

Гетерогенные катализаторы гидрирования

М.Д.Навалихина, О.В.Крылов

Институт высоких температур Российской академии наук

127412 Москва, Ижорская ул., 13/19, факс (095) 485–9922

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095) 938–2156

Рассмотрены основные типы гетерогенных катализаторов гидрирования, методы их приготовления, структура, химия поверхности, каталитическая активность и механизм действия в процессах гидрирования непредельных и ароматических соединений, СО, карбонильных соединений, а также гидрооблагораживания моторных топлив и гидроочистки нефтепродуктов. Особое внимание уделено нанесенным никелевым катализаторам, способам их приготовления, физико-химическим исследованиям и разработке новых каталитических систем путем модифицирования. Описан новый тип катализаторов гидрирования — карбиды металлов. Подробно обсуждены проблемы механохимической обработки катализаторов гидрирования, в том числе *in situ*. Детально рассмотрены сульфидные катализаторы гидроочистки.

Библиография — 340 ссылок.

Оглавление

I. Введение	656
II. Общая характеристика катализаторов гидрирования	657
III. Никелевые катализаторы гидрирования	663
IV. Катализаторы на основе благородных металлов	671
V. Механизм гидрирования на металлических катализаторах	674
VI. Карбидные катализаторы	676
VII. Механохимическая обработка катализаторов гидрирования	677
VIII. Сульфидные катализаторы гидроочистки	679
IX. Заключение	683

I. Введение

Каталитическое гидрирование включает большую группу реакций присоединения водорода по ненасыщенным связям $C=C$, $C=O$, $C\equiv N$, $C\equiv C$ и т.д., а также реакции гидрогенолиза (разрыва и восстановления) связей $C-S$, $C-O$, $C-S$ и др.

Кроме гетерогенных катализаторов, применяющихся в крупнотоннажных процессах, используют также гомогенные металлокомплексные и гидридные катализаторы (преимущественно в тонком органическом синтезе). Расширяется применение энантиоселективных катализаторов гидрирования, в основном металлокомплексных соединений Ni, Co и других металлов с оптически активными лигандами.

Уже в 1991 г. из общего числа 1040 производимых мировой промышленностью катализаторов нефтепереработки на

долю катализаторов гидрирования приходилось 380 единиц.¹ Однако для современных технологий требуются более эффективные и дешевые катализаторы гидрирования. Создать их можно только на основе разработки новых научных подходов к приготовлению катализаторов на носителях и привлечения к исследованию новейших физико-химических методов.

Наиболее широкое распространение получили нанесенные никелевые катализаторы гидрирования, за ними идут катализаторы на основе благородных металлов. В процессах гидрооблагораживания и гидродесульфуризации широко применяются бинарные Ni–Mo-, Ni–W-, Co–Mo- и Co–W-катализаторы. Новыми перспективными катализаторами гидрирования являются карбиды металлов.

В обзоре рассмотрены некоторые вопросы, связанные с приготовлением, составом и механизмом действия гетерогенных катализаторов гидрирования ненасыщенных соединений (включая ароматические), гидрирования СО и карбонильных соединений, а также процессов гидроочистки. Наибольшее внимание уделено нанесенным Ni-катализаторам, в последнее время все шире применяющимся не только в крупнотоннажных процессах, но и в тонком органическом синтезе. Обсуждены катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir), нанесенные сульфидные катализаторы гидроочистки и принципиально новые катализаторы гидрирования, такие как карбиды металлов, исследование которых быстро развивается в последние годы. Приведены некоторые примеры использования приемов механохимии для приготовления катализаторов, а также

М.Д.Навалихина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических исследований ИВТАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, адсорбция, приготовление и исследование катализаторов.

О.В.Крылов. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории комплексных гетерогенных катализаторов ИХФ РАН. Телефон: (095) 939–7168.

Область научных интересов: химическая физика поверхности, гетерогенный катализ, молекулярная спектроскопия.

Дата поступления 25 августа 1997 г.

контактов, обеспечивающих получение экологически чистых моторных топлив.²

В настоящее время наиболее распространены следующие катализаторы:

Процесс	Катализатор
Гидрирование олефинов	Нанесенные Ni, Cu, Pt, Pd, Ru, Rh
Гидрирование ациклических углеводородов	Нанесенные Ni, Pd, Ni–Pd, Co–Pd, Cu–Pd
Гидрирование ароматических углеводородов	Нанесенные Ni, Pd, Rh, Pt, Co–Mo, скелетный Ni
Гидрооблагораживание моторных топлив	Ni, Ni–Mo, Co–Mo на Al ₂ O ₃ и кизельгуре
Гидрирование карбонильных соединений	Скелетные и нанесенные Ni и Co, нанесенные Pd, Rh и Pt, Cu–Cr–O, Cu на кизельгуре
Гидроочистка (гидродесульфуризация)	Ni–Mo, Ni–W, Co–Mo, Co–W, Ru на Al ₂ O ₃ и угле-роде, карбиды Mo и W
Гидрирование нитрилов	Нанесенные Ni, Pd, Pt
Гидрирование CO и CO ₂ (метанирование)	Нанесенные Ni, Cu, Co, Fe, Pt, Rh, сетки Pt, карбиды Mo и W

Обзор ограничен гетерогенными катализаторами гидрирования, в нем не рассматриваются многочисленные гомогенные системы, а также скелетные металлические катализаторы Ренея (Ni, Co, Cu и др.) и соосажденные катализаторы.

II. Общая характеристика катализаторов гидрирования

1. Традиционные процессы и катализаторы гидрирования

В первом промышленном процессе гидрирования использовался никелевый катализатор, открытый Сабатье в 1897 г.^{3,4} Позже были разработаны другие известные катализаторы гидрирования: металлы VI–VIII групп, в том числе металлы платиновой группы, на носителях и в составе сложных оксидных систем, а также скелетные металлические катализаторы.

Результаты исследования Ипатьевым в начале XX в. каталитических реакций гидрирования под давлением послужили основой для создания процессов, широко используемых в настоящее время в промышленности. Был разработан ряд специфических катализаторов гидроочистки, получаемых пропиткой или соосаждением (Al–Co–Mo-, Ni–Mo-, сульфидные Ni–W–S-катализаторы и т.д.), которые устойчивы к каталитическим ядам, содержащимся в нефтяном сырье (S-, N-, O-содержащие соединения).⁵

Объем производства катализаторов для получения органических соединений не очень велик. К числу крупнотоннажных относятся промышленные процессы гидрирования жиров, 2-этилгексенала, ацетилена (для удаления его из этилена), бензола в циклогексан в производстве капролактама и некоторые другие. Расширяется применение катализаторов гидрирования при производстве лекарств и физиологически активных соединений. Важными показателями для катализаторов этой категории являются высокая селективность, длительный срок службы, соответствие экологическим требованиям. В основном такими характеристиками обладают металлические (Ni, Pt, Pd, Rh, Ru) катализаторы на носителях, медно-хромовые и никель-хромовые соосажденные катализаторы.

На примере гидрирования бензола в циклогексан можно проследить тенденцию к использованию того или иного

катализатора в зависимости от того, насколько жесткие требования предъявляются к чистоте конечного продукта.^{4,6} Известно, что циклогексан высокой чистоты (99.88% и выше) применяют для получения капролактама и волокон на его основе, а также нейлона-6. Только в США в 1992 г. общие мощности производства циклогексана составили 1363 тыс. м³ в год.⁷

С начала века гидрирование бензола традиционно осуществляли на никеле (Ni Ренея, пропиточные катализаторы) и платиновых металлах на носителях. В ранних промышленных процессах, проводившихся при повышенных температуре и давлении, наряду с основной протекали и побочные реакции: крекинг с образованием *n*-гексана, изомеризация циклогексана в метилциклопентан, изомеризация и крекинг с выделением более легких углеводородов.⁴

Наилучшие результаты при получении высокочистого циклогексана обеспечивает двухстадийная схема: на первой стадии используют нанесенный Ni-катализатор (30–45% Ni/Al₂O₃), а на второй — Pt-катализатор на носителе (0.2–1.0% Pt/Al₂O₃). Чистота циклогексана достигает при этом 99.57–99.88%.⁸

Значительный вклад в разработку катализаторов гидрирования внесли Д.В.Сокольский и его ученики.^{9,10}

Большое внимание в нашей стране уделяли соосажденным никель-хромовым катализаторам, обеспечивающим получение высокочистого циклогексана в трубчатых реакторах в несколько стадий при строгом соблюдении технологии. Катализаторы готовили осаждением азотнокислых солей Ni и Cr раствором соды при комнатной температуре. Затем следовали фильтрация, промывка осадка от нитрат-ионов, сушка, прокаливание, таблетирование и активация в токе водорода.¹¹ Содержание Ni составляло 48–63 мас.%, а Cr₂O₃ — 37–52%. Недостатками этого и других способов получения Ni–Cr-катализаторов являются многостадийность, громоздкость фильтровального оборудования, большие объемы сточных вод на стадии промывки и т.д.

В связи с этим был предложен бессточный метод получения Ni–Cr-катализаторов,¹¹ включающий стадию смешения растворов Ni(NO₃)₂ и (NH₄)₂Cr₂O₇ с последующими сушкой и прокаливанием смеси солей путем ее распыления на нагретую насадку из инертного материала в режиме кипящего слоя при 310–340°C, таблетированием и восстановлением.

Многостадийный синтез Ni–Cr- и соосажденных Al–Co–Mo-, Al–Ni–Mo- и Ni–W-катализаторов, используемых в нефтеперерабатывающей промышленности,^{5,12} сложен, также сложна технология их получения. К тому же такие катализаторы недостаточно активны и требуют введения большого количества активного компонента. Но даже при высоком содержании никеля в Ni–Cr-катализаторах активная поверхность образцов не превышает 25–30 м²·г^{–1}, а термостабильность сохраняется до температур 250–280°C,^{9,11} что налагает определенные ограничения на технологические процессы.

Использование метода пропитки носителя, обладающего специфической структурой и свойствами, приводит к получению более активных Al–Ni–Mo- и Al–Co–Mo-катализаторов.¹²

2. Современные тенденции в разработке и использовании новых катализаторов гидрирования

В 1980-х годах была проведена серия исследований, направленных на создание никелевых катализаторов гидрирования на носителях, не уступающих по активности и другим параметрам скелетным катализаторам. Такими свойствами обладает, например, катализатор Eugo-Ni-1 (состава 25% Ni/SiO₂), разработанный большой группой исследователей из разных стран во главе с Кененом.^{13–15} Этот катализатор готовят методом гомогенного осаждения, при котором часть никеля образует на носителе гидросиликат. Удельная

поверхность активного металла достигает $113\text{--}182\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ (см.¹⁵). Гомогенное осаждение Ni ведут в присутствии мочевины на суспендированном в водной среде микросферическом силикагеле, который получают пиролизом SiCl_4 в пламени.¹⁴ В присутствии SiO_2 pH водного раствора соли никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не превышает 5.3–5.5, тогда как в его отсутствие при осаждении гидроксида никеля значение pH достигает 5.8 и остается постоянным.

На сильное взаимодействие Ni и SiO_2 в процессе приготовления катализатора указывает трудность восстановления последнего, особенно по сравнению с нанесенным гидроксидом никеля. Для полного восстановления катализатора Euro-Ni-1 требуются температуры выше 400°C , вплоть до 600°C .¹⁴

При нанесении Ni на SiO_2 развитие поверхности может происходить за счет образования промежуточного гидросиликата никеля.¹⁴ Однако это зависит от условий приготовления, соотношения Ni : SiO_2 и реакционной способности SiO_2 . Наряду с Euro-Ni-1 в последние годы с помощью новых технологий были приготовлены катализаторы Ni/ SiO_2 с меньшим содержанием металла (10–15 мас.%) для гидрирования ацетона.¹⁶ Удельная поверхность никеля в этих образцах не превышает $10\text{--}30\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$.

Предприняты и другие попытки увеличить удельную поверхность Ni на носителе при уменьшении его содержания до 4–10%.^{17, 18} Для этого использовали как метод пропитки, так и металлоорганические комплексы, модифицирующие поверхность носителей SiO_2 и Al_2O_3 , в органических растворителях. По имеющимся данным^{19, 20} активная поверхность Ni при содержании металла 4.6% может достигать $124\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, а при содержании 10% — $197\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$.

Большой интерес в 1980-х годах в России вызвали так называемые «сорбционные» катализаторы.^{19–21} Метод их получения, заключающийся в связывании металлоорганических комплексов поверхностью носителя, достаточно сложен и дорог. Однако, несмотря на это, данный способ можно успешно использовать для приготовления нанесенных палладиевых катализаторов с уникальной механической прочностью, которая обеспечивается подбором носителей, причем размеры и структуру металлических частиц можно контролировать.^{21, 22}

В последние годы во многих странах развернулось движение за чистоту окружающей среды. Например, в США в 1992 г. появился «Закон о чистом воздухе», в соответствии с которым, в частности, в моторных топливах (как углеводородных, так и спиртовых) жестко регламентируется содержание канцерогенных ароматических соединений, серы и других вредных веществ.^{23–32} Новые требования обусловили быстрое развитие процессов гидроочистки топлив, и вследствие этого резко возросла роль катализаторов гидрирования.

Для строгого выполнения всех нормативных требований при полном запрете применения тетраэтилсвинца в бензинах необходимо перестроить всю структуру нефтепереработки, в частности, заменить риформинг на другие процессы получения высокооктанового бензина.^{2, 24, 25, 28} Объем необходимых капиталовложений составит сотни миллиардов долларов.³⁰ Выражаются даже сомнения в возможности вообще справиться с такой задачей.⁵

В настоящее время наряду с исследованием возможности замены риформинга процессами алкилирования, скелетной изомеризации и синтеза оксигенатов, позволяющими повысить октановое число бензина, широко изучаются реакции гидрирования ароматических и ненасыщенных углеводородов (для удаления их избытка из нефтяных фракций), ведется разработка и усовершенствование соответствующих катализаторов гидрооблагораживания моторных топлив.

Содержание ароматических углеводородов в бензиновых и дизельных фракциях может изменяться в широких пределах. Фракции прямой переработки нефти содержат от

20 до 40 об.% ароматических соединений, а дизельные фракции после крекинга — от 40 до 70 об.%.

Для гидроочистки прямогонных бензинов применяют в основном соосажденные Al–Co–Mo-катализаторы, способные удалять серу. Гидрирование ароматических углеводородов осуществляется на них лишь частично.^{5, 12, 31} Такие катализаторы вообще недостаточно активны в реакциях гидрирования ароматических и ненасыщенных соединений. Для этой цели в некоторых случаях более пригодны Ni–W–Al- либо Ni–Mo–Al-катализаторы.

В усовершенствованных процессах нефтепереработки к прямогонным бензинам добавляют продукты вторичной переработки более тяжелых фракций, еще более обогащенные ароматическими углеводородами и олефинами (газойли каталитического крекинга, гидрокрекинга, риформинга, бензины пиролиза). Поэтому процессы каталитической гидродеароматизации и насыщения непредельных углеводородов, которые используют также для алкилирования, приобрели очень важное значение при получении качественных и экологически чистых бензинов, реактивных и дизельных топлив. При получении реактивных топлив путем гидродеароматизации керосина лучшими из Co–Mo-, Ni–Mo- и Ni–W-систем оказались соосажденные никельвольфрамовые осерненные катализаторы.^{5, 12} Содержание вольфрама в таких катализаторах достигает 20–30 мас.%, поэтому они очень дороги и их применение на практике ограничено.

В последнее время большое внимание уделяют новым видам Co–Mo-, Ni–Mo- и Ni–W-катализаторов на носителях, а также катализаторам на основе благородных металлов.^{5, 12, 31–40}

Сероустойчивые катализаторы широко используют как в одно-, так и в двухстадийных процессах гидрирования ароматических веществ.^{31, 38–40} Установлено,³¹ что катализатор Ni–W/ Al_2O_3 отравляется серой более интенсивно, чем Ni–Mo/ Al_2O_3 . Поэтому двухступенчатый процесс гидроочистки организуют таким образом, что на первой ступени (в основном, гидрирование сернистых соединений) применяют Ni–Mo-, а на второй ступени («догидрирование») — низкопроцентный Ni–W-катализатор (например, (6%Ni + 20%WO₃)/ Al_2O_3).³⁹

С конца 1980-х годов разработкой новых Ni–W-катализаторов на носителях занимается ряд фирм, ориентированных на гидроочистку моторных топлив.^{31–35, 39} Недостатком предложенных катализаторов является значительное содержание в них WO₃; кроме того, для осуществления на этих катализаторах эффективной гидроочистки требуется применение высоких давлений (до 10 МПа) и температур (до 360°C).^{35, 39}

Таким образом, в настоящее время наиболее привлекательными и дешевыми катализаторами гидрирования ненасыщенных углеводородов (включая ароматические соединения) являются модифицированные оксидами вольфрама или молибдена никельсодержащие катализаторы на носителях.

Никелевые катализаторы с успехом применяются и в других процессах, например для гидрирования CO в метан и другие углеводороды.^{41–43} Большинство катализаторов метанирования CO также приготовлены на носителях (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , кизельгур, магнийсодержащие шпинели). Кроме никеля в качестве активного компонента применяют Co, Pt, Pd, однако получаемые системы уступают по активности модифицированным никельсодержащим катализаторам. Изучение метанирования CO стало актуальным в связи с поисками возможности использования этого процесса для получения в крупных масштабах чистого газообразного топлива путем газификации низкосортных углей,⁴⁴ а также для осуществления химико-энергетического переноса и использования тепла в атомной энергетике и других областях промышленности.⁴⁵ Было установлено,⁴⁶ что для эффективного метанирования CO необходимы термически и механически стабильные Ni-катализаторы, обладающие воз-

можно более высокой удельной поверхностью. Эти требования можно выполнить, используя соответствующие носители с добавлением структурных модификаторов и промоторов.

До 1980-х годов считали, что длительная работа катализатора обеспечивается достаточно высоким содержанием в нем активного металла (до 35 мас. %). Поэтому отдавалось предпочтение сосажденным, а не пропиточным катализаторам.⁴⁶ Однако исследования последних лет опровергают это заключение. В настоящее время наблюдается тенденция к использованию как для гидрирования ненасыщенных и ароматических соединений,^{35, 39} так и для метанирования СО модифицированных низкопроцентных никелевых катализаторов (0.8–8.0 мас. % Ni) на носителях.^{47–49}

3. Катализаторы гидрооблагораживания моторных топлив

По оценкам специалистов,⁵⁰ к 2000 г. существенно уменьшатся запасы нефти и ухудшится ее качество. В частности, будет падать насыщенность нефти водородом и возрастать содержание в ней ароматических и непредельных углеводородов. Как отмечалось выше, дальнейшее использование на автотранспорте моторных топлив с избыточным содержанием ароматических углеводородов и олефинов может привести к загрязнению воздуха, опасному для человека.^{23, 25}

Гидрооблагораживание моторных топлив (бензиновых, дизельных, керосиновых фракций) включает ряд каталитических процессов, обеспечивающих превращение прямогонного сырья или продуктов нефтепереработки в высококачественное горючее, которое должно удовлетворять строгим нормам содержания вредных примесей, прежде всего реакционноспособных ароматических соединений и олефинов. Реальное содержание ароматических углеводородов в дизельных фракциях нефти значительно превосходит упомянутые нормы, достигая 80–85%. Если в 1980-х годах их удаляли главным образом путем экстракции, то в настоящее время предпочтение отдается каталитическим методам деароматизации дизельных фракций.^{5, 12, 31, 32, 35–37} Удаление ароматических соединений улучшает не только экологические, но и рабочие характеристики дизельных топлив. Так, даже при уменьшении содержания ароматических веществ с 46.5 до 30% цетановое число дизельного топлива возрастает до нормативного уровня (с 31–34 до 40–46).⁵¹

В работах^{31, 37, 40, 50} описаны новые каталитические процессы деароматизации различных видов дизельного топлива. Процессы «Arosat» и «Synsat» фирмы «Lummus» позволяют восстанавливать более 50% ароматических составляющих сырья благодаря использованию комбинации двух катализаторов фирмы «Criterion» в стационарном слое при относительно низком давлении.³² Получаемое дизельное топливо отвечает европейским требованиям (содержание ароматических углеводородов 20–25%, цетановое число 40–45).

Катализаторы фирмы «Criterion» позволяют реализовать четыре способа снижения содержания ароматических соединений в дизельном топливе.³²

1. Одностадийное гидрирование при высоком давлении (103 атм) и средней объемной скорости (1.0 ч⁻¹). При использовании Ni-, а также Ni–W- и Ni–Mo-катализаторов на Al₂O₃ содержание ароматических соединений в сырье может быть > 50%.

2. Гидрокрекинг при высоком давлении (100–140 атм) и средней объемной скорости с использованием Ni-содержащих катализаторов на различных носителях (Al₂O₃, алюмосиликаты, цеолиты). Этот одно- или двухстадийный процесс является наиболее распространенным.

3. Двухстадийное гидрирование при давлениях от среднего до высокого (83–105 атм) с использованием во второй

стадии катализаторов на основе благородных металлов на носителе. Величина давления определяется условиями осуществления первой стадии, служащей для возможно более полного удаления гетероатомов путем жесткой гидроочистки на нанесенных на Al₂O₃ катализаторах (Co–Mo-, Ni–W- и др.).

4. Одностадийное гидрирование при низком давлении и малой объемной скорости (процесс «Synsat»). В этом процессе используют упомянутую выше комбинацию Ni-содержащих катализаторов на носителях. Катализаторы располагают в реакторе таким образом, что продукты, получаемые в первом каталитическом слое, улучшают свои показатели при прохождении через второй слой. Насыщение ароматических углеводородов, присутствующих в дизельной фракции, при давлении 43 атм и объемной скорости 0.5 ч⁻¹ достигает 40–50%. Если необходимо уменьшить содержание ароматических соединений ниже 10% (для получения высококачественного реактивного топлива), следует всего лишь повысить давление. Реализация процесса «Synsat» требует относительно небольших затрат.

Современные каталитические процессы гидрооблагораживания дизельных топлив являются более эффективными, гибкими и экономичными, чем применявшиеся ранее для повышения цетанового числа процессы экстракции. Эффективность и простота гидродеароматизации обеспечиваются применением катализаторов, которые в подавляющем большинстве относятся к числу никелевых контактов на носителях.

В работе⁵² рассмотрен двухстадийный процесс гидрооблагораживания средних и тяжелых дистиллатов с использованием новых катализаторов. Удаление гетероатомов осуществляется на обеих стадиях. На первой стадии происходит гидрирование, а на второй — гидрокрекинг непрореагировавшей ароматической составляющей.

На основе фундаментальных физико-химических исследований были разработаны два вида промышленных катализаторов на носителях для одно- и двухстадийного гидрооблагораживания. Состав полученных, преимущественно Ni-содержащих, катализаторов приведен в табл. 1. Модифицирование катализаторов осуществляли с целью приспособить их для осуществления гидрирования или гидрокрекинга. Изменение характера гидрирования достигалось применением тех или иных носителей. По гидрирующей активности в присутствии сернистых соединений катализаторы на Al₂O₃ располагаются в следующий ряд: Ni–W > Ni–Mo > Co–Mo.

Физико-химические исследования показали, что поведение Ni–W- и Ni–Mo-катализаторов на Al₂O₃ различается. Первые проявляют более высокую гидрирующую актив-

Таблица 1. Катализаторы двухстадийного гидрооблагораживания дизельных топлив.⁵²

Активный компонент	Носитель	Содержание активных компонентов, мас. %				Процесс
		CoO	NiO	MoO ₃	WO ₃	
Co–Mo	γ-Al ₂ O ₃	0–6	–	10–30	–	Гидрирование
	USY ^a –Al ₂ O ₃	0–5	–	10–25	–	Гидрокрекинг
Ni–Mo	γ-Al ₂ O ₃	–	0–6	10–30	–	Гидрирование
	SiO ₂ –Al ₂ O ₃	–	0–3	0–15	–	Гидрокрекинг
	TiO ₂ –Al ₂ O ₃	–	0–3	0–15	–	»
	USY ^a –Al ₂ O ₃	–	0–5	10–25	–	»
	ZSM-5–Al ₂ O ₃	–	0–3	0–15	–	»
	Морденит–Al ₂ O ₃	–	0–3	0–15	–	»
Ni–W	γ-Al ₂ O ₃	–	0–6	–	16–48	Гидрирование
	USY ^a –Al ₂ O ₃	–	0–5	–	16–40	Гидрокрекинг

^a USY — ультрастабильный цеолит типа Y.

ность при меньшей, а вторые при большей степени осернения вольфрама и молибдена соответственно. Следовательно, выбор никельсодержащего катализатора для одностадийного гидрооблагораживания должен зависеть от содержания серы в сырье.

Сходные результаты были получены ранее³¹ при исследовании Ni–W- и Ni–Mo-катализаторов гидродеароматизации дизельных фракций, содержащих до 70% ароматических веществ. Соотношение констант скорости гидрирования сырья на Ni–Mo- и Ni–W-катализаторах составило 100:90 при содержании серы 1.7% и 100:225 при ее содержании 0.14%.

Тенденция к максимальному понижению содержания серы в моторных топливах любых видов (до 0.01–0.05%) будет способствовать более широкому распространению в ближайшее время двухстадийных процессов гидрооблагораживания, в которых на первой стадии обеспечивается глубокая гидроочистка сырья от серы, а на второй — гидрирование ароматических соединений на эффективных Ni–W-катализаторах. Пока в подобных процессах при остаточной концентрации серы $1.5 \cdot 10^{-4}$ % на второй стадии используют платиновые катализаторы (0.6%Pt/Al₂O₃).^{31,40} При давлении 4.5–6.0 МПа, температуре 320–400°C и объемной скорости 0.75–1.0 ч⁻¹ гидрирование ароматической составляющей протекает на 60–70%.

Фирмой «Haldor Topsøe» также разработаны одно- и двухстадийные процессы гидроочистки⁴⁰ для получения высококачественного дизельного топлива (так называемого «City Diesel») с содержанием ароматических веществ менее 10 об.% и серы менее $5 \cdot 10^{-4}$ %. В двухстадийном процессе на первой стадии используют обычные осерненные Co–Mo-, Ni–Mo- и Ni–W-катализаторы, а на второй стадии — Pt, Pd-цеолитные катализаторы. Последние более устойчивы к сере, чем биметаллические катализаторы Pt–Re/Al₂O₃, Pt–Sn/Al₂O₃, Pd/LaY и др. Разработанный катализатор догидрирования сохраняет активность при содержании серы до 0.1% и азота до $5 \cdot 10^{-3}$ %. После первой стадии в дизельном топливе остается $1 \cdot 10^{-3}$ % серы, менее $1 \cdot 10^{-4}$ % азота и 18 об.% ароматических веществ, цетановое число составляет 52. После второй стадии содержание азота остается на том же уровне, содержание серы падает ниже $1 \cdot 10^{-4}$ %, а ароматических веществ — до 4 об.%; цетановое число равняется 55.5. Как видно, наиболее значительное удаление ароматических соединений достигается на второй стадии.

По мнению специалистов,^{36,50} к 2000 г. должно производиться преимущественно малосернистое топливо (концентрация серы 0.05 вместо 0.1–0.3 мас.%) с пониженным содержанием ароматических веществ. Для этого целесообразно:

- 1) ограничить содержание в дизельном топливе высококипящих компонентов, поскольку сера труднее всего удаляется из фракций с $T_k > 315^\circ\text{C}$;
- 2) проводить гидроочистку при относительно низкой температуре, пониженной объемной скорости и высоком давлении водорода;
- 3) использовать для удаления ароматических соединений Ni–Mo- или Ni–W-катализаторы на носителях.

Эти прогнозы не вполне согласуются с острой потребностью в дополнительных ресурсах дизельного и реактивного топлив.⁵³

Известно, что соотношение между использованием дизельного топлива и бензина изменяется в мире в пользу первого.⁵⁴ Потребности в реактивном топливе также растут, а его производство прямой перегонкой и гидроочисткой нефтяных фракций не в состоянии удовлетворить спрос.^{55,56} В связи с этим в некоторых странах предлагают повысить предельную температуру кипения дизельных топлив до 360–370°C,⁵⁵ а также вовлекать в состав дизельных топлив бензиновые фракции, равно как и вторичные продукты нефтепереработки (газойли гидрокрекинга, висбрекинга,

коксования и т.д.), что неизбежно приведет к снижению качества получаемого продукта. В газойлях вторичной переработки нефти содержание ароматических углеводородов достигает 46–87%, а цетановое число не превышает 25–39. Гидрогенизация этих топлив улучшает качество, но приближает их стоимость к стоимости синтетических жидких топлив. Так же дорог и процесс гидрогенизации угля, в продуктах ожигения которого содержится до 54% ароматических соединений.⁵⁴

В работе⁵³ рассмотрены пути расширения производства дизельных и реактивных топлив высокого качества. Отмечено, что помимо рассмотренных выше, перспективны процессы получения моторных топлив из олефинов (процесс MOGD[†] фирмы «Mobil») и из синтез-газа, образующегося при газификации угля (процесс «Sasol»), а также процессы на основе конверсии природных газов (процесс SMDS[‡] фирмы «Shell») и газификации любого углеводородного сырья.^{57–66}

Селективная олигомеризация легких олефинов в тяжелые изоолефины на цеолитных катализаторах ZSM-5, ZSM-12, H-оффретитах и др. (процесс MOGD) позволяет после стадии гидрирования, на которой обычно применяют благородные металлы на носителе, получать бензин или средние дистиллаты с улучшенными характеристиками.^{57,58} После гидрирования цетановое число благодаря преобладанию изоалканов возрастает с 33 до 52, содержание ароматических соединений составляет 2–4%, а серы — 0.002%. Это значительно лучше соответствующих показателей дизельного топлива из нефти или угля (гидрогенизация) и уступает лишь показателям топлива из синтез-газа, полученного с помощью синтеза Фишера–Тропша. Так, на рутениевом катализаторе из синтез-газа методом низкотемпературного гидрирования СО можно получить дизельное топливо, состоящее преимущественно из *n*-парафинов (72.4%) и не содержащее ароматических углеводородов и серы. После стадии гидростабилизации (удаление олефинов) цетановое число продукта достигает 90, так что он может служить высокоцетановым компонентом дизельного топлива.⁶⁶

Реактивное топливо, получаемое в процессе MOGD, по своим характеристикам выгодно отличается от товарных топлив нефтяного происхождения. В нем содержится всего 4% ароматических соединений (вместо 25%), 1% олефинов (вместо 5%) и менее 0.002% серы (вместо 0.3–0.4%), а примерно 96% приходится на долю парафинов и изопарафинов. Однако авиационные двигатели непрерывно совершенствуются и требования к топливу возрастают.

Каталитическая гидроочистка нефтяного сырья является распространенным методом получения высококачественных авиационных топлив с низким содержанием серы, повышенной термической и окислительной стабильностью и улучшенными экологическими характеристиками.^{67,68} Ранее гидроочистку прямогонных фракций проводили¹² главным образом на Co–Mo–Al-катализаторах при температуре 350–400°C, давлении 30–50 атм и объемной скорости подачи сырья 2–5 ч⁻¹. В процессе одностадийной гидроочистки керосиновых фракций достигалось снижение содержания серы и лишь незначительное уменьшение концентрации ароматических углеводородов и олефинов. В связи с необходимостью гидроочистки газойлей вторичного происхождения с высоким содержанием ароматических веществ и олефинов при сохранении применяемой в России технологии с использованием Co–Mo–Al-катализатора пришлось повысить давление в системе до 140 атм. Для понижения давления до 35–80 атм продукты вторичной переработки смешивали с прямогонными фракциями, так чтобы содержание ароматических углеводородов составило 34–36%.⁵⁶ Однако и в этом случае (даже при давлении

[†] Mobil olefins to gasoline and distillates.

[‡] Shell middle distillate synthesis.

83–85 атм) гидроочистка на Co–Mo–Al-катализаторе была недостаточно эффективной. Получаемый продукт содержал 18–19% ароматических веществ, что значительно выше уровня, предусмотренного для реактивных топлив.

Более эффективны двухстадийные процессы, в которых раздельно осуществляется гидродесульфуризация (например, на Co–Mo–Al-катализаторе) и гидродеароматизация (например, на Ni–Mo- или Ni–W-катализаторах на носителях), как было описано выше. За рубежом на второй стадии для гидроочистки обессеренного сырья от ароматических углеводородов и олефинов используют Pt- или Pd-содержащие катализаторы, поскольку для исчерпывающего гидрирования на Ni-катализаторах с оксидными добавками типа MoO₃ или WO₃ требуется повышенное давление.⁴⁰

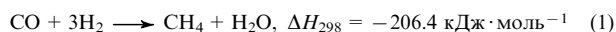
Изучение реакций гидрирования бензола и гидрогенолиза тиофена на Ni–W–Al-катализаторах показало,⁶⁹ что оба процесса протекают на одних и тех же активных центрах, которые отравляются сероводородом. В нестационарных условиях и после предварительной обработки катализатора водородом удается в 30–70 раз увеличить скорость гидрирования бензола. На основании полученных результатов был разработан процесс деароматизации нефтяных фракций в нестационарном режиме.

Гораздо сложнее обстоит дело с получением экологически чистого бензина. В продуктах каталитического риформинга, обеспечивающего получение бензина с высоким октановым числом, содержится большое количество ароматических углеводородов и олефинов. Поэтому риформинг должен быть заменен другими процессами. Даже в условиях каталитического крекинга при существующей технологии образуется в среднем 29.7 об.% ароматических веществ (что превышает 20–25%-ный установленный уровень) и более 5 об.% олефинов (до 30%).

Для получения высокооктанового бензина пытаются использовать процессы скелетной изомеризации, алкилирования, синтеза и добавки оксигенатов. Гидродеароматизации и гидрированию олефинов в составе бензинов уделяется значительно меньше внимания, однако в ближайшем будущем эти процессы станут ведущими в технологиях нефтепереработки, ориентированной на получение высококачественных экологически чистых моторных топлив.^{23, 24, 29, 70} Особую роль в этих процессах играют Ni-содержащие катализаторы на носителях. Возможность их усовершенствования и относительно низкая себестоимость (на порядок ниже себестоимости Pt- или Pd-содержащих катализаторов гидрирования) делают их весьма привлекательным объектом будущих исследований.

4. Катализаторы гидрирования СО

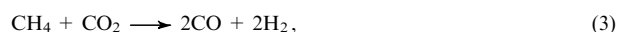
Процессы каталитического гидрирования СО и СО₂, как и гидрооблагораживание, представляют интерес с экологической точки зрения и могут быть использованы в крупномасштабных производствах. Моно- и диоксид углерода содержатся в отходящих газах электростанций и различных химических производств. Простейшая реакция гидрирования СО — метанирование



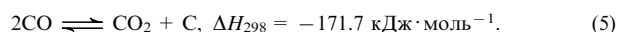
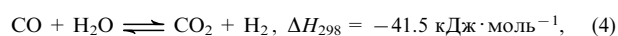
позволяет энергетически выгодным способом получать ценное топливо — метан, используемый далее в газовых турбинах. В связи с истощением в ряде стран запасов природного газа рассматриваются возможности использования для его производства экологически чистого процесса газификации угля с последующим метанированием СО.^{44, 71–73} В первом десятилетии XXI в. предполагается ввод значительных мощностей по газификации угля и метанированию.^{72–74} Для этого должны быть созданы новые технологии и разработаны активные катализаторы.

Другие реакции гидрирования СО, приводящие в зависимости от природы применяемого катализатора и условий процесса к получению разнообразных продуктов (парафинов, олефинов, спиртов,⁷⁵ альдегидов и др.), в данном обзоре не рассматриваются.

Каталитическое метанирование находит применение в химико-энергетических циклах, где используется атомная (ядерные реакторы) или солнечная энергия.^{§ 74, 76} Термохимический цикл включает экзотермическую реакцию метанирования (1) и эндотермические реакции конверсии образовавшегося метана



которые проводят в реакторах с отводом или подводом тепла соответственно. Для осуществления этих реакций необходимы активные и высокоселективные катализаторы. В частности, для метанирования пригодны лишь катализаторы, подавляющие побочные процессы, на которые может расходоваться СО



Обычные и наиболее распространенные Ni-катализаторы реакций (1)–(3) быстро дезактивируются, и их предложено заменять благородными металлами (Rh, Ru) на носителях.⁷⁴ Основные трудности связаны с углеобразованием в реакциях (1)–(3), в частности в условиях, когда метанирование проводится при низком соотношении H₂:СО. На благородных металлах зауглероживание идет значительно менее интенсивно, особенно в избытке водяного пара, из-за протекания реакции



Реакция (6) лучше всего ускоряется рутениевым катализатором, однако для метанирования больше подходит родий.⁷⁴

Термодинамический расчет показывает, что метан по реакции (1) выгодно получать при температурах не выше 550–600°C. Увеличению выхода благоприятствует повышение давления и отношения H₂:СО. При низких отношениях H₂:СО и повышении температуры до 600°C вместо обычно применяемых Ni- и Ru-катализаторов можно использовать дорогостоящий катализатор 0.5%Rh/Al₂O₃.⁷⁴

Активность металлов на носителях в реакции метанирования сильно зависит от способа приготовления и условий предварительной обработки и восстановления катализатора. В этом плане наиболее подробно изучены Ni- и Co-катализаторы. Наиболее эффективны в реакциях метанирования катализаторы, содержащие никель, нанесенный на оксиды металлов (MgO, Cr₂O₃, ThO₂, ZrO₂, MoO₃, WO₃, SiO₂, Al₂O₃), промотированный медью (0.1–0.3%) на носителе, промотированный щелочными металлами на носителе, и никель в сульфидной форме на Al₂O₃.⁷⁵

Удельная активность металлов VIII группы, нанесенных на Al₂O₃, снижается в ряду: Ru > Ni > Co > Rh > Pd > Ir. При этом Ni-катализатор с развитой поверхностью очень активен и весьма селективен в реакции образования метана. В некоторых случаях, в зависимости от метода приготовления, природы носителя и других факторов, более эффективным оказывается Ru-катализатор.⁷⁵

Никель с высокоразвитой поверхностью используют для селективного метанирования СО в присутствии СО₂.⁷⁷ На ряде катализаторов — 0.5%Ru/α-Al₂O₃, Ni Ренея фирмы ICI (30%Ni–18%Al–52%Al₂O₃), 58%Ni/кизельгур (фирма «Harshow»), 47%Ni/Al₂O₃ (фирма CCI) и 32%Ni/Al₂O₃ (фирма «Girdeer», G-65) — селективное гидрирование СО в смеси 0.3%CO + 80%H₂ + 19.7%CO₂ можно осуществлять

§ См. также работу V.N.Parmon. *Catal. Today*, **35**, 153 (1997).

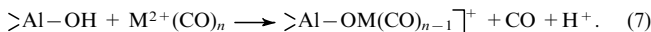
при атмосферном давлении и температурах 125–300°C.⁷⁷ Во всех случаях максимальная конверсия достигается в температурном интервале 200–250°C.

Некоторые каталитические системы, имеющие в своем составе Ni, Fe, Rh и Ru, более активны и селективны в реакции метанирования CO₂, чем в реакции (1).^{78, 79} Например, скорость метанирования CO₂ на катализаторе Ni/MgO значительно выше скорости метанирования CO, особенно после восстановления катализатора при 600°C.⁷⁷ Ряд примеров более высокой активности и селективности различных металлических катализаторов в реакции гидрирования CO₂ приведен в обзоре⁸⁰.

В работе⁸¹ описан Ru-содержащий никелевый катализатор метанирования с низким содержанием компонентов (3%Ni, 2.5%La₂O₃, 0.7%Ru) на носителе. Катализатор имеет мезо-макро-бимодальную пористую структуру с высокой дисперсностью компонентов и проявляет очень большую активность в реакции метанирования CO₂. Роль рутения в этом катализаторе объясняют его участием в спилловере водорода к активным центрам Ni.

Вопросам формирования катализаторов и механизму гидрирования CO посвящено большое число исследований и обзоров.^{75, 82–86} В работе⁸⁵ подробно рассмотрены результаты изучения механизма формирования активных центров Fe-катализаторов синтеза Фишера–Тропша и Ni-катализаторов метанирования и их влияние на активность и селективность.

Большое внимание уделяется изучению формирования активных центров в высокодисперсных металлических частицах, образующихся при разложении карбонильных кластеров, нанесенных на окисные носители. Карбонильные кластеры взаимодействуют с гидроксильными группами носителя, образуя мостиковые связи с атомами металла (М) в более низкой степени окисления



Нанесением карбонильных комплексов Co₂(CO)₈ и ряда комплексов с органическими лигандами на γ-Al₂O₃ можно получить активные и селективные контакты. При этом определяющее значение имеет гидроксильный покров носителя.⁸⁵ Часть комплексов окисляется с образованием частиц Co²⁺, которые связываются в кластеры на поверхности. При нагревании в инертном газе формируется кластер, состоящий из трех-четырех атомов Co. Дальнейшее нагревание до 220°C приводит к димеризации комплекса, затем образуются металлические частицы. Для повышения активности катализатора в реакции гидрирования CO необходимо наличие больших кластеров Co⁰. Селективность увеличивается, когда на поверхности присутствуют окисленные формы Co, которые образуются на гидроксильной поверхности Al₂O₃ при нанесении малоядерных комплексов. Углеродистые лиганды, входящие в состав кластера, ингибируют процесс спилловера водорода и затрудняют полное гидрирование CO до CH₄. Применение карбонильных кластеров, содержащих два разных металла, позволяет получать катализаторы с новыми свойствами. Например, катализаторы гидрирования, приготовленные из Co–Fe-карбонильных кластеров, обладают активностью кобальта и селективностью железа.

С помощью электронной микроскопии высокого разрешения и рентгенофазового анализа *in situ* был изучен механизм формирования Ni-катализатора метанирования.^{85, 87} При гидрировании CO на никеле, в отличие от гидрирования на железе или кобальте, образуется только метан. После диссоциации CO на поверхности Ni протекают последовательные превращения C → CH → CH₂ → CH₃. Активный углерод существует на поверхности в достаточно узкой области температур: ниже 200°C он еще не образуется, поскольку не происходит диссоциация CO, а выше 450°C быстро превращается в неактивный графит. Скорость мета-

нирования на грани (100) Ni тем больше, чем выше концентрация углерода на поверхности, а выход высших углеводородов тем значительнее, чем выше концентрация CO.⁸⁴

В условиях метанирования CO два изученных в работах^{85, 87} никелевых образца ведут себя по-разному. Оксид никеля, полученный плазмохимическим методом, образует кубические кристаллы, в которых наиболее развита грань (100). В условиях реакции на ней эпитаксиально растут кубические кристаллы Ni и лишь на поздних стадиях образуется поликристаллический карбид Ni₃C. Образец NiO, полученный разложением NiCO₃, состоит из пластинчатых кристаллов с развитой гранью (111), на которой эпитаксиально нарастается карбид, а фаза металлического никеля возникает только после повышения температуры до 283°C и разложения карбида. Прямой связи между скоростью метанирования и содержанием карбида обнаружено не было. Реакция, скорее всего, протекает на границе между Ni и NiO (возможно, на дефектах NiO).

Природа носителя оказывает влияние на каталитические свойства кобальта и никеля в реакциях гидрирования CO до метана и его гомологов.⁸⁶ Так, активность и селективность нанесенных металлических катализаторов зависят от природы и кислотно-основных свойств носителя. Удельная каталитическая активность нанесенных Co-катализаторов уменьшается в ряду носителей SiO₂ > TiO₂ > ZrO₂ > BeO > Cr₂O₃ > Al₂O₃ > MgO > WO₃, а нанесенных Ni-катализаторов — в ряду ZrO₂ > TiO₂ > BeO > MgO > Al₂O₃ > SiO₂ > Cr₂O₃ > WO₃.

На теплоту адсорбции монооксида углерода (*q*_{CO}) и, как следствие, на активность и селективность катализатора сильно влияет средний размер частиц металла. Согласно квантово-химическим расчетам,⁸⁸ при переходе от небольших кластеров к крупным кристаллитам связь М–CO ослабевает. Наиболее активными в реакции гидрирования CO являются катализаторы Co/SiO₂ (средний размер частиц *d* = 32 нм) и Ni/ZrO₂ (*d* = 97 нм). Катализаторы Co/WO₃ и Ni/WO₃ (*d* = 60 и 120 нм соответственно) заметную активность проявляют только при *T* > 300°C.⁸⁹ Единственным продуктом реакции является метан. Из приведенных данных следует, что оптимальные размеры частиц Co и Ni различаются. Авторы работы⁸⁶ объясняют это несовпадением величин *q*_{CO}. На кобальте теплота адсорбции CO должна быть ниже, чем на никеле, что подтверждается экспериментально. Чтобы величины *q*_{CO} для обоих металлов сблизились, частицы никеля должны быть крупнее частиц кобальта. При малых *q*_{CO} заполнение поверхности кобальта или никеля мало и селективность низка. С ростом *q*_{CO} заполнение возрастает и вероятность нелинейных стадий взаимодействия CO, приводящих к образованию высших углеводородов, увеличивается.

Но селективность определяется не только теплотой адсорбции CO.⁸⁶ Например, Co/ZrO₂ и Co/SiO₂, обладающие практически одинаковой дисперсностью (*d* = 97 и 103 нм соответственно), по селективности различаются на 34%. Предполагают, что превращения промежуточного соединения происходят с участием носителя, по-видимому, на границе металл–носитель. Увеличение кислотности носителя при переходе от ZrO₂ к WO₃ приводит к тому, что селективность образования метана достигает 100%.

5. Катализаторы гидрирования карбонильных соединений

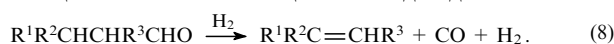
Значительный интерес для промышленности представляют катализаторы гидрирования карбонильных соединений — альдегидов, кетонов и карбоновых кислот, содержащихся в качестве примесей в спиртах. Эта реакция используется, в частности, для гидроочистки спиртовых моторных топлив. Гидрирование альдегидов и кетонов имеет и самостоятель-

ное значение, так как позволяет получать спирты без образования побочных продуктов. Например, существует промышленное производство 2-этилгексанола из 2-этилгексеналя.^{90, 91}

Уже в 1920-х годах в промышленности было осуществлено гидрирование альдегидов на медных катализаторах. Однако после появления никеля Ренея (1925 г.) в большинстве процессов гидрирования альдегидов стали использовать катализаторы этого типа. После открытия в 1938 г. оксосинтеза промышленное значение способов получения спиртов из альдегидов возросло.⁹⁰

Одновременно развивалось производство пластмасс (в частности, поливинилхлорида), при получении которых соответствующие спирты применяют в качестве пластификаторов. Низшие спирты используют как растворители, высшие служат для производства моющих средств. В 1992 г. в мире было произведено, млн. т: *n*-бутанола — 1.7, изобутанола — 0.4, 2-этилгексанола — 2.4, высших спиртов — 0.2.⁹⁰

Ni-Содержащие катализаторы обладают очень высокой активностью, однако они иногда оказываются непригодными для гидрирования альдегидов, особенно если требуется высокая селективность процесса. Так, получение *n*-масляного альдегида из кротонового альдегида более селективно протекает на медных катализаторах. Кроме того, никель, в противоположность меди, часто катализирует отщепление CO от насыщенных альдегидов:



Если Ni-катализатор достаточно активен, происходит дальнейшее гидрирование олефина, и в продуктах реакции преобладают алканы.

Этих недостатков лишены модифицированные Ni-катализаторы на носителях. Их активность можно понизить, используя такие носители как SiO₂, подвергнутый высокотемпературной обработке, или применяя специальную методику пропитки SiO₂, содержащего Na⁺, и дополнительное прокаливание образцов при 600–800°C.¹⁶ Для этой цели в качестве носителя может применяться также TiO₂.⁹⁰ Высокая активность Ni- или Ni–Cu-катализаторов позволяет использовать их в жидкой фазе, а это облегчает отвод тепла, выделяющегося в реакции.

Кроме Cu и Ni для гидрирования карбонильных соединений применяют Co, а также благородные металлы — Pt, Pd, Ru и Rh — на носителях. Однако кобальт менее активен, чем никель, и реакцию на нем приходится проводить при более высокой температуре. Из благородных металлов только палладий входит в состав катализаторов селективного гидрирования α,β -ненасыщенных альдегидов в насыщенные. Кроме того, палладий, наряду с никелем, обеспечивает полное гидрирование ненасыщенных альдегидов, например 2-этилгексеналя.⁹¹

III. Никелевые катализаторы гидрирования

1. Способы приготовления

В промышленности для производства никелевых катализаторов гидрирования в основном применяют осаждение компонентов из водных растворов и суспензий и пропитку сформированного и специально приготовленного носителя водными растворами соединений активных металлов. Активность гидрирующих катализаторов, полученных методом пропитки носителя, обычно выше активности катализаторов, приготовленных методом соосаждения.^{9, 12, 22}

В конце 1980-х годов в научной литературе (особенно в отечественной)^{17–20} пропиточные катализаторы часто противопоставлялись «сорбционным». По нашему мнению, технология приготовления последних существенно не отличается от пропитки. Она состоит в нанесении активного компонента на носитель из различных растворов (в том

числе и неводных) с использованием металлоорганических соединений. При этом на поверхности носителя формируются оптимально расположенные активные центры, энергетические характеристики которых наилучшим образом подходят для гидрирования.

В целом способ приготовления Ni-катализаторов включает стадии пропитки, высушивания, дегидратации, активации (прокаливания), восстановления и пассивации.

Для приготовления осажденных и пропиточных никелевых катализаторов используются следующие процессы.⁹²

1. Пропитка носителя (Al₂O₃, SiO₂, уголь, цеолиты) раствором соли, например нитрата никеля. После этого катализатор сушат и прокаливают при высокой температуре (400–500°C) на воздухе.

2. Смешение осадка активного гидроксида Ni(OH)₂ с гидрогелем носителя. Смешение продолжается 20–30 ч, после чего проводят экструзию, сушку и прокаливание.

3. Нанесение одного осадка на другой. Например, гидроксид никеля осаждают аммиаком из раствора нитрата никеля в присутствии суспензии гидрированного оксида алюминия. Осадок фильтруют, тщательно промывают, сушат и прокаливают при 500°C в течение 2 ч на воздухе.

4. Соосаждение. Например, кипящий раствор силиката натрия медленно добавляют к раствору нитрата никеля. Осадок фильтруют и промывают. Можно также аммиачный раствор добавлять к смешанному раствору нитратов никеля и алюминия при 70°C. После этого осадок фильтруют, промывают, сушат и прокаливают.

5. Гидротермальная обработка смешанных осадков. Смешанную пасту Ni(OH)₂ и SiO₂ нагревают с водяным паром в автоклаве в течение 25 ч при температуре 250°C и давлении 50 атм, осадок фильтруют, промывают, сушат и прокаливают.

6. Супергомогенное соосаждение. Смешивают три солевых раствора, например Ni(NO₃)₂, NaNO₃ и Na₂Si₂O₅, в результате чего образуется пересыщенный раствор. При быстром перемешивании выделяется однородный осадок, который отделяют, промывают, сушат и прокаливают.

Перед проведением реакции катализаторы восстанавливают водородом (иногда реакционной смесью) при 400–500°C. Легче всего подвергаются восстановлению катализаторы, полученные методом пропитки, труднее — методом соосаждения и гидротермальной обработки. Удельная поверхность активного никеля в нанесенных катализаторах обычно составляет 100–200 м²·г^{–1}, тогда как в осажденных — от 20 до 70 м²·г^{–1} (см.⁹³). Частицы металла на носителе, в зависимости от условий обработки и режима реакции, обычно имеют размер от 2 до 10 нм.^{94, 95}

В последние годы для приготовления эффективных катализаторов на носителях используют так называемый метод CVD (chemical vapour deposition). Он заключается в фиксации металла в слое высокодисперсных частиц с помощью парофазной адсорбции промежуточных соединений, например ацетилацетонатов металлов, подлежащих дальнейшему разложению на носителях.⁹⁶ При этом на поверхности сначала образуются каталитические предшественники, обеспечивающие высокую дисперсность металла при их дальнейшем разложении. Фирмой «Амосо» предложено использовать CVD-метод для связывания силанольных групп в цеолитных матрицах с целью получения металлооксидных катализаторов типа Fe/Mo/носитель. Немецкими специалистами получены катализаторы для гидрирования и ряда других процессов, в которых Pt, Cr₂O₃, V₂O₅ закреплены на SiO₂ или Al₂O₃.⁹⁶

Созданы также активные пленочные структуры типа металл–оксид на носителях, аналоги керметных пленок, в которых частицы металла равномерно распределены на поверхности.^{97, 98} Фиксация металла на носителе обеспечивается при совместном осаждении солей активного металла (Pd, Pt и т.д.) и солей высших карбоновых кислот (резинаты,

стеараты, абиегаты и др.) из органических растворителей. Для получения подобных структур могут быть также использованы водные растворы неорганических солей и соединений благородных металлов в присутствии водорастворимых полимеров, коллоидные растворы оксидов и т.д. Все эти способы объединяет образование пленки на поверхности носителя.

Таким методом были получены и затем запатентованы высокоселективные катализаторы гидрирования ацетилена, пригодные для крупномасштабных процессов гидроочистки этан-этиленовых фракций от примесей ацетилена,⁹⁹ а также катализаторы окисления, изомеризации, дегидрирования.^{100–104} Приготовление пленочных катализаторов базируется на своеобразном сочетании нескольких традиционных методов.^{97–100} При этом достигается не только равномерное распределение активных компонентов в поверхностном слое носителя и высокая дисперсность частиц металлов, но и термическая стабильность катализатора.

Однако в промышленности наиболее предпочтительным способом получения катализаторов гидрирования на носителе остается пропитка из водных растворов. При реализации этого метода учитываются последние достижения в области формирования активной фазы катализаторов. Например, установлено, что соблюдение условий, способствующих удержанию металла в носителе в ионной форме ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/SiO_2), благоприятствует получению активного и стабильного Ni -катализатора гидрирования.^{15, 104} В частности, применяют двухстадийное нанесение никеля: на первой стадии в результате ионного обмена в носитель внедряются трудно-восстанавливаемые ионы Ni^{2+} , а на второй происходит физическая сорбция соли, легко подвергающейся восстановлению. По-видимому, ион Ni^{2+} является центром кристаллизации и стабилизации кристаллитов Ni . Нагревание системы Ni/TiO_2 часто приводит к уменьшению активной поверхности никеля вследствие обволакивания кристаллитов металла оксидом.^{101, 102} В этом проявляется эффект сильного взаимодействия металл–носитель (или эффект SMSI[¶]). Эффект SMSI усиливается в присутствии водорода, при этом изменяются активность и селективность катализаторов.

2. Влияние способа приготовления на структуру, физико-химические свойства и активность катализаторов

В работах^{47, 49, 103–111} были последовательно изучены основные факторы, влияющие на каталитические и физико-химические свойства пропиточных низкопроцентных катализаторов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Показана связь между условиями осуществления основных стадий получения этих катализаторов и их структурой, активностью, селективностью, удельной поверхностью, а также степенью восстановления никеля и его дисперсностью. Например, активная поверхность никеля и доля восстановленного металла возрастают с увеличением объемной скорости потока H_2 при восстановлении. Пассивация восстановленного катализатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в токе N_2 , содержащего 1% воздуха, при комнатной температуре предотвращает старение и объемное окисление никеля в результате соприкосновения с атмосферой.

Важное значение имеет первая стадия приготовления пропиточных никелевых катализаторов. При пропитке носителя водным раствором соли (или солей) на его поверхности и в объеме возникают предшественники, на формирование которых влияют концентрация электролита, pH среды, ионная сила раствора.^{105, 112–114} Полагают, что на первой стадии образуется несколько форм изоморфно замещенного никеля в решетке носителя. При низком pH оксид алюминия растворяется, что способствует изоморфному замещению в конечных формах.

Таблица 2. Зависимость содержания никеля в катализаторе от pH пропиточного раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.¹⁰³

[Ni] в растворе, мас. %	pH	[Ni] в катализаторе, мас. % ^a
0.7	1	0.2
	3	1.2
	5	2.1
2.9	1	3.5
	3	4.1
	5	3.0
5.2	1	6.6
	3	8.3
	5	7.3

^a В расчете на массу носителя Al_2O_3 .

Влияние pH раствора на количество никеля, осаждаемого на Al_2O_3 из разных растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, иллюстрируется данными табл. 2.

От концентрации электролита, ионной силы и pH пропиточного раствора зависит не только содержание Ni в составе катализатора, но и количество предшественников активного никеля, а следовательно, и физико-химические свойства и гидрирующая активность образующихся катализаторов.^{103, 105}

Способ приготовления катализатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ влияет на его структуру, активность и селективность, например, в реакции гидрирования CO .^{47, 49, 103–108} Методами температурно-программированной десорбции H_2 и температурно-программированного взаимодействия с CO были получены данные о доступности поверхностных центров Ni для H_2 и CO в зависимости от условий приготовления низкопроцентных катализаторов. Неожиданно оказалось,¹⁰³ что изменение содержания Ni в пределах от 0.8 до 8.3 мас. % мало влияет на поглощение H_2 и на рассчитанную на основании полученных цифр величину активной поверхности никеля (табл. 3). Однако дисперсность металла заметно изменяется в зависимости от концентрации осажденного никеля и условий осаждения, а именно уменьшается с ростом его содержания.

Таблица 3. Содержание никеля в составе нанесенных катализаторов, его удельная поверхность (S_{Ni}) и дисперсность (D_{Ni}).¹⁰³

[Ni], мас. %	S_{Ni} , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	D_{Ni} , %
0.8	5.2	94
1.2	5.7	70
2.1	5.6	40
3.0	6.0	29
3.5	6.0	26
4.1	5.7	21
6.6	5.1	12
7.3	5.2	11
8.3	5.3	10

Вместе с тем анализ спектров температурно-программированной десорбции CO указывает на существование адсорбционных и реакционных центров двух типов. Исключение составляет образец с содержанием Ni 0.8%, в спектре которого имеется единственный пик при 260°C . В остальных случаях наблюдаются низкотемпературные (при $150–200^\circ\text{C}$) и высокотемпературные пики. С ростом содержания Ni до 2.3% увеличивается доля CO , десорбирующегося в низкотемпературной области. В случае образцов, содержащих 2.3–7.3% Ni , вклад обоих пиков примерно одинаков. Согласно данным работы⁴⁸, два пика CO соответствуют двум типам активных центров различного состава на поверх-

¶ Strong Metall–Support Interaction.

ности Ni-катализаторов. Предполагают,^{48, 105} что низкотемпературный пик отвечает NiO, а высокотемпературный — NiAl₂O₄. В катализаторах с низким содержанием никеля преобладает более прочная связь металл—носитель.¹⁰⁵ При низком pH облегчается изоморфное замещение никеля в октаэдрической решетке Al₂O₃, что способствует преобладанию этого металла в форме NiAl₂O₄. В образце 0.8% Ni/Al₂O₃ имеется только эта структура.

В отличие от данных¹⁰³, в работе¹¹² найдено, что удельная поверхность никеля, рассчитанная по поглощению CO, по мере роста содержания металла увеличивается с 3.9 до 15.8 м²·г⁻¹. Дисперсность никеля, также рассчитанная по поглощению CO, с ростом содержания никеля от 0.8 до 2.1% уменьшается с 70 до 31%, а затем остается приблизительно постоянной (27–35%).

Каталитическая активность и селективность описанных выше образцов Ni/Al₂O₃ в реакции гидрирования CO тесно связана с их составом и условиями приготовления. Это позволяет предсказать их каталитические свойства.¹⁰⁴ Лимитирующая стадия метанирования определяется типом преобладающих на поверхности активных центров. По мнению авторов работы⁴⁷, процесс метанирования CO включает следующие основные стадии:

- 1) CO_{адс} ⇌ CO_{газ},
- 2) CO_{адс} → C_{адс} + O_{адс},
- 3) C_{адс} + O_{адс} → CO_{газ},
- 4) CO_{адс} + O_{адс} → CO_{2 адс},
- 5) H_{2 газ} → 2H_{адс},
- 6) CO_{адс} + (2 + x)H_{адс} → CH_{x адс} + H₂O,
- 7) 2CO_{адс} → C_{адс} + CO_{2 адс},
- 8) CH_{x адс} + (4–x)H_{адс} → CH_{4 газ}.

Изучение поверхностного взаимодействия CO и H₂ на катализаторах Ni/Al₂O₃ с различным содержанием металла методами РФЭС, термопрограммированной реакции (ТПР) и другими подтвердило, что в случае преобладания на поверхности центров NiAl₂O₄ (катализаторы с низким содержанием Ni) скорость метанирования определяется скоростью диссоциации CO (стадия 2). На катализаторах с высоким содержанием Ni, в которых Ni находится в виде частиц, скорость метанирования определяется скоростью гидрирования фрагментов CH_x (стадия 8).⁴⁷ Если считать реакцию метанирования структурно-чувствительной, то изменение ее механизма хорошо объясняется уменьшением дисперсности Ni при увеличении его содержания с 0.8 до 8.0 мас. %.

Как показали исследования методами РФЭС и ТПР,¹¹³ на катализаторе Ni/Al₂O₃ при содержании Ni 0.8% преобладают центры NiAl₂O₄, а при содержании 6.5% — центры Ni + NiAl₂O₄.

В отличие от метанирования CO, гидрирование ароматических углеводородов не может протекать на активных центрах типа NiAl₂O₄, в которых никель является структурно связанным. Для этого требуются активные центры, принадлежащие высокодисперсным частицам никеля на носителе. Некоторые исследователи¹¹⁵ относят гидрирование ароматики к числу структурно-нечувствительных реакций. Существуют принципиальные трудности, которые не позволяют приготовить активные долгоживущие никелевые катализаторы на γ-Al₂O₃ с содержанием Ni менее 5% для гидрирования ароматических соединений. Дело в том, что в условиях локальных перегревов, возникающих при проведении экзотермических реакций гидрирования, образуется неактивная поверхностная шпинель и происходит поглощение активного компонента.^{48, 116–118} Отсюда понятно, почему промышленные никелевые катализаторы гидрирова-

Таблица 4. Некоторые промышленные никелевые катализаторы гидрирования.

Состав катализатора			Удельная поверхность, м ² ·г ⁻¹	Объем пор, см ³ ·г ⁻¹
Ni, мас. %	добавка	носитель		
<i>Катализатор фирмы «Harshaw» (США)</i>				
60–65	–	Глина	155–165	0.22
40	–	Al ₂ O ₃	160	0.69
68	–	Специальный носитель	125	0.35
46	–	»		
14	WO ₃	Al ₂ O ₃	140	0.38
<i>Катализатор фирмы BASF (Германия)</i>				
4–10	WO ₃	Активная глина	–	–

ния обычно содержат значительные (до 65%) количества металла, а также имеют в своем составе оксидные промотирующие добавки (табл. 4), снижающие эффект SMSI.

Никелевые катализаторы на носителях другого типа (например, SiO₂), модифицированные оксидами Ti, Zr, Ce, при наличии эффекта SMSI также обладают низкой активностью в гидрировании бензола.^{116, 119} Они на порядок менее активны, чем аналогичный по составу катализатор 7%Ni/SiO₂–TiO₂(ZrO₂), полученный осаждением Ni(OH)₂, в котором не проявляется эффект SMSI.

Для приготовления высокоэффективного никелевого катализатора гидрирования Euro–Ni–I, содержащего 25 мас. % Ni, был использован метод гомогенного осаждения.^{13–15} Основная часть никеля находится при этом в форме гидросиликата, поэтому активацию катализатора необходимо проводить в токе водорода при повышенных температурах (табл. 5).

Таблица 5. Влияние температуры на степень восстановления катализатора Euro–Ni–I и удельную поверхность никеля.¹⁵

Температура восстановления, °C	Степень восстановления, %	S _{Ni} , м ² ·(г Ni) ⁻¹ (см. а)	S _{Ni⁰} , м ² ·(г Ni ⁰) ⁻¹ (см. б)
430–450	85	181	213
500	90	181	201
630–650	96	113	118

^а Общая удельная поверхность никеля.

^б Удельная поверхность полностью восстановленного никеля.

Максимальная степень восстановления никеля 96% достигается при 630–650°C, но его удельная поверхность при этом уменьшается, возможно, вследствие спекания, оставаясь, тем не менее, почти в 8 раз больше поверхности никеля в составе осажденного Ni–Cr-катализатора, содержащего 50–60 мас. % Ni. В то же время происходит связывание большей части активного компонента носителем (SiO₂), в результате чего формируются новые поверхностные фазы. Это означает, что таким методом невозможно получить промышленные низкопроцентные высокоактивные никелевые катализаторы гидрирования на носителе SiO₂.

В работе¹²⁰ показано, что удельная поверхность немодифицированных катализаторов Ni/SiO₂ и Ni/Al₂O₃ и их способность поглощать H₂ при термообработке или в условиях гидрирования очень быстро уменьшаются при нагревании до 650–750°C. Так, после термообработки при 650–750°C общая удельная поверхность катализатора Ni/SiO₂ падает

со 199 до 159 м²·г⁻¹, а поглощение H₂ уменьшается более чем в 2 раза.

Методом трансмиссионной электронной микроскопии показано, что при этом размер частиц Ni увеличивается с 2.9 до 6.8 нм. В катализаторе Ni/Al₂O₃ частицы никеля укрупняются после аналогичной термообработки с 2.7 до 9.3 нм, хотя общая удельная поверхность и поглощение H₂ в этом случае изменяются не столь сильно, как при термообработке Ni/SiO₂. В обоих случаях происходит разрушение пористой структуры. Удельная поверхность никеля при термообработке катализатора Ni/SiO₂ уменьшается на 70%, а при обработке Ni/Al₂O₃ — на 25%.

Термическая дезактивация нанесенных Ni-катализаторов может быть вызвана ростом кристаллитов никеля, разрушением носителя, взаимодействием металла с носителем либо комбинацией этих причин.

3. Влияние природы носителей на каталитические свойства и удельную поверхность катализаторов

Химическая природа носителей и их структура влияют на активность и селективность катализаторов гидрирования.^{116–119}

В работе¹¹⁷ были изучены адсорбционные и каталитические свойства Ni-катализаторов, нанесенных на ZrO₂, MgO, TiO₂ и SiO₂, в реакции гидрирования CO (табл. 6).

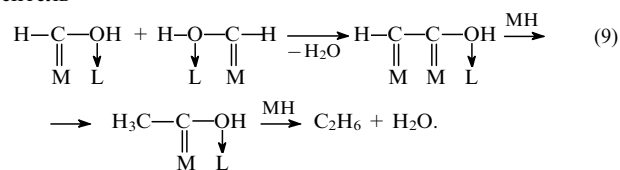
Таблица 6. Кинетические и термодинамические параметры реакции гидрирования CO на нанесенных никелевых катализаторах.¹¹⁷

Катализатор	Средний размер частиц Ni, нм	T , К	Макси- мальный радиус пор, нм	E		q_{CO}
				кДж · моль ⁻¹		
Ni/ZrO ₂	97	495	137.0	43	45	45
	97	508	198.0	43	45	
	97	533	292.0	43	45	
Ni/TiO ₂	103	526	55.0	59	46	46
	103	545	92.0	59	46	
	103	561	128.0	59	59	
Ni/MgO	1	471	2.3	93	101	101
	1	495	7.2	93	101	
	1	506	12.0	93	101	
Ni/SiO ₂	6	498	1.5	52	76	76
	6	498	3.4	52	76	
	6	498	8.1	52	76	

Теплота адсорбции q_{CO} возрастает с увеличением дисперсности никеля. Это согласуется с результатами квантово-химических расчетов,⁸⁸ согласно которым при переходе от первичных кластеров к крупным кристаллам связь металл–CO ослабевает, достигая постоянной прочности при среднем размере частиц никеля 10–20 нм. Удельная каталитическая активность образцов при 220°C уменьшается в ряду носителей ZrO₂ > TiO₂ > MgO > SiO₂, т.е. прямой корреляции с размером кристаллитов не наблюдается. Селективность образования высших углеводородов изменяется в зависимости от природы носителя в том же, а селективность образования метана — в обратном порядке.

Таким образом, природа носителя сказывается в основном на размере кристаллитов и теплоте адсорбции q_{CO} , которые влияют на параметры реакции. Существуют и другие факторы. Так, согласно данным исследований^{49, 107}, при одинаковой дисперсности металла селективность гидрирования CO зависит от кислотно-основных свойств носителя. Эта зависимость может определяться, например, промежуточным взаимодействием поверхностных комплексов CH_3OH , связанных через атом кислорода с кислотными

центрами Льюиса (L) на границе раздела фаз металл–носитель



При такой схеме селективность образования высших углеводородов должна зависеть от прочности связи молекулы CO (q_{CO}) и энергии кислотно-основного взаимодействия.

Влияние природы и кислотности носителей на свойства никельсодержащих катализаторов и состояние в них металла наглядно проявляется при формировании промышленно важных бифункциональных катализаторов, содержащих от 0.5 до 2.0 мас. % Ni.^{120–123} В зависимости от дифференциальной кислотности носителя, т.е. от соотношения бренстедовских (B) и льюисовских (L) центров, формируются катализаторы, которые проявляют различную активность и селективность в реакциях гидроизомеризации, ароматизации, гидрогенолиза. Кислотные свойства цеолитных носителей влияют на дисперсность никеля, степень его восстановления и проявление эффекта SMSI, что, в свою очередь, сказывается на активности и селективности катализатора.

В работе¹²¹ методами ИК-спектроскопии адсорбированных CO и NH₃, температурно-программированного восстановления, хемосорбции H₂ и O₂ и термопрограммированной десорбции NH₃ было исследовано состояние никеля в составе Ni-содержащих катализаторов. В условиях пропитки цеолитного носителя раствором соли никеля при pH 1.8 происходит ионный обмен B-центров в каналах цеолита. Никель, фиксированный на этих центрах, трудно восстанавливается, в основном он остается в форме NiO, и его невозможно определить с помощью ИК-спектров адсорбированного CO. Пропитка цеолита раствором соли при pH 4.8 приводит к образованию металлического Ni, расположенного, главным образом, вне каналов. В этих двух случаях Ni-цеолитные катализаторы проявляют разную активность и селективность в реакциях ароматизации, дегидроциклизации и гидрогенолиза *n*-гексана.

Кислотность носителя и концентрация B- и L-центров влияют также на состояние никеля в восстановленном катализаторе (табл. 7). При отсутствии L-центров на поверхности (образец I) формируются частицы NiO, прочно взаимодействующие с носителем. Степень их восстановления минимальна. Наличие даже небольшого количества L-центров (образец II) приводит к образованию восстановленных частиц Ni⁰, дисперсность которых, однако, меньше, чем в образце III с максимальным содержанием L-центров. В образце III содержатся высокодисперсные

Таблица 7. Влияние кислотности носителя на состояние металла в катализаторе Ni/HZSM-5 после восстановления.¹²¹

Образец	[Ni], мас. %	Концентрация кислотных центров		Степень восстановления Ni, %	Дисперсность Ni, %	S_{Ni} , м ² ·г ⁻¹
		B ^a	L ^b			
I	0.5	1.8	0	3	—	—
II	0.5	1.6	0.09	75	6.2	0.15
III	2.0	1.1	0.38	75	4.8	0.48

^a Найдено по полосе поглощения 1460 см⁻¹ адсорбированного NH₃ в ИК-спектре. ^b Найдено по полосе поглощения 1610 см⁻¹ адсорбированного NH₃ в ИК-спектре.

Таблица 8. Влияние типа носителя на pH пропиточного раствора и адсорбцию никеля из раствора.⁴⁹

Тип носителя	$S_{уд}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Рентгенокристалличность, усл. ед.	pH при нулевом заряде	Объем пор (по N_2), $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Концентрация Al^{3+} , $10^{-4} \%$ (см. ^a)	Растворимость, отн. ед. (см. ^b)	Адсорбция Ni	
							$\text{г} \cdot (\text{г Al}_2\text{O}_3)^{-1}$	отн. ед.
Degussa	97	1.8	5.2	0.003	0.26	1.00	$3.25 \cdot 10^{-4}$	1.0
Engelhardt	195	1.4	6.8	0.54	0.84	13.51	$4.39 \cdot 10^{-3}$	13.5
Kaiser	200	1.0	9.3	0.5	2.87	35.08	$1.14 \cdot 10^{-2}$	35.0

^a Концентрация Al^{3+} в электролите, образующемся при растворении Al_2O_3 и ионном обмене с катионами Ni^{2+} .

^b Растворимость Al_2O_3 в растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при pH 5.0.

частицы Ni. Во всех случаях часть никеля взаимодействует с В-центрами, образуя, вероятно, ионы $\text{Ni}(\text{OH})^+$, не восстанавливающиеся до металла.¹²¹

Похожие результаты получены авторами работы¹²⁰, которые с помощью физико-химических методов исследовали процесс встраивания металла в цеолит. При использовании ряда добавок, например ацетилацетоната никеля, и пропитке цеолита раствором соли никеля образуются катализаторы, обладающие различной кислотностью, которая влияет на состояние металла, активность и селективность контактов в процессе гидрокрекинга *n*-парафинов.

В ряде работ, где изучалось приготовление Pt-, Pd- и Ni-катализаторов на цеолитных носителях,^{124–127} были сделаны аналогичные выводы о влиянии характера распределения кислотных центров носителя по их силе на состояние металла, активность и селективность. Такие катализаторы используют для деароматизации в установках гидроочистки дизельных топлив.⁴⁰ По мнению авторов работы¹²¹, кислотная функция носителя контролирует формирование активной поверхности никеля. Пропиточные Ni-катализаторы менее активны, чем катализаторы, полученные ионным обменом, поскольку дисперсность никеля в первом случае меньше.

С помощью ряда физико-химических методов (ИК-спектроскопия адсорбированного CO, ферромагнитный резонанс, хемосорбция O_2 и H_2 , термопрограммированная десорбция NH_3) был обнаружен эффект сильного взаимодействия никеля с рядом цеолитных носителей типа Y, характеризующихся разной степенью обмена ионов Na^+ на NH_4^+ и, следовательно, разной общей кислотностью.¹²⁷

С ростом степени обмена общая кислотность возрастает и одновременно проявляется тенденция к увеличению размера частиц никеля и уменьшению числа *d*-электронов в расчете на один атом никеля.

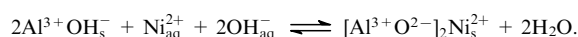
Полученные результаты позволили сделать вывод об образовании на поверхности цеолитных носителей кластеров никеля и о существенной роли в этом процессе электронных факторов. Управляя формированием кластеров, в том числе регулируя SMSI, можно получать высокоэффективные Ni-катализаторы с разными активными центрами, обеспечивающими протекание той или иной реакции с участием H_2 .

Значительный интерес представляет исследование влияния природы поверхности, пористой структуры, кристалличности носителя на формирование и свойства Ni-катализаторов.⁴⁹

В табл. 8 приведены основные характеристики образцов Al_2O_3 различного происхождения (производства фирм «Degussa», «Engelhardt» и «Kaiser»), применявшихся для приготовления методом пропитки катализаторов состава 6%Ni/ Al_2O_3 .

Приготовление катализатора состоит из нескольких стадий. На первой стадии происходит контакт носителя с электролитом, приводящий к адсорбции предшественников, чаще всего к ионной адсорбции. Имеется два способа адсорбции катионов на поверхности носителя. Если последняя протонизирована, т.е. не содержит гетерометаллических ионов, то для ионной адсорбции можно обработать носитель раствором, содержащим катионы металла, при доста-

точно высоком pH. Тогда поверхностные ионы H^+ обмениваются на ионы металла, например Ni^{2+} , по схеме



Рост pH приводит к сдвигу равновесия вправо, и концентрация ионов металла может оказаться недостаточной для осаждения металла в виде гидроксида.

На первой стадии при контакте с раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с pH 5 носитель частично растворяется и взаимодействует с электролитом, так что pH последнего изменяется, а часть катионов Al^{3+} переходит в раствор. При этом может происходить ионный обмен с участием как OH-групп, так и катионов поверхности. Гидроксильные группы являются донорами протонов, а катионы — донорами гидроксидов. Уходящие катионы Al^{3+} замещаются водородом в результате реакции гидролиза. Впоследствии ионы Al^{3+} вновь адсорбируются. Смешанная адсорбция приводит к образованию на поверхности алюминатов никеля.

Как видно из табл. 8, кристалличность (упорядоченность) структуры Al_2O_3 и его растворимость в электролите изменяются в противоположных направлениях: носитель с более деформированной решеткой растворяется легче. Переход ионов Ni^{2+} из раствора на носитель может объясняться ионным обменом с нейтральной или отрицательно заряженной поверхностью Al_2O_3 и внедрением Ni^{2+} в деформированную решетку Al_2O_3 . Для ионного обмена требуется определенная величина pH, при которой Al_2O_3 растворяется в электролите. Чем больше Al^{3+} переходит в раствор, тем сильнее деформируется решетка носителя, что облегчает внедрение Ni^{2+} в его состав. Лучше всего растворяется Al_2O_3 производства фирмы «Kaiser», который и адсорбирует наибольшее количество Ni^{2+} , тогда как Al_2O_3 фирмы «Degussa», обладающий наименьшей растворимостью, способен адсорбировать меньше всего Ni^{2+} . Ряд адсорбции Ni^{2+} на разных носителях противоположен ряду кристалличности.

Для получения эффективного катализатора существенное значение имеют не только количество адсорбированного Ni, но и величина его активной поверхности и ее структура. Образцы фирм «Kaiser» и «Engelhardt» характеризуются близким объемом пор. Однако, согласно данным работы⁴⁹, адсорбция никеля из водных растворов и обработка раствором HNO_3 не влияют на структуру носителя «Kaiser», но изменяют структуру Al_2O_3 «Engelhardt».

При термопрограммированном восстановлении (ТПВ) катализаторов водородом обнаруживается различие между пористыми («Engelhardt» и «Kaiser») и непористым («Degussa») образцами. В спектре ТПВ никелевого катализатора на носителе производства «Degussa» нет высокотемпературного пика, тогда как для катализаторов на пористых носителях характерно наличие двух пиков — при 141–149 и 223–230°C, соотношение между которыми для этих образцов неодинаково. Можно предположить, что в катализаторе на носителе фирмы «Degussa» имеется только обменный поверхностный Ni и центры типа NiO. Наличие двух пиков в спектре термопрограммированной реакции (ТПР) на этом катализаторе говорит о присутствии на поверхности восста-

новленного Ni^0 и алюмината никеля, т.е. поверхностного соединения, содержащего внедренный Ni. На Al_2O_3 производства «Kaiser» по сравнению с Al_2O_3 фирмы «Engelhardt» имеется очень мало поверхностного и много внедренного никеля. Количество поверхностного (обменного) никеля уменьшается в ряду «Degussa» > «Engelhardt» > «Kaiser», что согласуется с данными по кристалличности, растворимости и адсорбции.

В работе¹²⁸ было показано, что пористая структура носителя влияет на степень восстановления металла. На носителе Al_2O_3 с меньшим размером пор средний размер частиц металла и количество H_2 , поглощаемого в низкотемпературной области, больше.

Как полагают,¹²⁹ легковосстанавливаемые оксиды никеля находятся в малых порах, а трудновосстанавливаемые — в больших. Оксиды первого типа близки по своей природе к объемному NiO и очень слабо взаимодействуют с носителем. Трудновосстанавливаемые оксиды могут находиться как в форме малых кристаллитов, так и в форме поверхностных соединений. В следующем разделе мы рассмотрим результаты изучения одним из авторов данного обзора влияния пористой структуры носителей на физико-химические и каталитические свойства модифицированных никелевых катализаторов.

В спектрах ТПР монооксида углерода на всех восстановленных образцах имеется два пика. Предполагают, что низкотемпературный пик соответствует CO, адсорбированному на Ni,⁴⁹ а высокотемпературный пик связан со спilloвером CO на Al_2O_3 или с его адсорбцией на поверхностном соединении никеля. В спектре катализатора на пористом носителе производства «Kaiser» с аномально малой удельной поверхностью никеля ($S_{\text{Ni}} = 2.17 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) низкотемпературный пик меньше, чем в спектре катализатора на носителе фирмы «Engelhardt» ($14.89 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). В случае образца на непористом носителе фирмы «Degussa» ($S_{\text{Ni}} = 14.22 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) низкотемпературный пик больше.

Таким образом, подбирая тип и пористую структуру носителя, можно управлять образованием предшественников активных центров Ni, степенью восстановления металла и, следовательно, активностью и селективностью катализатора в той или иной реакции гидрирования, а также регулировать термостабильность, физико-химические и каталитические свойства пропиточных катализаторов.

4. Влияние модификаторов и промоторов на свойства катализаторов

Способ приготовления и природа носителей существенно влияют на активность, селективность и физико-химические свойства нанесенных катализаторов, однако наибольший эффект дает использование промоторов и модификаторов.

Согласно Рогинскому,¹³⁰ модифицирование, в отличие от промотирования, является «более сложным явлением и относится к более глубоким и комплексным изменениям каталитических свойств, к специфическому действию добавок», при введении которых происходит «не просто изменение абсолютной величины активности, а глубокое изменение качества поверхности». Оно может привести к изменению маршрута реакции, т.е. не только активности, но и селективности катализатора. Это относится, например, к модифицированным Ni-катализаторам гидрирования, если добавки, как будет показано ниже, «способны к химическому взаимодействию с поверхностным слоем твердого тела».

Применение современных физико-химических методов позволяет осуществить научно обоснованный подбор модификаторов и промоторов для приготовления эффективных катализаторов гидрирования любого назначения.

Для приготовления современных Ni-содержащих катализаторов гидрирования используют главным образом такие носители, как Al_2O_3 , SiO_2 , алюмосиликаты, цеолиты и др.,

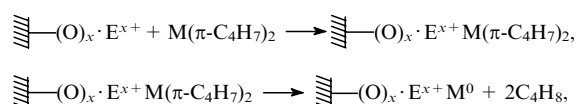
модифицированные оксидами.^{5, 12, 20, 116, 131} Модификаторы, среди которых наиболее распространены неорганические добавки (SiO_2 , цеолиты, оксиды Mg, Zr, Ti, борная и фосфорная кислоты), вводят в носитель методами осаждения или пропитки. При этом повышаются термостабильность и механическая прочность носителя. Активность и селективность катализатора незначительно изменяются в тех случаях, когда вводимые добавки влияют на дисперсность никеля, степень его восстановления и величину SMSI.

Тот факт, что термообработка, как показано выше, влияет на дисперсность и структуру нанесенных Ni-катализаторов, делает актуальным повышение термостабильности путем модифицирования. Например, добавка 3–10% BaO к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ замедляет спекание и улучшает термостабильность носителя.¹² Введение фосфорной кислоты в гидроксид алюминия способствует увеличению общей пористости и доли микропор. Применяются и другие модификаторы.

Для стабилизации и создания новых Ni-содержащих активных центров в катализатор часто приходится вводить значительное количество модифицирующих оксидных добавок (до 20–40 мас.%).^{12, 132} Так, добавление 5% B_2O_3 к системе $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ приводит лишь к снижению концентрации ионов Ni^{3+} , которые не восстанавливаются до металла. При добавлении 10% B_2O_3 ионы Ni^{3+} вообще не образуются, а стабилизируются катионы Ni^{2+} (образец 3% Ni/ Al_2O_3), но даже в этом случае большая часть никеля остается в виде поверхностных оксидных ассоциатов, восстановление которых до металла затруднено.

Аналогичная картина наблюдалась при модифицировании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ такими оксидами, как WO_3 , Cr_2O_3 , цеолиты. В работе¹³³ на примере гидрогенолиза тиофена описано промотирующее действие цеолита на катализатор гидроочистки Ni—Mo/ Al_2O_3 . С применением комплекса методов (ДТА, ТГ, ЭПР, ФМР) было показано, что цеолит образует термостабильные соединения с молибденом и взаимодействует с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Введение цеолита в состав Ni—Mo-катализатора способствует более однородному распределению кислотных центров, что оказывает существенное влияние на формирование активной гидрирующей фазы: при восстановлении молибдатов никеля образуется более мелкодисперсная фаза.

В последнее время большое распространение получили никелевые катализаторы, модифицированные поверхностными гидроидами, которые образуются в процессе приготовления,^{13–15, 134} а также упоминавшиеся выше сорбционные катализаторы. Эти катализаторы обладают высокой дисперсностью, термостабильностью и большой активностью в процессах гидрирования, хотя способ их получения не слишком удобен для промышленности, поскольку включает разложение на носителе металлоорганических соединений элементов IV–VII групп (Mo, W, Re, Sn) либо VIII группы.^{18–22, 110, 116, 134} Наиболее вероятной причиной повышения термостабильности является взаимодействие активного компонента с низковалентными ионами и образование связи металл—металл между катионами этих модификаторов и металлом металлоорганического соединения:¹³⁵

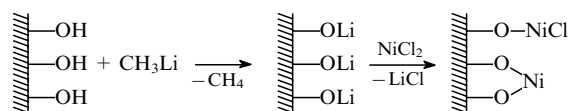


где $\text{M}(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2$ — металлоорганическое соединение, M^0 — металл, E^{x+} — модифицирующий элемент IV–VII групп.

Некоторые способы получения сорбционных катализаторов, в том числе никелевых, позволяют достичь дисперсности, близкой к атомарной.^{18–22} Описан процесс приготовления никелевых катализаторов на основе тройных оксидных систем Ni— $\text{SiO}_2(\text{MO}_2)$, синтезированных по алкоксидной технологии.¹¹⁶ Для сравнения использовали промотированные оксидами титана, циркония и церия ката-

лизаторы, полученные методом осаждения в спиртовом или водном растворе. Дисперсность никеля в этих катализаторах и катализаторах, полученных из тройных систем с применением металлоорганических соединений, оказалась близкой. Однако активность осажденных катализаторов 7% Ni/SiO₂–10% TiO₂(ZrO₂) в реакции гидрирования бензола из-за отсутствия эффекта SMSI была на порядок выше активности систем, синтезированных методом химического смешения, в которых эффект SMSI имеет место. По своей способности стабилизировать высокодисперсные кристаллы никеля модификаторы располагаются в следующий ряд:¹¹⁶ CeO₂ > ZrO₂ > TiO₂.

Высокодисперсный никелевый катализатор гидрирования бензола был получен путем модифицирования поверхности носителя литийорганическим соединением из метанольного раствора:¹⁸



В соответствии с данной схемой были приготовлены так называемые привитые катализаторы Ni/SiO₂, содержащие 0.8–4.6 мас. % металла. Физико-химические и каталитические исследования показали, что они обладают рядом преимуществ по сравнению с пропиточными системами близкого состава. Степень восстановления привитых катализаторов при 250–400°C не достигает 100%, размер частиц Ni в них составляет 4.8–8.5 нм, тогда как в пропиточных катализаторах при 100%-ном восстановлении он равен 12.5 нм. Максимальная активность привитых катализаторов в реакции гидрирования бензола достигается при 350–360°C, она превышает активность пропиточных систем в 12–15 раз.¹⁸

К недостаткам метода модифицирования носителя металлоорганическими соединениями следует отнести малый ассортимент соединений, обладающих удовлетворительной растворимостью даже в органических растворителях, сложность их синтеза, высокую взрыво- и пожароопасность процесса, необходимость специальной предварительной подготовки носителя.¹³

Вместе с тем данный метод позволяет модифицировать поверхность носителя на атомном уровне и формировать активные металлические центры с заданным окружением.

Более перспективным нам представляется способ получения низкопроцентных Ni-катализаторов гидрирования путем нанесения смешанных неорганических комплексных солей из водных растворов.^{136–145} Во всех случаях в качестве модификатора или активной фазы используют гетерополисоли (ГПС) с анионами общей формулы [H_wA_xB_yO_z]ⁿ⁻, где A = Ni или Co, B = Mo, W, V. При их разложении образуются Co–Mo-, Ni–W- и Ni–Mo-катализаторы на носителях,¹⁴⁶ однако ГПС могут также служить модификаторами Ni-содержащих катализаторов.^{136–145}

Для приготовления гидрирующих катализаторов этого типа с целью моделирования известных Co–Mo-, Co–W- и Ni–W-катализаторов гидроочистки был осуществлен синтез гетерополисолей никеля с анионами типа [NiM₆O₂₄H₆]⁴⁻, где M = Mo или W.¹⁴⁶ При их разложении на поверхности образовывалась активная фаза. Прежде соли и кислоты такого типа применяли преимущественно в качестве катализаторов окисления, гидратации-дегидратации и других процессов.^{147–151}

Приготовленные методом пропитки носителя гетерополисолями Ni–Mo- и Ni–W-катализаторы на носителе были испытаны в реакциях гидродесульфуризации и гидрирования.^{146, 152} Они оказались менее активными, чем промышленные Ni–Mo- и Ni–W-катализаторы. Это объясняется пониженным содержанием в них Ni, которое невозможно увеличить, поскольку в данном случае ГПС используются как обычная активная фаза.

В 1980-х годах одним из авторов данного обзора были разработаны никелевые катализаторы принципиально нового типа на разных носителях (активированный уголь, Al₂O₃, SiO₂), в которых ГПС (разного состава — ГПС₁, ГПС₂, ГПС₃ и т.д.) играют роль модификаторов.^{136–143} Их испытания в широком круге реакций (гидрирование олефинов, ароматических соединений, альдегидов, кетонов, нафтинов, CO, гидрогенизация углей, гидродеметилирование толуола, гидрокрекинг бензиновых фракций, дегидрирование циклоалканов) показали, что они обладают высокой и регулируемой активностью и селективностью. Особенностью этих катализаторов является низкое содержание металла (2–6% Ni) и солей-модификаторов на поверхности носителя и в то же время развитая поверхность металлического никеля и его высокая дисперсность. Катализаторы обладают повышенной термостабильностью, а способ их приготовления весьма технологичен.

В табл. 9 приведены величины удельной поверхности никеля (S_{Ni}), его дисперсности (d_{Ni}) и степени восстановления (α) в модифицированных катализаторах нового типа на γ-Al₂O₃ с различными ГПС-модификаторами и, для сравнения, в известных промышленных Ni-катализаторах гидрирования.

Таблица 9. Удельная поверхность никеля, его дисперсность и степень восстановления в модифицированных ГПС и в некоторых промышленных катализаторах.

Катализатор	[Ni], %	S _{Ni} , м ² ·(г катализатора) ^{–1}	d _{Ni} , Å (см. ²)	α, %
Ni–ГПС ₁ /Al ₂ O ₃	4	220	26	70
Ni–ГПС ₂ /Al ₂ O ₃	4	334	17	87
Ni–ГПС ₃ /Al ₂ O ₃	4	56	100	87
Ni–Cr	48–63	25–27		
Euro-Ni-1 ^b	25–52	181	48–56	85–96
Ni/Al ₂ O ₃ («Exxon»)	8–10	197	34	

^a Найдено по адсорбции H₂.

^b Восстановлен в течение 10–26 ч при 630°C.

Степень восстановления модифицированных образцов достигает высоких значений, хотя условия восстановления (400°C, 6 ч) значительно мягче по сравнению, например, с условиями восстановления катализатора Euro–Ni-1.¹⁵ В отдельных случаях величина α для модифицированных катализаторов с низким содержанием никеля (например, 2% Ni–ГПС₁) равна 100%. Такой показатель, как уже указывалось, не достигается для немодифицированных катализаторов Ni/Al₂O₃, поскольку в этом случае часть никеля входит в состав решетки носителя, образуя шпинель.

Модифицированные ГПС-катализаторы, содержащие 2–4% Ni, проявляют повышенную активность в реакциях гидрирования моно- и бициклических ароматических углеводородов, а селективность достигает 100%. Гидрирование толуола на модифицированных ГПС Ni-катализаторах, содержащих 2–4% Ni, протекает значительно легче, чем на промышленном Ni–Cr-катализаторе с содержанием никеля 50% (рис. 1).¹³⁸

Катализатор Ni–ГПС₁/Al₂O₃, содержащий 2% Ni, при давлении 3 МПа и температуре 220°C более активен, чем аналогичный катализатор с 4% Ni, а полное гидрирование бензола достигается на нем при времени контакта менее 0.1 ч.¹⁴⁰

Полученные результаты подтверждают непосредственное участие ГПС в формировании активных центров гидрирования. На это указывают, в частности, данные о формировании оксометаллатов ГПС, а также образование

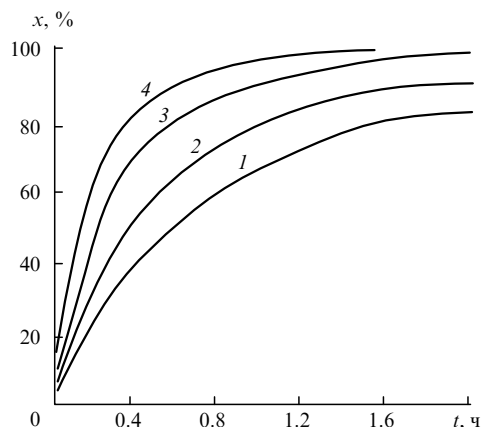


Рис. 1. Зависимость степени гидрирования толуола от времени контакта на промышленном никель-хромовом катализаторе (1) и на модифицированных катализаторах Ni–ГПС/Al₂O₃ с содержанием никеля 2, 3 и 4 мас. % (соответственно 2–4).

W-содержащей водородной бронзы при восстановлении высокодисперсных частиц в системе Pt/WO₃.^{141, 150, 152}

При получении модифицированных Ni–ГПС-катализаторов на углеродных носителях образуется активная фаза, в которой частицы Ni распределены равномерно. На рис. 2 представлены микрофотографии модифицированного и немодифицированного катализаторов на углеродном носителе с удельной поверхностью 600 м²·г^{–1}. Как видно, в

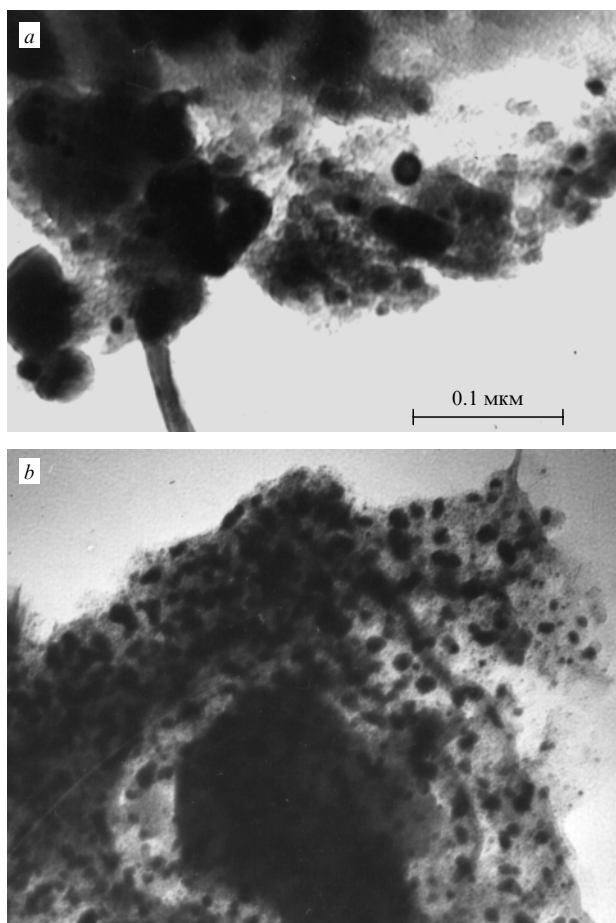


Рис. 2. Микрофотографии восстановленных при 400°C катализаторов, содержащих 4% Ni на углеродных носителях, в отсутствие модификатора (a) и в присутствии ГПС₁ (b).

отсутствие ГПС частицы Ni распределяются неравномерно, а их размер превышает размер частиц Ni в модифицированном катализаторе.¹³⁸ В катализаторе 4% Ni–ГПС/С, восстановленном при 300–420°C, размер частиц может составлять всего 5–7 Å, а в катализаторе на γ-Al₂O₃ достигать еще меньших значений. Для достижения оптимальной дисперсности никеля (до 5–7 Å) и наибольшей степени восстановления на каждом носителе требуется определенное содержание ГПС и определенное отношение Ni : ГПС. Полное восстановление никеля возможно при малом содержании металла (2–4%). В этом случае никель практически не взаимодействует с γ-Al₂O₃, так как он распределяется на поверхности модификатора. В работе¹¹⁵ отмечалось, что катализаторы Ni/γ-Al₂O₃, содержащие менее 5% металла, практически неактивны в гидрировании бензола из-за трудности восстановления NiO, находящегося в контакте с Al₂O₃.

Модифицирование гетерополисолями катализатора Ni/Al₂O₃, содержащего 4% Ni, сдвигает область гидрирования СО в сторону высоких температур (250–400°C) и значительно уменьшает содержание СО₂ в продуктах реакции при полном превращении монооксида углерода.¹³⁹ Переход центров типа А (Ni/NiO) в центры типа В (Ni/NiO), обеспечивающие селективное гидрирование, происходит при более низкой температуре. В отсутствие модификатора центры типа В, возможно, не образуются.

Предположение о различной структуре Ni-центров на модифицированных и немодифицированных катализаторах подтверждается анализом электронных спектров диффузного отражения. Согласно результатам такого анализа, в Ni-катализаторах, модифицированных ГПС, имеются ионы Ni²⁺ двух типов с разным кристаллическим полем, а ионы Ni³⁺ отсутствуют. Параметры спектров не соответствуют соединению NiAl₂O₄, что указывает на участие модификатора в распределении никеля и на отсутствие прямого взаимодействия между никелем и Al₂O₃.

Модификатор В₂O₃, добавляемый в значительно больших (до 10–20 мас.%) количествах, чем ГПС, влияет на термостабильность катализатора, поскольку он разрушает кластеры Ni–O–Ni, тормозит образование шпинели с Al₂O₃ и стабилизирует ионы Ni²⁺ на поверхности.¹³² Введение В₂O₃ в систему Ni/Al₂O₃ сильно снижает концентрацию ионов Ni³⁺, образующих оксидные ассоциаты Ni–O–Ni, и изменяет кислотно-основные свойства катализатора.

Соли гетерополиокислот служат не только химическими модификаторами, они также влияют на микропористую структуру катализаторов. Рис. 3 иллюстрирует изменение пористой структуры γ-Al₂O₃ после нанесения ГПС в процессе приготовления Ni-катализатора гидрирования. Наличие микропор диаметром 20–30 Å весьма благоприятно сказывается на активности катализаторов гидрирования ароматических углеводородов. В микропорах формируются легко восстанавливающиеся оксиды никеля, которые при активации водородом превращаются в высокодисперсные частицы металла, обеспечивающие быстрое гидрирование бензола. Изменяя с помощью ГПС пористую структуру носителя, можно создать активные и селективные катализаторы гидрирования ароматических и карбонильных соединений или метанирования СО.

В табл. 10 приведены некоторые характеристики катализаторов, модифицированных ГПС, с одинаковым содержанием никеля и носителей, пропиткой которых они были приготовлены. В качестве носителей использовали γ-Al₂O₃ с преобладающим размером пор 9–12 нм (Al₂O₃-1) или Al₂O₃ типа X (X₁, X₂, X₃) с размером пор 1–3 нм. На рис. 4 в качестве примера приведены зависимости изменения объема пор (V) от их радиуса (r) для носителей типа X и Al₂O₃-1.

Из табл. 10 видно, что катализаторы, приготовленные на основе носителей с близкими показателями общей пористости (образцы № 1, 4, 8) и объема микропор (образцы № 1, 4), обладают разной активностью. Катализатор № 9, пригото-

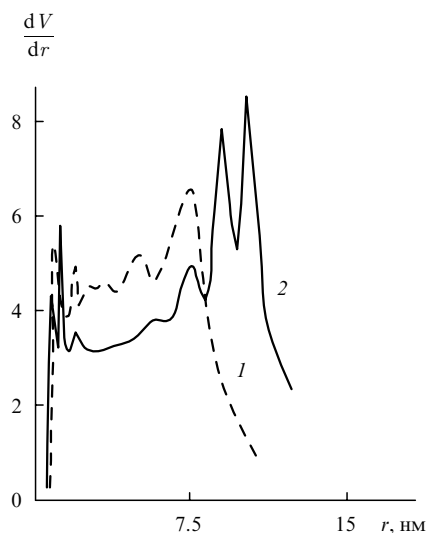


Рис. 3. Изменение пористой структуры носителя после формирования активной фазы никелевого катализатора в присутствии ГПС. 1 — носитель γ - Al_2O_3 после термообработки, 2 — катализатор $\text{Ni-GPC}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$.

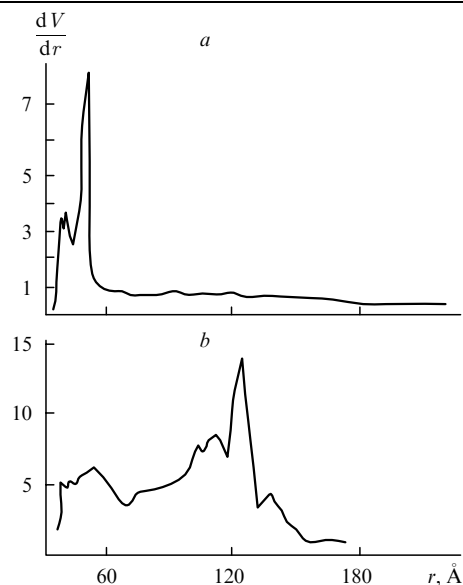


Рис. 4. Распределение объема пор в носителе γ - Al_2O_3 типа X (a) и в носителе Al_2O_3 -1 (b).

вленный на носителе с наибольшим объемом микропор, является самым активным в гидрировании бензола, но

малоактивным в гидрировании ацетона. Образцы № 2 и 3, приготовленные на основе Al_2O_3 -1, наоборот, малоактивны в гидрировании бензола, но проявляют высокую активность в гидрировании ацетона. Исследования показали, что в модифицированных Ni-катализаторах с развитой микроструктурой (преобладающий размер пор 1–3 нм) формируются активные центры гидрирования бензола, а при использовании широкопористых носителей (9–12 нм) — активные центры гидрирования ацетона.

При дегидратации модифицированных образцов в условиях термопрограммированного нагрева в интервале 50–700°C выделяется только вода. Модифицирование ГПС существенно изменяет свойства исходной поверхности Al_2O_3 . В частности, гидрофильность получаемых катализаторов выше, чем у исходного Al_2O_3 во всей области измерений. После нанесения Ni на модифицированный Al_2O_3 выделение при термоллизе адсорбированной воды происходит в температурных интервалах 50–150, 200–300, ~400, 500–600 и даже вблизи 700°C. Наиболее активные модифицированные никелевые катализаторы обладают повышенной емкостью по H_2O (12% и выше). Для них характерно наличие воды, удаляемой только в высокотемпературной области.¹⁵³

IV. Катализаторы на основе благородных металлов

Никельсодержащие катализаторы дешевле катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os). Однако в целом ряде промышленных процессов гидрирования предпочтение отдается последним. Это обусловлено их высокой каталитической активностью, позволяющей использовать более низкие температуры и давления. Срок жизни таких катализаторов нередко исчисляется годами. Особенно большой интерес вызывают Pd-, Pt-, Ru- и Rh-катализаторы на носителях и биметаллические системы. Применение специальных носителей позволило снизить содержание благородного металла до 0.01–0.005% и тем самым удешевить катализатор, сохранив его качество.^{154–157}

Применение современных физико-химических методов исследования дает возможность изучать механизм действия этих катализаторов, оптимизировать их состав, используя различные носители и модификаторы, разрабатывать способы регулирования дисперсности металла на поверхности носителя. Некоторые катализаторы на основе благородных металлов устойчивы к отравлению S- и N-содержащими соединениями.^{158, 159}

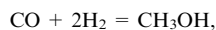
1. Гидрирование СО

В ряде исследований (например, в работах^{160–163}) было установлено, что Pt-, Pd-, Ir-, Ru- и Rh-катализаторы на носителях при атмосферном давлении проводят метанирование СО. В присутствии $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и особенно

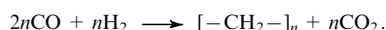
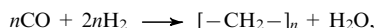
Таблица 10. Влияние пористой структуры носителей на активность никелевых катализаторов в реакциях гидрирования бензола и ацетона.

Образец	Катализатор или носитель	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Общая пористость, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Микропористость, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Константа скорости гидрирования бензола, $\text{ч}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$	Степень превращения ацетона, %
1	Al_2O_3 -1	170	0.59	0.10	—	—
2	$\text{Ni-GPC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1	—	—	—	0.40	80
3	$\text{Ni-GPC}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1	—	—	—	0.12	60
4	X_1	193	0.42	0.11	—	—
5	$\text{Ni-GPC}_2/\text{X}_1$	—	—	—	0.86	—
6	X_2	214	0.45	0.14	—	—
7	$\text{Ni-GPC}_2/\text{X}_2$	—	—	—	1.16	20
8	X_3	201	0.51	0.20	—	—
9	$\text{Ni-GPC}_2/\text{X}_3$	—	—	—	1.44	12

Ru/Al₂O₃ и Ru/Al₂O₃ (в отличие от Ni-содержащих катализаторов) гидрирование СО при повышенных давлениях приводит к образованию спиртов и других кислородсодержащих соединений^{164–166}



На катализаторах Ru/Al₂O₃ и Ru на специально подобранных носителях можно также проводить синтез Фишера–Тропша и получать с селективностью до 81% высшие углеводороды C₅–C₂₀, а также метан, спирты C₁–C₅ и углеводороды C₂₁–C₄₀ (см.^{167–170})



Разработаны промышленные процессы «Sasol-II», SMDS, «Gulf Badger» на Ru-содержащих катализаторах, обеспечивающих селективное образование дизельной фракции синтетического жидкого топлива или высших парафинов, крекинг которых позволяет получать высококачественное дизельное и ракетное топливо.^{167, 170}

В 1987–1990-х годах было проведено систематическое изучение каталитической активности платиновых металлов на носителях в реакции гидрирования СО, а также механизма и кинетики процесса.^{117, 118, 163} Данные о дисперсности (среднем размере частиц металла, d_{cp}) исследованных катализаторов, их активности (k) и селективности приведены в табл. 11.

Таблица 11. Некоторые характеристики различных металлических катализаторов метанирования СО ($p_{\text{CO}} = 20$ кПа, $p_{\text{H}_2} = 50$ кПа, $T = 275^\circ\text{C}$).

Катализатор	d_{cp} , нм	$k \cdot 10^7$, моль $\cdot$ м ⁻² $\cdot$ с ⁻¹	Селективность образования метана, %
Ru/Al ₂ O ₃	4.4	6.7	87
Rh/Al ₂ O ₃	2.5	5.5	94
Ni/Al ₂ O ₃	2.4	4.7	96
Pt/Al ₂ O ₃	3.9	0.4	99
Ir/Al ₂ O ₃	6.8	0.2	100
Pd/Al ₂ O ₃	5.0	0.1	100

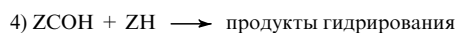
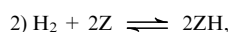
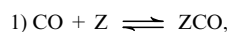
Как видно из таблицы, удельная каталитическая активность уменьшается, а селективность возрастает в ряду металлов Ru → Rh → Ni → Pt → Ir → Pd. Анализ показал, что каталитическая активность уменьшается с ростом q_{CO} .¹⁶³ По данным работ^{161, 171} величина q_{CO} , найденная на основании кинетических данных, возрастает в приведенном выше ряду Ru < Rh < Ni < Pt < Ir < Pd. Удельная каталитическая активность платиновых металлов и никеля в целом тем меньше, чем больше размер частиц металла (см. табл. 11).

Влияние фазовой структуры носителя (Al₂O₃) на гидрирование СО было изучено на примере родиевых катализаторов.¹⁷² Родий наносили на δ-, θ- и α-Al₂O₃ с удельной поверхностью от 5 до 90 м² $\cdot$ г⁻¹. Оказалось, что родий находится в этих катализаторах в трех формах: капсулированной, сильно взаимодействующей и не взаимодействующей с носителем. Наивысшая дисперсность (11%) достигалась на α-Al₂O₃ при малом содержании Rh (< 1 мкмоль $\cdot$ м⁻²). При более высоком содержании родия (> 1.5 мкмоль $\cdot$ м⁻²) дисперсность составляла менее 3%. Повышению активности катализатора способствует использование в качестве носителя α-Al₂O₃, обработка Al₂O₃ паром

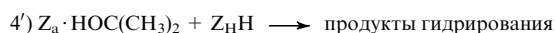
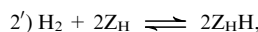
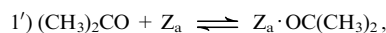
перед нанесением родия, а также невысокое содержание нанесенного родия.

2. Гидрирование карбонильных соединений

В работах^{161, 167–171} отмечено сходство между процессами гидрирования СО и карбонильных соединений на платиновых металлах. Характер зависимости удельной каталитической активности от теплоты адсорбции реагента в обоих случаях примерно одинаков. То же самое можно сказать и о влиянии дисперсности: при уменьшении размеров кристаллов теплота адсорбции обоих реагентов возрастает, что приводит к снижению каталитической активности. Высказано предположение, что механизмы реакций гидрирования СО и ацетона похожи (механизм Ленгмюра – Хиншельвуда):



и



(Z, Z_a и Z_H — активные центры катализатора).

Лимитирующими стадиями являются присоединение первого атома Н соответственно к адсорбированной молекуле СО или к группе >СО ацетона с образованием «полу-гидрированной» формы реагента.

Однако имеются и различия: при гидрировании СО наиболее активным катализатором является Ru, а при гидрировании карбонильных соединений — Pt. Причина этого различия, по мнению авторов работ^{167–171}, — более высокая прочность связи атомов С и О ($q_{>\text{CO}}$) в комплексе типа



по сравнению с прочностью связи карбонильного соединения (q_{CO}) в комплексе



так что $q_{>\text{CO}, \text{опт}} > q_{\text{CO}, \text{опт}}$. По приближенным оценкам $q_{>\text{CO}, \text{опт}} \approx 100$ кДж $\cdot$ моль⁻¹, а $q_{\text{CO}, \text{опт}} \approx 20$ кДж $\cdot$ моль⁻¹. Эти различия находят отражение в рядах каталитической активности и селективности. В табл. 12 приведены данные о дисперсности платиновых металлов и никеля, нанесенных на Al₂O₃, и об изменении их удельной активности в реакции гидрирования ацетона. Удельная активность катализаторов

Таблица 12. Удельная активность некоторых катализаторов в реакции гидрирования ацетона и дисперсность нанесенного металла.

Катализатор	d_{cp} , нм	$k \cdot 10^7$, моль $\cdot$ м ⁻² $\cdot$ с ⁻¹	$q_{>\text{CO}}$, кДж $\cdot$ моль ⁻¹
Pt/Al ₂ O ₃	3.9	44	12
Ir/Al ₂ O ₃	6.8	11.7	20
Rh/Al ₂ O ₃	2.5	7.7	15
Ni/Al ₂ O ₃	2.4	7.5	85–25
Ru/Al ₂ O ₃	4.4	700	30
Pd/Al ₂ O ₃	5.0	0	—

с близкой дисперсностью уменьшается в ряду $Pt > Ir > Rh > Ni > Ru > Pd$. Положение металла в этом ряду зависит как от его химической природы, так и от дисперсности. Гидрирование карбонильной группы кетона является структурно чувствительной реакцией. Это означает, что вероятность многоточечной адсорбции сложных молекул и скорости их гидрирования зависят от размеров, формы и расположения микрокристаллов на носителе. Возможно, в активации субстрата благодаря спилловеру водорода принимают участие прилегающие участки поверхности носителя.¹⁶⁵

3. Гидрирование ненасыщенных углеводородов

В некоторых случаях в качестве катализаторов гидрооблагораживания моторных топлив (деароматизации, гидрирования олефинов) предпочитают применять благородные металлы, а не никель.^{29,40} Катализаторы на основе благородных металлов более активны и меньше отравляются сернистыми соединениями. Платина и палладий, нанесенные на Al_2O_3 , легко дезактивируются при концентрации серы менее $1 \cdot 10^{-4} \%$ (см.¹⁷³), однако их устойчивость к сере растет при использовании таких кислотных носителей, как цеолиты.^{158,159} В частности, на Pd/LaY даже при давлении H_2S 63 кПа, т.е. в условиях, при которых весь палладий должен был бы превратиться в PdS , 98% продуктов гидрокрекинга додекана составляют алканы, а активность и селективность катализатора сохраняются неизменными.¹⁵⁹ Столь необычное поведение благородного металла объясняют эффектом SMSI или изменением электронного состояния палладия при взаимодействии с кислотными центрами цеолита.¹⁵⁸

Платиновые катализаторы получают ионным обменом или пропиткой носителя раствором соли $Pt(NH_3)_4Cl$; последняя связывается с кислотным центром цеолита $\equiv Al-O^-$. Далее следует важная стадия образования центров $2(\equiv Al-O^-)Pt^{2+}$, которые формируются при прокаливании на воздухе с последующим восстановлением водородом. При этом платина входит в состав кластеров типа $m(\equiv Al-O-H) \cdots Pt_n$. Кластеры находятся в тесном контакте с сильными кислотными центрами, что делает возможным переход электронов от благородного металла и приводит к формированию электронодефицитных частиц металла ($Pt^{\delta+}$), определяющих особые свойства катализатора.¹⁷⁴

Чаще всего для гидрирования применяют палладиевые катализаторы на носителях. В табл. 13 приведены результаты исследования реакций гидрирования CO , альдегидов и ненасыщенных углеводородов на катализаторах Pd/TiO_2 , полученных различными способами и отличающихся размерами частиц и величиной активной поверхности металла.¹⁷⁶

Как видно из табл. 13, скорости гидрирования CO и низкотемпературного гидрирования пропионового альдегида в спирт возрастают с увеличением дисперсности Pd . Однако при гидрировании двойных связей $C=C$ в этилене, бутадиене и акролеине наблюдается обратный порядок изме-

нения активности, что особенно заметно в реакции гидрирования сопряженных связей бутадиена.

Связь между каталитическими свойствами нанесенного палладия и его дисперсностью активно обсуждается в литературе.^{174–184} В одних работах это явление объясняют изменением электронного состояния Pd в результате SMSI,^{175,179} в других — участием в реакции не только металла, но и носителя.¹⁸⁰ Представленные в табл. 13 три Pd -катализатора на одном и том же носителе (TiO_2) проявляют различную активность и селективность. Поэтому, по мнению авторов работы¹⁷³, причину различий следует искать в свойствах частиц самого палладия: в изменении их размеров, формы, электронной структуры и характера взаимодействия с гидрируемыми молекулами. Например, при адсорбции монооксида углерода электрон переходит от Pd к CO , а при адсорбции этилена — в обратном направлении. Следствием этого являются противоположные зависимости каталитической активности Pd/TiO_2 от дисперсности металла в различных реакциях гидрирования.

Высокодисперсный палладий более активен в реакциях гидрирования электроноакцепторных соединений, а низкодисперсный — при гидрировании электронодонорных соединений. Как было показано выше (см. табл. 11), Pd/Al_2O_3 является наименее активным катализатором метанирования CO . Малоактивен в этой реакции и массивный металл.¹⁸¹ Следовательно, палладий в составе Pd/TiO_2 образует кластеры или малые частицы, которые обладают особыми свойствами, отличными от свойств массивного Pd или Pd на Al_2O_3 . Из перечисленных в табл. 13 катализаторов наиболее сильного взаимодействия между Pd и носителем можно ожидать для первого образца, который характеризуется развитой активной поверхностью и малыми размерами частиц. Здесь возможен эффект типа SMSI.

4. Биметаллические и модифицированные катализаторы

При создании устойчивых к сере гидрирующих катализаторов на основе благородных металлов большой интерес проявляют к биметаллическим катализаторам на носителях. Например, известно,^{183,184} что сочетание Pt и Pd , нанесенных на цеолит, повышает сероустойчивость, причем оптимальное соотношение $Pt:Pd = 1$. В качестве носителя используют цеолит типа Y с высоким отношением Si/Al (фирма «Schell»), а также мордениты, боросиликаты, Y - и β -цеолиты (фирма «Amoco»).

Фирма «Haldor Topsøe» разработала два вида катализаторов для своего двухстадийного процесса гидрооблагораживания нефтяного сырья: $Ni-Mo/Al_2O_3$ для первой стадии и $TK908$, содержащий благородный металл на носителе, для второй стадии.¹⁸⁵ Последний проработал более 5600 ч, причем скорость дезактивации составляла менее 1% за 1000 ч, хотя содержание серы в сырье достигало 0.1%, а азота — $5 \cdot 10^{-3} \%$.

Высокой активностью обладают $Ru-Pd$ -катализаторы, приготовленные пропиткой носителя солями обоих металлов. На них было изучено гидрирование бензола.¹⁸⁶

Таблица 13. Средняя активность (число оборотов катализатора в секунду) различных катализаторов Pd/TiO_2 в реакциях гидрирования CO , альдегидов и олефинов.¹⁷⁶

Характеристики катализатора				Средняя активность катализатора при гидрировании					
$[Pd]$, %	$S_{уд}$, $м^2 \cdot г^{-1}$	d , нм	$H:Pd$	CO (метанирование)	CO в CH_3OH ($230^\circ C$)	связи $C=O$ в пропионовом альдегиде ($80^\circ C$)	C_2H_4 ($80^\circ C$)	связи $C \equiv C$ в акролеине ($80^\circ C$)	C_4H_6 ($80^\circ C$)
5.5	207	4.5–6.5	0.32–0.67	$7.3 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	0.16	380	0.09	150
5.2	9	186	0.17	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	500	—	680
4.4	9	295	0.067	$5.5 \cdot 10^{-4}$	0	$4.5 \cdot 10^{-3}$	580	0.4	$1.05 \cdot 10^3$

В работе¹⁸⁷ подробно описан новый подход к приготовлению высокоселективных биметаллических катализаторов гидрирования ацетиленовых углеводородов и диенов для гидроочистки газов пиролиза и нефтяного сырья. Промышленные Pd-катализаторы на носителях были существенно улучшены в результате промотирования вторым металлом. Для подбора второго металла-промотора использовали достижения теории гомогенного катализа и представления об изменении лабильности лигандов в металлоорганических соединениях.¹⁸⁸ Алканы, олефины и диолефины, находящиеся на поверхности Pd-катализаторов, можно рассматривать как лиганды, которые в отсутствие промоторов образуют с палладием слишком прочные связи, вследствие чего активность катализатора падает. Понизить прочность связи алкил–металл можно добавлением электронодонорного соединения либо подходящего металла-промотора, и это позволяет увеличить селективность гидрирования ацетилена.¹⁸⁷ Новые способы получения высокоселективных биметаллических катализаторов гидрирования с регулируемой дисперсностью разработаны с учетом достижений в области неорганического синтеза и синтеза металлоорганических соединений.^{189, 190} Более высокий выход целевого продукта и увеличение стабильности катализаторов обеспечиваются модифицированием электронных свойств палладия вторым металлом. Таким способом был приготовлен промышленный катализатор LT-279 для селективного гидрирования ацетилена в составе этан-этиленовой фракции.¹⁸⁷

Как отмечалось выше, селективность гидрирования ацетилена можно значительно повысить, если готовить Pd-катализаторы на носителе в виде активных пленочных структур типа кермета.⁹⁹ В этом случае модифицирование электронных свойств палладия достигается другим путем, а именно формированием поверхностного слоя катализатора, в который включены окисные модифицирующие добавки (Al_2O_3). Для этого может быть использован такой простой метод как пропитка, неприменимый при производстве биметаллических катализаторов. Для синтеза последних прибегают к более сложной технологии, используя, например, металлоорганические соединения или паровую конденсацию двух металлов на носителе.¹⁸⁷

Пленочные Pd-катализаторы, модифицированные оксидом алюминия в поверхностном слое, содержат 0.1–0.3% Pd. Они термостабильны и могут быть подвергнуты окислительной регенерации. Частицы металла в них формируются на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой термостойкого оксида алюминия при отношении $\text{Pd}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$. Изменение свойств палладия приводит к повышению активности катализатора в реакции гидрирования ацетилена, что позволяет использовать низкую температуру реакции (до 30°C), низкое отношение $\text{H}_2:\text{C}_2\text{H}_2$ (до 2:1) и высокую объемную скорость подачи сырья (до 10000 ч⁻¹), а также к существенному увеличению селективности гидрирования C_2H_2 , т.е. к таким же эффектам, как при применении биметаллического катализатора. В пленочных палладиевых катализаторах модифицирование достигается за счет очень малых добавок оксида ($\text{Pd}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$), а способ их приготовления намного проще способа получения биметаллических катализаторов.

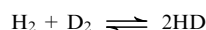
По селективности гидрирования ацетилена пленочный Pd-катализатор (0.1% Pd), модифицированный оксидом алюминия, более чем в 2 раза превосходит промышленный образец МА-15 (0.5% Pd).⁹⁹ На биметаллическом катализаторе LT-279 превращение ацетилена возрастает по сравнению с обычным Pd-катализатором гидроочистки только на 10–20%.¹⁸⁷

Для селективного гидрирования ненасыщенных углеводородов применяют новые высокодисперсные катализаторы Pt/ MoO_3 и Pt/ WO_3 , в которых частицы металла на поверхности взаимодействуют с модифицированным носи-

телем.¹⁵² Ультрадисперсные частицы MoO_3 и WO_3 , получающиеся в плазменном реакторе, восстанавливают при 300°C в токе H_2 ; затем, при взаимодействии с Pt или с Pd, они образуют водородные бронзы, служащие резервуаром водорода для гидрирования.^{191, 192} Водородные бронзы формируются при нанесении 0.2% Pt на MoO_3 или 0.1% Pt на WO_3 благодаря спilloверу H_2 с металлических центров на носитель в условиях гидрирования. Это приводит к изменению удельной поверхности и дисперсности частиц, формирующих центры, активные в гидрировании олефинов. Сами молибденовые и вольфрамовые бронзы (без водорода) тоже могут служить катализаторами гидрирования этилена.¹⁹³

V. Механизм гидрирования на металлических катализаторах

Механизм каталитического гидрирования, в частности последовательность образования различных поверхностных соединений, рассмотрен в обзоре¹⁹⁴. Считается, что в гидрировании участвуют атомы водорода, образующиеся после диссоциации H_2 на таких металлах, как Ni, Pt, Pd и др. Это предположение подтверждают интенсивный изотопный обмен



и образование при дейтерировании этилена монодейтерозамещенного этана $\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$. На оксидах, в частности на ZnO, из этилена образуется дейтерозтан $\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_2$, что указывает на участие в реакции молекулярного водорода. Однако имеются данные¹⁹⁵ о том, что и на металлах гидрирование может протекать с участием как атомов H, так и молекул H_2 .

На поверхности металлов обнаружено много различных форм адсорбированных олефинов, которые конкурируют за активные центры. Прочно связанные формы типа $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{M}$, $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{M}$ и т.д. гидрируются при высокой температуре. При низкой температуре гидрированию подвергаются слабо связанные формы типа π - и π -аллильных комплексов.

Регулируя прочность адсорбции олефинов, можно изменять скорость гидрирования. Например, модифицирование алкилсиланами увеличивает активность ZnO в гидрировании бутадиена в 20 раз, а в гидрировании пентадиена — в 150 раз.¹⁹⁵ Это объясняется геометрическим эффектом: объемные алкилсиланы препятствуют прочной адсорбции диенов, но не затрудняют адсорбцию водорода.

Принято считать, что центры активации водорода, участвующего в реакциях гидрирования, находятся на поверхности металла. Поэтому чем больше поверхность металла, тем выше должна быть его каталитическая активность. Если размер кристаллитов металла не влияет на удельную активность катализатора, то реакцию называют структурно-нечувствительной. К таким реакциям относится гидрирование связи $\text{C}=\text{C}$ в олефинах. Наоборот, скорости гидрирования ароматического кольца, связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ и сопряженных соединений типа бутадиена зависят от дисперсности металла, и такие реакции относят к числу структурно-чувствительных.

При изучении гидрирования коричневого альдегида на Ru/ Al_2O_3 наблюдалось уменьшение удельной константы скорости гидрирования связи $\text{C}=\text{C}$ с ростом дисперсности металла.¹⁹⁶ Это указывает, что для осуществления данной реакции необходима плоская адсорбция субстрата, например, в виде π -комплекса. В то же время константа скорости гидрирования связи $\text{C}=\text{O}$ увеличивалась с ростом дисперсности. Очевидно, для этой реакции требуется точечная адсорбция $\text{Ru}\cdots\text{O}=\text{C}<$. Коэффициент адсорбции коричневого альдегида по $\text{C}=\text{O}$ -связи не зависит от дисперсности, а коэффициент адсорбции по $\text{C}=\text{C}$ -связи уменьшается с ростом дисперсности.

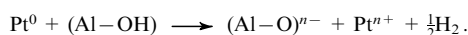
Промежуточные полугидрированные формы, по-видимому, могут проявлять свойства свободных радикалов ($C_2H_5^\cdot$ из C_2H_4 , $C_3H_7^\cdot$ из C_3H_6 и т.д.).¹⁹⁷

Малые частицы палладия с размерами < 2.5 нм (Pd/MgO, Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂, пленки Pd и Pd-чернь) менее активны, чем более крупные частицы.^{95, 198–200} Если размер частицы < 1 нм, активность вообще исчезает. Это объясняется тем, что в малых частицах не может растворяться водород. Спекание частиц приводит к росту активности и селективности катализатора в реакциях гидрирования ненасыщенных соединений.

Водород для гидрирования может накапливаться не только на поверхности, но и в объеме металла. Свойства объемного и поверхностного водорода могут сильно различаться. Например, при гидрировании CO и CO₂ на Pd/Al₂O₃, Pd-черни и Pd-фольге объемный водород в большей степени способствует образованию оксигенатов CH₃OH и CH₃CHO, а поверхностный — образованию CH₄ и других углеводородов.²⁰¹

Другие фазы сложного катализатора также могут поглощать водород, чтобы быстро отдавать его гидрируемому соединению. Часто для гидрирования требуется активация не только водорода, но и гидрируемого соединения. Последнее может осуществляться на другой фазе. Гидрируемое соединение может находиться и на металле, но, покрывая поверхность, оно препятствует адсорбции H₂ и затрудняет поступление необходимого количества водорода для гидрирования. Гидрирование может происходить в результате попеременного взаимодействия разных компонентов катализатора с водородом и гидрируемым веществом и перемещения (спилловера) водорода от одного компонента к другому. Обзор последних данных по спилловеру водорода имеется в работе²⁰².

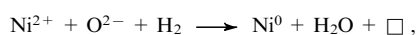
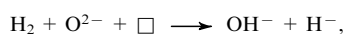
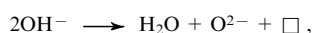
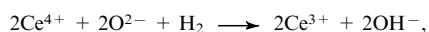
В обмене водородом между металлической фазой и носителем участвуют кислотные центры носителя. Это было доказано экспериментами по отравлению катализатора Pt/Al₂O₃ аммиаком в условиях гидрирования бутадиена.²⁰³ По мнению авторов этой работы, протекает окислительно-восстановительный процесс



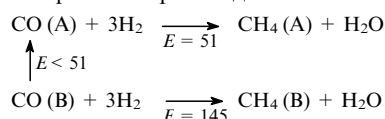
Увеличение параметра кристаллической решетки катализатора в ходе гидрирования может рассматриваться как косвенное доказательство растворения водорода. С помощью метода нейтронографии было обнаружено внедрение водорода в фазу ZnO при гидрировании CO на Cu–ZnO-катализаторе.²⁰⁴ При таком внедрении образуется твердый раствор Cu в ZnO, в котором половина ионов меди замещена на протоны. Оксид углерода адсорбируется на меди, а водород, хотя он также активируется на меди, вступает в реакцию гидрирования из приповерхностного слоя ZnO.

Методом нейтронографии было обнаружено и растворение водорода в катализаторе CuCrO₂.²⁰⁵ Дефекты □Cu²⁺ стабилизируют растворенный водород. В объеме катализатора имеется водород двух типов: в виде атомов H в междоузлиях и в виде OH-групп, образующихся в результате обмена Cu²⁺ на H⁺.

Внедрение водорода в решетку катализатора CeM_xO (M = Cu, Ni, 0 < x < 5) было доказано методами рентгенографии, РФЭС, ЭПР, ДТГ.²⁰⁵ Внедрение атомов H и восстановление Ce⁴⁺ до Ce³⁺ приводит к расширению решетки CeO₂:



Выше, при рассмотрении никелевых катализаторов на носителях, мы неоднократно отмечали существование на поверхности двух видов активных центров: металлических (Ni) и окисленных (Ni²⁺). Разные центры образуются уже в процессе приготовления катализатора, например при встраивании NiO в решетку γ-Al₂O₃. Немодифицированные катализаторы Ni/Al₂O₃ с содержанием никеля 3.2–4.4% были изучены методом ТПР монооксида углерода.²⁰⁶ Степень восстановления никеля при 500°C не превышала 25%. Было обнаружено два типа адсорбции CO, которым соответствуют два пика образующегося при гидрировании метана. Метанирование происходит по схеме



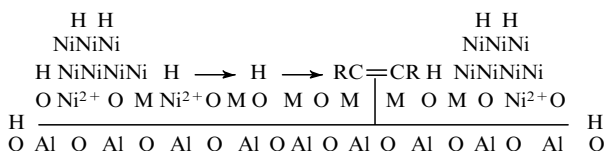
(величины E указаны в кДж·моль⁻¹).

Превращение CO(B) в CO(A) при температурах до 250°C протекает очень медленно, но после такого перехода CO(A) быстро гидрируется при 142–247°C. Таким образом, скорость метанирования на низкопроцентных катализаторах Ni/Al₂O₃ определяется скоростью превращения B в A, т.е. атомов Ni, взаимодействующих с NiO, в Ni-центры на поверхности металла. Гидрирование CO(B) требует значительно большей энергии активации, чем гидрирование CO(A).

Наличие центров с разной степенью окисления никеля характерно и для никелевых катализаторов на носителе, модифицированных ГПС. Рассмотрим возможный механизм гидрирования на этих катализаторах.

Гидроксильный покров, образующийся на модифицированной ГПС поверхности, существенно отличается от гидроксильного покрытия исходного носителя и бинарного никелевого катализатора. Он однороден и зависит от вида и концентрации модификатора и от концентрации металла.

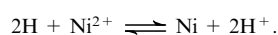
Гетерополисоли непосредственно участвуют в формировании металлсодержащих активных центров. При оптимальной концентрации ГПС, судя по электронно-микроскопическим снимкам (см. рис. 2), активная фаза распределяется равномерно, создавая центры зародышеобразования микрокристаллов никеля и стабилизируя образующийся при восстановлении металл. Частицы Ni распределены в дефектном слое модификатора, где может находиться и Ni²⁺. Они не контактируют непосредственно с носителем и проявляют исключительную термостабильность: удельная поверхность металла не изменяется вплоть до 600°C. Водород адсорбируется на поверхности Ni и диффундирует на поверхность модификатора (М) по механизму спилловера с возможным участием гидроксильных групп модификатора, как показано ниже (стрелками указано направление спилловера):



Органическое ненасыщенное соединение адсорбируется, по-видимому, на фазе модификатора. Таким образом, функции двух фаз катализатора — Ni и ГПС — различны. Можно предположить, что ионы Ni²⁺, образующиеся из металла, входят в структуру ГПС. Первоначальная активация водорода происходит на частицах Ni:



Затем протекает обратимая реакция



скопии было обнаружено образование в условиях реакции оксида Fe_3O_4 и карбида $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$, который далее превращается в $\epsilon\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$. Авторы работы²²¹ считают, что образование карбида является необходимым, но не достаточным условием для проявления каталитической активности. Катализатор с максимальным содержанием карбида не был самым активным.

Исследованием системы Fe-ZSM-5 методом мессбауэровской спектроскопии и РФА установлено,²¹⁷ что в исходном катализаторе присутствуют частицы размером 5–15 нм, содержащие Fe^{3+} . При обработке водородом 90% железа восстанавливается в $\alpha\text{-Fe}$. В условиях гидрирования CO образуются мелкие кластеры шпинели, гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ и $\chi\text{-карбид}$. В системе Fe-Mn —цеолит в тех же условиях образуются малые кластеры обращенной шпинели, $\chi\text{-карбид}$ и MnO .

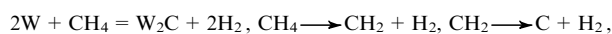
В аналогичных исследованиях никелевого катализатора гидрирования CO (метанирования)^{85, 87, 218} рассмотрено два метода приготовления исходной фазы NiO : 1) плазмохимический метод, при использовании которого формируются кубические кристаллы NiO , обладающие множеством точечных дефектов, с наиболее развитой гранью (100); 2) метод разложения NiCO_3 , позволяющий получать кристаллы пластинчатой формы с наиболее развитой гранью (111). При восстановлении водородом образца, полученного первым методом, происходит эпитаксиальное образование металлического никеля. На более поздней стадии в условиях реакции $\text{H}_2 + \text{CO}$ образуется поликристаллический карбид Ni_3C , после чего формируется трехфазная композиция металл + карбид + оксид, активная в метанировании CO . На образце, полученном вторым методом, вследствие эпитаксии на грани $\text{NiO}(111)$ сначала образуется гексагональный Ni_3C , размеры монокристаллов которого соответствуют размерам кристаллитов NiO . По достижении критического размера кристалл карбида освобождает поверхность NiO для наращивания следующей частицы. Фаза металлического никеля появляется в этом случае только при повышении температуры до 283°C , что может быть обусловлено разложением карбида. Скорость гидрирования CO на втором образце выше, чем на первом, однако прямой связи между скоростью реакции и содержанием карбида не найдено.

Образование карбидов было обнаружено и на кобальтовом катализаторе синтеза Фишера–Тропша.²²² Оно происходит в условиях гидрирования CO по реакции Будуара. В дальнейшем возможно участие карбидов в синтезе за счет прямого взаимодействия с водородом или промежуточного взаимодействия с водой. В присутствии карбидов селективность процесса сдвигается в сторону синтеза высших углеводородов.

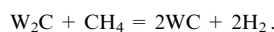
Таким образом, активными катализаторами гидрирования CO являются системы, в которых в условиях реакции могут формироваться оксидно-карбидные фазы. Последние исследования показали, что для протекания реакций с участием ненасыщенных соединений на карбидах вольфрама и молибдена также выгодно образование оксикарбидных структур.

Работы^{223–226} посвящены результатам изучения гидрогенолиза 2-метилпентана, n -гексана и метилциклопентана на карбиде вольфрама WC . Синтез последнего осуществлялся нагреванием WO_3 в смеси 20% $\text{CH}_4 + 80\%$ H_2 в режиме ТПР. В процессе восстановления образовывались промежуточные формы $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ и WO_2 и формировался углеродный слой. После 10-часового прогрева в указанной смеси при 800°C углеродный слой исчезал и появлялся WC с удельной поверхностью $12 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, обладающий бипористой структурой (преобладают поры диаметром 2 и 6 нм). На WC , напоминающем по каталитическим свойствам Ru , Ir и Ni , в присутствии H_2 протекают крекинг и, в незначительной степени, изомеризация.

По мнению авторов работы²²⁷, карбид вольфрама WC лучше получать в две стадии: сначала в результате карбидизации металлического W или WO_3 смесью 20% $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ при 650°C образуется W_2C и небольшое количество свободного углерода



а затем при 800°C — WC по реакции



В присутствии O_2 при $100\text{--}300^\circ\text{C}$ образуется сложная система, содержащая оксикарбидные фазы, WC , W_2C , WO_2 и металлический вольфрам.²²⁸ Свойства катализатора при этом резко изменяются, он становится похожим на платиновый бифункциональный катализатор и селективно ускоряет скелетную изомеризацию.

Большим достижением следует считать разработку методов приготовления карбидов с большой удельной поверхностью (до $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).^{229–233} Гексагональная фаза Mo_2C образуется при взаимодействии активированного угля с парами MoO_3 . Непрореагировавший уголь сгорает в объеме карбида и может повышать механическую прочность зерен катализатора. По данным РФЭС, на поверхности находится только карбид, но соприкосновение с кислородом приводит к образованию оксидной пленки. Оксидный кислород нельзя удалить с поверхности Mo_2C нагреванием в водороде при температурах до 850°C без частичной декарбидизации. Чтобы избежать этого, применяют обработку катализатора смесью $\text{H}_2 + \text{углеводород}$, а также пропитывают Mo_2C или WC перед термической обработкой небольшими количествами солей металлов VIII группы, которые ускоряют рекарбидизацию.

Однако кислород не всегда является ядом для карбидных катализаторов. Благодаря случайному подосу воздуха в каталитическую установку было сделано открытие:^{229–233} окисленный Mo_2C способен катализировать в присутствии H_2 скелетную изомеризацию n -гексана в метилпентаны и диметилбутаны без образования ароматических соединений. Это создает возможность риформинга углеводородов в высокооктановое и неканцерогенное топливо. Более эффективный катализатор может быть получен обработкой карбида воздухом в течение 14 ч при 350°C . На его поверхности образуется слой оксикарбида. По данным РФЭС, большая часть молибдена на поверхности этого катализатора (в отличие от Mo_2C) находится в состоянии Mo(VI) . Рентгеновские измерения показали, что его структура соответствует структуре MoO_3 , но на поверхности кислородные вакансии $\square_{\text{O}}$ заполняются атомами углерода, блокирующими образование MoO_2 .¹⁹⁵

Такой оксикарбид обладает не только хорошей селективностью, но и высокой активностью и коксоустойчивостью. Он в 25 раз активнее катализатора $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, но, в отличие от последнего, мало отравляется коксом и сохраняет каталитическую активность в течение длительного времени. При добавлении метилциклопентана в n -гептан катализатор медленно дезактивируется из-за блокировки активных центров образующимися олефинами, которые легко подвергаются гидрированию. Для регенерации достаточно небольшого прогрева катализатора в атмосфере кислорода.²³³

Высокую каталитическую активность в гидрировании изопропилбензола проявляет оксинитрид. В ходе реакции его активность растет за счет карбидизации:²³⁴ $\text{MoN}_{0.7}\text{O}_{0.7}$ превращается в $\text{MoC}_{0.27}\text{N}_{0.14}\text{O}_{0.76}$.

VII. Механохимическая обработка катализаторов гидрирования

Механохимическая обработка твердых тел в большинстве случаев приводит к их измельчению и образованию различных дефектов. Многие исследователи применяли для обра-

ботки катализаторов механохимические методы, поскольку каталитическая активность обычно (хотя и не всегда) возрастает с увеличением площади поверхности и дефектности. При этом важно, чтобы полученные изменения сохранялись в условиях катализа.

В работе²³⁵ было исследовано образование дефектов при механохимической обработке типичного катализатора ZnO в планетарной центробежной мельнице с помощью шаров из нержавеющей стали диаметром 0.5 см. По данным электронной микроскопии и рентгенографии, при малых временах механохимического воздействия ($\tau < 180$ с) происходит незначительное изменение структуры и размеров частиц. При $180 < \tau < 600$ с наблюдается растрескивание кристаллических блоков, их взаимное смещение и разворот, релаксация микроискажений в направлении (001) и их рост в других направлениях. При $600 < \tau < 1200$ с начинается распад кристаллов на первичные кристаллические блоки размером 5–10 нм и образование вторичных агрегатов глобулярной формы размером более 1000 нм, а также релаксация микроискажений, возникающих в результате разрушения кристаллов. Таким образом, общая картина не сводится к простому росту площади поверхности и дефектности катализатора.

Механизм изменений, происходящих при механообработке сложных оксидов со структурой перовскита, изучен в работе²³⁶. Порошки BaTiO₃ и SrTiO₃ обрабатывали в эксцентриковой мельнице, дозу поглощенной энергии определяли калориметрическим методом²³⁷. С ростом дозы поглощенной энергии удельная поверхность увеличивалась с 7–8 до 25 м²·г^{–1}, область когерентного рассеяния (ОКР) уменьшалась со 150 до 20 нм, возникали микроискажения и точечные дефекты (парамагнитные центры с концентрацией до 10¹⁸ г^{–1}). Было показано, что каждая частица порошка состоит из нескольких блоков ОКР, причем общая площадь поверхности ОКР составляет ~60 м²·г^{–1}. На дефекты, сохраняющиеся после окончания механообработки, приходится лишь небольшая часть механохимической энергии. Температура спекания частиц после механообработки снижается на 300°C. Если обработку проводить в воде, размеры ОКР соответствуют размерам частиц, а микроискажения незначительны.

Механизм механохимических превращений зависит от химических и электронных свойств твердого тела.²³⁸ В ковалентных диэлектриках, например в SiO₂, дефекты после механообработки сохраняются лучше, чем в полупроводниковых металлах. Применение при синтезе катализаторов механохимических методов может привести не только к образованию дефектов и увеличению поверхности, но и к различным химическим эффектам. Таким способом могут быть получены, например сплавы FeAl или FeW, не образующиеся при использовании обычных методов из-за малой подвижности атомов, и даже аморфные сплавы. К механохимической обработке часто прибегают при синтезе сложных оксидных систем из смеси оксидов, когда обычный термический синтез требует применения очень высоких температур, которые трудно достичь. Механохимическим разложением солей и гидроксидов можно получить оксиды с сохранившимся неупорядоченным состоянием атомной структуры.

В работах^{85, 215} изучено влияние механохимической обработки на свойства катализаторов гидрирования СО. Выше упоминалось об образовании двухфазной системы оксид–карбид в катализаторе на основе α -Fe₂O₃ в условиях гидрирования СО. Был исследован также катализатор, полученный из α -Fe₂O₃, предварительно подвергнутого действию высокого давления со сдвигом на наковальне Бриджмена. Известно, что такая механохимическая обработка вызывает образование большого числа дефектов. Воздействие реакционной среды на «дефектный» образец проявляется раньше, чем на «бездефектный». На первой стадии дефектный α -Fe₂O₃ быстро превращается в магнетит,

однако его каталитическая активность ниже активности бездефектного образца. На электронно-микроскопических снимках дефектного образца видны отдельные частицы оксида и карбида, а также небольшое количество интеркалированных частиц. Размер частиц в этом образце меньше, чем в бездефектном, но меньше и протяженность границ карбид–оксид, а именно она определяет каталитическую активность.

В реакции гидрирования СО была изучена также активность аморфных высокодисперсных сплавов Fe–Ni–O, полученных трением двух быстро вращающихся дисков, изготовленных из железа и никеля. За счет изменения условий трения удалось получить сплав состава Fe₂₀Ni₂₀O₆₀, на поверхности которого формируются кластеры с преимущественно ионным типом связи Fe–O, и сплав Fe₃₀Ni₄₀O₃₀, в котором, по данным РФЭС и Оже-спектроскопии, преобладают кластеры с ковалентным характером связи Fe–O. Первый сплав проявляет каталитическую активность в реакции гидрирования СО в СН₄ и углеводороды C₂–C₄, второй неактивен. В условиях катализа на первом сплаве формируются нестехиометрический оксид Fe₃O_{4–x}, карбид FeC_y и металлический никель. Вся поверхность второго сплава покрыта нереакционноспособным оксидом FeO_x, а в его объеме образуются шпинель NiFe₂O₄ и твердый раствор железа в никеле.

На формирование активных центров гидрирования СО определяющее влияние оказывает тип химической связи. На поверхности активного катализатора имеются фазы карбида и оксида железа, а металлическое железо не участвует в формировании активного центра. В бинарном сплавном катализаторе железо находится преимущественно в окисленном, а никель — преимущественно в металлическом состоянии. Активация H₂ происходит, по-видимому, на Ni, а активация СО — на Feⁿ⁺.

Непосредственно в механохимическом реакторе в условиях размала смесей металлов был осуществлен синтез Фишера–Тропша.²³⁹ При размале образуются аморфные сплавы Ni₄₀Zr₆₀, Ni₆₀Zr₄₀, Pd₃₀Zr₇₀, M₃₀Ti₇₀ (M = Fe, Co, Cu), M₃₀Ti₇₀ (M = Ni, Pd), катализирующие гидрирование СО. Сплав Ni₃₀Ti₇₀ проявляет 100%-ную селективность. Детальное исследование структурных изменений в никель–циркониевом сплаве во время гидрирования СО показало, что при длительном размале образуются фазы ZrO, ZrO₂, Ni и, возможно, ZrH₂ и ZrC. Оксиды циркония образуются благодаря диссоциации СО на сегрегированном никеле. Гидрирование СО было изучено также в условиях механообработки гидридов титана, ванадия и циркония. В отличие от реакции на аморфных сплавах титана и циркония, образование на упомянутых гидридах углеводородов происходит без индукционного периода. Конверсия СО достигает стационарного уровня и начинает снижаться, когда содержание водорода в металле становится недостаточным для поддержания стехиометрии реакции.

Аналогичная работа была выполнена авторами статей^{240, 241}. Порошки аморфного сплава ZrNi_{1–x} обрабатывали в вибрационном механохимическом реакторе, представляющем собой цилиндрическую стальную камеру со стальными шарами диаметром 6–7 мм.²⁴² Аморфный сплав получали в том же реакторе механохимическим сплавлением порошков Ni и Zr. Опыты проводили в статическом и проточном режимах; в первом случае проводили масс-спектрометрический, а во втором — газо-хроматографический анализ.

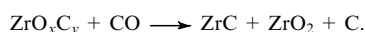
Сорбция водорода в условиях механохимической обработки быстро возрастала с увеличением дозы поглощенной энергии и достигала максимума. Количество поглощенного водорода было примерно пропорциональным содержанию циркония в сплаве. По данным РФА, при взаимодействии водорода с цирконием образуется гидрид ZrH₂, а с ZrNi — α -ZrNiH₂. После прекращения механохимической обработки

поглощение H_2 продолжалось с затухающей скоростью вплоть до образования стехиометрического гидрида.

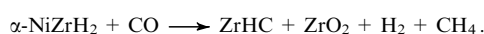
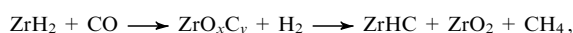
Хемосорбция CO в этих условиях увеличивается пропорционально дозе поглощенной энергии и содержанию циркония в смеси. Она протекает по диссоциативному механизму и сопровождается окислением циркония



Кроме того, происходит обратимая сорбция CO в количествах, соответствующих содержанию никеля. При больших дозах поглощенной энергии оксикарбиды циркония разлагаются

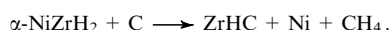


После насыщения сплава водородом, т.е. после формирования гидридов ZrH_2 и $ZrNiH_2$, в условиях механохимической обработки в потоке CO образуются метан, немного этана и водород:



После прекращения механохимической обработки метан продолжает выделяться с уменьшающейся скоростью. Обработку можно проводить и в потоке смеси CO + H_2 . Скорость образования метана в этом случае в 5–10 раз ниже, чем в стадийном процессе (при гидрировании CO растворенным водородом) в тех же условиях.

Графит при механохимической обработке NiZr-сплава также подвергается гидрированию с образованием метана (а при большой дозе — и этана)



Таким образом, в процессе механохимической обработки растворенный водород приобретает подвижность, необходимую для осуществления реакций как на поверхности, так и в объеме порошка. Интересно, что типичный катализатор гидрирования — никель — является в этом случае балластом, а активация водорода происходит с участием циркония. Кроме инерционного процесса гидрирования CO растворенным водородом, протекает также безынерционный механохимический процесс, ведущий к образованию короткоживущих промежуточных соединений на поверхности.

VIII. Сульфидные катализаторы гидроочистки

1. Приготовление оксидных предшественников

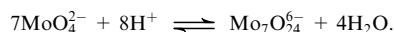
В первых главах обзора говорилось об использовании Ni—Mo-, Ni—W-, Co—Mo- и Co—W-оксидных катализаторов для гидрирования ненасыщенных соединений, в частности для гидрооблагораживания. Однако в промышленности наиболее широко применяются сульфидные катализаторы гидроочистки, получаемые из соответствующих оксидных предшественников.

Главными компонентами сульфидных катализаторов гидроочистки (гидрообессеривания, гидродеазотирования, гидродеметаллизации, гидрирования кислородсодержащих и ароматических соединений в нефтях), как правило, являются Co (или Ni) и Mo (или W). Никель дешевле кобальта и обеспечивает более высокую скорость гидрирования, но способствует перегидрированию, что приводит к повышенному расходу водорода и снижению октанового числа продуктов. Вольфрам по каталитическим свойствам похож на молибден, однако дороже последнего.

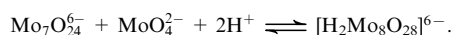
Большой активностью обладает рутений, но этот металл весьма дорог. Катализатор NiRu/Al₂O₃ в 30 раз более активен в процессах гидрирования, чем RuS/Al₂O₃.²⁴³

Приготовлению катализаторов гидроочистки, их формированию в условиях катализа и механизмам протекающих реакций посвящено огромное количество исследований (см., например, обзоры^{5,244,245}). Обычно применяют катализаторы, нанесенные на γ -Al₂O₃ или на углерод. Более высокую активность, чем катализаторы на основе γ -Al₂O₃, проявляют катализаторы на η -Al₂O₃, что объясняется большей прочностью связи MoO₃ с этим оксидом алюминия и большей легкостью последующего сульфидирования.²⁴⁶

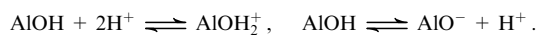
Предшественником MoO₃ является молибдат аммония (NH₄)₂MoO₄. В кислой среде образуются полимолибдаты



При высокой концентрации молибдата аммония происходит дальнейшая конденсация



При pH > 7 полимолибдаты деконденсируются вновь образуя MoO₄²⁻. В этих кислотно-основных процессах участвует амфотерная по своей природе поверхность Al₂O₃



При получении катализаторов методом пропитки для образования полимолибдатных частиц необходимо поддерживать pH ниже изоэлектрической точки данного носителя (3–6 для Al₂O₃ и ниже 2 для SiO₂). После пропитки катализатор сушат при 250–300°C и прокаливают на воздухе при 500–550°C. Дисперсность частиц MoO₃ при этом мало изменяется. Исследования различными физическими методами (раман-спектроскопия, ИКС, EXAFS и др.) показали, что при типичных концентрациях MoO₃ (10–12%) исходные молибдаты образуют с Al₂O₃ связи Al—O—Mo и имеют вид островков толщиной в два монослоя, состоящих из семи атомов молибдена.²⁴⁴

Носитель можно пропитывать растворами гетерополисолей, например гетерополимолибдатов никеля или кобальта.²⁴⁷ Однако при этом из-за сильного взаимодействия ГПС с OH-группами Al₂O₃ предшественник не проникает в поры, и вместо равномерного имеет место «корочковое» распределение активного компонента на носителе. Для приготовления катализаторов используют и тиогетероанионы.²⁴⁸

Другим методом приготовления Mo—Al—O-катализаторов является механическое смешение оксидов MoO₃ и Al₂O₃ в присутствии воды при 400–500°C. Образующаяся система обладает практически такими же каталитическими свойствами, как контакт MoO₃/Al₂O₃, полученный пропиткой.²⁴⁴

Очень высокую удельную поверхность (174–184 м²·г⁻¹) имеет катализатор, сформированный при осаждении MoO₃ на SiO₂ в азотнокислом растворе смесью мочевины и тиоацетамида с последующей сушкой при 120°C и сульфидированием при 400°C.²⁴⁹

Второй компонент («промотор») наносят пропиткой носителя нитратами кобальта или никеля, причем последовательность пропитки может быть разной. Полагают,²⁴⁴ что повышению активности катализатора способствует пропитка носителя сначала солями молибдена, а потом кобальта. Но существует и противоположная точка зрения, согласно которой выгоднее сначала пропитывать носитель солями кобальта или одновременно осуществлять пропитку Co- и Mo-содержащими соединениями. Ионнообменное введение Co²⁺ или Ni²⁺ после нанесения молибдена лучше проводить при низких pH.

Двухстадийный метод приготовления катализатора предусматривает пропитку γ -Al₂O₃ в псевдоожиженном слое раствором (NH₄)₂Mo₇O₂₄ при постоянном pH 7, прокаливание на воздухе при 500°C, а затем пропитку нитратами никеля или кобальта до заполнения пор и новое прокаливание при 500°C.²⁵⁰

Активные катализаторы гидрирования получают с использованием тиосолей, например, пропиткой носителя смесью $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и последующим нагревом в смеси $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ при 400°C .²⁵¹

Нанесенные $\text{Co}-\text{Mo}-\text{S}$ -катализаторы получают, обрабатывая порошки MoO_3 и Co_3O_4 горячим раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или смешивая растворы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, затем добавляют $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, сушат и прокачивают. Во втором случае катализатор содержит больше лабильной серы, характеризуется более высокой дисперсностью фазы Co_9S_8 и активностью, но быстрее дезактивируется.^{252, 253}

Имеются данные о том, что активность катализатора зависит от кислотности носителя.²⁵⁴ Это объясняют наличием поверхностных OH -групп, способных взаимодействовать с солями молибдена и кобальта.

Прокаливание катализатора проводят при $400-600^\circ\text{C}$, когда соли полностью разлагаются, но еще не происходят нежелательные твердофазные реакции. Согласно данным, полученным различными физическими методами,²⁴⁴ после прокачивания $\text{Mo}-\text{Al}$ -катализаторов на поверхности Al_2O_3 появляется аморфная фаза MoO_3 и возникают анионы типа $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$. Объемная фаза MoO_3 при этом не образуется.

Прокаливание смешанных катализаторов приводит к образованию полимолибдатов, MoO_3 , CoMoO_4 или NiMoO_4 , Co_3O_4 , либо NiO , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Ni}(\text{Al}_x\text{Mo}_{4+1.5x})$ ($x = 0.1-1.0$) и алюминатов Co или Ni .^{244, 255-258} При низких температурах прокачивания кобальт находится преимущественно в октаэдрической координации. С содержанием кобальта именно в такой форме коррелирует активность катализатора после сульфидирования. С повышением температуры в результате внедрения в решетку Al_2O_3 образуется также тетраэдрический кобальт, который сульфидируется труднее. Поэтому прокачивание при температурах выше 600°C нецелесообразно.

Никель при прокачивании приобретает октаэдрическую координацию и сильнее взаимодействует с решеткой Al_2O_3 , чем кобальт. Существует мнение,²⁵⁹ что образование молибдатов никеля или кобальта или изополимолибдатов, удаляемых экстракцией водой, полезно для дальнейшего сульфидирования и образования смешанной NiMo - или CoMo -фазы. Введение заранее приготовленного NiMoO_4 в $\text{Ni}-\text{Mo}-\text{Al}$ -матрицу позволяет увеличить активность катализатора.

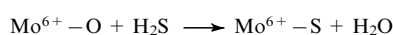
Содержание активного компонента зависит от удельной поверхности носителя. Обычно на Al_2O_3 удается нанести от 8 до 15 мас.% молибдена, что соответствует удельной поверхности Al_2O_3 , равной $\sim 250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Отношение $\text{Co}:\text{Mo}$ изменяется в пределах от 0.1 до 1.0. Соотношение между молибденом и кобальтом или молибденом и никелем зависит от последовательности пропитки. В наилучших катализаторах оно равно 2.

Активные катализаторы могут быть получены при разложении карбониллов кобальта и молибдена на носителе.^{260, 261}

Максимальный эффект промотирования катализаторов $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ добавкой WO_3 достигается при отношении $W:(W + \text{Mo}) = 0.25$. Пропиткой носителя сначала раствором соли вольфрама, а потом раствором соли кобальта получают более активные катализаторы, чем при обратной последовательности пропитки. По данным ЭПР и РФЭС вольфрам способствует изменению координации молибдена от октаэдрической к тетраэдрической и облегчает его восстановление.²⁶²

2. Сульфидирование оксидов

Сульфидирование катализаторов $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при низких температурах приводит к замещению атомов кислорода на серу



и образованию мостиковых связей $\text{Al}-\text{O}-\text{Mo}-\text{SH}$ или $\text{Al}-\text{O}-\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix}$ (см.²⁶³).

Формирующиеся при этом частицы содержат по семь атомов Mo . Продолжительное сульфидирование при температуре выше 300°C приводит к восстановлению Mo^{6+} в Mo^{4+} и к образованию, по данным электронной микроскопии,^{244, 264, 265} плоских гексагональных частиц MoS_2 размером менее 3 нм, удерживаемых на поверхности связями $\text{Mo}-\text{O}-\text{Al}$ и расположенных преимущественно перпендикулярно поверхности Al_2O_3 . Имеются данные²⁶⁶ об образовании при неполном сульфидировании серосодержащих $\text{Co}-\text{Mo}$ -гетерополисоединений.

При оптимальной температуре сульфидирования (400°C) связи $\text{Mo}-\text{O}-\text{Al}$ разрываются, а частицы MoS_2 располагаются параллельно поверхности носителя и укрупняются, причем соотношение между базальными и боковыми гранями частицы остается постоянным. Однако ориентированного роста (эпитаксии) MoS_2 на Al_2O_3 не происходит: частицы связаны между собой физическими силами. Чем меньше средние размеры частиц MoS_2 и WS_2 , тем выше активность катализатора в процессах гидрообессеривания.²⁵⁷ Более высокая активность, по-видимому, достигается при неполном сульфидировании MoO_3 .²⁶⁷ Полное превращение кислородсодержащей поверхностной фазы в MoS_2 происходит только при 970°C , но при такой высокой температуре фаза MoS_2 спекается.^{268, 269}

По-видимому, природа носителя не очень влияет на конечные формы оксидов и сульфидов молибдена и вольфрама. Чаще оказывается, что Mo/C активнее, чем $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.²⁷⁰ В молибденовом катализаторе, нанесенном на активный уголь, были обнаружены изолированные ионы молибдена или очень дисперсные частицы MoO_3 , которые на угле сульфидируются быстрее, чем на Al_2O_3 : уже при 400°C сульфидирование заканчивается. После сульфидирования MoS_2 образует на Al_2O_3 пластинки, а на угле — трехмерные частицы. Это объясняется более сильным взаимодействием оксидного предшественника с поверхностью Al_2O_3 , чем с углеродом. Каталитическая активность MoS_2 на угле выше, чем на оксиде алюминия.^{271, 272}

Авторы работы²⁷³ наблюдали несколько иную ориентацию частиц MoS_2 на носителе: на Al_2O_3 и SiO_2 ими были обнаружены пластинки, ориентированные перпендикулярно поверхности, а на TiO_2 и ZrO_2 — плоские частицы. Каталитическая активность последних была выше.

Обработка системы $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ смесью $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ при комнатной температуре приводит к образованию MoO_3S_y , при 150°C появляются частички MoS_3 , а при $250-270^\circ\text{C}$ — фаза MoS_2 .²⁷⁴ В системе $\text{Co}-\text{Mo}-\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$, по данным электронной микроскопии, образуются частицы MoS_2 , размер которых с ростом температуры сульфидирования увеличивается от 1 до 1.5 нм.²⁷⁵ Эти частицы связываются между собой в цепочки. При большом содержании кобальта образуется фаза Co_9S_8 .²⁷⁶ В $\text{Ni}-\text{Mo}-\text{S}$ - и $\text{Ni}-\text{W}-\text{S}$ -катализаторах наряду со смешанными фазами наблюдалась также фаза NiS .²⁷⁷

По данным ЯМР и EXAFS, основной активной фазой молибденсульфидного катализатора являются пластинки MoS_2 с координацией Mo 4 или 5, по ребрам которых располагаются атомы Co .²⁴⁴ Образование сплошной фазы MoS_2 , происходящее, например, после длительной работы катализатора, приводит к дезактивации последнего. Такие же фазы, образующиеся на SiO_2 и угле, менее прочно связаны с этими носителями, чем с Al_2O_3 .

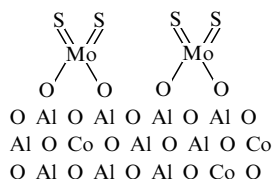
Для моделирования сульфидных катализаторов гидроочистки на грань $\text{Mo}(110)$ наносили несколько слоев серы и затем напыляли Zn или Co .²⁷² Оказалось, что цинк и кобальт ускоряют сульфидирование молибдена. Была отмечена корреляция между гидродесульфорирующей активностью катализаторов и легкостью сульфидирования молибдена. В

присутствии цинка или кобальта атомы Мо становятся координационно-ненасыщенными.

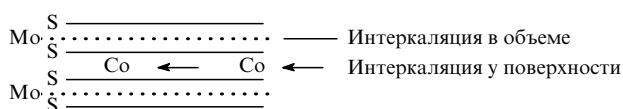
3. Роль различных фаз в сульфидных катализаторах

Для выяснения роли различных фаз в формировании активной поверхности рассмотрим существующие модели сульфидных катализаторов.⁵

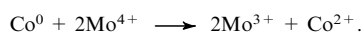
1. Структурная модель катализатора Co—Mo/Al₂O₃ предполагает образование монослоя молибдена на поверхности оксида алюминия.²⁷⁸ Согласно этой модели, связь Мо с поверхностью Al₂O₃ осуществляется через ОН-группы, а ионы Co²⁺ замещают ионы Al³⁺ в поверхностном слое. При сульфидировании один ион S²⁻ благодаря своему большому размеру замещает два иона O²⁻.



2. В модели интеркаляции первоначально предполагалось, что ионы кобальта (никеля) внедряются между слоями структуры MoS₂ (WS₂).²⁷⁹ Впоследствии оказалось, что интеркаляция внутри решетке невозможна, и модель была модифицирована. Теперь считается, что ионы Co внедряются вблизи поверхности сульфида:



Атомы промотора взаимодействуют с MoS₂ (см.²⁸⁰)



3. Согласно модели контактного синергизма,^{257, 281} водород активируется на фазах Co₉S₈ или NiS, а гидрируемое соединение (обычно тиофен) — на фазе MoS₂. Между этими фазами осуществляется спилlover водорода. Более поздняя измененная модель предусматривает спилlover между фазами CoS₂ и CoMoS.²⁸²

В последнее время возобладало мнение, что сульфидные фазы Co₉S₈ и NiS, по-видимому, не играют особой роли в процессах гидроочистки.^{5, 283–296} С помощью различных физических методов (EXAFS, ЯМР, РФА и др.) было обнаружено образование некоей «Co—Mo—S-фазы», в которой атомы Co расположены на боковых гранях или ребрах микропластинок MoS₂. Координационное число Co, по данным EXAFS, равно 4 или 5. Катализатор MoS₂/Al₂O₃ после сульфидирования совершенно не подвержен дезактивации. Оптимальное соотношение между Co и Mo определяется именно расположением атомов Co по краям частиц MoS₂. При большом содержании кобальта все его количество не может разместиться по краям MoS₂.

Методом мессбауэровской спектроскопии²⁴⁵ показано, что при сульфидировании CoMo/Al₂O₃ и CoMo/C образуются такие же частицы CoS, как и в системах Co/Al₂O₃ и Co/C соответственно. Это ставит под сомнение концепцию «Co—Mo—S-фазы» и порождает подозрение, что фаза MoS₂ является простым разбавителем. Однако, как полагают, системы CoMoS/C и CoMoS/Al₂O₃ могут различаться. Катализатор Co/C всего лишь в 3 раза менее активен, чем CoMoS/C, тогда как Co/Al₂O₃ и CoMoS/Al₂O₃ отличаются друг от друга значительно сильнее.

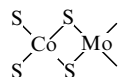
По данным работы²⁴⁵, в системе Co—Mo—S атомы Co расположены по краям кристаллитов MoS₂. Фаза Co₉S₈

также существует, однако ее функция сводится не к спилloverу водорода, а к роли дополнительного носителя фазы Co—Mo—S.

По аналогии с «Co—Mo—S-фазой», предполагается существование и «Ni—Mo—S-фазы».^{255, 256} Модифицированный никелем сульфид MoS₂ поглощает в 3 раза больше водорода, чем чистый MoS₂.²⁹⁷ Избыточная фаза Ni₃S₂ может быть удалена путем растворения из Ni—Mo-катализатора, и это не изменяет его каталитическую активность.²⁹⁸

Синтезированы также катализаторы на основе так называемых фаз Шевреля M₃Mo₆Z₈, где Z = S, Se или Te, а M — переходный металл.²⁹⁹ В этих фазах катион переходного металла может находиться не на ребрах, а внутри объема сульфидной фазы. Такие системы отличаются от обычных смешанных сульфидных катализаторов.

На основе данных ЯМР ⁵⁹Co было высказано предположение,^{287, 300} что высокая активность системы Co—Mo—S обусловлена наличием в ней атомов кобальта с нарушенным тетраэдрическим окружением. В такой системе имеется и октаэдрический кобальт, но с каталитической активностью коррелирует только концентрация тетраэдрического кобальта. Активный центр, как предполагают, имеет следующую структуру:



Электронный переход стабилизирует структуру Co_{tetr}—S—Co_{oct}—S—Mo—S.

Появление фазы NiWO₄ в Ni—W—Al-катализаторах при прокаливании смеси NiO + WO₃ снижает эффективность последующего восстановления и сульфидирования. В результате образуются неупорядоченная фаза WS₂ и ионы Ni²⁺ и Ni³⁺, но не фаза NiS.^{301, 302} Более высокая активность катализатора Ni—W/C по сравнению с Ni—W/Al₂O₃ вызвана, как полагают,³⁰³ тем, что в первом активный никель связан с шестью атомами серы. Основное преимущество использования в качестве носителя углерода заключается, по-видимому, в том, что он, в отличие от Al₂O₃, не обладает кислотными свойствами и не подвергается закоксовыванию.³⁰⁴

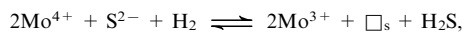
Роль кобальта (никеля) в смешанном катализаторе может быть двоякой. По одним предположениям, кобальт (или никель) способствует восстановлению MoO₃ (см.³⁰⁵) или WO₃ (см.³⁰⁶). Существует и противоположная точка зрения,³⁰⁷ согласно которой Ni³⁺, внедренный в слой MoO₃, снижает способность последнего к восстановлению. Распространено также мнение,^{268, 285, 299, 308, 309} что кобальт стабилизирует микрочастицы MoS₂ в дисперсном состоянии, не давая им спекаться. Другие авторы считают,^{283, 286, 300, 301} что Co не увеличивает дисперсность MoS₂, но участвует в активации водорода. Имеются также данные о том, что кобальт ускоряет сульфидирование MoO₃ (см.^{310–312}) и подавляет дезактивацию катализатора после сульфидирования.^{287, 313}

В системе CoMoS/Al₂O₃ сера гидрируется при более низкой температуре, чем в системах CoS/Al₂O₃ или MoS₂/Al₂O₃. Легкость гидрирования серы коррелирует с каталитической активностью.³¹⁴ Более высокая скорость гидрирования серы в составе MoS₂ наблюдалась и при нанесении Co, Ni или Fe на пластинку MoS₂.³¹⁵

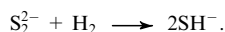
Присутствие никеля в Ni—Mo-катализаторе гидрообессеривания способствует восстановлению MoO₃ до MoO₂ и частично до Mo.³⁰⁸ Таким образом, никель может быть катализатором восстановления MoO₃. Кобальт также ускоряет восстановление Mo(VI) в Mo(IV) и даже в Mo(III).^{316, 317} При этом в сульфидном слое создаются вакансии.

4. Механизм гидродесульфуризации

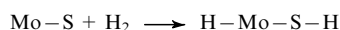
Наиболее распространенный механизм гидрообессеривания включает образование анионных вакансий в сульфидном слое и последующее их заполнение серой из серосодержащего соединения, например тиюфена.^{244, 278, 318, 319} Молекула тиюфена адсорбируется перпендикулярно поверхности. Вакансии могут либо изначально присутствовать в фазе MoS_2 , вероятнее всего на краях пластинок, либо образовываться при восстановлении сульфида водородом



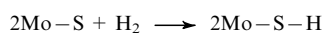
Низковалентные формы молибдена действительно были обнаружены методами ИКС и ЭПР. Теми же методами выявлено образование в условиях катализа S—H-групп, а методом РФЭС — образование низковалентной серы в виде S^- или $(\text{S}-\text{S})^{2-}$ (см.^{316, 320, 321}). Дисульфидные группы, расположенные, возможно, на ребрах MoS_2 , могут участвовать в активации водорода



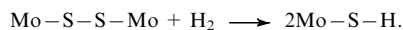
Формы водорода в сульфидных катализаторах были изучены методами ИК-спектроскопии и нейтронографии.³²² Полосы, отвечающие колебаниям связей Co—H и Mo—H, после адсорбции H_2 на системах $\text{CoMo}_{1.3}\text{S}_{1.6}$, MoS_2 и Co_9S_8 не обнаружены, но наблюдались полосы колебаний S—H. Отсюда был сделан вывод, что при адсорбции H_2 процессы типа



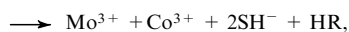
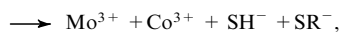
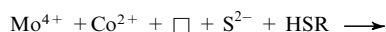
не протекают, зато идут реакции



или



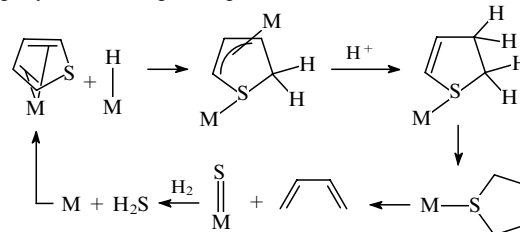
Атомы Co (Ni) могут непосредственно участвовать в формировании активного центра или соседствовать с вакансией у краевого атома молибдена. Наблюдались корреляции между количеством атомов кобальта в катализаторе и числом краевых атомов молибдена. По данным EXAFS,^{323, 324} вакансии образуются вблизи атомов кобальта. Это подтверждено, в частности, экспериментами по адсорбции селенофена (аналога тиюфена).³²⁵ Вакансии, имеющиеся в фазе $\text{Co}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_{2\pm\delta}$, участвуют в реакциях



По данным ТПР,³²⁶ в системе Co—Mo—S сера связана слабее, чем в Co_9S_8 или в MoS_2 : пик H_2S наблюдается при более низкой температуре. Однако изучение изотопного обмена меченого сероводорода H_2^{35}S с катализаторами $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ неожиданно показало, что скорость обмена на $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ниже, чем на $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, а на последнем ниже, чем на $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$.³²⁷ По мнению авторов, это можно объяснить участием в реакции атомов серы, связанных и с молибденом, и с никелем. Результаты, полученные в работе³²⁶, можно объяснить и протеканием реакции по ассоциативному механизму без участия вакансий.

Как показали опыты с ^{35}S , убыль серы, удаляемой из катализатора при ее взаимодействии с водородом, восполняется за счет серы тиюфена.³¹⁸ Количество подвижной серы и каталитическая активность возрастают в присутствии промотора (Co, Ni).

Согласно данным из работ^{328, 329}, в качестве промежуточного соединения в реакции гидродесульфуривания тиюфена образуется дигидротиюфен



Представление об ассоциативном механизме гидрогенолиза тиюфена без участия вакансий сульфидного слоя было выдвинуто и в работе³²³, где предполагается, что на Co(Ni)—Mo—S-катализаторе тиюфен адсорбируется в координационной сфере кобальта, а диссоциативная адсорбция H_2 происходит на концевых атомах серы, ограничивающих электронейтральную макромолекулу MoS_2 . Эта точка зрения нуждается в более серьезных доказательствах.

Существуют разные мнения о природе активных центров гидрирования различных органических соединений. Согласно наиболее распространенным представлениям, активными центрами гидродесульфуривации служат атомы молибдена или кобальта на боковых гранях MoS_2 .⁵ Была обнаружена линейная связь между активностью катализаторов гидродесульфуривации и числом центров на боковых гранях MoS_2 , определяемых методом EXAFS *in situ*.³²⁶ Существует зависимость между активностью катализаторов и концентрацией в них Mo^{5+} (по данным ЭПР).³³⁰ Активность WS_2 в гидрировании бензола коррелирует с измеряемой методом ЭПР концентрацией вакансий $\square_s$ на боковых гранях сульфида.²⁷⁵

Для изучения механизма гидрообессеривания тиюфена на катализаторе Co—Mo/ Al_2O_3 были использованы методы ТПД, ТПР и дейтериевого изотопного обмена.^{331–335} Спектры ТПР и ТПД тиюфена, дигидротиюфена и бутантиола на $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Co—Mo/ Al_2O_3 очень похожи, но на кобальтсодержащем катализаторе несколько сдвинуты в сторону более низких температур. В то же время на Co/ Al_2O_3 вид спектров был совершенно другим и большинство продуктов, выделявшихся в условиях ТПР на первых двух системах, в этом случае не образовывалось, а водород десорбировался при более низкой температуре. Эти результаты подтверждают традиционную точку зрения, согласно которой тиюфен адсорбируется на анионной вакансии MoS_2 , а водород активируется на кобальте. Мы не можем сказать, находятся ли Co- или Mo-центры в разных фазах или в различных кристаллографических положениях в одной фазе, но, по-видимому, они пространственно не разделены. Во всяком случае никаких результатов, опровергающих эту точку зрения, получено не было.

Десорбция тиюфена при низких температурах, свойственная всем катализаторам, происходит, скорее всего, из слабо связанного π -адсорбированного состояния. Высокотемпературная десорбция тиюфена, характерная для катализаторов Mo/ Al_2O_3 и Co/ Al_2O_3 , по-видимому, относится к дегидрированным формам. Прочное удерживание молекулы поверхностью в таких случаях обеспечивается как связью атома серы, так и σ -связями (возможно, несколькими) атомов углерода в кольце. При дефиците поверхностного водорода лимити-

рующей стадией десорбции тиофена может быть взаимодействие таких поверхностных комплексов с атомами водорода.

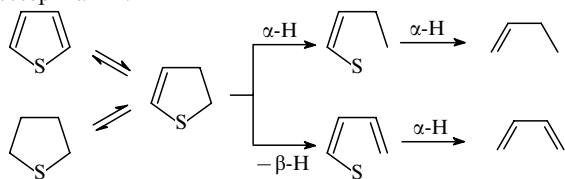
Чтобы протекала десульфуризация, адсорбированную молекулу S-содержащего соединения необходимо активировать. Для этого, во-первых, должна быть образована достаточно прочная связь атома серы с поверхностью и, во-вторых, создано окружение реагирующей молекулы серосодержащего соединения атомами водорода, расположенными в непосредственной близости от нее. В режиме ТПР формирование такого комплекса с подвижным водородом может происходить при участии водорода, мигрирующего по механизму обратного спилловера с носителя.

Совпадение кинетических параметров образования углеводородов C₄ из тиофена и тетрагидротиофена свидетельствует о том, что гидродесульфуризация этих соединений на молибденовом и кобальт-молибденовом катализаторах идет через одни и те же интермедиаты. Такими интермедиатами могут быть дигидротиофены.

Существенно более легкая десульфуризация тиолов по сравнению с тиофеном и тетрагидротиофеном может свидетельствовать о том, что разрыв второй связи C—S в поверхностных интермедиатах не является лимитирующей стадией всего процесса гидродесульфуризации.

Отсутствие бутадиена в продуктах десульфуризации бутантиола, в отличие от десульфуризации тетрагидротиофена и тиофена, указывает на то, что поверхностный бутантиолат не может быть промежуточным соединением при гидродесульфуризации тиофена и тетрагидротиофена, по крайней мере при низком давлении водорода в газовой фазе.

Предложена следующая обобщенная схема механизма обессеривания:³³⁴



Согласно этой схеме, тиофен и тетрагидротиофен могут взаимно превращаться друг в друга, при этом промежуточным соединением является дигидротиофен. В зависимости от давления водорода и температуры реакции равновесие может быть сдвинуто в сторону тиофена или тетрагидротиофена. Из промежуточного дигидротиофена в результате двухстадийного гидрирования α-углерода с одновременным разрывом C—S-связи может образовываться бутен, а в результате β-элиминирования на первой стадии и α-гидрирования на второй — бутадиен. Можно полагать, что реакции гидрирования–дегидрирования протекают на центрах одного типа, а гидродесульфуризация — на центрах другого типа. Лимитирующей стадией всего процесса является разрыв связи C—S.

К такому выводу привело исследование гидродесульфуризации тиофена на катализаторах Rh₂S₃, Co/C и Mo/C.³³⁶ В то же время в реакции на Co—Mo/C лимитирующей стадией является гидрирование, что и обуславливает низкую селективность образования продуктов гидрирования в этом случае.

Некоторые исследователи полагают, что гидрообессеривание и гидрирование происходят на одних и тех же активных центрах,³³⁷ другие — что на разных.³³⁸ Если для гидрирования пропилена необходимо, чтобы молибден находился в валентном состоянии IV, то гидрогенолиз пропана протекает на более восстановленных формах молибдена, вплоть до металла. На разных носителях может наблюдаться разная ориентация частиц MoS₂ и Co—Mo—S.³³⁹ При нанесении на Al₂O₃ их гидрирующая активность выше, а гидрокрекирующая — ниже, чем при нанесении на Al₂O₃·SiO₂, MgO·SiO₂ или MgO. Молибден и кобальтсодержащие фазы не проявляют синергического эффекта в реакции гидрообессерива-

ния тиофена, но проявляют его при гидрировании бутиленов и бутадиена.³¹⁸ Система Ni—W—S, в отличие от системы Co—Mo—S, сильнее ускоряет гидрирование бифенила, чем гидродесульфуризацию дибензотиофена.³⁴⁰ Более сильное дезактивирующее действие H₂S на Co—Mo—S-катализаторы при гидрировании ароматических углеводородов, чем при гидрировании олефинов, указывает, по мнению авторов монографии⁵, на различие активных центров этих двух реакций.

В заключение отметим, что реакции гидрирования и гидрообессеривания на Co(Ni)—Mo(W)-катализаторах по числу посвященных им публикаций занимают одно из первых мест среди каталитических процессов. Тем не менее механизм этих реакций до сих пор окончательно не выяснен и вызывает многочисленные дискуссии. Это относится и к приготовлению катализаторов гидроочистки. Практически нет работ, в которых механизм реакции исследовался бы физическими методами *in situ*. Между тем не зная механизма процесса, нельзя разработать научные основы приготовления катализаторов. Для этого нужно выяснить, какой компонент катализатора активирует водород, а какой — органическое соединение, как лучше распределить эти компоненты на носителе и т.д.

IX. Заключение

В обзоре рассмотрены наиболее активно изучаемые в последние годы катализаторы гидрирования, к числу которых относятся модифицированные Ni-катализаторы на носителе, карбиды, сульфиды и др.

Исследование механизма действия катализаторов гидрирования с помощью физико-химических методов позволило выявить присущие им некоторые общие черты. Оказалось, что водород и гидрируемое соединение, как правило, активируются на разных активных центрах: первый — на металлических (или восстановленных) центрах, второе — на окисленных центрах, часто на ионах основного металла, внедренных в носитель или модификатор. Транспорт водорода между центрами может осуществляться по механизму спилловера. Поэтому в качестве носителя или модификатора часто используют системы, способные запастись водородом. Вторичная структура носителя и катализатора (удельная поверхность, дисперсность, пористость) оказывает существенное влияние на подвод водорода к гидрируемому веществу, а также на термостабильность и селективность каталитической системы.

За рамками обзора практически полностью остались соосажденные металлооксидные катализаторы, сложные оксиды, скелетные катализаторы и гидриды интерметаллидов, также активно исследуемые в настоящее время.

Литература

1. A.K.Rhodes. *Oil Gas J.*, **89**, 43 (1991)
2. *Oil Gas J.*, **88**, 2552 (1990)
3. П.Сабатье. *Катализ в органической химии*. Госхимтехиздат, Ленинград, 1932
4. *Hydrogenation Catalysts*. Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, 1977
5. H.Topsøe, B.S.Clausen, F.E.Massoth. *Hydrotreating Catalysis. Structure and Technology*. (Eds J.R.Anderson, M.Boudart). Springer-Verlag, Berlin, 1996
6. А.А.Кричко, М.Д.Навалихина. *Технология органических веществ. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1977
7. *Chem. Week*, **125**, 5 (1992)
8. Пат. 3796764 США; *Chem. Abstr.*, **80**, 120395 (1974)
9. Д.В.Сокольский, А.М.Сокольская. *Металлы — катализаторы гидрогенизации*. Наука, Алма-Ата, 1970
10. А.Б.Фасман, Д.В.Сокольский. *Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов*. Наука, Алма-Ата, 1968

11. *Промышленные катализаторы и носители. Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1977*
12. Е.Д.Радченко, Б.К.Нефедов, Р.Р.Алиев. *Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки.* Химия, Москва, 1987
13. J.W.E.Coenen. *Appl. Catal.*, **54**, 59 (1989)
14. J.W.E.Coenen. *Appl. Catal.*, **54**, 65 (1989)
15. J.W.E.Coenen. *Appl. Catal.*, **75**, 193 (1991)
16. L.M.Gandia, A.Diaz, M.Montes. *J. Catal.*, **157**, 461 (1995)
17. Н.Н.Лебедева, А.Ю.Стахеев, Е.С.Шпиро, А.Я.Юффа. *Кинетика и катализ*, **30**, 212 (1989)
18. А.Я.Юффа, А.Ю.Стахеев, Е.С.Шпиро, А.А.Слинкин, А.В.Кучеров, Е.А.Федоровская, Г.В.Антошин, Kh.M.Minachev. *Appl. Catal.*, **39**, 153 (1988)
19. Ю.И.Ермаков, Ю.А.Рындин, О.С.Алексеев, М.Н.Васильева, К.Г.Мякишев, В.В.Волков. *Кинетика и катализ*, **25**, 1017 (1984)
20. Б.Н.Кузнецов. В кн. *Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. Ч.1. Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1978. С.74*
21. V.A.Likholobov. *J. Mol. Catal.*, **55**, 105 (1989)
22. К.И.Замараев. *Успехи химии*, **62**, 1051 (1993)
23. L.McQuillan. *Petrol Rev.*, **49**, 25 (1995)
24. R.C.Scherr, G.A.Smelley, Y.M.E.Normann. *Oil Gas J.*, **89** (21), 68 (1991)
25. *Oil Gas J.*, **88** (30), 15 (1990)
26. О.В.Крылов, Х.М.Миначев, В.И.Панчишный. *Нефтехимия*, **29**, 579 (1989)
27. W.J.Piel. *Oil Gas J.*, **87** (49), 40 (1989)
28. R.Corbett. *Oil Gas J.*, **85** (13), 56 (1987)
29. G.A.Unzelman. *Oil Gas J.*, **89** (15), 43 (1990)
30. J.S.Cannon, S.L.Azimi. *Int. J. Hydrog. Energy*, **21**, 987 (1995)
31. Б.Х.Купер, А.Станислаус, П.Н.Ханнеруп. *Нефтегазовые технологии*, (3), 42 (1994)
32. *Oil Gas J.*, **89** (26), 55 (1991)
33. J.Goes, M.G.Asim. *Oil Gas J.*, **85** (19), 54 (1987)
34. G.Parkinson, E.Johnson. *Chem Eng.*, **96** (9), 30 (1989)
35. *Oil Gas J.*, **91** (8), 45 (1993)
36. *Oil Gas J.*, **91** (30), 88 (1993)
37. A.J.Suchanek. *Oil Gas J.*, **88** (19), 109 (1990)
38. G.Heinrich, S.Kaszalan, L.Kerdraon. *Rev. Inst. France du Petrole*, **49**, 475 (1994)
39. R.M.Nash. *Oil Gas J.*, **85** (22), 47 (1989)
40. B.H.Cooper, B.B.L.Donnis. *Appl. Catal.*, **A137**, 203 (1996)
41. G.A.Mills, T.W.Steffen. *Catal. Rev.*, **3**, 159 (1973)
42. J.A.Dalmon, G.A.Martin. *J. Catal.*, **84**, 45 (1983)
43. P.W.Lesgar, M.Sheintuch. *J. Catal.*, **127**, 576 (1991)
44. J.A.Lacey. *Energy World*, **156**, 2 (1988)
45. J.T.Richardson, S.A.Paripatyardar. *Appl. Catal.*, **61**, 293 (1988)
46. К.Д.Фронинг, Х.Хаммер. В кн. *Химические вещества из угля.* Химия, Москва, 1980. С.231
47. L.J.Huang, J.A.Schwarz. *Appl. Catal.*, **36**, 177 (1988)
48. K.B.Kester, J.L.Falconer. *J. Catal.*, **89**, 380 (1984)
49. S.L.Ghen, H.L.Zhang, J.Hu, C.Contescu, J.A.Schwarz. *Appl. Catal.*, **73**, 289 (1991)
50. I.E.Maxwell, J.E.Naber, K.P.de Jong. *Appl. Catal.*, **113A**, 153 (1994)
51. M.F.Wilson, J.P.Fischer, Y.P.Kriz. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **25**, 505 (1986)
52. A.Nishijima, T.Sato, Y.Yoshimura. In *Proceedings of the 1st World Congress on Environmental Catalysis. (Pisa, Italy, 1995).* Societa Chim., Roma, 1995. P.89
53. Э.Э.Шпильрайн, М.Д.Навалихина. *Химия тв. топлива*, (2), 45 (1990)
54. A.Elzir. *Pet. Rev.*, **41**, 37 (1987)
55. Е.Д.Радченко. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 607 (1989)
56. Э.Ф.Каминский, В.А.Хавкин. *Химия и технология топлив и масел*, **2**, 14 (1996)
57. С.А.Тейбек, Ф.Дж.Крембек. *Нефть, газ и нефтехимия за рубежом*, **9**, 67 (1985)
58. С.Т.О'Connor, M.Kojima. *Catal. Today*, **6**, 329 (1990)
59. J.Topp-Jorgensen. *Petr. Techn.*, **333**, 11 (1987)
60. J.Haggin. *Chem. Eng. News*, **65** (25), 22 (1987)
61. J.J.Dell Amico. *Petr. Techn.*, **333**, 18 (1987)
62. R.H.Crabtree. *Chem. Rev.*, **95**, 987 (1995)
63. M.Dry. *Catal. Today*, **6**, 183 (1990)
64. S.T.J.Van Rensburg. *Chem. SA*, **16**, (2), 41 (1990)
65. C.A.Jones, J.J.Leonard, J.A.Sofranko. *Energy Fuels*, **1**, 12 (1987)
66. А.Х.Синглтон, С.Режье. *Нефть, газ и нефтехимия за рубежом*, **5**, 111 (1983)
67. N.Y.Chen, W.E.Garwood. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **25**, 641 (1986)
68. А.А.Прохорова, Е.М.Буслова, Е.М.Бушуева. *Химия и технология топлив и масел*, **1**, 33 (1988)
69. A.N.Startsev, V.N.Rodin. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **48**, 119 (1989)
70. F.Bernasconi. *Erdöl und Kohl Erdgas Petrochem.*, **40**, 480 (1987)
71. P.A.Borril, K.R.Wild. *Gas Eng. Manag.*, **27**, 6 (1986)
72. Ю.А.Выскупенко. *Изв. АН СССР. Сер. энергетика*, **5**, 11 (1996)
73. A.Mills, T.W.Steffen. *Catal. Rev.*, **8**, 159 (1973)
74. R.Levitan, H.Rosin, M.Levy. *Sol. Energy*, **42**, 267 (1989)
75. Ю.Б.Ян, Б.К.Нефедов. В кн. *Синтезы на основе оксидов углерода.* Химия, Москва, 1987. С.264
76. J.T.Richardson, J.L.Pratt. *J. Catal.*, **95**, 467 (1985)
77. A.Rehmat, S.S.Randhava. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **9**, 512 (1978)
78. N.Takezawa, H.Teruma, M.Shimokawa. *Appl. Catal.*, **23**, 291 (1986)
79. T.Takahama, H.Oshima, A.Veno, Y.Kotera. *Appl. Catal.*, **5**, 59 (1983)
80. О.В.Крылов, А.Х.Мамедов. *Успехи химии*, **64**, 935 (1995)
81. T.Inui, T.Takeguchi. *Catal. Today*, **10**, 95 (1991)
82. R.B.Anderson. *The Fischer-Tropsch Synthesis.* Academic Press, New York, 1984
83. P.Forzatti, E.Tronconi, I.Pasquon. *Catal. Rev.*, **33**, 104 (1991)
84. G.A.Somorjai. *Catal. Lett.*, **7**, 169 (1990)
85. О.В.Крылов, О.С.Морозова, Т.И.Хоменко. *Кинетика и катализ*, **35**, 805 (1994)
86. Е.В.Прохоренко, Н.В.Павленко, Г.И.Голодец. *Кинетика и катализ*, **29**, 820 (1988)
87. O.S.Morozova, G.N.Kryukovs, L.M.Plyasova, O.V.Krylov. *J. Catal.*, **158**, 13 (1996)
88. Х.Дункен, В.И.Лыгин. *Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел.* Мир, Москва, 1980
89. R.D.Keley, S.Semanchik. *J. Catal.*, **84**, 248 (1983)
90. G.H.Ludwig. *Hydrocarbon Process.*, **12** (3), 67 (1993)
91. Г.С.Гуревич. *Хим. пром-сть*, **10**, 581 (1987)
92. K.Morikawa, T.Shirasaki, M.Okada. *Adv. Catal.*, **20**, 97 (1969)
93. K.T.Kim, S.K.Kim. *J. Catal.*, **96**, 12 (1985)
94. Г.Д.Закумбаева, Н.А.Закарина, В.А.Найдин, А.М.Достияров, Н.Ф.Токтабаева, Э.Н.Литвякова. *Кинетика и катализ*, **24**, 449 (1983)
95. Н.А.Закарина, Г.Д.Закумбаева, Н.Ф.Токтабаева, Б.Н.Дюссенбаев, Э.Н.Литвякова, А.Ш.Куанышев. *Кинетика и катализ*, **23**, 86 (1983)
96. J.Haggin. *Chem. Eng. News*, **73**, 37 (1995)
97. Г.А.Браницкий. *Вестн. БГУ. Сер. 2*, (3), 8 (1987)
98. Г.А.Браницкий, Д.И.Мичко, С.Н.Мальченко. *Докл. АН БССР*, **28**, 914 (1984)
99. М.Д.Навалихина, Г.А.Браницкий, М.С.Харсон, З.Т.Бейсембаева, Д.И.Мычко. В кн. *Научные основы приготовления и технологии катализаторов. (Тез. докл. II Всесоюз. совещ.).* Минск, 1989. С.184
100. Е.Ф.Иванович, Л.Ф.Бузанова, В.П.Полякова, Д.И.Мичко, Т.С.Петкевич. *Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук*, (3), 36 (1986)
101. R.Burch, A.R.Flambard. *J. Catal.*, **85**, 16 (1984)
102. A.R.Gonzales-Elipe, A.Fernandez, J.P.Espinoza, G.Munuera. *J. Catal.*, **131**, 51 (1991)
103. L.-J.Huang, J.A.Schwarz. *Appl. Catal.*, **30**, 239 (1987)
104. L.-J.Huang, J.A.Schwarz. *Appl. Catal.*, **30**, 255 (1987)
105. L.-J.Huang, B.T.Barrett, J.A.Schwarz. *Appl. Catal.*, **24**, 241 (1986)
106. L.-J.Huang, J.A.Schwarz. *Appl. Catal.*, **32**, 45 (1987)
107. L.-J.Huang, J.A.Schwarz. *Appl. Catal.*, **32**, 59 (1987)
108. L.-J.Huang, J.A.Schwarz, J.R.Diehl, J.P.Baltrus. *Appl. Catal.*, **37**, 229 (1988)
109. C.H.Bartholomew, R.J.Farranto. *J. Catal.*, **45**, 41 (1976)
110. C.H.Bartholomew, R.B.Pannel, J.L.Butler. *J. Catal.*, **65**, 335 (1980)
111. C.H.Bartholomew, R.B.Pannel. *J. Catal.*, **65**, 390 (1980)
112. W.Tsai, J.A.Schwarz, C.T.Driscoll. *J. Catal.*, **78**, 88 (1982)
113. M.S.Heise, J.A.Schwarz. *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 237 (1985)
114. M.S.Heise, J.A.Schwarz. *J. Colloid Interface Sci.*, **113**, 55 (1986)
115. K.B.Kester, E.Zagli, J.L.Falconer. *Appl. Catal.*, **22**, 311 (1986)

116. А.А.Слинкин, Л.В.Ермолов, Т.Н.Кучерова. *Кинетика и катализ*, **34**, 305 (1993)
117. Н.В.Павленко, Е.В.Прохоренко, А.И.Трипольский, Г.И.Голодец. *Кинетика и катализ*, **30**, 1364 (1989)
118. Н.В.Павленко, А.И.Трипольский, Г.И.Голодец, Ю.Н.Шевченко, В.А.Назаренко. *Кинетика и катализ*, **26**, 108 (1985)
119. C.H.Bartholomew, W.L.Sorensen. *J. Catal.*, **81**, 131 (1983)
120. M.D.Romero, H.De Lucas, J.A.Calles, A.Rodriguez. *Appl. Catal.*, **A146**, 425 (1996)
121. D.L.Hoang, H.Berndt, H.Miessner, E.Schrier. *Appl. Catal.*, **A114**, 295 (1994)
122. J.T.Richardson, B.Turk, M.Lei. *Appl. Catal.*, **83**, 87 (1992)
123. B.Coughan, M.A.Keane. *Zeolites*, **11**, 2 (1991)
124. R.J.Taylor, R.H.Petit. *Appl. Catal.*, **A119**, 121 (1994)
125. A.Gil, A.Diaz, L.M.Gandia, M.Montez. *Appl. Catal.*, **A109**, 167 (1994)
126. W.J.J.Welters, O.H.van der Waerden, V.H.J.de Beer, R.A.van Santen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1166 (1995)
127. K.P.Wendlandt, H.Bremer, F.Vogt. *Appl. Catal.*, **31**, 65 (1987)
128. B.Shen, J.L.Falconer. *J. Catal.*, **117**, 404 (1989)
129. B.Mile, D.Sirling, A.L.Zammit, M.Webb. *J. Catal.*, **114**, 217 (1988)
130. С.З.Рогинский. *Гетерогенный катализ*. Наука, Москва, 1979
131. В.Н.Воробьев, Д.Р.Агзамходжаева, В.П.Микита, М.Ф.Абидова. *Кинетика и катализ*, **25**, 190 (1984)
132. G.C.Bond. In *Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*. (Ed. B.Imelik). Elsevier, Amsterdam, 1982. P.1
133. С.А.Суринов, Р.Р.Алиев, Б.К.Нефедов. *Нефтехимия*, **21**, 385 (1981)
134. A.S.Lysitsyn, A.V.Golovin, A.L.Chuvilin. *Appl. Catal.*, **55**, 235 (1989)
135. Ю.И.Ермаков, Б.Н.Кузнецов. *Кинетика и катализ*, **18**, 1167 (1979)
136. А.А.Кричко, М.Д.Навалихина, Ю.И.Петров. В кн. *Химия и технология молибдена и вольфрама. Т.2. (Тез. докл. IV Всесоюз. совещ.)*. Ташкент, 1980. С.121
137. А.М.Проскурин, М.Д.Навалихина, В.В.Ермакова. В кн. *Материалы IV конф. по кинетике гетерогенно-каталитических реакций*. Ярославль, 1988. С.281
138. М.Д.Навалихина, И.Л.Малкина, В.И.Гаранин. *Нефтехимия*, **30**, 26 (1990)
139. М.Д.Навалихина, Г.С.Головина, Ю.И.Петров. *Химия тв. топлива*, (6), 89 (1984)
140. Х.М.Миначев, В.И.Гаранин, М.Д.Навалихина, И.Л.Миронова, Г.С.Головина. *Нефтехимия*, **25**, 739 (1985)
141. Э.И.Евко, М.Д.Навалихина, А.Е.Чалых, М.П.Глазунов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2705 (1990)
142. М.Д.Навалихина, М.В.Цапкина. В кн. *Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химическим синтезам на основе одноуглеродных молекул*. Москва, 1991. С.8
143. М.Д.Навалихина, В.И.Спицын, И.Д.Колли, Г.А.Гордеева, А.А.Слинкин, Г.С.Головина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 18 (1985)
144. О.В.Крылов, М.Д.Навалихина. *Журн. прикл. химии*, **70**, 1300 (1997)
145. О.В.Крылов, М.Д.Навалихина. В кн. *Пленарные доклады на III Росс. конф. «Научные основы приготовления и технологии катализаторов»*. (Ярославль, 1996). Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск, 1996. С.147
146. A.M.Maitra, N.W.Cant, D.L.Trimm. *Appl. Catal.*, **48**, 187 (1989)
147. H.Nishi, K.Nowinska. *J. Catal.*, **116**, 480 (1989)
148. S.Kasztelan, J.B.Moffat. *J. Catal.*, **116**, 82 (1989)
149. S.Kasztelan, J.B.Moffat. *J. Catal.*, **112**, 54 (1988)
150. J.B.Moffat. *Appl. Catal.*, **A146**, 65 (1996)
151. M.T.Pope. *Heteropoly- and Isopolyoxymetallates*. Springer-Verlag, Berlin, 1983
152. C.Hoang-Van, O.Zegaoui. *Appl. Catal.*, **A130**, 89 (1995)
153. М.Д.Навалихина, Г.В.Гребенщикова, М.В.Глущенко. *Химия тв. топлива*, (2), 94 (1986)
154. K.I.Zamaraev. *Catal. Today*, **35**, 3 (1997)
155. P.Kluson, L.Cerveny. *Appl. Catal.*, **A128**, 13 (1995)
156. V.D.Stytsenko. *Appl. Catal.*, **A126**, 1 (1995)
157. I.Palinko. *Appl. Catal.*, **A126**, 39 (1995)
158. P.Gallezot. *Catal. Rev.*, **20**, 121 (1979)
159. H.Dauns, S.Ernst, J.Weitkamp. *Stud. Surf. Sci.*, **28**, 787 (1987)
160. Р.А.Шелдон. *Химические синтезы на основе синтез-газа*. (Под ред. С.М.Локтева). Химия, Москва, 1987
161. M.A.Vannice. *J. Catal.*, **37**, 449 (1975)
162. Г.И.Голодец, Н.В.Павленко, А.И.Трипольский. *Кинетика и катализ*, **28**, 888 (1987)
163. M.A.Vannice. *J. Catal.*, **50**, 228 (1977)
164. R.Szimanasky, H.Charkosset, V.Perrichon. In *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis. Vol. 2. (West Berlin, 1984)*. Weinheim, Basel, 1984. P.151
165. S.D.Jackson, B.J.Brandreth, D.Winstahley. *Appl. Catal.*, **27**, 325 (1986)
166. Yu-Wen Chen. *Can. J. Chem. Eng.*, **64**, 875 (1986)
167. F.King, E.Shutt, A.J.Tompson. *Plat. Metals Rev.*, **29**, 146 (1985)
168. N.Takahashi, T.Mori, A.Miyamoto. *Appl. Catal.*, **38**, 61 (1988)
169. T.Okuhara, T.Kimura, K.Kobayashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 939 (1984)
170. M.Dry. *J. Organomet. Chem.*, **372**, 117 (1989)
171. Н.М.Попова, Л.В.Бабенкова, Г.А.Савельева. *Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы*. Наука, Алма-Ата, 1972
172. R.W.McCabe, R.K.Usmen, K.Ober, H.S.Gandhi. *J. Catal.*, **151**, 385 (1995)
173. I.Barbier, E.Lami-Pitara, P.Marecot, J.P.Boitiaux. *Adv. Catal.*, **37**, 279 (1995)
174. N.S.Figoli, P.C.Argentiere, A.Arcoya, K.Scoane. *J. Catal.*, **155**, 95 (1995)
175. T.N.Fleisch, R.F.Hicks, A.T.Bell. *J. Catal.*, **87**, 398 (1984)
176. Y.Wu, M.Funakoshi, H.Nagamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 493 (1989)
177. M.Ichikawa, K.Shikakura. *Shokubai (Catalyst)*, **21**, 253 (1979); *Chem. Abstr.*, **95**, 203250 (1981)
178. Yu.A.Ryndin, R.F.Hicks, A.T.Bell. *J. Catal.*, **70**, 287 (1981)
179. J.M.Drissen, E.K.Poels, J.P.Hindermann, V.Ponec. *J. Catal.*, **82**, 26 (1983)
180. M.A.Vannice, C.Sudhahar, M.Freeman. *J. Catal.*, **108**, 97 (1987)
181. C.Sudhahar, M.A.Vannice. *J. Catal.*, **95**, 227 (1995)
182. L.Czerveny. *Chem. Eng. Commun.*, **83**, 31 (1989)
183. E.C.Hsiao, J.L.Falconer. *J. Catal.*, **132**, 195 (1991)
184. R.F.Hicks, H.Qi, A.B.Kooh, L.B.Fisher. *J. Catal.*, **124**, 488 (1990)
185. B.H.Cooper, P.Sogaard-Andersen, P.A.Hannerup. *Catalyst Hydroprocessing of Petroleum and Distillates*. Marcel Dekker, New York, 1994. P.279
186. M.Viniegra, V.Arroyo, R.Gomez. *Appl. Catal.*, **44**, 1 (1988)
187. J.P.Bastiaux, J.Cosyns, M.Derrien, G.Leger. *Hydrocarbon Process.*, **4** (3), 51 (1985)
188. R.Ugo. *Catal. Rev.*, **11**, 225 (1975)
189. K.De Jong, G.P.Meima, J.W.Geus. *Appl. Surf. Sci.*, **14**, 73 (1982)
190. R.G.Nuzzo, L.H.Dubois, N.E.Bowles, M.A.Trecocke. *J. Catal.*, **85**, 2667 (1984)
191. P.A.Sermon, G.C.Bond. *Trans. Faraday Soc.*, **76**, 889 (1980)
192. P.A.Sermon, G.C.Bond. *Catal. Rev.*, **8**, 211 (1973)
193. C.Hoang-Van, O.Zegaoui, I.Arand. In *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis. Vol. C. (Budapest, 1992)*. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.2099
194. О.В.Крылов, В.А.Матышак. *Успехи химии*, **64**, 66 (1995)
195. Y.Imizo, Y.Fujito, Y.Yamabe, N.Toyoshita. In *Posters of the 11th International Congress on Catalysis. (Baltimore, 1996)*. North Am. Catal. Soc., 1996. Po-016
196. C.Neru, A.Donato, L.Mercadante, L.Bonaccorsi, S.Galgagno. In *Posters of the 11th International Congress on Catalysis. (Baltimore, 1996)*. North Am. Catal. Soc., 1996. Po-018
197. F.King, S.D.Jackson, F.E.Hancock. In *Posters of the 11th International Congress on Catalysis. (Baltimore, 1996)*. North Am. Catal. Soc., 1996. Po-054
198. N.A.Zakarina, G.D.Zakumbaeva, N.V.Toktabaeva, A.Sh.Kuyanyshv, E.N.Litvyakova. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **26**, 441 (1994)
199. B.Tardy, C.Noupr, C.Leclercq, J.L.Berolini, A.Hoarez, N.Treilleux, J.P.Faurt, C.Nihoul. *J. Catal.*, **129**, 1 (1991)
200. J.P.Battiaux, J.Cosins, S.Vasudevan. *Appl. Catal.*, **6**, 41 (1983)
201. S.Naito, N.Amemiya. In *Posters of the 11th International Congress on Catalysis. (Baltimore, 1996)*. North Am. Catal. Soc., 1996. Po-072
202. В.В.Розанов, О.В.Крылов. *Успехи химии*, **66**, 117 (1997)
203. A.Sarkany, G.Steflar, J.W.Hightower. *Appl. Catal.*, **A127**, 77 (1995)
204. Т.М.Юрьева, Л.М.Плясова, Т.А.Кригер, О.В.Макарова. *Кинетика и катализ*, **36**, 769 (1995)

205. L.M.Plyasova, L.P.Solovyeva, T.A.Krieger, O.V.Makarova, T.M.Yurieva. *J. Mol. Catal.*, **105**, 61 (1995)
206. G.Wrobel, C.Lamonier, A.Bennani, A.D.Huysser, A.Aboukakis. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 2001 (1996)
207. M.Boudart, R.Levy. *Science*, **181**, 547 (1973)
208. M.Boudart, J.S.Lee, K.Imura, S.Yoshida. *J. Catal.*, **103**, 30 (1987)
209. J.S.Lee, S.T.Oyama, M.Boudart. *J. Catal.*, **106**, 125 (1987)
210. J.S.Lee, L.Volpe, F.H.Ribeiro, M.Boudart. *J. Catal.*, **112**, 44 (1988)
211. J.S.Lee, S.Locatelli, S.T.Oyama, M.Boudart. *J. Catal.*, **125**, 157 (1990)
212. Р.А.Буянов, М.А.Танатаров. В кн. *Научные основы технологии катализаторов. Вып. 13*. Координационный центр, Новосибирск, 1981. С.67
213. В.В.Чесноков, Р.А.Буянов. *Кинетика и катализ*, **28**, 403 (1987)
214. J.S.Lee, M.Boudart. *Appl. Catal.*, **19**, 207 (1985)
215. Д.П.Шашкин, П.А.Ширяев, А.В.Чичагов, О.С.Морозова, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **33**, 923 (1992)
216. O.S.Morozova, Yu.V.Maksimov, D.P.Shashkin, P.A.Shiryaev, V.V.Matveev, V.A.Zhorin, O.V.Krylov, G.N.Kryukova. *Appl. Catal.*, **78**, 227 (1991)
217. Ю.В.Максимов, В.В.Матвеев, Д.П.Шашкин. *Кинетика и катализ*, **27**, 920 (1986)
218. O.S.Morozova, A.V.Ziborov, G.N.Kryukova, L.M.Plyasova. *J. Catal.*, **144**, 50 (1993)
219. H.Jung, W.J.Thomson. *J. Catal.*, **139**, 375 (1993)
220. H.Jung, W.J.Thomson. *J. Catal.*, **134**, 654 (1992)
221. K.R.P.M.Rao, F.E.Huggins, G.P.Huggins, G.P.Huffman, R.J.O'Brien, B.H.Davis. In *Posters of the 11th International Congress on Catalysis. (Baltimore, 1996)*. North Am. Catal. Soc., 1996. Po-075
222. A.Eckstrom, J.A.Lapszevich. In *Proceedings of the 9th International Congress on Catalysis. Vol. 2. (Calgary, 1988)*. Chem. Inst. Canada, Ottawa, 1988. P.714
223. V.Keller, P.Weherer, F.Garin, R.Ducros, G.Maire. *J. Catal.*, **153**, 9 (1995)
224. A.Frennet, G.Leclercq, G.Maire, R.Ducros, M.Jardinier-Offergeld, F.Buillon, J.M.Bastin, A.Loffler, P.Blehen, M.Dufour, M.Kamal, P.Weherer, M.Cheval, F.Garin, P.Kons, P.Delkambe, L.Binst. In *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis. Vol. C. (Budapest, 1992)*. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.927
225. A.Miller, V.Keller, R.Ducros, G.Maire. *Catal. Lett.*, **35**, 65 (1995)
226. A.Loffler, L.Seyfried, P.Blehen, S.Decker, J.M.Bastin, A.Frennet. *Catal. Lett.*, **33**, 165 (1995)
227. G.Leclercq, M.Kamal, J.M.Girandon, P.Devassine, L.Feigenbaum, L.Leclercq, A.Frennet, J.M.Bastin, A.Lolberg, S.Decker, M.Dufour. *J. Catal.*, **158**, 142 (1996)
228. A.Katrib, F.Hemming, P.Welher, L.Hilaire, G.Maire. *Catal. Lett.*, **29**, 397 (1994)
229. M.J.Ledoux, C.Pham-Huu, H.Dunlop, J.Guille. In *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis. Vol. C. (Budapest, 1992)*. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.954
230. E.A.Blekkan, C.Pham-Huu, M.J.Ledoux, J.Guille. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1657 (1994)
231. P.Delporte, F.Meunier, C.Pham-Huu, P.Vennegues, M.J.Ledoux, J.Guille. *Catal. Today*, **123**, 251 (1995)
232. M.J.Ledoux, P.Del Gallo, C.Pham-Huu, A.P.E.York. *Catal. Today*, **27**, 143 (1996)
233. C.Pham-Huu, A.P.E.York, M.Benaissa, P.Del Gallo, M.J.Ledoux. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1107 (1995)
234. G.Djega-Mariadassou, M.Boudart, G.Bugli, C.Sayad. *Catal. Lett.*, **31**, 411 (1995)
235. Э.М.Мороз, С.В.Богданов, В.И.Зайковский, В.В.Молчанов, Р.А.Буянов. *Кинетика и катализ*, **30**, 993 (1989)
236. А.Н.Стрелецкий, В.И.Лапшин, И.В.Берестецкая, Е.Н.Гиндин, Г.Е.Иванчихина, И.В.Колбанев, П.Ю.Бутягин. *Кинетика и катализ*, **30**, 1064 (1989)
237. Р.Ю.Бутягин, И.К.Павлычев. *React. Solids*, **1**, 361 (1986)
238. П.Ю.Бутягин. *Кинетика и катализ*, **28**, 5 (1987)
239. G.Cocco, G.Mulas, L.Schiffini. *Mater. Sci. Eng.*, **A181/182**, 1065 (1994)
240. П.Ю.Бутягин, А.Н.Стрелецкий, О.С.Морозова, И.В.Берестецкая, А.Б.Борунова. *Докл. АН*, **336**, 771 (1994)
241. O.S.Morozova, A.N.Streletskii, I.V.Berestetskaya, A.B.Borunova. *Catal. Today*, **38**, 109 (1997)
242. А.Р.Кузнецов, П.Ю.Бутягин, И.К.Павлычев. *Приборы техн. эксп.*, **6**, 201 (1986)
243. J.A.De Los Reyes, M.Vrinat, M.Breyse, F.Mauge, J.C.Lavalley. *Catal. Lett.*, **13**, 213 (1992)
244. H.Knozinger. In *Proceedings of the 9th International Congress on Catalysis. Vol. 5. (Calgary, 1988)*. Chem. Inst. Canada, Ottawa, 1988. P.20
245. R.R.Chianelli, M.Daage, M.J.Ledoux. *Adv. Catal.*, **40**, 177 (1994)
246. F.E.Massoth. *J. Catal.*, **36**, 164 (1975)
247. Н.Р.Галимзянов, В.Н.Михайлов, И.И.Задко. *Кинетика и катализ*, **33**, 915 (1992)
248. A.J.A.Konings, A.Valster, V.H.J.de Beer, R.Prins. *J. Catal.*, **76**, 466 (1982)
249. V.Meeyoo, A.A.Adesina, G.Foulds. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **56**, 231 (1995)
250. S.Kasztelan, J.Grimblot, J.P.Bonnelle, E.Payen, H.Toulhoat, Y.Jacquin. *Appl. Catal.*, **7**, 91 (1983)
251. S.Fuentes, C.Diaz, F.Pedraza, H.Rojas, N.Roses. *J. Catal.*, **113**, 535 (1988)
252. M.Vrinat, M.Breyse, R.Frety. *Appl. Catal.*, **12**, 151 (1984)
253. M.Breyse, R.Frety, M.Vrinat, P.Granger, M.Genet. *Appl. Catal.*, **13**, 363 (1985)
254. J.M.Lewis, R.A.Kidd, P.M.Boormann. *J. Catal.*, **120**, 413 (1989)
255. М.В.Ландау, Л.Н.Алексеев, Б.К.Нефедов, М.А.Кипнис, Д.А.Агиевский, Г.Д.Чукин, С.А.Сергиенко, В.И.Квашонкин. *Кинетика и катализ*, **25**, 934 (1984)
256. Д.А.Агиевский, В.И.Квашонкин, А.И.Павлова, Г.Д.Чукин, В.И.Михайлов, С.А.Сури, М.В.Ландау, Б.К.Нефедов. *Кинетика и катализ*, **27**, 178 (1986)
257. B.Delmon. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **13**, 203 (1980)
258. L.V.Manuilova, V.P.Fedin, Yu.V.Mironov, E.M.Moroz, G.V.Pasynkova, V.I.Zaikovskii, T.S.Sukhareva. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **54**, 281 (1985)
259. Г.Д.Чукин, В.Г.Сидельковская, С.А.Сури, Л.И.Никулина, Л.Д.Коновальчиков, Б.К.Нефедов. *Кинетика и катализ*, **32**, 1261 (1991)
260. F.Mauge, A.Vallet, J.Bachelier, J.C.Duchet, J.C.Lavalley. *Catal. Lett.*, **2**, 57 (1989)
261. Y.Okamoto, M.Odawara, H.Onimatsu, T.Imanaka. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 3703 (1995)
262. D.K.Lee, I.C.Lee, S.K.Park, S.Y.Bac, S.I.Woo. *J. Catal.*, **159**, 219 (1996)
263. F.Delanney. *Appl. Catal.*, **16**, 135 (1985)
264. А.И.Старцев, В.И.Зайковский. *Кинетика и катализ*, **35**, 288 (1994)
265. E.Diemann, Th.Weber, A.Muller. *J. Catal.*, **148**, 288 (1994)
266. A.A.Spozhakina, N.G.Kustova, I.N.Yuchnovski, D.M.Shopov, T.M.Yurieva, T.Kh.Shokireva. *Appl. Catal.*, **39**, 331 (1988)
267. З.Паал, Т.И.Корань, М.А.Добровольский. *Кинетика и катализ*, **28**, 127 (1987)
268. Д.А.Агиевский, Л.И.Павлова, В.И.Квашонкин, М.А.Кипнис, М.А.Ландау, Г.Д.Чукин, Б.К.Нефедов. *Кинетика и катализ*, **29**, 1452 (1988)
269. S.M.A.M.Bouwens, D.C.Koningsberger, V.H.J.de Beer, R.Prins. *Catal. Lett.*, **1**, 55 (1988)
270. Z.B.Wei, Q.Xin, S.S.Sheng, H.P.Chen. *Cuihua Xuebao*, **16**, 359 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 291291 (1995)
271. J.P.R.Vissers, B.Scheffer, V.H.J.de Beer, J.A.Moulijn, R.Prins. *J. Catal.*, **105**, 277 (1987)
272. B.Scheffer, P.Arnoldy, J.A.Moulijn. *J. Catal.*, **112**, 516 (1988)
273. H.C.Pratt, J.V.Sandri, V.Christov. *J. Catal.*, **124**, 416 (1990)
274. M.De Boer, A.J.van Dillen, D.C.Koningsberger, J.W.Geus. *J. Phys. Chem.*, **98**, 7862 (1994)
275. R.Candia, J.Villadsen, N.-Y.Topsøe, B.S.Clausen, H.Topsøe. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93**, 763 (1984)
276. Yu.I.Yermakov, A.N.Startsev, V.A.Burmistrov, O.N.Shumilo, N.N.Bulgakov. *Appl. Catal.*, **18**, 33 (1985)
277. J.A.Rodriguez, S.Y.Lee, J.Hrbek, H.H.Huang, C.-Q.Lee. *J. Phys. Chem.*, **100**, 14476 (1996)
278. J.M.J.G.Lipsch, G.C.A.Schuit. *J. Catal.*, **15**, 163 (1969)
279. R.J.N.Voorhoeve. *J. Catal.*, **23**, 236 (1971)
280. A.L.Farragher, P.Cossee. In *Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis. Vol.2. (Miami Beach, 1972)*. North Holland, Amsterdam, 1973. P.1301
281. B.Delmon. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **22**, 1 (1983)

282. M.Karroua, H.Matralis, P.Gränge. *J. Catal.*, **133**, 371 (1993)
283. S.I.Kim, S.I.Woo. *Appl. Catal.*, **74**, 109 (1991)
284. С.И.Кондратьев, С.Б.Никищенко, Г.В.Антошин, А.А.Слинкин, Э.А.Федоровская, Х.М.Миначев. *Кинетика и катализ*, **25**, 1169 (1984)
285. M.W.J.Craje, V.H.J.de Beer, A.M.van der Kraan. *Appl. Catal.*, **70**, L7 (1991)
286. R.Candia, B.S.Clausen, J.Bartholdy, N.-Y.Topsoe, B.Rengeler, H.Topsoe. In *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis. Vol.2. (West Berlin, 1984)*. Basel, Weinheim, 1985. P.375
287. M.J.Ledoux, G.Maire, S.Hantzer, O.Michaux. In *Proceedings of the 9th International Congress on Catalysis. Vol. 1. (Calgary, 1988)*. Chem. Inst. Canada, Ottawa, 1988. P.74
288. H.Topsoe, B.S.Clausen, R.Candia, S.Moing. *J. Catal.*, **68**, 435 (1981)
289. R.Candia, B.S.Clausen, H.Topsoe. *J. Catal.*, **77**, 364 (1982)
290. S.M.A.M.Bouwens, F.B.M.van Zon, M.P.van Dijk. *J. Catal.*, **146**, 375 (1993)
291. O.Sorensen, B.S.Clausen, R.Candia, H.Topsoe. *Appl. Catal.*, **13**, 363 (1985)
292. B.Scheffer, E.M.van Oeri, P.Arnoldy, V.H.J.de Beer, J.A.Moulijn. *Appl. Catal.*, **25**, 303 (1986)
293. M.W.J.Craje, V.H.J.de Beer, J.A.R.van Veen, A.M.van der Kraan. *J. Catal.*, **143**, 601 (1993)
294. A.M.van der Kraan, M.W.J.Craje, E.Gerkema, W.L.T.M.Ramselaar. *Appl. Catal.*, **39**, L7 (1988)
295. J.P.R.Vissers, V.H.J.de Beer, R.Prins. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 2145 (1987)
296. K.Imamura, R.Prins. *J. Catal.*, **147**, 515 (1994)
297. T.Komatsu, W.K.Hall. *J. Phys. Chem.*, **96**, 8131 (1992)
298. E.D.Radchenko, M.V.Landau, B.K.Nefedov, L.I.Nikulina, G.D.Chukin, P.A.Zhdan, A.A.Slinkin. In *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis. Vol.2. (West Berlin, 1984)*. Basel, Weinheim, 1985. P.399
299. M.E.Ekman, J.W.Anderegg, G.L.Schrader. *J. Catal.*, **117**, 246 (1989)
300. M.J.Ledoux, G.Michaux, G.Agostini, P.Panissod. *J. Catal.*, **96**, 189 (1985)
301. Д.А.Агиевский, Л.И.Павлова, М.А.Ландау, В.И.Квашонкин, Г.Д.Чукин. *Кинетика и катализ*, **26**, 1207 (1985)
302. С.Н.Кондратьев, С.Б.Никищенко, Г.В.Антошин, А.А.Слинкин, Э.А.Федоровская, Х.М.Миначев. *Кинетика и катализ*, **26**, 699 (1985)
303. S.P.A.Louwens, R.Prins. *J. Catal.*, **139**, 525 (1993)
304. A.W.Scaroni, R.G.Jenkins, P.L.Walker. *Appl. Catal.*, **14**, 173 (1985)
305. J.Abart, E.Delgado, G.Ertl, H.Jeziorowski, H.Knozinger, N.Thilde, X.Zh.Wang. *Appl. Catal.*, **2**, 155 (1982)
306. B.L.Meyers, R.L.Mieville. *Appl. Catal.*, **14**, 207 (1985)
307. J.L.Garcia Fierro, J.Soria, A.Lopez Agudo. *Appl. Catal.*, **3**, 117 (1982)
308. А.А.Слинкин, Т.Н.Кучерова, Г.А.Ашавская, Т.К.Лавровская. *Кинетика и катализ*, **25**, 1213 (1984)
309. M.W.J.Craje, S.P.A.Louwens, V.H.J.de Beer, R.Prins, A.M.van der Kraan. *J. Phys. Chem.*, **96**, 5445 (1992)
310. A.Lopez Agudo, F.J.Gil Leambias, P.Reyes, J.L.Garcia Fierro. *Appl. Catal.*, **1**, 59 (1981)
311. N.S.McIntire, T.C.Chan, P.A.Speavack, J.R.Brown. *Appl. Catal.*, **63**, 391 (1990)
312. P.Gajardo, A.Mathieux, P.Gränge, B.Delmon. *Appl. Catal.*, **3**, 347 (1982)
313. M.L.Vrinat, L.De Mourgues. *Appl. Catal.*, **5**, 43 (1983)
314. B.Scheffer, J.Mangnus, J.A.Moulijn. *J. Catal.*, **121**, 31 (1990)
315. B.H.Upton, C.C.Chen, N.M.Rodriguez, R.T.K.Baker. *J. Catal.*, **141**, 171 (1993)
316. J.C.Duchet. *J. Catal.*, **81**, 386 (1987)
317. R.R.Chianelli, A.F.Ruppert, M.Jose-Yacamán, A.Vazquez-Zavala. *Catal. Today*, **21**, 269 (1995)
318. Г.В.Исагулянц, А.А.Грейш, В.М.Коган. *Кинетика и катализ*, **28**, 243 (1987)
319. J.Jayamurthy, S.Vasudevan. *J. Phys. Chem.*, **98**, 6777 (1994)
320. L.Portela, P.Gränge, B.Delmon. In *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis. Vol. A. (Budapest, 1992)*. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.559
321. L.Portela, P.Gränge, B.Delmon. *J. Catal.*, **156**, 243 (1995)
322. F.C.H.Mitchel, D.A.Green, E.Payen, A.C.Evans. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 4467 (1995)
323. А.Н.Старцев. *Кинетика и катализ*, **36**, 515 (1995)
324. A.N.Startsev. *Catal. Rev.*, **37**, 353 (1995)
325. A.N.Startsev, S.A.Shkuropat, V.V.Kriventsov, D.I.Kochubei, K.I.Zamaraev. *Mendeleev Commun.*, 6 (1991)
326. H.Topsoe, B.S.Clausen, N.-Y.Topsoe, J.K.Norskov, C.V.Ovesen, C.J.H.Jacobson. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104**, 283 (1995)
327. T.Kabe, W.Qian, A.Ishihara. *J. Catal.*, **148**, 171 (1994)
328. E.J.Markel, G.I.Schrader, N.N.Sauer, R.J.Angelici. *J. Catal.*, **116**, 11 (1989)
329. N.N.Sauer, E.J.Markel, G.I.Schrader, R.J.Angelici. *J. Catal.*, **117**, 295 (1989)
330. E.J.M.Hansen, M.J.Vissenberg, V.N.J.de Beer, J.A.R.van Veen, R.A.van Santen. In *Posters of the 11th International Congress on Catalysis (Baltimore, 1996)*. North Am. Catal. Soc., 1996. Po-363
331. В.В.Розанов, Цао Ямин, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **34**, 131 (1993)
332. В.В.Розанов, Цао Ямин, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **37**, 598 (1996)
333. В.В.Розанов, Цао Ямин, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **37**, 603 (1996)
334. В.В.Розанов, Цао Ямин, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **37**, 871 (1996)
335. В.В.Розанов, Цао Ямин, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **37**, 877 (1996)
336. B.G.Supernagel, T.A.Pecoraro, R.R.Chianelli. *J. Catal.*, **78**, 380 (1982)
337. Д.А.Агиевский, Л.И.Павлова, В.Н.Квашонкин. *Кинетика и катализ*, **30**, 1268 (1990)
338. J.Yasumori, M.Yamada, M.Houalla, D.M.Hercules. In *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis. Vol. B. (Budapest, 1992)*. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.1867
339. C.Muralidher, F.E.Massoth, J.Shabtai. *J. Catal.*, **85**, 44 (1984)
340. M.Lacroix, M.Vrinat, M.Breyse. *Appl. Catal.*, **21**, 73 (1986)

HETEROGENEOUS CATALYSTS OF HYDROGENATION

M.D.Navalikhina, O.V.Krylov

Institute of High Temperatures, Russian Academy of Sciences

13/19, Izhorskaya ul., 127412 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)485-9922

N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156

The main types of heterogeneous catalysts used for hydrogenation, the methods for their preparation, structure and chemistry of their surface are considered, as well as catalytic activity and the mechanism of action in the hydrogenation of unsaturated and aromatic compounds, CO, carbonyl compounds and in hydrotreatment of fuels. The primary attention is paid to supported Ni catalysts, the methods for their preparation, physico-chemical studies and the development of novel catalytic systems *via* modification. A novel type of catalysts for hydrogenation, metal carbides, is described. Some aspects of mechanochemical treatment of hydrogenation catalysts, including *in situ* methods, are discussed. Sulfide catalysts of hydrotreatment are also described in detail.

Bibliography — 340 references.

Received 25th August 1997