₂ O ₃	—	—	0.9	14	16	42	—	—
(0.4Ni,5.7W)/SiO ₂	—	—	2.4	20	8.3	170	2.4	71
(2.3Ni,16W)/SiO ₂	2.1	2.0	1.7	19	11	92	—	—

* Число перед символом элемента означает его содержание в катализаторе, мас. %.

Таблица 4.5

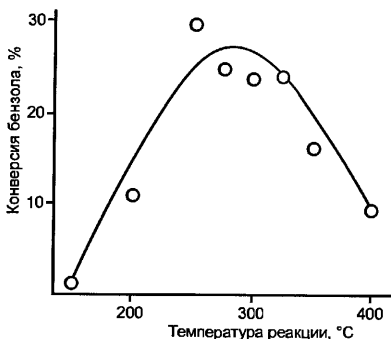
Химический состав и активность сульфидных катализаторов при 300 °С

Катализатор	Метод пригот- овления	Химический состав, мас. %			λ*	Активность·10 ⁴ , моль/моль (ΣM) ·с					
		Mo	Ni (Co)	S		Гидрирование			Гидрогенолиз		
						бен- золат	бен- зола	k/k _T	тио- фен	тио- фена _Б	k/k _Б
Ni/Al ₂ O ₃	—	—	2.2	1.2	1	—	—	—	6.1	0.3	20
Mo/Al ₂ O ₃	—	7.4	—	4.9	0	—	—	—	21	0.6	35
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃	A	7.7	0.6	5.1	0.1	0.7	2.8	4	86	3.1	28
	B	7.8	1.5	5.2	0.2	0.7	3.9	5.6	175	7.8	22
	A	7.9	1.6	5.2	0.3	0.5	2.0	4	107	5.9	18
	B	7.8	2.4	5.1	0.35	—	—	—	178	8.3	21
	A	7.9	2.6	5.3	0.35	—	—	—	109	3.6	30
	A	7.5	5.5	6.0	0.57	0.3	0.9	3	67	3.8	18
	C	9.4	—	—	0	0.009	0.5	56	19	1.7	11
		10.8	0.5	—	0.08	0.1	0.4	4	51	2.3	22
		10.6	1.7	—	0.21	0.15	0.8	5.3	56	1.9	29
		11.0	1.9	—	0.22	0.3	0.8	2.7	71	2.1	34
		10.3	2.2	—	0.26	0.15	0.7	4.7	55	1.4	39
		11.2	3.1	—	0.31	0.2	1.0	5.0	65	2.6	25
		10.9	6.4	—	0.49	0.02	0.2	10	34	1.3	26
Co/Al ₂ O ₃	—	—	5.7	—	1	—	—	—	5.9	0.2	30
(Co,Mo)/Al ₂ O ₃	A	13.0	1.6	—	—	—	—	—	56	3.8	15
		11.0	7.0	—	—	—	—	—	46	4.3	11

* $\lambda = \frac{\text{Ni (Co)}}{\text{Ni (Co)} + \text{Mo}}$ — атомное отношение.

Рис. 4.5. Температурная зависимость конверсии бензола на сульфидном катализаторе ($1.2\text{Ni}, 5\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленном методом "поверхностной сборки" (А).

Перед проведением реакции катализатор обрабатывался в водороде при температуре реакции в течение не менее 2 ч. Видно, что катализатор проявляет заметную активность уже при 150°C , активность достигает максимума при $250\text{--}270^\circ\text{C}$, затем начинает быстро уменьшаться. Такое падение активности не может быть связано только с существенным увеличением вклада обратной реакции дегидрирования циклогексана, поскольку в данных условиях реакция еще далека от равновесия, а конверсия бензола не превышает $20\text{--}30\%$.



в этом случае активность возрастает в $15\text{--}30$ раз и достигает уровня активности нанесенных на силикагель катализаторов (см. табл. 4.4). В случае (Ni, Mo) катализаторов этот эффект выражен не столь ярко, активность возрастает лишь в $3\text{--}10$ раз (см. табл. 4.4, 4.5).

Если осерненные и подготовленные в смеси (бензол + тиофен) при 400°C сульфидные катализаторы обработать в водороде при различных температурах и затем при тех же температурах провести реакцию гидрирования бензола, то получим характерную для всех катализаторов зависимость (рис. 4.5), положение максимума которой зависит от типа носителя и природы металлов в составе катализатора, а также от метода его приготовления. Уменьшение скорости реакции при высоких температурах не является следствием только возрастающего влияния обратной реакции дегидрирования циклогексана, поскольку катализаторы, обработанные в водороде при 400°C имеют активность при 300°C ниже, чем те же катализаторы, предварительно "восстановленные" при 300°C (рис. 4.6). Более того, при температуре 300°C активность катализаторов, "восстановленных" при 400°C , растет с течением времени и приближается к активности катализаторов, "восстановленных" при 300°C (рис. 4.7).

Весьма интересная картина наблюдается при изучении реакции гидрогенизации тиофена в присутствии бензола – скорость реакции уменьшается в $20\text{--}40$ раз для (Ni, Mo) катализаторов и до 70 раз для (Ni, W) катализаторов по сравнению с реак-

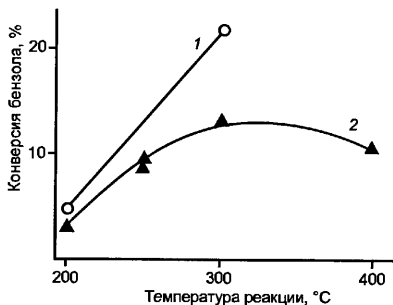


Рис. 4.6. Зависимость активности сульфидного катализатора ($\text{Ni}, \text{W}/\text{SiO}_2$) от температуры реакции гидрирования бензола.

Катализатор был восстановлен при 300°C (кривая 1) и 400°C (кривая 2).

Эта зависимость подтверждает заключение, сделанное для данных, представленных на рис. 4.5. Действительно, катализатор, обработанный в водороде при более высокой температуре, имеет меньшую активность, что связано, по-видимому, с "перевосстановлением" поверхности катализатора.

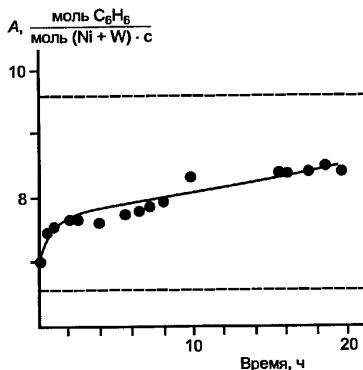


Рис. 4.7. Изменение активности в гидрировании бензола при 300 °C сульфидного катализатора (Ni,W)/SiO₂, обработанного в водороде при 400 °C.

Штриховыми линиями показана "стационарная максимальная" активность катализаторов при 300 °C (вверху) и 400 °C (внизу). Любопытный экспериментальный факт, который трудно объяснить в рамках существующих представлений. Действительно, рост активности "перевосстановленного" катализатора во времени свидетельствует о том, что реакционная среда "подстраивает" поверхность катализатора под данную каталитическую реакцию. Однако в реакционной смеси отсутствует источник серы, необходимой для реконструкции поверхности катализатора. Возможно, что на поверхности катализатора формируются в данных условиях активные центры, по химическому составу и строению отличные от тех, которые формируются при "восстановлении" сульфидной формы катализаторов.

цией гидрогенолиза тиюфена в смеси с циклогексаном. Это справедливо для всех типов изученных катализаторов, и величина этого эффекта зависит от природы металлов в катализаторе, их атомного отношения, природы носителя и метода приготовления катализаторов. Отметим, что данный эффект не может быть связан с наличием неконтролируемых примесей в бензоле, поскольку эксперименты с чистым бензолом показали, что активность катализаторов стабильна в течение длительного промежутка времени (см. разд. 4.2). Сильное влияние природы растворителя на активность сульфидных катализаторов гидрогенолиза C–S-связи наблюдалось также в [27–29].

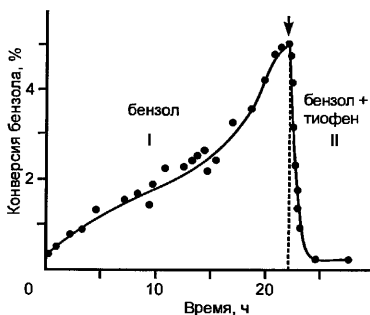
4.2. Гидрирование бензола в нестационарном режиме

Активность сульфидных катализаторов в гидрировании бензола существенно возрастает не только после обработки катализаторов водородом при повышенной температуре, такого же эффекта можно достичь после обработки катализатора реакционной смесью водород : бензол, не содержащей серы в составе того или иного химического соединения [30]. Как отмечалось в разд. 4.1, активность монометаллических сульфидных катализаторов очень мала, однако она заметно возрастает после обработки катализаторов реакционной смесью водород : бензол. Так, конверсия бензола на катализаторе Ni/SiO₂ "металлоорганического происхождения" (рис. 4.8) возрастает от 0.3 до 5.0 % после 22 ч работы катализатора на сырье, не содержащем серы, константа скорости реакции возрастает при этом в шесть раз. После подачи сырья с добавкой тиюфена активность катализатора резко уменьшается и достигает первоначального уровня.

Сульфидные Mo (W) катализаторы "восстанавливаются" гораздо быстрее (рис. 4.9), но их активность при этом возрастает незначительно. Более того, через некоторое время (1–2 ч) активность катализаторов начинает монотонно уменьшаться. Это не связано с необратимым отравлением катализатора, поскольку после "реокисления" катализаторов тиюфеном картина воспроизводится с хорошей точностью. Скорее всего, данный эффект связан с "перевосстановлением" поверхности катализаторов.

Рис. 4.8. Изменение активности сульфидного катализатора $2.3\text{Ni}/\text{SiO}_2$ "металлоорганического происхождения" в реакции гидрирования бензола от длительности его работы на сырье, не содержащем серы.

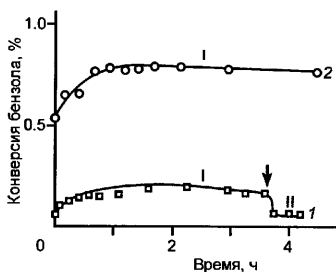
После стандартной обработки катализатора реакционной смесью ($\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) при 400°C температура реакции была снижена до 350°C , а поток водорода переключен на сатуратор с бензолом, не содержащий тиофен. В начальный момент времени конверсия бензола соответствует его конверсии на бензоле, однако затем конверсия бензола начинает монотонно расти и достигает значительной величины (участок I). В данном случае максимальной активности катализаторов достичь не удалось, поскольку процесс восстановления их существенно замедлился. В определенный момент времени поток водорода вновь переключается на сатуратор, в котором находится смесь бензола с тиофеном (участок II). Конверсия бензола резко уменьшается и в течение нескольких часов снижается до первоначального уровня.



В случае биметаллических сульфидных катализаторов наблюдается аналогичная картина. Наиболее ярко эффект роста активности в гидрировании бензола, не содержащем тиофена, выражен для катализаторов $(\text{Ni},\text{W})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4.10), как это имело место при предварительном "восстановлении" поверхности катализаторов водородом (см. табл. 4.4.): конверсия бензола возрастает с 3 до 80 %, а константа скорости увеличивается в 30 раз. Величина этого эффекта и время выхода катализаторов на уровень максимальной активности сильно зависят от химического состава катализаторов, метода их приготовления и природы носителя, а также от температуры реакции. Во всех случаях после подачи на катализатор бензола, происходит быстрое падение активности до первоначального уровня, соответствующего конверсии бензола, в исходный момент времени (рис. 4.11). При повторной подаче на катализатор чистого бензола наблюдается аналогичная картина повышения активности. Такие циклы повторяются многократно с хорошей воспроизводимостью результатов для всех типов биметаллических сульфидных катализаторов.

Рис. 4.9. Изменение активности сульфидного катализатора $5.7\text{W}/\text{SiO}_2$ "металлоорганического происхождения" в реакции гидрирования бензола, не содержащего серы, в зависимости от длительности его работы.

Температура реакции: 1 — 300°C , 2 — 400°C . Участок I — гидрирование чистого бензола, участок II — гидрирование бензола с тиофеном. Стрелкой указан момент подачи смеси.



Условия предобработки катализатора те же, что и для рис. 4.8. После подачи чистого бензола активность катализаторов возрастает и через 1–2 ч достигает максимального уровня, затем начинает монотонно уменьшаться. В отличие от никелевых катализаторов активность сульфидных катализаторов возрастает незначительно, тем не менее после подачи бензола, она очень быстро (за несколько минут) возвращается на свой первоначальный уровень. Повторная процедура переключения потока водорода на сатуратор с чистым бензолом с хорошей точностью воспроизводит общую картину "восстановления" поверхности катализаторов. Отметим, что активность катализаторов при 400°C значительно выше, чем при 300°C .

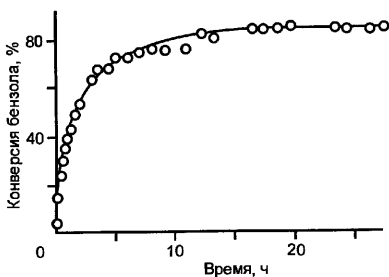


Рис. 4.10. Изменение активности сульфидного катализатора $(\text{Ni,W})/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленного по методу "поверхностной сборки", в реакции гидрирования бензола при 300°C на сырье, не содержащем тиофен.

После тренировки катализатора при 400°C на сырье с тиофеном, понижения температуры до 300°C и подачи чистого бензола конверсия бензола составляет лишь 3 %, однако с течением времени активность катализаторов растет, и через 30 ч работы конверсия бензола превысила 80 %. Отметим, что активность катализатора за этот промежуток времени не достигла своего максимального значения.

Труднее всего "восстанавливаются" массивные катализаторы Ni/WS_2 (рис. 4.12). Наибольшая активность достигается в этом случае при 350°C . Дальнейшее повышение температуры реакции приводит к снижению активности катализаторов. Переключение потока водорода на сатуратор, содержащий смесь бензола с тиофеном, приводит к резкому снижению активности катализаторов до первоначального уровня. Если же сульфидные (Ni,W) катализаторы нанесены на силикагель или оксид алюминия, то температура максимальной активности в гидрировании бензола снижается до 300°C (рис. 4.13), повышение температуры реакции приводит к существенному снижению активности катализаторов. Эти экспериментальные результаты, приведенные на рис. 4.12 и 4.13, со всей очевидностью убеждают, что снижение скорости реакции с повышением температуры не являет-

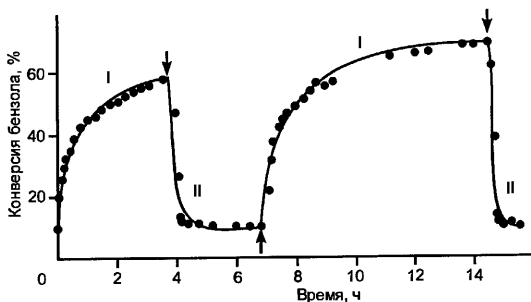


Рис. 4.11. Изменение активности катализаторов $(\text{Ni,W})/\text{SiO}_2$ во времени при гидрировании бензола при 300°C .

После "стандартной" обработки катализатора смесью $(\text{H}_2 + \text{B}_t)$ при 400°C температура была понижена до 300°C и измерена конверсия бензола ($\approx 8\%$). Затем поток водорода переключили на сатуратор с чистым бензолом (участок I). За несколько часов конверсия бензола достигла $\approx 60\%$, после чего на катализатор подали чистый бензол (участок II), при этом конверсия бензола за несколько минут упала до первоначального уровня, соответствующего активности катализатора в начальный момент времени. Повторная подача чистого бензола с хорошей точностью воспроизводит первоначальную картину (как и последующее переключение потоков) несколько раз. Это говорит об обратимости процесса восстановления-реокисления поверхности катализаторов. Аналогичная картина наблюдается для всех типов биметаллических сульфидных катализаторов.

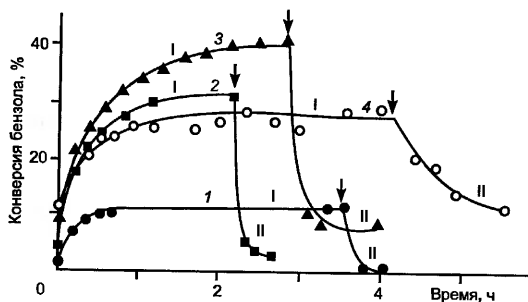


Рис. 4.12. Изменение во времени активности сульфидного катализатора $0.18\text{Ni}/\text{WS}_2$ при гидрировании чистого бензола.

Температура реакции, °C: 1 – 250; 2 – 300; 3 – 350; 4 – 400. Участок I – гидрирование чистого бензола, участок II – гидрирование бензола.

При температуре 250 °C активность катализаторов быстро возрастает, а через 1 ч работы рост активности замедляется. С повышением температуры реакции до 350 °C время выхода катализаторов на максимум активности увеличивается, в то же время достичь "стационарной" активности катализаторов не удается из-за очень медленного ее роста даже после 2–3 ч работы катализатора. Увеличение температуры реакции до 400 °C приводит к снижению уровня активности катализаторов. Как отмечалось в разд. 4.1, такое снижение связано не только с термодинамическими ограничениями, оно обусловлено также "перевосстановлением" поверхности катализаторов. После подачи смеси бензола с тиофеном активность катализаторов за 10–20 мин возвращается на первоначальный уровень (участок II). Следует отметить, что время релаксации катализаторов при температуре 400 °C гораздо больше.

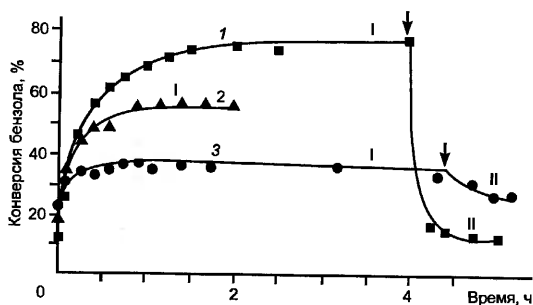


Рис. 4.13. Зависимость конверсии бензола от времени на сульфидном катализаторе $(\text{Ni},\text{W})/\text{SiO}_2$ "металлоорганического происхождения".

Температура реакции, °C: 1 – 300; 2 – 350; 3 – 400. Остальные усл. обозн. см. на рис. 4.9. Наблюдается заметное снижение температуры максимальной активности катализаторов, а также более короткий период релаксации при низкой температуре по сравнению с высокой температурой, как и на рис. 4.12.

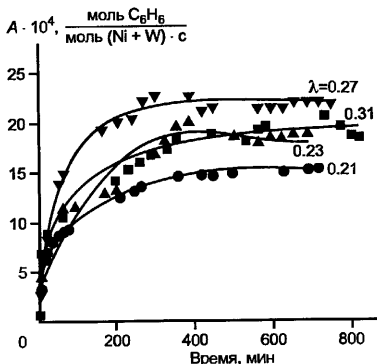


Рис. 4.14. Изменение во времени конверсии бензола на нанесенных на SiO_2 сульфидных (Ni,W) катализаторах при температуре реакции 300°C и различных значениях атомного отношения металлов в катализаторе $\lambda = \text{Ni}/(\text{Ni} + \text{W})$.

Максимальная активность биметаллических сульфидных катализаторов независимо от метода их приготовления и природы носителя наблюдается при атомном отношении $\text{Ni}:\text{W} = 1:2$, как это имеет место для всех катализаторов гидрогенолиза C–S-связи, а также для катализаторов гидрирования бензола. Это указывает на то, что природа активного компонента во всех случаях одинакова.

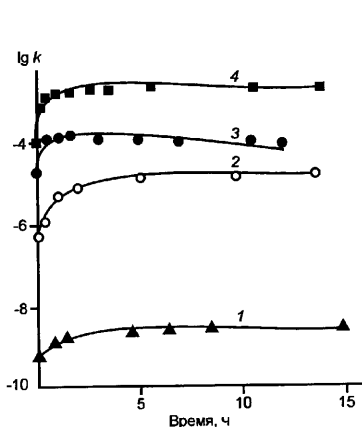


Рис. 4.15. Синергический эффект в реакции гидрирования бензола на сульфидных катализаторах.

Кривые 1, 4 – W и (Ni,W) катализаторы; 2, 3 – Mo и (Ni,Mo) катализаторы соответственно. Очень яркий синергический эффект в реакции гидрирования бензола наблюдается в случае (Ni,W) катализаторов: после добавления никеля к вольфрамовым катализаторам и формирования активного компонента в виде сульфидного биметаллического соединения скорость каталитической реакции возрастает на шесть порядков. Существенно меньше синергический эффект в случае (Ni,Mo) катализаторов: скорость реакции возрастает лишь на порядок, а уровень активности (Ni,Mo) катализаторов в свою очередь на порядок ниже, чем (Ni,W) катализаторов.

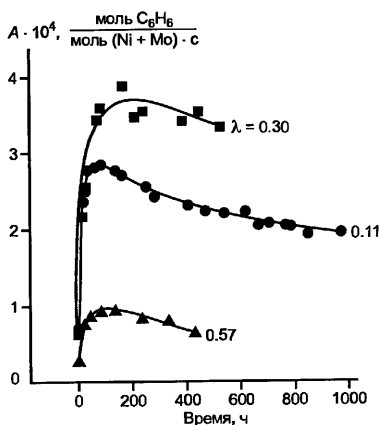
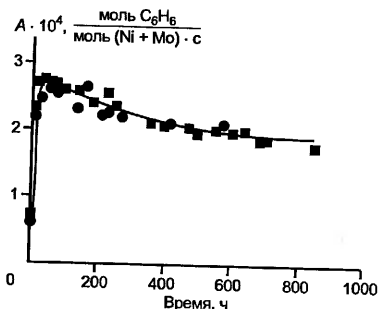


Рис. 4.16. Изменение во времени конверсии бензола на нанесенных на Al_2O_3 сульфидных (Ni,Mo) катализаторах. Катализаторы приготовлены по методу "сборки в растворе" (B) при различных значениях $\lambda = \text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mo})$.

Характерная зависимость: наиболее активными являются катализаторы с атомным отношением металлов $\text{Ni}:\text{Mo} = 1:2$. Другая характерная черта, присущая только (Ni,Mo) катализаторам: после подачи чистого бензола активность катализаторов быстро (в течение 10–100 мин в зависимости от метода приготовления и природы носителя) достигает максимального значения, затем начинает монотонно уменьшаться. Это не связано с необратимым отравлением катализаторов, а обусловлено, скорее всего, "перевосстановлением" поверхности катализаторов.

Рис. 4.17. Изменение во времени конверсии бензола на нанесенных на Al_2O_3 сульфидных (Ni,Mo) катализаторах.

По окончании каждого цикла катализатор обрабатывали смесью ($\text{H}_2 + \text{B}_2$) и затем вновь подавали чистый бензол. Для наглядности все циклы "восстановление-реокисление" совмещены, что дает возможность оценить степень воспроизводимости результатов. Приведены данные двух экспериментов. Эта зависимость показывает, что уменьшение активности катализаторов не связано с необратимым их отравлением.



ся следствием возрастающего вклада

обратной реакции, а происходит в результате воздействия реакционной среды на катализатор. Из рис. 4.11–4.13 также следует, что за время проведения реакции в течение 2–20 ч заметного снижения активности восстановленных катализаторов не наблюдалось, напротив, их активность очень медленно, но повышалась. Оптимальное отношение металлов в катализаторах также близко к $\text{Ni} : \text{W} = 1 : 2$ (рис. 4.14).

Поведение (Ni,Mo) катализаторов в гидрировании бензола существенно отличается от описанного выше. С одной стороны, эффект синергизма выражен не столь сильно (рис. 4.15), как в случае (Ni,W) катализаторов. С другой стороны, после быстрого роста активности в гидрировании чистого бензола наблюдается монотонное уменьшение активности катализаторов (рис. 4.16), которое не связано с его необратимым отравлением, поскольку "реокисление" поверхности катализаторов после подачи бензола, приводит к обратимому изменению активности катализаторов при гидрировании чистого бензола (рис. 4.17).

Поскольку в процессе "восстановления" катализаторов выделяется сероводород, который легко образует нерастворимые сульфиды многих металлов в очень мягких условиях, это дает возможность его количественного определения в ходе каталитической реакции. На этом принципе была разработана простая и эффективная методика количественного анализа сероводорода, образующегося при проведении реакции на чистом бензоле [22].

Количество серы, удаленной в виде H_2S в ходе восстановления катализаторов реакционной смесью ($\text{H}_2 + \text{бензол}$), сильно зависит от химического состава катализаторов и атомного отношения металлов в составе катализаторов (рис. 4.18). Для катализаторов (Ni,W)/ Al_2O_3 с близким к оптимальному соотношением металлов $\lambda = (\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{W})) = 0.2\text{--}0.3$ (см. рис. 4.18) количество удаленной серы, необходимой для получения высокоактивных катализаторов, ле-

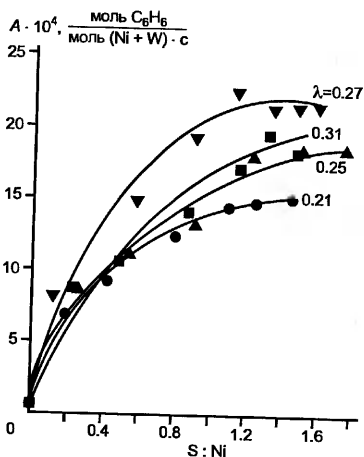


Рис. 4.18. Изменение активности сульфидного катализатора (Ni,W)/ Al_2O_3 по мере удаления серы в виде H_2S под воздействием реакционной среды ($\text{H}_2 + \text{бензол}$) при различных значениях атомного отношения $\lambda = \text{Ni}/(\text{Ni} + \text{W})$.

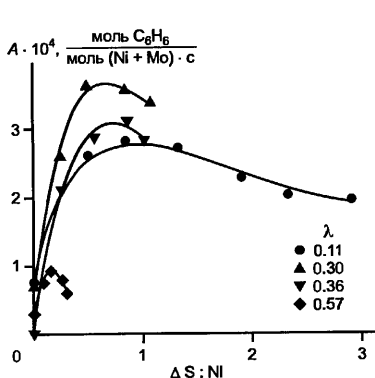


Рис. 4.19. Изменение активности сульфидного катализатора $(Ni,Mo)/Al_2O_3$ по мере удаления серы в виде H_2S под воздействием реакционной среды (H_2 + бензол) для $\lambda = Ni/(Ni + Mo)$.

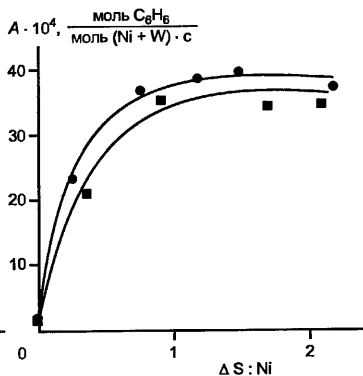


Рис. 4.20. Изменение активности сульфидных катализаторов $(Ni,W)/Al_2O_3$ по мере удаления серы в виде H_2S под воздействием реакционной среды (H_2 + бензол) при $\lambda = Ni/(Ni + W) \approx 0.3$ во всех образцах (данные двух экспериментов).

жит в интервале $\Delta S : Ni \approx 1$. Для катализаторов $(Ni,Mo)/Al_2O_3$ эта зависимость носит более сложный характер: при малом содержании Ni в катализаторе наблюдается монотонное выделение сероводорода и рост активности катализаторов (рис. 4.19), с ростом содержания Ni в образце активность катализаторов проходит через максимум, и в наиболее активных катализаторах при атомном отношении $\lambda = 0.3$ количество удаленной серы следующее: $\Delta S : Ni = 0.2-0.5$ (рис. 4.19, 4.20). При содержании Ni выше оптимального активность катализаторов невелика, а количество удаленной серы в точке максимальной активности таково: $\Delta S : Ni \approx 1.0$ (см. рис. 4.20).

Как и для типичных катализаторов гидрообессеривания, максимальная активность в гидрировании бензола достигается при атомном отношении $Ni : W (Mo) = 1 : 2$.

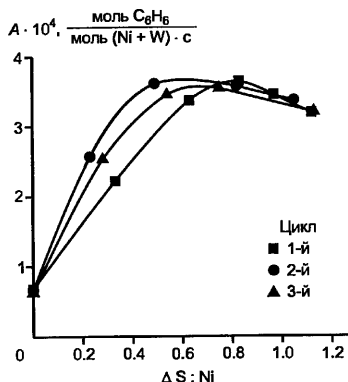


Рис. 4.21. Изменение активности сульфидных катализаторов $(Ni,Mo)/Al_2O_3$ по мере удаления серы в виде H_2S под воздействием реакционной среды (H_2 + бензол) для $\lambda = Ni/(Ni + Mo) = 0.3$.

В отличие от (Ni,W) катализаторов после удаления молекул сероводорода ($=0.5(H_2S : Ni)$) начинается снижение активности (Ni,Mo) катализаторов. Можно предполагать, что либо не весь нанесенный никель входит в состав активных центров, либо только часть активных центров покрыта адсорбированным сероводородом, тем не менее хорошая воспроизводимость результатов при повторном проведении эксперимента говорит об обратимости процесса адсорбции сероводорода. В то же время низкие значения $\Delta S : Ni$ в сочетании с относительно высокой активностью катализаторов при гидрировании бензола, свидетельствуют о более слабой адсорбции сероводорода на (Ni,Mo) катализаторах по сравнению с (Ni,W) катализаторами.

Если по окончании эксперимента по улавливанию сероводорода в процессе восстановления катализаторы вновь обработать смесью (водород + бензол + тиофен), как это было описано выше, и затем переключиться на поток с чистым бензолом, то характер выделения сероводорода и изменения активности останется прежним (рис. 4.20, 4.21). Такие циклы воспроизводятся многократно с хорошей точностью, причем такое изменение не зависит от температуры "реокисления" поверхности катализатора реакционной смесью, содержащей серу: это может быть как температура реакции, так и обычно используемая в данной работе температура "реокисления" катализаторов при 400 °С.

4.3. Механизм реакции гидрирования бензола на сульфидных катализаторах

Как уже отмечалось, в литературе в настоящее время существует две точки зрения на природу активного компонента сульфидных катализаторов гидрогенолиза C—S-связи и гидрирования ароматических углеводородов: в одном случае предполагается, что обе реакции протекают на разных активных центрах (эта гипотеза преобладает) [9, 10, 13–17], в другом случае рассматривается один и тот же активный центр, на котором происходит активация S-содержащей и ароматической молекул в результате их конкурентной сорбции [11]. Результаты, представленные в данной главе, хорошо согласуются со второй гипотезой.

Идея о возможности эффективной реализации процесса гидрирования ароматических углеводородов на сульфидных катализаторах базируется на представлениях, развитых в предыдущей главе об активных центрах гидрогенолиза и гидрирования тиофена. Было показано, что активные центры гидрирования образуются из активных центров гидрогенолиза при удалении из них серы в виде сероводорода (см. рис. 3.25). Поэтому предполагалось, что активные центры гидрирования ароматических углеводородов могут быть образованы из активных центров гидрогенолиза S-содержащей молекулы, т. е. была высказана гипотеза о взаимном превращении активных центров [31].

Действительно, результаты, изложенные в разд. 4.1, 4.2, показывают, что сульфидные катализаторы, приготовленные с использованием металлокомплексных предшественников, являются наиболее активными в реакции гидрогенолиза C—S-связи, с одной стороны (т. е. можно говорить о наиболее полном использовании нанесенных металлов в каталитической реакции при условии постоянства атомной каталитической активности). С другой стороны, их активность в реакции гидрирования бензола может быть увеличена в 30–70 раз, если из сырья удалить S-содержащие соединения, т. е. число активных центров также сопоставимо с количеством нанесенных металлов. Иными словами, в определенных условиях проведения каталитической реакции можно достичь наиболее полного (близкого к 100 %) участия нанесенных металлов в той или другой реакции. Следовательно, на поверхности данных катализаторов не могут существовать одновременно два *независимых* типа активных центров, на одном из которых протекает реакция гидрогенолиза, на другом — гидрирования.

Аргументом также могут служить данные по обратимому переводу катализаторов из одного активного состояния в другое. Хорошая количественная воспроизводимость результатов от цикла к циклу говорит о неизменном числе активных центров, участвующих в той и другой каталитической реакции. Удаление сероводорода из катализаторов на стадии выхода в активное состояние для гидрирования бензола не является следствием взаимодействия водорода со структурообразующими атомами серы (т. е. теми атомами, которые формируют кристаллическую решетку сульфидного биметаллического соединения). В противном случае следовало бы ожидать образования анионных вакансий (дефектов структуры), которые неизбежно приводили бы к реконструкции решетки СБМС, т. е. перемещению атомов серы

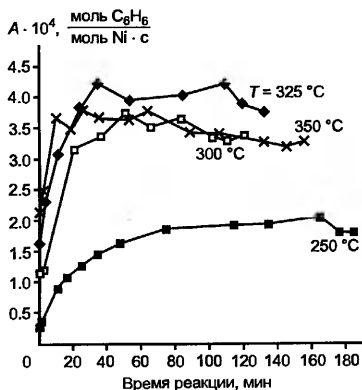


Рис. 4.22. Температурная зависимость гидрирования бензола в нестационарном режиме на сульфидных катализаторах $(Ni,Mo)/Al_2O_3$, приготовленных из металлокомплексных предшественников по методу "поверхностной сборки".

из регулярных позиций кристаллической решетки СБМС, что в свою очередь приводило бы к падению активности от цикла к циклу. В пользу последнего аргумента свидетельствуют данные по активности в гидрировании бензола катализаторов, предварительно обработанных в водороде при температурах выше оптимальной (см. рис. 4.6, 4.7, 4.12, 4.13). В этом случае происходит реальное восстановление поверхности катализаторов, что приводит к реконструкции поверхности и снижению активности. Таким образом, на основе приведенных аргументов можно сделать вывод, что реакции гидрогенолиза тиофена и гидрирования бензола протекают на *одних и тех же активных центрах*, а взаимное их ингибирующее действие обусловлено конкурентной сорбцией реагирующих молекул. В определенных условиях можно эффективно воздействовать на скорость той или другой реакции путем соответствующего подбора реакционной среды.

Проанализируем температурную зависимость гидрирования бензола в нестационарном режиме [32]. На рис. 4.22 и 4.23 приведена температурная зависимость гидрирования бензола на сульфидных (Ni,Mo) и (Ni,W) катализаторах в нестационарных условиях проведения реакции. Если в первом случае максимальная активность наблюдалась при температуре 325 °C, то на (Ni,W) катализаторах максимум активности наблюдается при 350 °C, причем АКА в этом случае в два раза выше. С повышением температуры конверсия бензола уменьшается, однако это уменьшение никак не связано с возрастанием роли обратной реакции дегидрирования циклогексана. Это наглядно иллюстрирует рис. 4.24, на котором приведена равновесная конверсия бензола при давлении водорода 2 МПа [7]. Наблюдаемая конверсия бензола лежит далеко слева от равновесной конверсии, это означает, что равновесие реакции сильно сдвинуто в сторону образования циклогексана.

Одним из возможных объяснений этого явления может быть разрушение активного компонента вследствие удаления структурообразующих атомов серы в виде H_2S при проведении реакции в нестационарных условиях (см. рис. 4.18–4.21). Это разрушение носит обратимый характер, поскольку подача на катализатор смеси бензола с тиофеном приводит к восстановлению первоначальной активности катализаторов во всем диапазоне температур и воспроизводится от цикла к циклу. Однако выделение сероводорода продолжается и при падении активности катализаторов, что может приводить к необратимой дезактивации катализаторов. Следовательно, во избежание необратимых изменений необходима периодическая релаксация катализатора в исходное состояние.

Для описания процессов, протекающих на поверхности сульфидных катализаторов в нестационарных условиях проведения реакции гидрирования бензола, была разработана математическая модель с учетом дезактивации катализатора под воздействием реакционной среды [33]. За основу принята математическая модель реактора идеального смешения, поскольку высота слоя катализатора по сравнению с его диаметром небольшая, при этом конверсия бензола подбиралась относительно невысокой. Для проведения расчетов системы нелинейных обыкновенных диф-

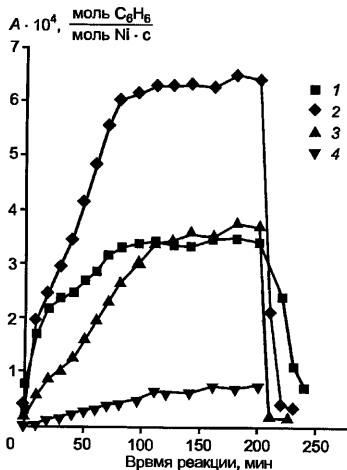


Рис. 4.23. Температурная зависимость гидрирования бензола в нестационарном режиме на сульфидных катализаторах ($(\text{Ni}, \text{W})/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленных из металлокомплексных предшественников по методу "поверхностной сборки".

Показана релаксация катализатора в исходное состояние после подачи на катализатор смеси бензола с тиюфеном. Температура, °C: 1 – 400; 2 – 350; 3 – 300; 4 – 250.

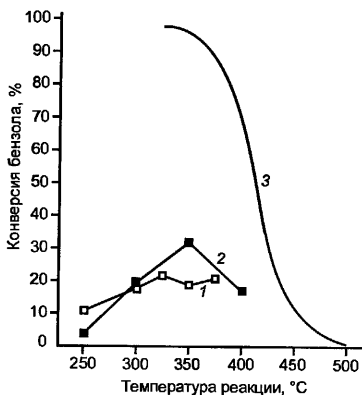


Рис. 4.24. Конверсия бензола при максимальной активности катализаторов в нестационарном режиме (см. рис. 4.22, 4.23) для нанесенных на оксид алюминия сульфидных ((Ni, Mo)) (кривая 1) и ((Ni, W)) (кривая 2) катализаторов. Кривая 3 показана равновесная конверсия бензола при его гидрировании водородом под давлением 2 МПа [7].

ференциальных уравнений, представляющих собой балансовые соотношения для веществ в газовой фазе реактора и на поверхности катализатора, использовался полунейный метод Рунге–Кутты для решения жестких систем с адаптацией шага интегрирования [34]. Значения констант стадий определялись методом минимизации суммы квадратов отклонений расчетных значений от экспериментальных.

Основу кинетической модели составляют следующие основные положения, которые были выявлены при изучении реакции гидрирования бензола на сульфидных катализаторах.

1. Активными центрами реакции гидрирования бензола и гидрогенолиза тиюфена являются атомы никеля в составе биметаллического сульфидного соединения – активного компонента сульфидных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций.

2. Предполагается, что все атомы никеля являются активными центрами и принимают участие в катализе реакций гидрирования бензола и гидрогенолиза тиюфена.

3. В условиях катализа все активные центры покрыты адсорбированными молекулами реагирующих веществ или продуктов реакции. Между адсорбированными молекулами и газовой фазой устанавливается подвижное равновесие, которое зависит от состава газовой фазы.

4. По прочности связи с активным центром молекулы располагаются в следующем ряду: тиюфен > сероводород > бензол > водород > циклогексан.

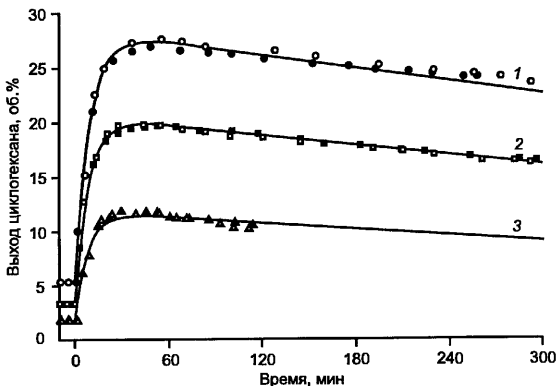


Рис. 4.25. Выход циклогексана в зависимости от длительности эксперимента для двух циклов (светлые и темные точки) подачи смеси водорода с бензолом на катализатор с последующей релаксацией катализатора в исходное состояние после подачи смеси бензола с тиофеном.

Время контакта, с: 1 — 0.3, 2 — 0.2, 3 — 0.1.

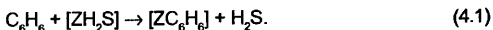
5. Обе реакции гидрирования бензола и гидрогенолиза тиофена протекают поconcertному механизму посредством взаимодействия с тремя и четырьмя молекулами водорода соответственно без десорбции возможных интермедиатов в газовую фазу.

6. Скорость реакции гидрогенолиза тиофена на 1–2 порядка выше скорости реакции гидрирования бензола, поэтому в стационарном режиме конверсия тиофена близка к 100 % при невысокой конверсии бензола.

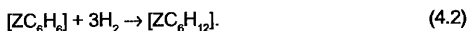
7. Предполагается первый порядок реакции по бензолу и нулевой порядок по водороду из-за его большого избытка в газовой фазе.

8. При отсутствии сероводорода в газовой фазе и в адсорбированном состоянии происходит взаимодействие структурообразующих атомов серы с водородом из газовой фазы, приводящее к разрушению структуры активного компонента и дезактивации катализаторов.

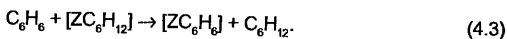
В соответствии с предполагаемой кинетической моделью была разработана следующая кинетическая схема, включающая четыре стадии. В стационарном режиме работы катализатора, т. е. при высоком содержании тиофена в реакционной смеси, активные центры покрыты в основном адсорбированными молекулами сероводорода. Конверсия бензола невелика (начальная точка на рис. 4.25) из-за существенной разницы в теплоте адсорбции сероводорода и бензола. Однако при подаче чистого (без тиофена) бензола на катализатор концентрация сероводорода в газовой фазе уменьшается, поэтому молекула бензола вытесняет сероводород из активных центров:



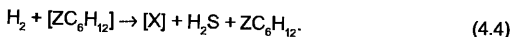
Адсорбированный бензол эффективно взаимодействует с активированным водородом с образованием продукта реакции — циклогексана:



Адсорбированный циклогексан вытесняется молекулой бензола из газовой фазы из-за большей теплоты адсорбции:



При отсутствии сероводорода в газовой фазе и на поверхности катализатора водород из газовой фазы может взаимодействовать с атомами серы в составе структуры активного компонента, что сопровождается выделением сероводорода в газовую фазу и разрушением структуры активного компонента, т. е. дезактивацией катализатора:



Для описания кинетической схемы были использованы следующие кинетические функции.

Скорость реакции	Константа скорости, мин ⁻¹
$R_1 = K_1^* C_b^* [ZH_2S]$	30.0
$R_2 = K_2^* C_b^* [ZC_6H_6]$	0.036
$R_3 = K_3^* C_b^* [ZC_6H_{12}]$	14.0
$R_4 = K_4^* C_b^* [ZC_6H_{12}]$	0.0014

В условиях каталитической реакции в нестационарном режиме должен сохраняться баланс активных центров с адсорбированными молекулами с учетом появления неактивных центров:

$$[ZC_6H_6] + [ZC_6H_{12}] + [X] + [ZH_2S] = 1.$$

Типичная зависимость конверсии бензола от времени при различных временах контакта приведена на рис. 4.25. В стационарном режиме проведения реакции гидрирования бензола в присутствии тиофена (начальная точка на рис. 4.25) конверсия бензола незначительна и возрастает от 5 до 13 % при увеличении времени контакта реакционной смеси с катализатором от 2 до 6 ч. Это свидетельствует о том, что при больших временах контакта степень покрытия активных центров адсорбированным бензолом увеличивается за счет вытеснения им адсорбированного сероводорода. При переключении потока водорода на подачу чистого бензола его конверсия быстро возрастает за счет уменьшения концентрации сероводорода в газовой фазе и, как следствие, увеличения степени покрытия активных центров адсорбированным бензолом. В определенный момент конверсия бензола достигает максимального значения, поскольку на поверхности катализатора отсутствует адсорбированный сероводород. Максимальная конверсия бензола и время достижения максимума увеличиваются с увеличением времени контакта (см. рис. 4.25).

Однако в определенный момент конверсия бензола начинает уменьшаться (см. рис. 4.25), в то время как наблюдается дальнейшее непрерывное выделение сероводорода (рис. 4.26). Это говорит о том, что водород из газовой фазы взаимодействует с атомами серы из структуры активного компонента, что приводит к его разрушению. Во избежание необратимой дезактивации катализатора после достижения максимальной конверсии бензола на катализатор подается смесь (бензол + тиофан), конверсия бензола при этом быстро падает до первоначального уровня. Затем вновь на катализатор подается чистый бензол и цикл повторяется. Такое повторение цикла воспроизводится многократно без изменения как характера кинетической зависимости (рис. 4.27), так и количества адсорбированного сероводорода, удаляемого в процессе работы катализатора в переходном режиме (см. рис. 4.26). Предлагаемая кинетическая модель хорошо описывает оба процесса (см. рис. 4.26, 4.27).

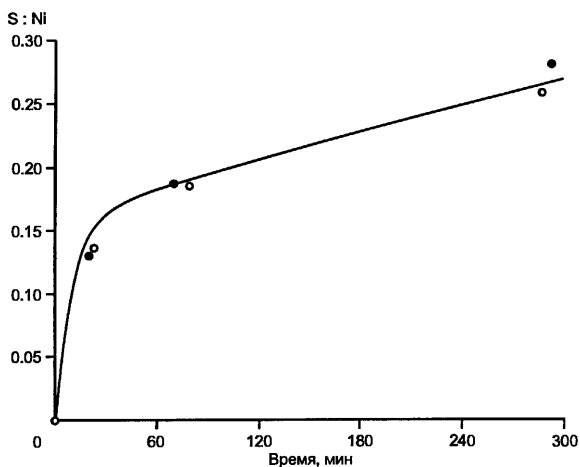


Рис. 4.26. Динамика удаления серы на выходе из реактора в течение двух циклов (светлые и темные точки) “каталитическая реакция–релаксация” (время контакта $\tau = 0.2$ с).

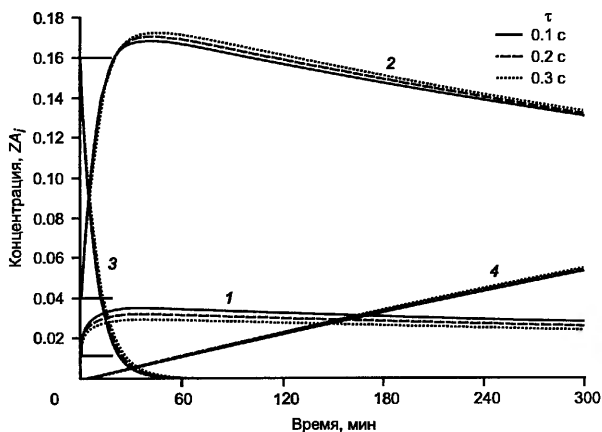


Рис. 4.27. Доля активных центров (A_j), покрытых циклогексаном $[C_6H_{12}]$ (1), бензолом $[C_6H_6]$ (2), сероводородом $[ZH_2S]$ (3) и дезактивированных центров $[X]$ (4) соответственно.

Непременным условием реализации процесса в нестационарном режиме является баланс активных центров с адсорбированными молекулами реагирующих веществ и продуктов реакции с учетом появления на поверхности катализатора центров, неактивных в гидрировании бензола. Как показывают расчеты (см. рис. 4.27), характер изменения относительной концентрации поверхностных соединений слабо зависит от времени контакта реакционной смеси с катализатором и определяется в основном составом газовой фазы.

Таким образом, проведенное математическое моделирование процесса гидрирования бензола в нестационарном режиме показало, что полученные концентрационные зависимости протекания реакции и количества сероводорода, удаляемого с поверхности катализатора в ходе реакции, хорошо описывают экспериментальные результаты (рис. 4.28). Это свидетельствует о том, что заложенные в кинетическую модель основные положения протекания реакции в нестационарном режиме адекватно отражают развиваемые представления о механизме реакции гидрирования бензола. Главным выводом является то, что на поверхности катализатора в стационарном режиме работы имеется только один тип активных центров – атомы никеля в составе сульфидного биметаллического соединения, на которых протекают реакции гидрогенолиза C–S-связи и гидрирования бензола. Эффективность последней реакции можно существенно увеличить в нестационарном режиме, однако в этом случае следует избегать дезактивации катализатора, что может быть реализовано проведением процесса в циклическом режиме.

Рассмотрим строение активных центров сульфидных катализаторов, ответственных за протекание реакции гидрирования бензола, в свете представлений, развитых в гл. 3, о структуре активных центров катализаторов гидрогенолиза C–S-связи и об электронном строении атомов Ni в составе активных центров. Следует особо отметить возможность стабилизации необычной электронной d^6 -конфигурации никеля, соответствующей формальной степени окисления Ni^{4+} . Важно, что имен-

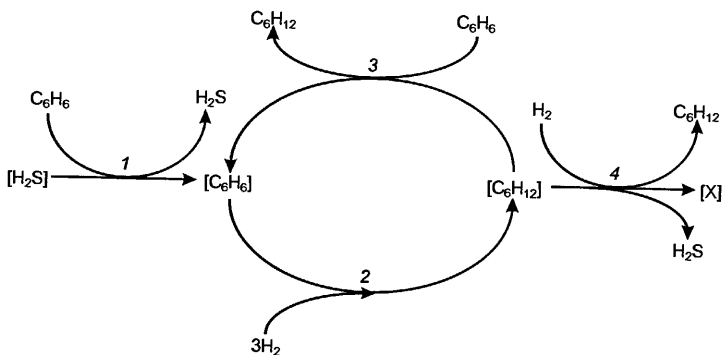


Рис. 4.28. Кинетическая схема реакции гидрирования бензола в нестационарных условиях с учетом возможности дезактивации катализатора.

Кинетическая схема реакции гидрирования бензола основана на том, что на поверхности катализатора имеется только один тип активных центров – атомы никеля в составе сульфидного биметаллического соединения, где протекают реакции гидрогенолиза C–S-связи и гидрирования бензола. В результате взаимодействия бензола с поверхностью катализатора происходит его адсорбция (стадия 1), взаимодействие с водородом с образованием адсорбированного циклогексана $[C_6H_{12}]$ (стадия 2), который десорбируется в газовую фазу (стадия 3). При отсутствии сероводорода в газовой фазе происходит удаление атомов серы из структуры активного компонента и переход активных центров в неактивное состояние $[X]$ (стадия 4).

но молекула сероводорода стабилизирует активное состояние никеля, а каталитическая реакция гидрогенолиза тиофена начинается вытеснением молекулы сероводорода молекулой тиофена из координационной сферы активного компонента и заканчивается десорбцией углеводородов – продуктов реакции гидрогенолиза тиофена, при этом сероводород остается координирован к атому никеля (рис. 4.29).

В свете изложенных в данной работе экспериментальных результатов возникает вопрос: какой должна быть структура активных центров катализаторов гидрирования ароматических соединений? Экспериментальные результаты, изложенные в данном разделе, показывают, что для получения катализаторов, активных в реакции гидрирования бензола, необходимо из сульфидных катализаторов, высокоактивных в реакции гидрогенолиза тиофена, удалить сероводород, причем количество удаленного сероводорода не превышает $\text{H}_2\text{S}:\text{Ni} \leq 1$. Эта величина зависит в первую очередь от химического состава катализаторов: для (Ni,W) катализаторов она близка к 1, т. е. каждый атом никеля содержит адсорбированную молекулу сероводорода, а для (Ni,Mo) катализаторов это отношение может быть несколько меньше 1, что говорит о том, что только часть атомов никеля покрыта адсорбированным сероводородом. Таким образом, рост активности сульфидных катализаторов в гидрировании бензола при отсутствии S-содержащих молекул в сырье обусловлен вытеснением адсорбированного H_2S молекулой бензола. Бензол является менее прочным лигандом, чем H_2S , поэтому процесс вытеснения молекулы сероводорода из координационной сферы никеля требует значительного времени: для (Ni,Mo) катализаторов он заканчивается через несколько часов, тогда как для (Ni,W) катализаторов длительность этого процесса возрастает до 30 ч и более. Эти экспе-

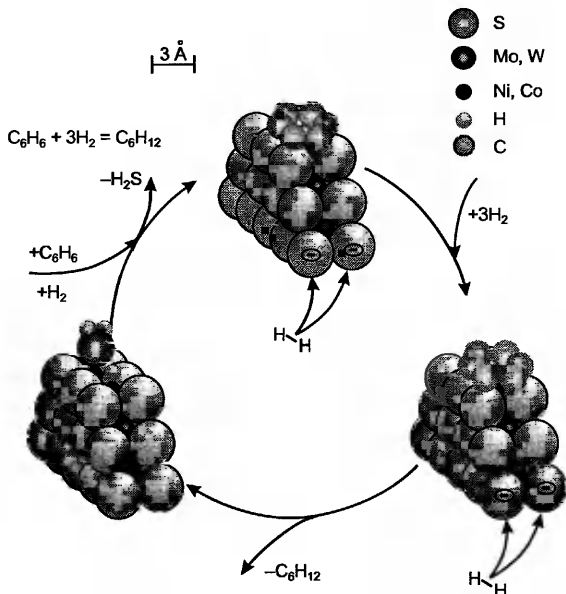


Рис. 4.29. Концертный механизм гидрирования бензола на сульфидных катализаторах различного химического состава.

риментальные данные показывают, что прочность связи H_2S с атомом никеля в составе активного компонента сульфидных катализаторов гидроочистки сильно зависит от природы металла, образующего сульфидную матрицу, которая стабилизирует атомы никеля в составе активного компонента.

Однако, как было показано в разд. 4.1, такого же эффекта – существенного повышения активности сульфидных катализаторов в реакции гидрирования бензола, можно достичь и путем предварительной обработки катализаторов в водороде при повышенной температуре. Это наводит на мысль о том, что и атомы водорода способны координироваться к атому никеля в составе активного компонента сульфидных катализаторов и таким образом стабилизировать никель в необычной электронной d^6 -конфигурации, которая обеспечивает хемосорбционные и каталитические свойства никеля. Следовательно, можно предположить, что активное состояние никеля будет поддерживаться и за счет адсорбции других молекул, в частности водорода и бензола (см. рис. 4.29). Действительно, поскольку атом никеля на расстоянии $0.5 \text{ \AA}$ вышел из плоскости квадрата из атомов серы в составе активного компонента, это дает возможность для координации бензола плоскостью молекулы к атому никеля. Гидрирование хемосорбированной молекулы бензола может протекать по тому же концертному механизму, который был обоснован для реакции гидрогенолиза тиофена. Обработка сульфидных катализаторов в водороде при повышенной температуре приводит к замещению молекулы сероводорода молекулой водорода. В случае, если в сырье отсутствует источник сероводорода, молекула бензола может вытеснить сероводород из активных центров, в результате чего бензол остается координирован к атому никеля и происходит гидрирование его кольца. Образовавшийся циклогексан является очень слабым лигандом и может быть вытеснен либо молекулой водорода, либо вновь адсорбирующимся бензолом. Таким образом замыкается каталитический цикл гидрирования бензола (см. рис. 4.29). Важно, что активное состояние никеля "поддерживает" адсорбированная молекула водорода или бензола. Такое состояние активного центра является и начальным и конечным в процессе каталитического цикла.

По-видимому, активное состояние никеля с адсорбированным водородом или сероводородом образуется на стадии формирования активного компонента в процессе осернения катализаторов. Эти два состояния находятся в равновесии, и их относительная концентрация зависит от многих условий, поэтому не наблюдается каких-либо однозначных закономерностей между содержанием серы в катализаторах и их каталитическими свойствами. В условиях каталитической реакции эти два активных состояния также находятся в равновесии, и в данном случае их относительная концентрация зависит от состава реакционной смеси и условий проведения процесса. По силе координации к активному никелю изученные в настоящей работе молекулы можно выстроить в ряд: циклогексан < водород < бензол < сероводород < тиофен. Этим рядом объясняется взаимное ингибирующее влияние бензола и тиофена на скорость их превращения (см. разд. 4.1). Наиболее слабый лиганд – циклогексан легко замещается молекулами водорода или сероводорода, которые "поддерживают" никель в активном состоянии. В свою очередь, эти молекулы могут быть вытеснены из координационной сферы активного компонента более сильными лигандами – молекулами тиофена или достаточно слабым лигандом – молекулой бензола при отсутствии S-содержащих соединений в газовой фазе. В результате протекания каталитической реакции на активном центре остаются координированными молекулы водорода или сероводорода, и таким образом замыкается каталитический цикл. "Сильные" лиганды могут вытесняться из координационной сферы никеля более слабыми лигандами в условиях, когда в газовой фазе парциальное давление "сильных" лигандов мало, как это имеет место, в частности, при проведении реакции гидрирования бензола при отсутствии в сырье S-содержащих соединений.

4.4. Возможные варианты осуществления процесса деароматизации в нестационарных условиях

В работе [35] выполнено детальное исследование кинетики гидрирования бензола, процесса деароматизации реактивного топлива ТС-1 и создана нестационарная модель процесса. Эксперименты по гидрированию реактивного топлива были выполнены в проточном изотермическом реакторе с неподвижным слоем катализатора под давлением водородсодержащего газа (ВСГ) 50 атм. Сырье содержало 14–17 % моноароматических углеводородов, ≈3 % биароматических и 0.6 % серы. Показано, что все кинетические закономерности гидрирования ароматических углеводородов сохраняются при переходе от модельного сырья (бензол + водород) к реальному сырью (реактивное топливо ТС-1 + ВСГ). В табл. 4.6 приведены константы скоростей и энергии активации гидрирования ТС-1 на промышленном катализаторе НМГ-90 и на (Ni,W) катализаторах, приготовленных из металлокомплексных предшественников. Видно, что катализаторы МКП лишь немного уступают по активности на единицу объема промышленному катализатору, хотя содержание металлов значительно меньше. Различия в константах скоростей гидрирования ТС-1 с разным содержанием серы не столь велики, как это наблюдалось при гидрировании бензола, из-за сложного состава сырья, когда в условиях проведения процесса различные классы соединений, присутствующие в сырье, конкурируют за адсорбцию на активных центрах с S-содержащими соединениями. Тем не менее все закономерности, выявленные для модельных систем, сохраняются и для реального сырья (рис. 4.30).

Для определения эффективности нестационарных режимов процесса деароматизации топлив разработана математическая модель адиабатического слоя катализатора [35]. Модель включает кинетику реакции гидрирования ароматических соединений, динамику изменения активности катализатора под воздействием сераорганических соединений и водорода, а также процессы теплопереноса между газовой фазой и слоем катализатора. При создании модели учитывался перенос реагирующих веществ из газового потока между зернами к поверхности катализатора и продуктов реакции в обратном направлении, диффузия реагирующих веществ и продуктов в порах зерен катализатора, теплоперенос внутри зерен, теплообмен между поверхностью зерен катализатора и газовым потоком. Показано, что внутренняя и внешняя диффузия не влияет на скорость реакции в данных условиях проведения процесса деароматизации реактивного топлива.

Сравнительный анализ нестационарных вариантов реализации процесса деароматизации топлив выполнен на примере трех вариантов реакторного блока (рис. 4.31). Для сравнения был выбран стационарный адиабатический реактор с входной температурой подачи реакционной смеси 300 °С.

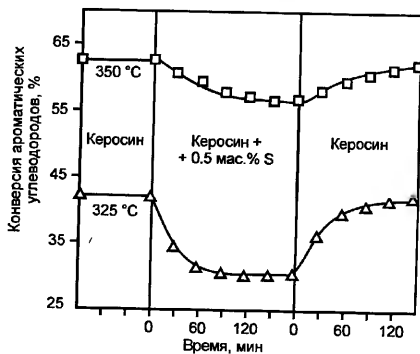
Вариант I. Система реактор–регенератор состоит из двух адиабатических реакторов с неподвижным слоем катализатора, в каждом из которых попеременно осуществляется каталитическая реакция и “восстановление” катализатора. Этот вариант реакторного блока позволяет периодически изменять состояние катали-

Значения констант скоростей при 300 °С и энергии активации в температурном интервале 300–400 °С процесса гидрирования реактивного топлива ТС-1

Таблица 4.6

Катализатор	Константа скорости, ч ⁻¹		Энергия активации, ккал/моль	
	0.05 % S	0.6 % S	0.05 % S	0.6 % S
НМГ-90 (23.6Ni, 40Mo)	0.76	0.49	5.6	9.5
(2.7Ni, 15.7W)SiO ₂	0.53	0.24	5.5	19
(2.8Ni, 18.9W)Al ₂ O ₃	0.55	0.27	8.6	11

Рис. 4.30. Переходные режимы гидрирования керосина на промышленном (Ni,Mo) катализаторе НМГ-90 при скачкообразном изменении концентрации соединений серы в сырье.



Результаты получены в следующих условиях. После вывода катализатора на стационарный режим работы по известной процедуре (условия осернения катализатора определены соответствующими техническими условиями) на катализатор подавали гидроочищенное сырье – реактивное топливо ТС-1 с содержанием серы менее 0.05 % и измеряли конверсию ароматических углеводородов в этих условиях, затем сырье заменяли на исходное, негидроочищенное с содержанием серы 0.05 % и измеряли изменение конверсии ароматических углеводородов во времени. Как и в случае гидрирования модельной молекулы – бензола, наблюдается снижение активности катализаторов, хотя это изменение выражено не столь резко. Затем вновь подавали гидроочищенное сырье и наблюдали обратную картину – рост активности катализаторов до первоначального уровня. Эти результаты дают основание для заключения о принципиальной возможности реализации нестационарного режима осуществления процесса деароматизации сырьевого топлива, который может дать ощутимое увеличение (до 10 %) глубины деароматизации.

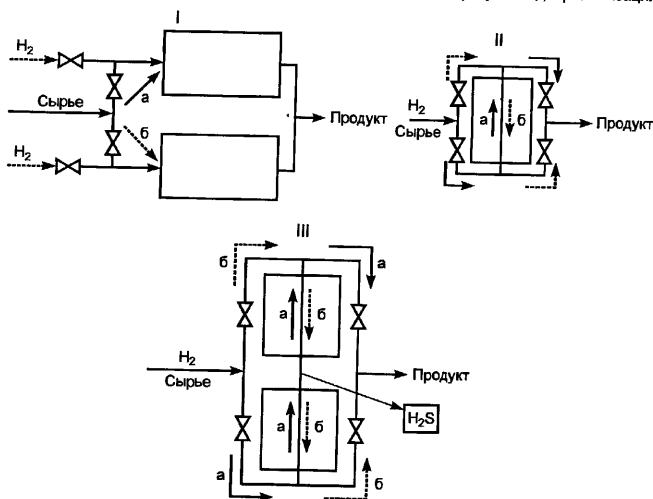


Рис. 4.31. Варианты реализации реакторного блока процесса гидрирования ароматических углеводородов в нестационарном режиме.

I – система реактор-регенератор; II – реверс-процесс; III – реверс-процесс с промежуточным удалением сероводорода; а, б – направления движения потоков в периодическом режиме. Приведено только три варианта реализации реакторного блока нестационарного процесса деароматизации. В [35] рассмотрено еще несколько вариантов, включая движущийся слой катализатора с регенерацией вне реактора, трехреакторные схемы и др. Выбор той или иной схемы будет продиктован уже технологическими особенностями и техническими возможностями разрабатываемых процессов.

затора, при этом сырье и водород могут двигаться как в одном, так и в противоположном направлении. Моделирование этой ситуации показало, что выигрыш в степени гидрирования ароматических углеводородов наблюдается только при малой длительности полувала, и он незначителен (см. рис. 4.25).

Вариант II. Реверс-процесс включает один адиабатический реактор, направление подачи смеси периодически меняется. В таком режиме происходит изменение во времени профиля температур по слою катализатора за счет выделения тепла реакции гидрирования ароматических соединений и изменения направления потока. Профиль температуры по длине слоя катализатора движется по направлению движения реакционной смеси. С повышением температуры увеличивается концентрация активных центров гидрирования ароматических углеводородов.

Вариант III. Реверс-процесс с промежуточным удалением сероводорода осуществляется в двух реакторах, соединенных последовательно, между ними находится абсорбер сероводорода. Направление потока меняется так же, как и в предыдущем случае. В этом режиме периодически изменяются как активность катализатора за счет снижения концентрации серы во втором по ходу движения потока реакторе, так и температурный профиль слоя катализатора. Данный вариант реализации процесса позволяет значительно увеличить скорость гидрирования ароматических углеводородов, что обусловлено как увеличением "средней" температуры в слое катализатора за счет "запирания" тепла в реакционной зоне, так и повышением удельной активности катализатора за счет снижения концентрации сероорганических соединений. Как показали исследования, в данном режиме удается значительно повысить производительность процесса. Так, если оценивать процентное содержание ароматических углеводородов в получаемом продукте (<10 %), то она может быть увеличена на 20–40 % по сравнению со стационарным адиабатическим режимом за счет увеличения объемной скорости подачи сырья или уменьшения количества катализатора. При этом входную температуру можно понизить на 30–50 °C, тем самым уменьшив энергозатраты на подогрев сырья.

Кроме описанных вариантов реакторного блока были рассчитаны еще шесть вариантов, различающихся построением технологической схемы. На нестационарную технологию деароматизации топлив получен патент России [36].

Таким образом, результаты, представленные в настоящей главе, позволяют сформулировать следующие основные положения.

1. Реакции гидрогенолиза тиофена и гидрирования бензола протекают на одних и тех же активных центрах сульфидных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций – атомах никеля, локализованных в боковой грани одиночного пакета MoS_2 (WS_2). Скорость той и другой реакции определяется наличием в реакционной смеси бензола и тиофена и их взаимной концентрацией.

2. При наличии в реакционной смеси с водородом только одного реактанта скорость химического превращения – гидрогенолиза или гидрирования – максимальна, однако при гидрировании бензола необходимо создать условия для освобождения активных центров от молекулы адсорбированного сероводорода. В последнем случае это достигается либо предварительной обработкой катализаторов в водородной среде при повышенной температуре, оптимальной для данного типа катализаторов, либо в процессе обработки катализаторов при той же температуре реакционной смесью, не содержащей серу.

3. Хемосорбционные свойства никеля в составе активного компонента катализаторов гидроочистки – сульфидного биметаллического соединения обусловлены его необычной электронной d^8 -конфигурацией. Такое активное состояние никеля "поддерживается" хемосорбированной молекулой сероводорода. При его десорбции в газовую фазу активное состояние может "поддерживаться" за счет адсорбции

других молекул, в частности бензола и водорода. По-видимому, d^6 -состояние никеля образуется в процессе формирования активного компонента при осернении катализаторов в результате окислительного присоединения молекулы водорода.

4. Основные закономерности гидрирования бензола на сульфидных катализаторах справедливы и для гидрирования ароматических углеводородов в составе реактивного топлива, хотя эффект возрастания активности катализаторов выражен не столь ярко из-за сложного химического состава перерабатываемого сырья. Тем не менее проведение процесса в нестационарном режиме дает ощутимые преимущества по сравнению со стационарным адиабатическим реактором.

Литература

1. Farshid D., Dahlberg A.J., Nutting S.J., Law D.V., Krishna A.S. // PTQ Winter. 1999/2000. P. 29–35.
2. Frank J.P., LePage J.F., de Gaudemaris G. // Hydrocarbon Proc. 1977. V. 56, N 11. P. 287.
3. Le Page J.F. Applied heterogeneous catalysis. Paris: Technip, 1987. Ex. 1.
4. Miller J.W. // Akzo Catalysts Symposium'91, Hydroproc. Catalysts. 1991. P. 1.
5. Stanislaus A., Cooper B.H. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1994. V. 36, N 1. P. 75.
6. Cooper B.H., Donnis B.B.L. // Appl. Catal. 1996. V. 137, N 3. P. 203.
7. Le Page J.F., Cosyns I., Courty P., Freund E., Frank J.-P., Jacquin Y., Juquin B., Marilly C., Martino G., Miquel J., Montarnal R., Sugier A., van Landeghem H. Catalyse de contact. Paris: Technip, 1978.
8. Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E. Hydrotreating catalysis. Science and technology. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1996.
9. Moreau C., Aubert C., Durano R., Zmimita N., Genest P. // Catal. Today. 1988. V. 4, N 1. P. 117.
10. Zdravil M. // Catal. Today. 1988. V. 3, N 4. P. 269.
11. Zeuthen P., Stolze P., Pedersen U.B. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1987. V. 96, N 11/12. P. 985.
12. Ichihara A., Itoh T., Hino T., Nomura M., Qi P., Kabe T. // J. Catal. 1993. V. 140. P. 184–189.
13. Voorhoeve R.J.H., Stuijver J.C.M. // J. Catal. 1971. V. 23, N 2. P. 228.
14. Voorhoeve R.J.H. // J. Catal. 1971. V. 23, N 2. P. 236.
15. Voorhoeve R.J.H., Stuijver J.C.M. // J. Catal. 1971. V. 23, N 2. P. 243.
16. Daage M., Chianelli R.R. // J. Catal. 1994. V. 149, N 2. P. 414.
17. Okamoto Ya., Maezawa A., Imanaka T. // J. Catal. 1989. V. 120, N 1. P. 29.
18. Redey A., Hall W.K. // J. Catal. 1987. V. 108. P. 185.
19. Redey A., Goldwasser J., Hall W.K. // J. Catal. 1987. V. 113. P. 82.
20. Redey A., Hall W.K. // J. Catal. 1989. V. 119. P. 534.
21. Беленин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. Л.: Химия, 1975.
22. Старцев А.Н., Родин В.Н., Алешина Г.И., Аксенов Д.Г. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. С. 238.
23. Старцев А.Н., Шкуропат С.А., Богданец Е.Н. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35, № 2. С. 282.
24. Аксенов Д.Г., Климов О.В., Старцев А.Н. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38, № 6. С. 903.
25. Yermakov Yu.I., Startsev A.N., Burmistrov V.A. // Appl. Catal. 1984. V. 11. P. 1.
26. Startsev A.N. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1995. V. 37. P. 353.
27. Ishibara A., Kabe T. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. P. 753.
28. Kabe T., Ishibara A., Nomura M., Itoh T., Qi P. // Chem. Lett. 1991. P. 2233.
29. Ishibara A., Itoh T., Hino T., Nomura M., Qi P., Kabe T. // J. Catal. 1993. V. 140. P. 184.
30. Старцев А.Н., Алешина Г.И., Аксенов Д.Г., Родин В.Н. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. С. 391.
31. Старцев А.Н., Захаров И.И., Родин В.Н., Алешина Г.И., Аксенов Д.Г. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. С. 547.

32. Sidyakin M.V., Cholodovich A.N., Ivanov E.A., Reshetnikov S.I., Startsev A.N. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2002. V. 77. P. 287.
33. Ivanov E.A., Reshetnikov S.I., Sidyakin M.V., Startsev A.N. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2003. V. 78. P. 389.
34. Villadsen J., Michelson M.L. *Solution of differential equation models by polynomial approximation*. S.I.: Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1978.
35. Гуляев К.С. Изучение динамики и разработка нестационарных режимов процесса деароматизации моторных топлив: Дис. ... канд. хим. наук. Омск, 1997.
36. Способ гидрообработки углеводородного сырья: пат. 2081150 Рос. Федерация / Старцев А.Н., Родин В.Н., Островский Н.М., Гуляев К.С., Дуплякин В.К. Опубл. 10.06.1997.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный в книге материал по приготовлению сульфидных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций, строению их активного компонента и о механизме каталитического действия позволяет сделать вывод о том, что данная каталитическая система является в настоящее время одной из наиболее детально изученных и охарактеризованных в гетерогенном катализе. Это стало возможным не только благодаря усилиям многих исследователей в нескольких ведущих лабораториях мира, но и вследствие специфического строения активного компонента данных катализаторов, который легко распознаваем на фоне различных носителей и других, неактивных в катализе поверхностных соединений. Однако, несмотря на известную геометрическую структуру активного компонента, в мировой практике сосуществуют две альтернативные концепции фундаментальных основ природы действия данных катализаторов. Это связано, по-видимому, с тем, что общепринятые воззрения, базирующиеся на исследованиях в смежных областях гетерогенного катализа, оказались непригодны для описания закономерностей формирования активного компонента и протекания каталитических реакций на хорошо охарактеризованных сульфидных катализаторах. Тем не менее можно надеяться, что знание структуры активного компонента данных катализаторов и целенаправленное экспериментальное исследование природы каталитического действия этих систем позволит выработать единую точку зрения в области гетерогенного катализа сульфидами металлов.

Попробуем сформулировать важнейшие, на наш взгляд, направления развития исследований, которые базируются на возможностях современных физико-химических, квантово-химических и кинетических методов изучения природы действия гетерогенных катализаторов. Бесспорно, это субъективное мнение не может претендовать на непреложность, несомненно, найдутся и другие актуальные аспекты исследований, тем не менее формулировка в таком виде позволит нам сконцентрировать усилия на определенных направлениях с тем, чтобы в кратчайшие сроки и с минимумом затрат попытаться решить фундаментальную проблему гетерогенного катализа о природе действия сульфидных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций. Итак, нам представляется наиболее перспективным следующее развитие работ в данном направлении.

1. Роль водорода в формировании активного компонента и в каталитическом процессе. Уже само название – гидрогенизационные процессы нефтепереработки – определяет главенствующую роль водорода в этих процессах, однако работ в данном направлении исследований не так много, а имеющиеся сведения не дают ясной картины его участия в каталитической реакции. Здесь хотелось бы отметить несколько моментов. Во-первых, важно знать, как происходит формирование активного компонента в процессе осернения катализаторов, когда его оксидный предшественник трансформируется в сульфидную форму под воздействием S-содержащих соединений в атмосфере водорода при высокой температуре. Во-вторых, необходимо понять, как и где происходит его адсорбция и активация на активном компоненте сульфидных катализаторов. В-третьих, необходимо изучить влияние процессов массопереноса водорода и его растворимости на эффективность действия катализаторов в гидроочистке реального сырья.

2. Электронная структура металлов, входящих в состав активного компонента сульфидных катализаторов. Поскольку до недавнего времени считалось общепринятым, что активным металлом является молибден или вольфрам, все квантово-химические исследования были направлены на изучение электронной структуры дисульфида молибдена, а никелю (кобальту) вообще не уделялось внимания. В свете представлений, развитых в настоящей работе, основные усилия должны быть направлены на понимание именно электронной структуры Ni (Co) в составе суль-

фидного биметаллического соединения с учетом данных РФЭ-спектроскопии о необычном зарядовом состоянии этих металлов. Кроме того, необходимо изучить возможность адсорбции и активации реагирующих молекул и водорода в координационной сфере активного компонента.

3. Детальное кинетическое исследование, выполненное *in situ* с привлечением современных методов анализа поверхностных соединений и продуктов реакции. Это исследование необходимо для понимания протекания реакции на уровне элементарных стадий, для определения констант скоростей отдельных стадий и изучения возможности регулирования удельной каталитической активности.

4. Изучение природы синергизма и антагонизма в данной каталитической системе. Необходимо понять, почему только пара двух металлов: Mo (W), с одной стороны, и Ni (Co) – с другой, образуют эффективную каталитическую систему.

Мы надеемся, что получение ответов на поставленные вопросы позволит с иных позиций взглянуть на некоторые фундаментальные аспекты гетерогенного катализа, которые базируются на широко распространенных, но далеко не бесспорных концепциях механизма их действия. Речь прежде всего идет об определяющей роли анионных вакансий твердых катализаторов в каталитическом процессе. По нашему глубокому убеждению, только концертные (слитные, ассоциативные, самосогласованные и пр.) механизмы способны объяснить единство сущности гетерогенного, гомогенного и ферментативного катализа как явления природы.