

УДК 66.094.13

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА НАНЕСЕННЫХ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ермаков Ю. И.

Рассмотрено использование различных физических методов (электронная микроскопия высокого разрешения, мессбауэровская спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновское радиальное распределение атомов, ИК-спектроскопия, изучение дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения) для расшифровки структуры активного компонента в нанесенных сульфидных катализаторах. Данные, полученные этими методами, показывают, что активный компонент рассматриваемых катализаторов имеет слоистую структуру MoS_2 (или WS_2), а ионы кобальта (или никеля) располагаются на боковой грани дисперсных сульфидных частиц.

Библиография — 63 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	499
II. Результаты исследования системы $(\text{Ni}+\text{W})/\text{SiO}_2$	501
III. Результаты исследования системы $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$	510
IV. Заключение	513

I. ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы, используемые на практике, обычно представляют собой сложную смесь объемных и поверхностных соединений. Как правило, каталитически активные центры включены в состав фаз, имеющих высокую дисперсность. Состав катализатора меняется под действием реакционной среды. Все это определяет трудности, которые возникают при решении вопроса о том, какое из соединений (или их сочетание) необходимо для проявления каталитической активности (т. е. является активным компонентом катализатора). Для большинства важных промышленных катализаторов этот вопрос до сих пор служит предметом дискуссии. Наиболее оживленная дискуссия в последние годы происходила при обсуждении механизма действия катализаторов гидроочистки. Промышленные катализаторы для процессов облагораживания нефтепродуктов обработкой их водородом при высоких температурах содержат соединения молибдена (или вольфрама) в сочетании с соединениями кобальта (или никеля), находящиеся в высокодисперсном состоянии на носителе (окись алюминия). В условиях реакционной среды происходит осернение катализаторов (образование поверхностных сульфидов металлов). В ходе гидроочистки при высокой температуре ($350\text{--}450^\circ\text{C}$) под давлением водорода ($50\text{--}100$ атм) происходит гидрогенолиз связей C—S , C—N , C—O (что приводит к удалению гетероатомов из нефтепродуктов; в первую очередь серы в виде сероводорода), удаление из нефтяного сырья примесей металлов, протекают процессы гидрирования и изомеризации. Гидроочистка — один из наиболее крупнотоннажных каталитических процессов (переработке подвергаются сотни миллионов тонн нефтепродуктов). Годовое производство катализаторов гидроочистки составляет десятки тысяч тонн в год. Масштаб использования процессов гидроочистки и производства катализаторов для этой цели будет возрастать по мере увеличения объема переработки нефтей с повышенным содержанием серы (а в будущем — жидких продуктов переработки угля). Так, например, в США эти катализаторы занимают первое место по темпам роста объема производства и продажи [1—3]. Промышленные катализаторы гидроочистки содержат 12—20% оксидов переход-

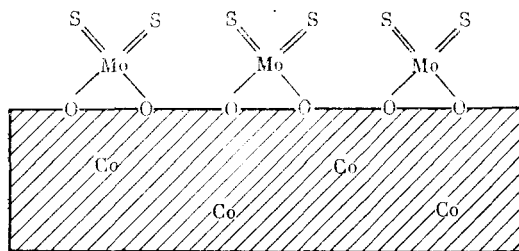


Рис. 1. Модель монослоя для объяснения строения активного компонента в катализаторах гидрообессеривания [5—7]

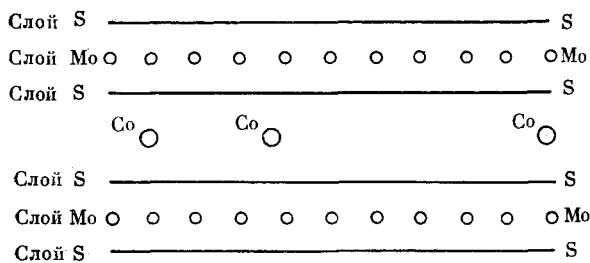


Рис. 2. Модель интеркаляции [8, 9]

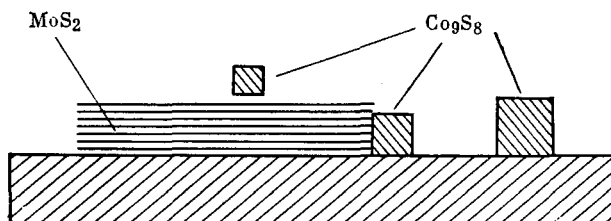
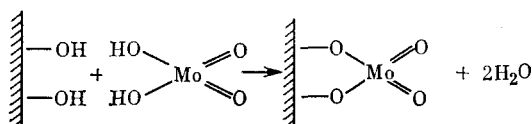


Рис. 3. Модель «контактного синергизма» Дельмона [10—12]

ных металлов на носителе. Цены на металлы, входящие в состав этих катализаторов, быстро повышаются. Например, мировые цены на кобальт в период с 1970 по 1976 гг. возросли в 4 раза [4]. Это вызывает необходимость создания активных и стабильных катализаторов с малым содержанием металлов. Для решения этой задачи существенно понимание природы активного компонента катализаторов. Между тем, в литературе нет единого мнения относительно природы активного компонента сульфидных катализаторов. Важнейшие из предложенных гипотез проиллюстрированы на рис. 1—4.

Модель монослоя (см. рис. 1) для объяснения строения активного компонента в катализаторах гидрообессеривания предложена Липшем и Шунтом [5], усовершенствованные модели этого типа рассмотрены в [6, 7]. Эта модель основана на предположении, что в монослое поверхностного молибдата алюминия, возникающего по схеме:



при осернении происходит образование поверхностных оксисульфидов. Кобальт находится внутри решетки Al_2O_3 ; роль его в каталитическом процессе остается неясной.

Модель интеркаляции (см. рис. 2) предложена Воорхове и Стуивером [8], усовершенствована Фаррагером и Коссе [9]. Согласно этой модели ионы различных металлов могут внедряться (интеркалировать) между пакетами сульфида, связанными слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Согласно [9], интеркаляция ионов $\text{Ni}(\text{Co})$ слоями $\text{MoS}_2(\text{WS}_2)$ ограничивается только поверхностью боковой грани. Таким образом, активный центр образуется на боковой грани кристалла сульфида; возможно образование биметаллических активных центров, в том числе с участием ионов Mo^{3+} или W^{3+} после частичного удаления серы из поверхностного слоя. На рис. 2 дана схема строения слоистых кристаллов MoS_2 ; аналогичная схема справедлива для WS_2 . Кристаллы этих сульфидов состоят из пакетов состава MS_2 , каждый пакет состоит из слоя атомов металла (М) и двух слоев атомов серы. Атом металла внутри слоя координирован с шестью атомами серы.

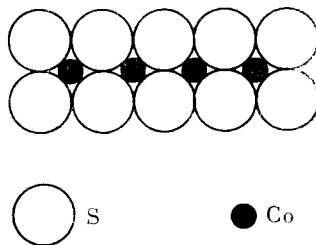


Рис. 4. Модель внедрения [13]

Модель контактного синергизма, предложенная Дельмоном и др. [10—12], предполагает (см. рис. 3), что в смешанных сульфидных катализаторах образуются две отдельные (хотя и очень дисперсные) фазы сульфидов. Эти фазы находятся в контакте или близко расположены на носителе. Собственно активные центры расположены на фазе MoS_2 . Присутствие сульфида кобальта обеспечивает активацию водорода.

Модель внедрения предложена недавно Ратнасами и Сивасанкером [13]. В этой модели предполагается, что атом кобальта расположен на боковой грани кристалла MoS_2 . На рис. 4 представлен вид на боковую грань одиночного пакета MoS_2 с внедренными атомами кобальта. Эта модель предложена в [13] без экспериментального обоснования на основе предположения, что расположение кобальта на боковой грани будет приводить к уменьшению избыточного заряда на атомах серы, прилегающих к боковой грани.

В последние годы благодаря применению комплекса физических методов был достигнут существенный прогресс в выяснении состава активного компонента катализаторов гидроочистки. В данном обзоре мы не ставим целью полное ретроспективное рассмотрение всех данных, полученных при изучении катализаторов гидрообессеривания (зачастую весьма противоречивых), так как в этой области имеется много превосходных обзоров (например, [13—17]). Здесь мы рассмотрим результаты недавних исследований двух каталитических систем: $(\text{Ni}+\text{W})/\text{SiO}_2$ (исследования, проведенные в Институте катализа СО АН СССР [18—36]) и $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (работы, выполненные Топсе с соавт. [14, 37—54]).

II. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ $(\text{Ni}+\text{W})/\text{SiO}_2$

1. Особенности приготовления катализаторов

В качестве носителя для приготовления каталитической системы был использован силикагель, так как его применение обеспечивает более однородный поверхностный состав (по сравнению с катализаторами на основе Al_2O_3) и меньшее взаимодействие нанесенных компонентов с носителем.

Для достижения максимальной дисперсности сульфидных частиц поверхностные сульфиды получали из закрепленных металлоорганических комплексов. Схема приготовления катализаторов приведена на рис. 5.

Получение катализаторов, содержащих только один металл (ниже такие катализаторы называются монометаллическими), включало стадии взаимодействия аллильных комплексов W и Ni с поверхностными гидроксильными группами, обработку водородом полученных закреп-

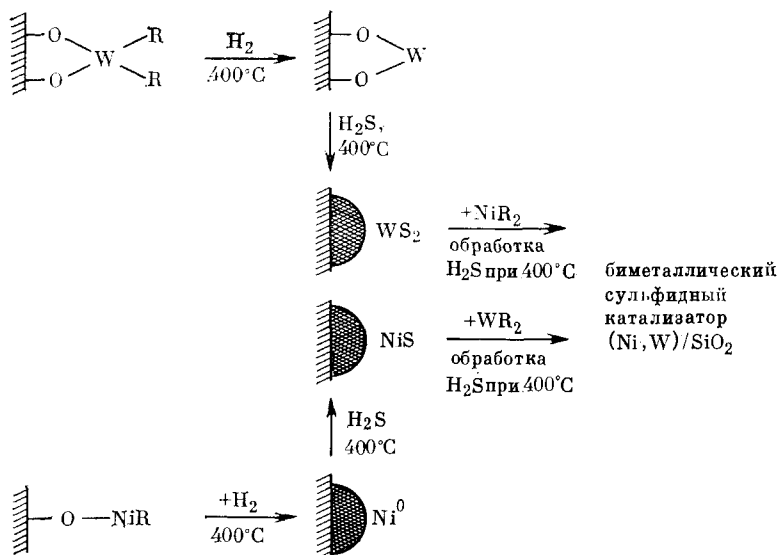


Рис. 5. Схема приготовления нанесенных моно- и биметаллических катализаторов с использованием металлоорганических комплексов

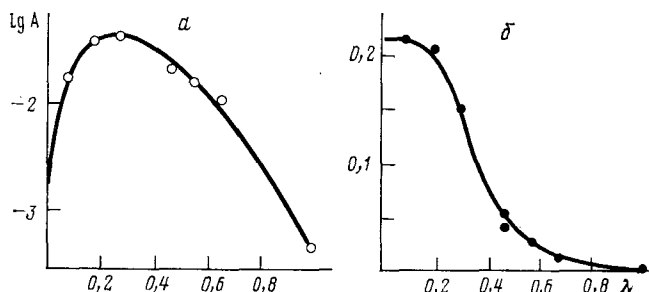


Рис. 6. Зависимость каталитической активности сульфидных катализаторов (Ni+W)/SiO₂ от атомного соотношения $\lambda = \text{Ni}/(\text{Ni} + \text{W})$; активность измерена в гидрогенолизе тиафена при 350 Å и 20 атм; а) активность (скорость реакции) отнесена к 1 г-атому обоих металлов (Ni+W), (моль/с) $\times 10^2$; б) активность отнесена к 1 г-атому Ni (моль/с) $\times 10^2$

ленных комплексов и последующее сульфидирование восстановленных форм никеля (мелкодисперсный металлический никель) и вольфрама (ионы W^{2+}). Катализаторы, полученные таким методом (в дальнейшем такие катализаторы будут называться металлоорганическими), были в 5—20 раз более активны, чем катализаторы, полученные стандартным методом пропитки растворами $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ [18, 31]. Это различие в активности связано главным образом с более высокой дисперсностью сульфидных частиц в катализаторах, приготовленных с использованием металлоорганических комплексов (металлоорганические катализаторы).

Монометаллические сульфидные катализаторы Ni/SiO_2 и W/SiO_2 (здесь и далее при написании состава катализаторов не будет указываться сера, входящая в состав при осернении) показывали примерно одинаковую активность в гидрогенолизе тиафена при 300—350° С. Аналогичные данные о близкой активности нанесенных на уголь сульфидов Со и Мо приведены в [55]. Таким образом, резкое повышение активности смешанных сульфидных систем (ниже такие системы называются «биметаллическими») нецелесообразно определять как «промотирование» (этот термин подходит для случая, когда один из компонентов неактивен или малоактивен). В литературе эффект взаимного усиления активности в смешанных сульфидных системах обычно рассматривается как проявление синергизма.

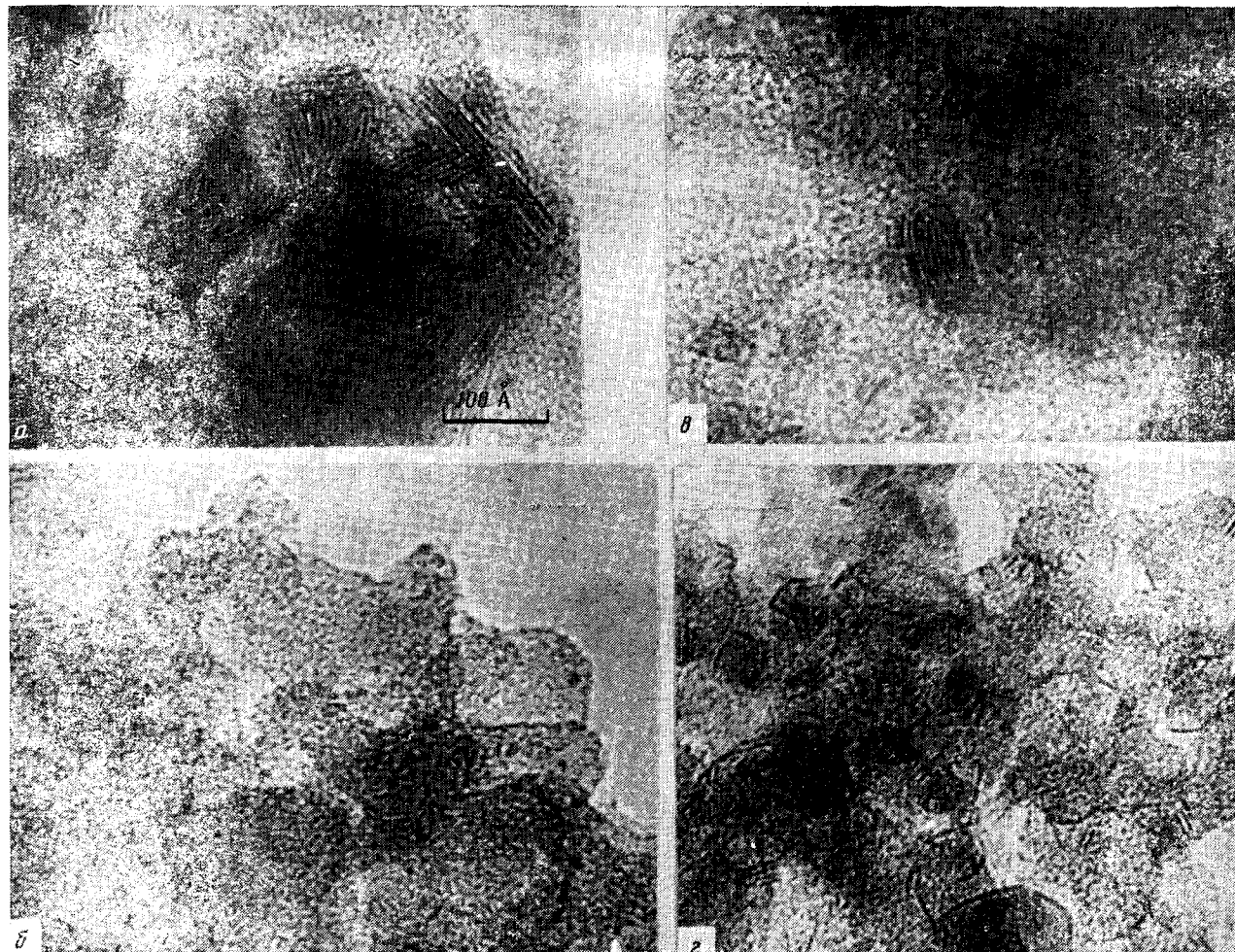


Рис. 7. Электронно-микроскопические снимки нанесенных сульфидных катализаторов: а) WS_2/SiO_2 , катализатор получен стандартным методом пропитки; б) W/SiO_2 , катализатор получен из закрепленных металлоорганических соединений; в) $(Ni+W)/SiO_2$, катализатор получен стандартным методом совместной пропитки водными растворами $Ni(NO_3)_2$ и $(NH_4)_2WO_4$; з) $(Ni+W)/SiO_2$, катализатор получен обработкой образца W/SiO_2 аллильным комплексом Ni с последующим сульфидированием при $400^\circ C$

Наиболее активные биметаллические катализаторы на SiO_2 были получены при нанесении второго компонента в виде металлоорганического соединения на дисперсный сульфид первого компонента (см. рис. 5). Существенно отметить, что сульфидные катализаторы $(\text{Ni}+\text{W})/\text{SiO}_2$ «металлоорганического» происхождения были активнее катализаторов аналогичного состава на оксиде алюминия [31].

Активность катализаторов зависит от атомного соотношения нанесенных металлов (см. рис. 6). Зависимость общей активности (α) от λ ($\lambda = \text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})$) для металлоорганических катализаторов гидрообессеривания и образцов, полученных обычными методами, имеет аналогичный характер [10, 42, 56].

В «металлоорганических» катализаторах максимальная активность на единицу массы нанесенных металлов наблюдается при $\lambda \sim 0,3$; активность, отнесенная к 1 г никеля, возрастает при уменьшении его содержания и достигает максимума при $\lambda \leq 0,2$. Можно предположить, что при таких значениях λ весь никель (или по крайней мере постоянная его доля) входит в состав активных центров. Отметим, что аналогичные результаты получены для системы $(\text{Ni}+\text{Mo})/\text{SiO}_2$ [24].

2. Данные электронной микроскопии высокого разрешения

В работах [22, 24, 32] изучение морфологии сульфидных частиц в катализаторах $(\text{Ni}+\text{W})/\text{SiO}_2$ проведено с использованием электронного микроскопа JEM-100CX с разрешением по точкам 2 Å (рис. 7, 8). На снимках монометаллических сульфидных катализаторов Ni/SiO_2 , W/SiO_2 из металлоорганических комплексов, на фоне глобул SiO_2 видны отдельные частицы размером < 10 Å. В случае катализаторов, полученных «стандартными» методами пропитки, видны частицы сульфидов никеля и вольфрама. Так, на снимках катализаторов, содержащих WS_2 , наблюдаются образования размером от 20 до нескольких сот ангстрем. Эти агломераты имеют слоистую структуру с расстояниями между слоями ~ 6 Å, что соответствует расстоянию $d_{002} = 6,2$ Å между отдельными слоями атомов вольфрама в кристалле WS_2 . Сравнение размеров сульфидных частиц в «стандартных» и «металлоорганических» катализаторах показывает, что повышенная активность последних в основном объясняется их более высокой дисперсностью [22, 32].

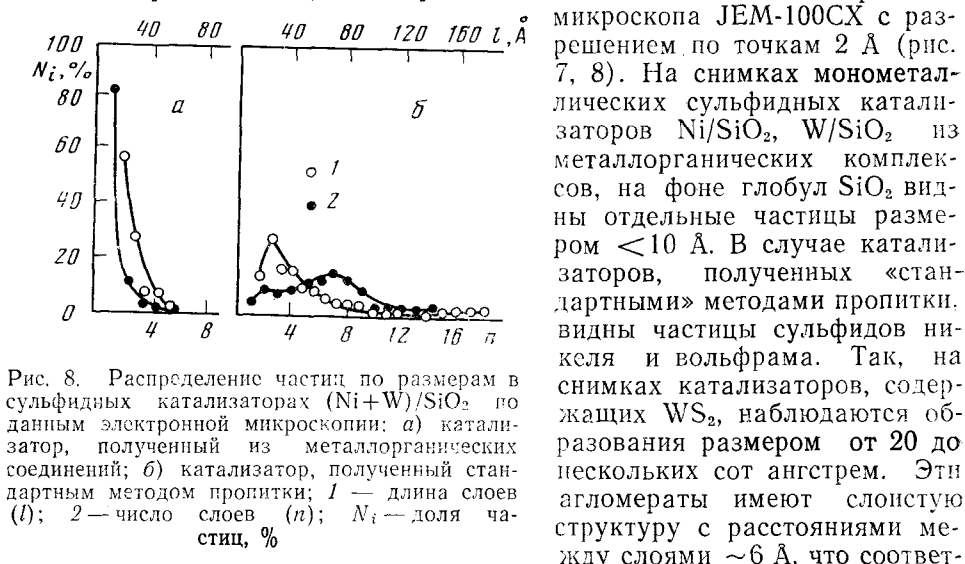


Рис. 8. Распределение частиц по размерам в сульфидных катализаторах $(\text{Ni}+\text{W})/\text{SiO}_2$ по данным электронной микроскопии: а) катализатор, полученный из металлоорганических соединений; б) катализатор, полученный стандартным методом пропитки; 1 — длина слоев (l); 2 — число слоев (n); N_i — доля частиц, %

стствует расстоянию $d_{002} = 6,2$ Å между отдельными слоями атомов вольфрама в кристалле WS_2 . Сравнение размеров сульфидных частиц в «стандартных» и «металлоорганических» катализаторах показывает, что повышенная активность последних в основном объясняется их более высокой дисперсностью [22, 32].

Для биметаллических сульфидных катализаторов характерна иная морфология поверхностных частиц, чем для монометаллических образцов W/SiO_2 «металлоорганического» происхождения. Вместо частиц размером ~ 10 Å в осерненных катализаторах $(\text{Ni}+\text{W})/\text{SiO}_2$ появляются линейчатые структуры (полоски) длиной 20—50 Å. На снимках «металлоорганических» образцов видны в основном одиночные полоски; в случае, если образуются пакеты из полосок, расстояние между полосками (слоями) составляет около 6 Å. Очевидно, что отдельные полоски — это проекция слоев WS_2 на боковую плоскость.

Число слоев в поверхностных частицах в металлоорганических и стандартных катализаторах существенно различается (см. рис. 8). Преобладающим типом частиц в наиболее дисперсных металлоорганических катализаторах являются однослойные образования. В стандартных ката-

лизаторах частицы сульфида содержат 6—10 слоев [32]. Сопоставление активности металлорганических и стандартных катализаторов с морфологией сульфидных частиц в них дает доводы в пользу того, что активные центры находятся на боковых гранях сульфидных частиц (см. рис. 9). По активности металлорганические катализаторы примерно в три раза превосходят стандартные. Предположим, что активные центры располагаются на базальной плоскости. В этом случае должно было бы наблюдаться более значительное различие в активности, так как при переходе от металлорганических образцов к стандартным доля поверхности базальных плоскостей на единицу массы активной фазы (и, следова-

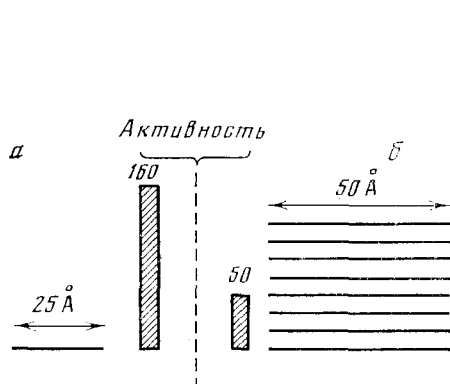


Рис. 9

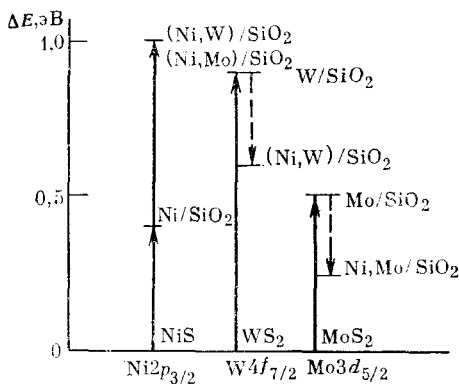


Рис. 10

Рис. 9. Сравнение типичных поверхностных структур в нанесенных сульфидных катализаторах состава $(\text{Ni}+\text{W})/\text{SiO}_2$ по данным электронной микроскопии; линии соответствуют отдельным слоям WS_2 ; каталитическая активность — скорость гидрогенолиза тиафена при 350°C (моль/г·атом) $(\text{Ni}+\text{W}) \cdot \text{с}^{-1} \times 10^{-4}$; а) катализатор, полученный из металлорганических соединений; б) катализатор, полученный стандартным методом пропитки

Рис. 10. Изменение энергии электронных уровней $\text{Ni}2p_{3/2}$, $\text{W}4f_{7/2}$ и $\text{Mo}3d_{5/2}$ в нанесенных сульфидных моно- и биметаллических катализаторах по сравнению с массивными сульфидами NiS , WS_2 , MoS_2

тельно, каталитическая активность) снижалась бы примерно пропорционально увеличению числа слоев в частицах поверхностного сульфида.

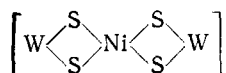
Из полученных данных следует: а) в биметаллических сульфидных катализаторах образуются слоистые структуры, которые характерны для массивных сульфидов WS_2 или MoS_2 . Наиболее дисперсные металлорганические катализаторы, которые обладают повышенной активностью, содержат однослойные образования (единичные пакеты). Этот факт не согласуется с моделью интеркаляции [8, 9], которая предусматривает для образования активных центров не менее двух слоев пакетов; б) наиболее вероятное место локализации активных центров гидрогенолиза связи $\text{C}-\text{S}$ — боковая грань кристаллов WS_2 или MoS_2 .

Данные электронно-микроскопических исследований не дают, однако, возможности сделать однозначный вывод об образовании смешанных соединений из сульфидов Ni и W .

3. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

При образовании дисперсных сульфидов никеля или вольфрама (молибдена) на поверхности силикагеля в спектрах РФЭС наблюдается заметное повышение энергии связи электронов ($E_{\text{св}}$) на уровнях $\text{Ni}2p_{3/2}$ и $\text{W}4f_{7/2}$ (см. рис. 10) по сравнению с массивными сульфидами [19, 33]. Это свидетельствует о взаимодействии дисперсных сульфидов с носителем, что приводит к уменьшению электронной плотности на нанесенных металлах. При приготовлении смешанных катализаторов происходит дальнейшее увеличение $E_{\text{св}}$ на уровнях $\text{Ni}2p_{3/2}$, снижение $E_{\text{св}}$ на уровнях $\text{W}4f_{7/2}$ (и $\text{Mo}3d_{5/2}$). Таким образом, введение никеля в состав дисперсных

сульфидных катализаторов приводит к его взаимодействию с вольфрамом (молибденом). При этом происходит перенос электронной плотности с атомов Ni на атомы W (Mo). Отметим, что абсолютные значения $E_{св}$ на уровнях $Ni2p_{3/2}$ и $W4f_{7/2}$ для катализаторов и тиовольфраматных и тиомолибдатных комплексов, содержащих анион $[Ni(MS_4)_2]^{2-}$, где $M=Mo$ или W), близки между собой. В этих соединениях никель окружен атомами серы:



Таким образом, применение метода РФЭС позволило установить, что в биметаллических катализаторах действительно образуются смешанные сульфидные соединения. Для выяснения строения образующихся смешанных соединений необходимо привлечение структурных данных.

4. Данные структурных методов

Нанесенные сульфидные катализаторы, полученные из закрепленных металлорганических соединений, рентгеноаморфны. Сведения о межатомных расстояниях в высокодисперсных частицах нанесенных катализаторов можно получить методом рентгеновского радиального распределения атомов (РРА) [57, 58]. Кривые РРА для нанесенных сульфидных катализаторов представлены на рис. 11. Для сульфидного катализатора

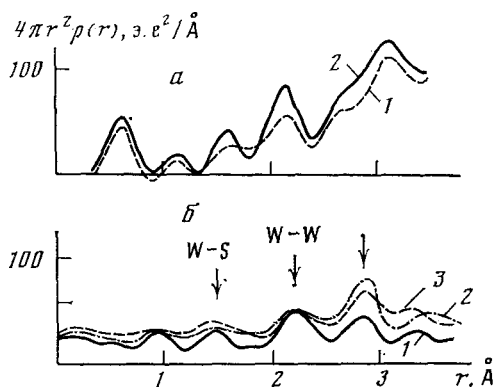


Рис. 11. а) Кривые радиального распределения для носителя (SiO_2) (кривая 1) и осерненного катализатора W/SiO_2 , приготовленного из металлорганических предшественников (кривая 2); б) дифференциальные кривые радиального распределения для осерненных катализаторов, полученных после вычитания кривой, соответствующей носителю: 1 — W/SiO_2 , образец получен из металлорганических предшественников; 2 — $(Ni+W)/SiO_2$, образец получен из металлорганических предшественников; 3 — $(Ni+W)/SiO_2$, образец получен стандартным методом пропитки

$(Ni+W)/SiO_2$ [34] определены следующие значения межатомных расстояний, хорошо коррелирующие с величинами, характерными для WS_2 : $\sim 2,5 \text{ \AA}$ (расстояния $W-S$ в слое WS_2 $2,48 \text{ \AA}$); $\sim 3,2 \text{ \AA}$ (расстояние $W-W$ — $3,187 \text{ \AA}$); $\sim 4,1 \text{ \AA}$ (расстояние от атомов W до атомов S второй координационной сферы $\sim 4,04 \text{ \AA}$). Вместе с тем на кривых РРА нанесенных катализаторов обнаружен пик $\sim 3,8 \text{ \AA}$, который не наблюдался при изучении структуры WS_2 .

Для биметаллических сульфидных катализаторов найдены те же значения межатомных расстояний, что и для монометаллических. Таким образом, в нанесенных сульфидных катализаторах W/SiO_2 и $(Ni+W)/SiO_2$ поверхностные соединения имеют структуру массивного WS_2 . Аналогичный вывод справедлив для нанесенных молибденовых катализаторов.

Введение никеля не приводит к появлению новых пиков на рентгенограммах (или кривых РРА) нанесенных сульфидов; возрастают только интенсивности некоторых максимумов, которые характерны для катализатора W/SiO_2 . Увеличение интенсивности максимумов может быть связано с образованием слоев WS_2 длиной $\sim 25 \text{ \AA}$ (вместо более высокодисперсных образований).

В случае интеркаляции ионов никеля между слоями WS_2 можно было ожидать появления максимума, соответствующего расстоянию $Ni-W=3,45 \text{ \AA}$. Поскольку такой пик не был обнаружен, можно заключить, что в смешанных сульфидных катализаторах не образуются интеркаляционные соединения; отсутствует также расстояние $Ni-Ni (3,4 \text{ \AA})$, характерное для сульфидов никеля.

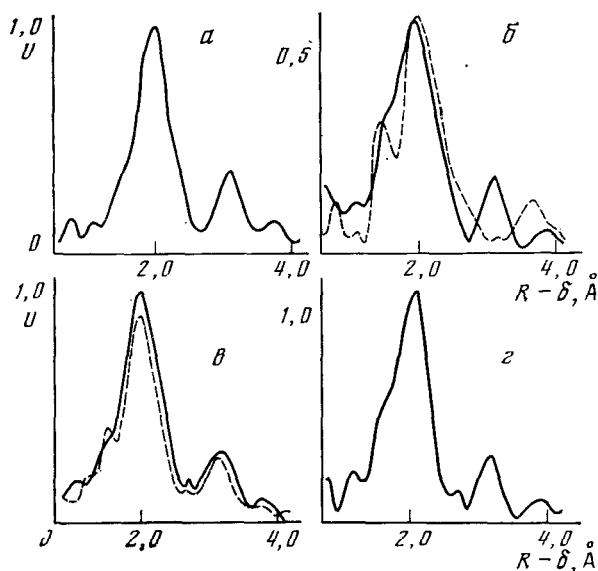


Рис. 12. Кривые радиального распределения, полученные методом EXAFS при регистрации L_{III} -спектра вольфрама в сульфидированных катализаторах: а — массивный сульфид WS_2 ; б — W/SiO_2 ; в — $(Ni+W)/SiO_2$, $\lambda=0,3$; з — $(Ni+W)/SiO_2$, $\lambda=0,5$; пунктирные линии соответствуют образцам, подвергавшимся контакту с воздухом; U — относительная интенсивность, условные единицы; R — межатомные расстояния; δ — фазовый сдвиг

Следует отметить, что пики, соответствующие расстояниям $W-W$ между атомами, которые находятся в различных пакетах структуры WS_2 , не проявляются на кривых РРА нанесенных сульфидных катализаторов. Эти результаты находятся в соответствии с данными электронной микроскопии, согласно которым на поверхности образуются преимущественно одиночные пакеты WS_2 , а при образовании агрегатов слои в них обычно не расположены параллельно друг другу.

Появление максимума при $3,8 \text{ \AA}$, не соответствующего межатомным расстояниям в структуре WS_2 , объяснено в работе [34] возникновением химической связи между нанесенными сульфидами и носителем с образованием фрагментов $Si-O-W-S$. В этих фрагментах расстояние $Si \dots W$ составляет $\sim 3,8 \text{ \AA}$. Сопоставление структуры WS_2 со структурой поверхностных слоев SiO_2 показывает, что межатомные расстояния $W-W$ и $S-S$ в WS_2 близки к межатомным расстояниям $O-O$ из двух соседних тетраэдров SiO_4 , образующих структуру SiO_2 . Поэтому образование поверхностных слоистых сульфидных соединений вольфрама может происходить без искажения структуры слоя.

Таким образом, из данных РРА следует: а) в нанесенных сульфидных катализаторах сохраняется слоистая структура WS_2 без образования регулярной трехмерной структуры; б) появление максимума, соот-

ветствующего межатомному расстоянию 3,8 Å, который не наблюдается в случае WS_2 и SiO_2 , может быть обусловлено образованием химической связи между нанесенными сульфидами и силикагелем.

Дополнительные данные о структуре поверхностных сульфидных соединений были получены методом EXAFS (основы метода в применении к изучению катализаторов изложены в [59]).

Для определения межатомных расстояний, характерных для окружения атома вольфрама, в [35] регистрировали L_{III} спектры поглощения этого элемента. Кривые радиального распределения приведены на рис. 12. Для катализатора W/SiO_2 найдены пики, соответствующие межатомным расстояниям $W-S$ (~2,46 Å) и $W-W$ (~3,19 Å), характерным для пакета WS_2 . Также обнаружен максимум при $R-\delta=1,61$ Å, что может быть обусловлено присутствием кислорода в координационной сфере ионов вольфрама (фрагменты $Si-O-W$, связывающие ультрадисперсные частицы сульфида вольфрама с поверхностью носителя). Введение никеля в состав катализатора приводит к увеличению интенсивности пиков при $(R-\delta)=2,05$ и 3,09 Å. Как предполагается в [35], это может быть вызвано дополнительным рассеянием на ионах никеля. В этом случае, с учетом значения фазовой поправки для рассеяния на ионах Ni, расстояния $W-Ni$ должны быть равны 2,38 и 3,42 Å. Анализ K -спектров поглощения никеля в смешанных сульфидных катализаторах показал, что в ближайшем окружении никеля находятся ионы серы. При этом расстояние $Ni-S$ равно 2,22 Å, что существенно меньше расстояния $Ni-S$ в $\alpha-NiS$ (2,38 Å). Эти данные подтверждают вывод об отсутствии фазы NiS в биметаллических катализаторах. Расстояние $Ni-S$, равное 2,22 Å, близко к тому, которое характерно для связи $Ni-S$ в $[Ni(WS_4)_2]^{2-}$, где, согласно рентгеноструктурным данным, никель находится в плоском квадрате из ионов серы.

5. Структура активного компонента сульфидного катализатора $(Ni + W)/SiO_2$

Под активным компонентом мы понимаем поверхностные структуры, содержащие активные центры каталитической реакции. Под активным центром можно понимать минимальное число поверхностных атомов, необходимое для осуществления каталитического цикла.

При рассмотрении модели активного компонента и активного центра нанесенных сульфидных катализаторов гидрообессеривания необходимо учитывать следующие экспериментальные факты, полученные в ходе изучения системы $(Ni+W)/SiO_2$, приготовленной из металлоорганических соединений: а) на поверхности катализатора присутствуют высокодисперсные сульфидные частицы в основном в виде монослойных структур отдельных пакетов с линейными размерами около 25 Å; б) на поверхности образуются смешанные соединения двух металлов (в рассматриваемом случае Ni и W); в) в высокодисперсных сульфидных частицах межатомные расстояния $W-S$ (2,46 Å) и $W-W$ (3,20 Å), соответствующие слоистой структуре массивного сульфида вольфрама; г) на кривой радиального распределения наблюдаются максимумы, которые могут быть отнесены к расстояниям $W-O$ (1,93 Å), и $Si-W$ (3,8 Å во фрагменте $Si-O-W$); д) в первой координационной сфере никеля на расстоянии ~2,22 Å находятся ионы серы. По-видимому, ионы никеля расположены на расстояниях 2,32 и 3,42 Å от ионов вольфрама.

Из полученных данных следует, что активный компонент имеет слоистую структуру, типичную для кристаллов WS_2 (или MoS_2). Активным компонентом может быть единичный пакет, состоящий из двух слоев атомов серы и слоя атомов W (или Mo) между ними. Этот пакет может располагаться либо параллельно поверхности носителя (прилежать к носителю базальной гранью (рис. 13, а)), либо перпендикулярно к ней (т. е. прилежать к носителю боковой гранью) (рис. 13, б). По данным электронной микроскопии вторую возможность можно считать более вероятной. Поперечный разрез такого пакета приведен на рис. 14. Часть

атомов вольфрама связана с ионами кислорода поверхности носителя. Появление более отрицательного (по сравнению с серой) кислорода в координационной сфере ионов вольфрама приводит к различию в положении электронных уровней W в дисперсных поверхностных частицах по сравнению с массивным WS_2 . Атомы никеля находятся на боковой грани активного компонента, располагаясь в той же плоскости, что и атомы вольфрама. На рис. 14 показаны две возможности адсорбции молекулы тиофена: на биметаллическом активном центре (рис. 14, а) после удаления одного атома серы с поверхности активного компонента; на монометаллическом активном центре (рис. 14, б).

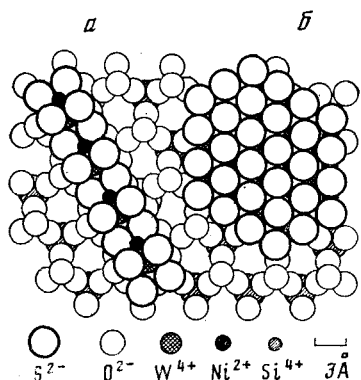


Рис. 13

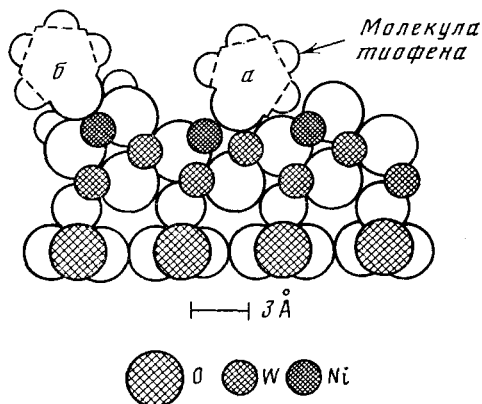


Рис. 14

Рис. 13. Расположение пакетов WS_2 на поверхности силикагеля: а — пакет расположен перпендикулярно поверхности SiO_2 , прилегая к ней боковой гранью; б — пакет прилегает к поверхности SiO_2 базальной плоскостью

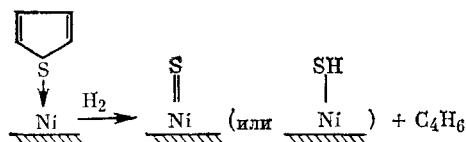
Рис. 14. Возможное строение активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания

В структуре, представленной на рис. 13, б, имеются фрагменты $Si-O-W$ с расстоянием $Si-W \sim 3,8 \text{ \AA}$, что соответствует пику на кривой ПРА.

При рассмотрении строения активных центров в сульфидных катализаторах важно определить локализацию ионов Ni (или Co) в слоистой структуре активного компонента. В [36] детально рассмотрены возможные структуры, которые образуются при расположении атомов никеля на боковой грани кристалла WS_2 . Наибольшее соответствие структурным данным наблюдалось при предположении, что атом никеля, замещая атом вольфрама, располагается в окружении атомов серы на боковой грани (см. рис. 14). В этом случае объясняются такие данные, как появление укороченных расстояний $Ni-S$ и двух типов межатомных расстояний $Ni-W$.

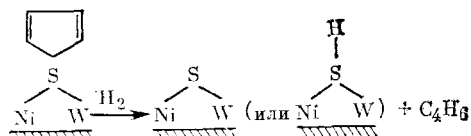
Рассмотрим возможные типы активного центра:

а) Монометаллический активный центр — координационно-ненасыщенный ион Ni . После адсорбции тиофена и его гидрогенолиза на таком центре атом серы связывается с одним ионом металла:



Роль сульфида вольфрама в этом случае сводится к тому, что боковые грани его кристалла служат матрицей для размещения координационно-ненасыщенных ионов никеля.

б) Биметаллический активный центр. В этом случае WS_2 не только играет роль матрицы для стабилизации ионов Ni , но и принимает непосредственное участие в катализе. В ходе гидрогенолиза тиофена атом серы связывается с двумя ионами металла:



Как показано в [36], удаление поверхностной серы, связанной с двумя атомами металла, требует существенно больших энергетических затрат, чем удаление серы, связанной с одним атомом никеля (или кобальта). В связи с этим последовательное удаление и присоединение серы к монометаллическому активному центру в ходе каталитического цикла является более вероятным.

С помощью рассмотренной выше модели связывания ионов Ni на поверхности сульфида вольфрама можно объяснить существование оптимального отношения $\lambda = Ni/(Ni+W) = 0,3$. Это значение близко к атомной доле центров стабилизации никеля на боковой грани пакетов сульфида вольфрама размером 20—50 Å. При содержании никеля выше оптимального активность снижается (например, при $\lambda = 0,6$ до 10% от максимальной активности), по-видимому, за счет экранирования сульфидом никеля активных центров.

Рассмотренная модель активного компонента имеет некоторые черты «модели монослоя» (сохраненные связи сульфидной частицы с носителем), модели Коссе (расположение ионов второго металла на боковой грани сульфида), модели «внедрения» Ратнасами (расположение Ni на боковой плоскости одиночного пакета сульфида; квадратная координация иона Ni) и не согласуется с синергической моделью Дельмона (рис. 3). Результаты изучения системы $(Ni+W)/SiO_2$ подтвердили основные положения выдвинутой Топсе гипотезы о природе активного компонента алюмокобальтмолибденовых сульфидных катализаторов гидрообессеривания.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ $(Co+Mo)/Al_2O_3$

Система $(Co+Mo)/Al_2O_3$ широко применяется в качестве промышленного катализатора гидроочистки (вместо кобальта иногда используется никель). Катализаторы обычно готовят последовательной пропиткой носителя водными растворами компонентов с последующим прокаливанием на воздухе при 500°С и сульфидированием. Изучению этой системы посвящено большое число работ (см. обзоры [14—17, 53]), в результате которых не было получено однозначных данных. Это связано с неоднородностью поверхностного состава данной системы (особенно в окисленном состоянии) и с высокой дисперсностью активного компонента. Только в последние годы благодаря систематическим исследованиям, проведенным Топсе и др. [14, 37—54] с применением различных физических методов, были получены более надежные сведения о природе активного компонента этой системы.

1. Данные мессбауэровской эмиссионной спектроскопии

Систематическое применение этого метода к изучению сульфидных систем позволило получить важную информацию о природе активного компонента в рассматриваемой системе. Это связано, как отмечается в [14, 39], со следующими особенностями метода: а) параметры мессбауэровского спектра (изомерный сдвиг δ , квадрупольное расщепление ΔE_Q) очень чувствительны к состоянию окисления и составу ближайшего окружения исследуемого элемента; б) мессбауэровские спектры мо-

гут быть измерены непосредственно в условиях реакции (при повышенной температуре и в реакционной среде необходимого состава).

Основные данные получены при использовании метода мессбауэровской эмиссионной спектроскопии (МЭС). При изучении сульфидных катализаторов в основном использовались образцы, в которые вводился ^{57}Co . Подробное изложение деталей методики приводится в работах [38, 39, 60]. Преимущества метода МЭС по сравнению с другим методом — РФЭС, который позволяет получить информацию об электронном состоянии изучаемого элемента, видны из сопоставления спектров

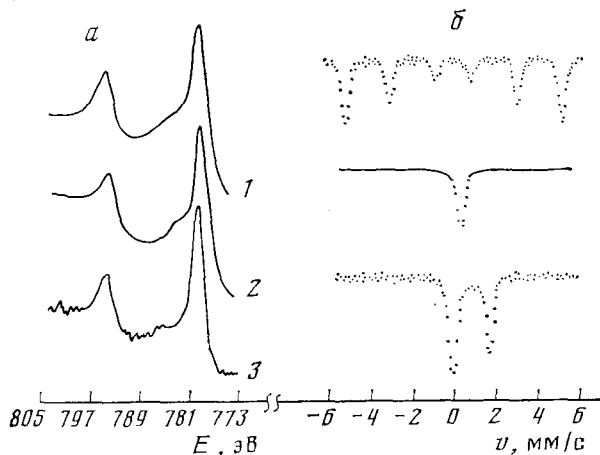
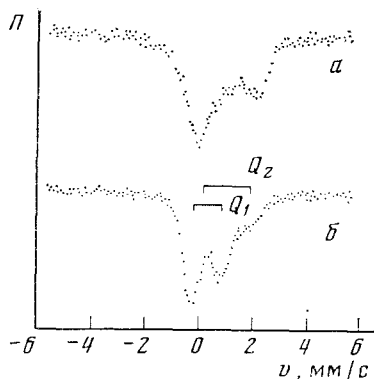


Рис. 15. Рентгеновские фотоэлектронные спектры $\text{Co}2p$ (а) и мессбауэровские спектры поглощения индивидуальных соединений (б); E — энергия связи, эВ, V — скорость; 1 — металлический кобальт, 2 — Co_9S_8 ; 3 — CoMo_2S_4 [14]

(рис. 15). В то время как РФЭС-спектры металлического кобальта и его соединений имеют практически одинаковую форму, МЭС-спектры резко различаются.

Уже в первых работах [37, 38] по применению МЭС авторы пришли к выводу, что в сульфидных кобальтмолибденовых катализаторах кобальт входит в состав соединения, отличающегося от Co_9S_8 и CoMo_2S_4 ; это соединение было названо «Co—Mo—S-фазой». МЭС-спектр этой фа-

Рис. 16. Мессбауэровские эмиссионные спектры катализаторов $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ [42]: а — катализатор в окисленном состоянии; б — после обработки смесью $\text{H}_2\text{S}+\text{H}_2$; P — поглощение



зы характеризуется дублетом Q_1 (см. рис. 16), параметры которого отличаются от параметров индивидуальных соединений. В спектрах сульфидных катализаторов наряду с дублетом Q_1 наблюдается слабый сигнал (дублет Q_2), соответствующий тому же состоянию кобальта, в котором он находился до сульфидирования (по-видимому, это ионы кобальта, связанные с носителем).

Подробное изучение образования «Co—Mo—S-фазы» в зависимости от состава и условий приготовления катализатора [40—48] позволило сделать следующие основные выводы [47, 53]: а) «Co—Mo—S-фаза» не

является стехиометрическим соединением определенного состава; б) в «Co—Mo—S-фазе» атомы кобальта находятся в окружении атомов серы; в) «Co—Mo—S-фаза» присутствует как в нанесенных катализаторах, полученных с использованием разных носителей (Al_2O_3 , SiO_2 , активированный уголь), так и в массивных смешанных катализаторах; г) атомы кобальта находятся на поверхности, так как их окружение изменяется при адсорбции кислорода; д) корреляция между содержанием «Co—Mo—S-фазы» как в нанесенных, так и в массивных катализаторах и каталитической активностью в гидрообессеривании.

Содержание «Co—Mo—S-фазы» достигает максимума при оптимальном отношении Co : Mo. При низких концентрациях кобальта доля этого элемента, входящего в состав «Co—Mo—S-фазы», близка к 100%; при повышении концентрации Co эта доля снижается, при этом возрастает содержание неактивного сульфида Co_9S_8 [42].

2. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Положение уровня $\text{Co}2p$ в кобальтовых катализаторах, нанесенных на сульфид молибдена, на 0,5 эВ выше, чем в массивном Co_9S_8 [46]. Положение пика $\text{Co}2p$ в смешанных катализаторах близко к тому, которое характерно для $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$. Из этого сделан вывод, что электронные состояния кобальта в «Co—Mo—S-фазе» и в CoMo_2S_4 близки между собой. Таким образом, в смешанных катализаторах кобальт присутствует в виде Co(II) в низкоспиновом состоянии. Эта интерпретация данных РФЭС отличается от предложенной в работе [61], где был сделан вывод о присутствии металлического Co в сульфидных катализаторах. Изучение РФЭС-спектров Co_9S_8 [46] и CoS_2 [62] показало, что в сульфидных системах для состояния Co(II) характерно отсутствие спутных пиков.

3. Данные EXAFS

Согласно данным EXAFS [48] для оксидных катализаторов Mo/ Al_2O_3 и (Co+Mo)/ Al_2O_3 наблюдается только один пик на кривой радиального распределения. Отсутствие упорядоченной второй координационной сферы показывает: координация ионов молибдена в изученных катализаторах сильно искажена. В результате сульфидирования катализаторов образуются более регулярные структуры. При сравнении данных EXAFS для MoS_2 и для сульфидированных катализаторов в [48] был сделан вывод, что ионы молибдена входят в состав дисперсных частиц MoS_2 , размер которых не зависит от присутствия в катализаторе кобальта. В той же работе авторы пришли к заключению, что в координационной сфере молибдена отсутствуют ионы кислорода (т. е. окисульфиды в рассматриваемой системе не образуются). В ближайшем окружении ионов кобальта находятся атомы серы, при этом отсутствует упорядоченность второй координационной сферы ионов кобальта. Расстояние Co—S в «Co—Mo—S-фазе» отличается от расстояния между теми же атомами в Co_9S_8 или CoMo_2S_4 . Состав координационной сферы кобальта изменяется при контакте катализатора с воздухом.

4. Данные ИК-спектроскопии

В ИК-спектрах катализаторов, сульфидированных при 320°С, не наблюдаются полосы, соответствующие гидроксильным группам носителя [49]. Такие группы проявляются в спектрах катализаторов, сульфидированных при 600°С. Это свидетельствует об образовании при высоких температурах обработки катализатора трехмерных сульфидных частиц, что подтверждается также электронно-микроскопическими данными. По мнению авторов работы [50] отсутствие в ИК-спектрах полос от ОН-групп носителя указывает на сохранение в катализаторах, подвергнутых низкотемпературной обработке (320°С), связи активного компонента с носителем (хотя характер этой связи остается неопределенным).

Использование NO в качестве молекулы-зонда для изучения поверхностных соединений в оксидных катализаторах $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволило обнаружить образование смешанного соединения («Co—Mo—O-фаза»). Это соединение, по-видимому, можно считать предшественником активного компонента, который образуется после осернения [30]. Интенсивность полос поглощения NO, адсорбированного на «Co—Mo—O-фазе», была пропорциональна активности сульфидированного катализатора. Количество адсорбированного оксида азота также коррелирует с каталитической активностью [29]. Следует отметить, что структура «Co—Mo—O-фазы» отличается от структуры молибдата кобальта.

В сульфидированных катализаторах $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ по ИК-спектрам адсорбированной окиси азота удается различать два типа центров адсорбции — на молибдене и кобальте [54]. Найдено, что при увеличении содержания кобальта в катализаторе число центров адсорбции, содержащих ионы Mo, снижается. Наблюдалась корреляция между каталитической активностью и количеством окиси азота, адсорбированной на ионах Co. Это позволило сделать важный вывод, что ионы кобальта непосредственно входят в состав активных центров.

5. Структура активного компонента сульфидного катализатора $(\text{Co} + \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$

Данные МЭС и EXAFS противоречат моделям окисульфидов и интеркаляции, а также синергической модели. На основании совокупности полученных данных авторы работ [14, 50, 54] предложили модель, согласно которой активный компонент («Co—Mo—S-фаза») представляет собой высокодисперсные частицы, имеющие структуру MoS_2 (обычно однослойный пакет). На боковых гранях этих пакетов находятся атомы кобальта. По данным [54] атомы Co блокируют координационно-ненасыщенные ионы Mo, расположенные на боковой грани. В [40] приводится структура активного компонента, по-существу, соответствующая модели Ратнасами [13]. При высокой дисперсности активной фазы (размер сульфидных частиц ~ 10 Å) максимальная концентрация атомов Co, расположенных на боковой грани кристалла MoS_2 , может соответствовать стехиометрии $\text{Co}:\text{Mo} \sim 0,5$ [40]. Увеличение содержания кобальта выше оптимального приводит к образованию неактивного сульфида Co_3S_8 . В соответствии с моделью, предложенной в работах [14, 50, 54], повышение активности катализатора в результате нанесения кобальта связано с образованием новых центров. Дисперсность частиц сульфида молибдена не изменяется при введении кобальта в катализатор и образовании «Co—Mo—S-фазы».

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение различающихся по составу каталитических систем $(\text{Ni}+\text{W})/\text{SiO}_2$ и $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ с применением комплекса физических методов привело различные группы исследователей к близким выводам о природе активных соединений в катализаторах гидрообессеривания: активным компонентом сульфидных катализаторов являются высокодисперсные частицы сульфида, сохраняющие слоистую структуру, которая характерна для массивных сульфидов (MoS_2 или WS_2); активные центры, включающие атомы второго переходного элемента (никеля или кобальта), располагаются на боковой грани высокодисперсных сульфидов; повышенная активность смешанных каталитических систем обусловлена образованием поверхностного соединения, содержащего атомы обоих переходных элементов. Атомная активность центров в смешанных катализаторах значительно (по-видимому, примерно на два порядка) выше, чем центров в катализаторах, содержащих только один металл.

Некоторое различие в данных, полученных при изучении рассматриваемых систем, заключается в оценке степени взаимодействия с носите-

лем. Для катализаторов $(\text{Ni}+\text{W})/\text{SiO}_2$, полученных из металлоорганических соединений, имеются данные о сохранении связи вольфрама с кислородом носителя. Возможно, это обусловлено методом приготовления катализатора через стадию закрепления металлоорганических комплексов. В катализаторах $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ методом EXAFS не обнаружены атомы кислорода в первой координационной сфере молибдена. Однако нельзя исключить, что и в этом катализаторе сохраняется небольшое число химических связей MoS_2 с носителем, что определяет сохранение высокой дисперсности нанесенных сульфидов в жестких условиях работы катализатора.

Итак, существенные черты активных образований в смешанных сульфидных катализаторах удалось выяснить в последнее время благодаря применению комплекса физических методов. Однако роль отдельных компонентов катализатора остается неясной. В литературе (см., например, [63]) рассматриваются различные причины промотирующего действия металлов VIII группы (M_{VIII}) при добавлении их к сульфидам металлов VI группы (M_{VI}), эти причины можно разделить на 2 группы:

1) Введение металла M_{VIII} приводит к структурной модификации (повышению дисперсности и стабильности) сульфида $\text{M}_{\text{VI}}\text{S}_2$. 2) Введение металла M_{VIII} увеличивает число активных центров в фазе $\text{M}_{\text{VI}}\text{S}_2$ (анионных вакансий, восстановленных ионов M_{VI}) за счет активации водорода.

Данные, полученные методом электронной микроскопии [22, 32] показывают, что введение никеля в катализатор W/SiO_2 может повышать дисперсность сульфидных частиц, однако это не является основной причиной резкого повышения активности смешанных катализаторов. В случае системы $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ не наблюдалось увеличения дисперсности сульфидных частиц в результате введения кобальта [54].

Изучение катализаторов, полученных нанесением $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ на массивный дисульфид вольфрама показывает [28, 29], что активность, нанесенная к одному атому никеля, приблизительно постоянна, независимо от его концентрации, а также от морфологии и величины поверхности WS_2 . Та же величина атомной каталитической активности характерна для нанесенных катализаторов при низких концентрациях Ni (ниже оптимального значения λ). Это позволяет предположить, что никель непосредственно входит в состав активных центров. Существуют различные мнения по поводу того, какие ионы — M_{VI} или M_{VIII} — являются центрами активации тиофена. В работе [14] приводится схема гидрогенолиза тиофена на «Co—Mo—S-фазе», согласно которой активация тиофена происходит на ионах молибдена. Предполагается [14], что присутствие кобальта приводит к ослаблению связи Mo—S, что облегчает удаление серы в условиях реакции с образованием координационно-ненасыщенных ионов Mo, на которых происходит адсорбция тиофена. В [54] сделан вывод, что активные центры в смешанных сульфидных катализаторах непосредственно включают атомы элемента VIII—VI групп.

В [36] на основе данных анализа возможной прочности связи серы с поверхностными центрами различного состава было высказано предположение, что активный центр содержит ионы M_{VIII} . Слоистый сульфид $\text{M}_{\text{VI}}\text{S}_2$ служит матрицей для стабилизации M_{VIII} в сульфидном окружении. Роль металла VI группы может также заключаться в изменении реакционной способности центра, содержащего ион M_{VIII} (например, в облегчении удаления связанной с M_{VI} серы за счет образования связи $\text{M}_{\text{VI}}-\text{M}_{\text{VIII}}$).

Несмотря на то, что в выяснении природы активного компонента сульфидных катализаторов гидроочистки имеется существенный прогресс в последние годы, целый ряд вопросов о механизме действия этих катализаторов еще ждет ответа. Один из таких вопросов — почему именно определенная комбинация двух металлов (именно локализация Co или Ni в слоистых структурах сульфидов W или Mo) обеспечивает высокую активность в гидрогенолизе связи C—S. Невыясненным является механизм активации связи C—S и молекулы водорода на сульфидных

катализаторах. Дальнейшие исследования должны дать ответ на эти вопросы, а также привести к получению дополнительных данных о структуре активных центров одного из важнейших классов промышленных катализаторов — катализаторов гидроочистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Chemische Industrie*, 1983, v. 5, № 2, p. 60.
2. *Hydrocarbon Proc.*, 1981, v. 60, № 10, p. 19.
3. *Chem. Eng.*, 1981, v. 88, № 19, p. 18.
4. Пашек И., Ружичка В. В сб.: Научные основы производства катализаторов/Под ред. Буянова Р. А. Новосибирск: Наука, 1982, с. 140.
5. *Lipsch J. M., Schuit G. C. A. J. Catal.*, 1969, v. 15, p. 179.
6. *Schuit G. C. A., Gates B. C. Amer. Inst. Chem. Eng. J.*, 1973, v. 19, p. 417.
7. *Massoth F. E. J. Catal.*, 1975, v. 36, p. 164.
8. *Voorhoeve R. J., Stuijver J. C. Ibid.*, 1971, v. 23, p. 243.
9. *Farragher A. L., Cossee P. Proc. of the V Intern. Congress on Catalysis. Palm Beach' (USA)*, 1972/Ed. by Hightower I. W. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1973, p. 130.
10. *Delmon B. Bull. Soc. chim. Belg.*, 1979, v. 88, p. 979.
11. *Grange P., Delmon B. Less-Common Metals*, 1974, v. 36, p. 353.
12. *Hagenbach G., Courty P., Delmon B. J. Catal.*, 1973, v. 31, p. 264.
13. *Ratnasamy P., Sivasanker S. Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1980, v. 22, p. 401.
14. *Topsøe H. In: Surface Properties and Catalysis by Non-Metals/Ed by Bonnelle J. P., D. Reidel Publ. Co.*, 1983, p. 329.
15. *Grange P. Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1980, v. 21, p. 135.
16. *Massoth F. E. Adv. in Catal.*, 1978, v. 27, p. 266.
17. *Furimsky E. Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1980, v. 22, p. 371.
18. Ермаков Ю. И., Старцев А. Н., Бурмистров В. А., Кузнецов Б. Н. В сб.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы/Под ред. Ермакова Ю. И. Новосибирск: Институт катализа, 1980, ч. 3, с. 17.
19. Ждан П. А., Шепелин А. П., Старцев А. Н., Бурмистров В. А., Кузнецов Б. Н., Ермаков Ю. И. Там же, 1980, ч. 1, с. 53.
20. Ждан П. А., Шепелин А. П., Зоткин В. П., Старцев А. Н., Кузнецов Б. Н., Ермаков Ю. И. В сб.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. ч. 3/Под ред. Ермакова Ю. И. Новосибирск: Ин-т катализа, 1980, с. 17.
21. Зоткин В. П., Старцев А. Н., Бурмистров В. А., Зайковский В. И., Кузнецов Б. Н., Ермаков Ю. И. Там же, 1980, с. 21.
22. *Yermakov Yu. I., Kuznetsov B. N., Startsev A. N., Burmistrov V. A., Zhdan P. A., Shepelin A. P., Zaikovskii V. I., Plyasova L. M. J. Molec. Catal.*, 1981, v. 11, p. 265.
23. *Yermakov Yu. I., Startsev A. N., Burmistrov V. A., Kuznetsov B. N. React. Kinet. Catal. Letters*, 1980, v. 14, p. 155.
24. Ермаков Ю. И., Старцев А. Н., Бурмистров В. А., Ждан П. А., Шепелин А. П., Зайковский В. И. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 688.
25. *Burmistrov V. A., Startsev A. N., Yermakov Yu. I. React. Kinet. Catal. Letters*, 1983, v. 22, p. 107.
26. Ермаков Ю. И., Старцев А. Н., Бурмистров В. А., Зайковский В. И., Шепелин А. П., Кочубей Д. И., Овсянникова И. А. В сб.: Тр. VII Советско-японского семинара по катализу/Под ред. Давыдова А. А. Новосибирск: Институт катализа, 1983, с. 148.
27. *Yermakov Yu. I. J. Molec. Catal.*, 1983, v. 21, p. 35.
28. *Zaikovskii V. I., Shepelin A. P., Startsev A. N., Burmistrov V. A., Yermakov Yu. I. React. Kinet. Catal. Letters*, 1984, v. 25, p. 17.
29. *Burmistrov V. A., Startsev A. N., Yermakov Yu. I. React. Kinet. Catal. Letters*, 1984, v. 24, p. 365.
30. *Yermakov Yu. I., Startsev A. N., Burmistrov V. A., Zaikovskii V. I., Shepelin A. P., Moroz E. M., Kochubey D. I., Kozlov M. A. Proc. I Italian-Soviet Catalysis Seminar, Messina*, 1984, preprint R5, p. 191.
31. *Yermakov Yu. I., Startsev A. N., Burmistrov V. A. J. Appl. Catalysis*, 1984, v. 11, p. 1.
32. *Zaikovskii V. I., Plyasova L. M., Burmistrov V. A., Startsev A. N., Yermakov Yu. I. Ibid.*, 1984, v. 11, p. 15.
33. *Shepelin A. P., Zhdan P. A., Burmistrov V. A., Startsev A. N., Yermakov Yu. I. Ibid.*, 1984, v. 11, p. 29.
34. *Moroz E. M., Bogdanov S. V., Tsybulya S. V., Burmistrov V. A., Startsev A. N., Yermakov Yu. I. Ibid.*, 1984, v. 11, p. 173.
35. *Kochubey D. I., Kozlov M. A., Zamaraev K. I., Burmistrov V. A., Startsev A. N., Yermakov Yu. I. Ibid.*, 1985, v. 14, p. 1.
36. *Yermakov Yu. I., Startsev A. N., Burmistrov V. A., Shumilo O. N., Bulgakov N. N. Ibid.*, 1985, v. 18, p. 33.
37. *Clausen B. S., Mørup S., Topsøe H., Candia R. J. Physique*, 1976, v. 37, C6, p. 249.
38. *Mørup S., Clausen B. S., Topsøe B. Ibid.*, 1979, v. 40, C2, p. 88.
39. *Topsøe H., Dumesic J. A., Mørup S. Catalysis and Surface Science in «Application of Mössbauer Spectroscopy» USA: Acad. Press*, 1980, v. 2, p. 55.
40. *Topsøe H., Clausen B. S., Candia R., Wivel C., Mørup S. Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1981, v. 90, p. 1189.

41. *Topsøe H., Clausen B. S., Candia R., Wivel C., Mørup S. J. Catal.*, 1980, v. 68, p. 433.
42. *Wivel C., Candia R., Clausen B., Mørup S., Topsøe H. Ibid.*, 1981, v. 68, p. 453.
43. *Candia R., Topsøe Nan-Yu, Clausen B. S., Wivel C., Nevald R., Mørup S., Topsøe H. Proc. of IV Intern. Conf. of the Chemistry and Used of Molybdenum. Golden (Colorado)*, 1982.
44. *Topsøe H., Clausen B. S., Burriesci N., Candia R., Mørup S. In: Preparation of Catalysis II. Amsterdam (The Netherlands): Elsevier Sci. Publ. Co., 1979, p. 479.*
45. *Candia R., Clausen B. S., Topsøe H. Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1981, v. 90, p. 1225.
46. *Alstrup I., Chorkendorff I., Candia R., Clausen B. S., Topsøe H. J. Catal.*, 1982, v. 77, p. 397.
47. *Candia R., Clausen B. S., Topsøe H. Ibid.*, 1982, v. 77, p. 564.
48. *Clausen B. S., Topsøe H., Candia R., Villadsen J., Lengeler B., Als-Nelsen J., Christensen F. J. Phys. Chem.*, 1981, v. 85, p. 3868.
49. *Topsøe Nan-Yu, Topsøe H. Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1981, v. 90, p. 1311.
50. *Topsøe Nan-Yu. J. Catal.*, 1980, v. 64, p. 235.
51. *Topsøe Nan-Yu, Topsøe H. Ibid.*, 1982, v. 77, p. 293.
52. *Topsøe Nan-Yu, Topsøe H. Ibid.*, 1982, v. 75, p. 354.
53. *Topsøe H., Clausen B. S. Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1984, v. 26, p. 395.
54. *Candia R., Clausen B. S., Bartholdy J., Topsøe Nan-Yu, Lengeler B., Topsøe H. In: Proc. of the Intern. Congr. on Catalysis, Berlin (West), Verlag Chemie, 1984, v. 2, p. 375.*
55. *De Beer H. J., Duchet J. C., Prins R. J. Catal.*, 1981, v. 72, p. 369.
56. *Le Page J. I. Catalyse de contact. Conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels. Paris (France): Technip, 1978, p. 441.*
57. *Рухтер К. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа, 1973.*
58. *Рухтер К., Левицкий Э. А., Коломийчук В. Н., Мороз Э. М. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 1578.*
59. *Мастихин В. М., Замараев К. И. Успехи химии, 1986, т. 55, с. 387.*
60. *Dumesic J. A., Topsøe H. Adv. Catal.*, 1977, v. 26.
61. *Brinen J. S., Armstrong W. D. J. Catal.*, 1978, v. 54, p. 57.
62. *Van der Heide H., Hemmel R., van Bruggen C. F., Haas C. J. Solid State Chem.*, 1980, v. 33, p. 17.
63. *Pratt K. C., Sanders J. V. J. Catal.*, 1980, v. 66, p. 82.

Институт катализа
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск