

На правах рукописи



Дифеко Тшепо Дункан

**Конверсия этанола в оксигенаты на K-модифицированных Co(Ni, Fe)-MoS₂ катализаторах,
нанесенных на углеродные носители**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

**Москва
2023**

Работа выполнена в Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы на кафедре физической и коллоидной химии и в Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук, в лаборатории катализа переходными металлами и их соединениями.

Научный руководитель : **Чердниченко Александр Генрихович**
доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы.

Официальные оппоненты : **Сульман Михаил Геннадьевич**
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета.

: **Беспалько Юлия Николаевна**
кандидат химических наук, научный сотрудник, Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Ведущая организация : Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Защита диссертации состоится «29» июня 2023 г. в 17.00 час. на заседании Диссертационного совета ПДС 0200.002 «Химические науки» в Российском университете дружбы народов имени Патриса Лумумбы по адресу: 117923, Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, ауд. 708 (зал № 2).

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://www.rudn.ru/science/dissovet> и в Учебно-научном информационном библиотечном центре Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая д. 6.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2023 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Екатерина Борисовна Маркова

Общая характеристика работы

Актуальность работы и степень разработанности

Значительное развитие мирового промышленного производства, увеличение потребления энергии, выбросы парниковых газов и глобальное потепление стимулируют исследования в области использования альтернативных и возобновляемых видов природных ресурсов с минимальным воздействием на окружающую среду. Кроме того, нынешняя структура потребления природных ресурсов для производства энергии и химической продукции, в которой определяющую роль играет невозобновляемое ископаемое сырье, вызывает значительную экономическую и финансовую нестабильность на мировом рынке из-за заметного уменьшения их мировых запасов. В этой связи повышенное внимание сегодня уделяется разработке высокоэффективных технологий переработки продуктов из возобновляемого растительного сырья. Одним из таких продуктов является этанол, который считается превосходным биотопливом и рассматривается, как потенциальный конкурент аналогичной продукции, получаемой из ископаемого сырья. Фактически, его можно использовать непосредственно или смешивать с бензином для улучшения сжигания традиционного топлива, что приводит к уменьшению выбросов парниковых газов в окружающую среду. Кроме того, этанол является универсальным химическим соединением, жизненно важным для пищевой промышленности, производства разнообразных химических продуктов и продукции фармацевтической отрасли промышленности. Мировое потребление этанола постоянно растет, а разработка способов его промышленного производства и переработки представляет одно из ключевых направлений исследований в области химической технологии и гетерогенного катализа. Важным аспектом успешного решения этих вопросов является разработка новых катализаторов, типов материалов-носителей и промоторов, создание современного оборудования и определение условий для высокоэффективной конверсии этанола в ценные продукты органического синтеза.

Для производства катализаторов дегидрирования этанола с целью получения оксигенированных углеводов часто используют благородные металлы (Pd, Rh, Pt и Ru), нанесенные на оксид алюминия. Однако, металлы платиновой группы имеют высокие стоимостные показатели и применение альтернативных каталитических систем на основе неблагородных металлов выглядит очень перспективным¹. В этом плане катализаторы с использованием Co и Ni привлекают большое внимание, благодаря их низкой стоимости и высокой каталитической активности. Значительный интерес для дегидрирования этанола представляют катализаторы на основе меди. Однако, практическое использование Cu-катализаторов часто ограничено из-за их быстрой дезактивации, возникающей в результате спекания частиц материала под воздействием высокой температуры и возможного отравления соединениями серы. Это свойство делает их непригодными для переработки серосодержащего сырья и других альтернативных источников углеводов низкого качества. Наиболее перспективными для работы в условиях возможной дезактивации показали себя каталитические системы на основе дисульфида молибдена (MoS₂), которые являются альтернативой применения благородных металлов в процессах получения водорода, синтеза высших спиртов (HAS) и других кислородсодержащих органических соединений.

¹ Guil-López R, Navarro RM, Peña MA, Fierro JLG. *Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrothermal catalysts* // Int J Hydrogen Energy **2011**; 36:1512–23.

Сульфидные каталитические системы обладают более низкой себестоимостью, являются стабильными в условиях промышленного осуществления многих технологических процессов, устойчивыми к воздействию серосодержащих соединений. Модифицирование этих катализаторов другими элементами позволяет в широком диапазоне варьировать их свойства и характеристики. Кроме того, в отличие от других каталитических систем, сульфидные катализаторы более устойчивы к воздействию CO_2 , обладают высокой активностью в реакции водно-газового сдвига (WGS) и значительной устойчивостью к дезактивации поверхности продуктами коксования.

На сегодняшний день сведения об использовании модифицированных сульфидов переходных металлов $\text{K}-(\text{Me})\text{MoS}_2$ (где $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$ или Fe), нанесенных на различные носители, в качестве каталитической системы для реакции дегидрирования этанола в научной литературе отсутствуют. Исследование закономерностей этого процесса, понимание механизмов дегидрирования этанола на $\text{K}-(\text{Me})\text{MoS}_2$ является актуальной задачей и открывает перспективы для разработки новых высокоэффективных технологий по переработке разнообразных типов возобновляемых сырьевых ресурсов.

Целью работы является создание новых модифицированных и промотированных MoS_2 -катализаторов на различных углеродсодержащих носителях, а также выяснение влияния их строения и свойств на эффективность процесса конверсии этанола в оксигенированные продукты. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Синтезировать новые модифицированные и промотированные $\text{K}-(\text{Me})\text{MoS}_2$ (где $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$ или Fe) катализаторы на различных углеродсодержащих носителях.
2. Изучить структуру и свойства катализаторов на основе $\text{K}-(\text{Me})\text{MoS}_2$ с использованием энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX), сканирующей электронной микроскопии (SEM) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2 , рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), рентгеновского флуоресцентного анализа (XRF) и других методов физико-химических исследований.
3. Исследовать влияние природы металла-промотора на каталитическую активность катализаторов $\text{K}-(\text{Me})\text{MoS}_2$ в присутствии и отсутствии модификатора для установления взаимосвязи «состав-свойства-активность» в реакциях конверсии этанола.
4. Провести исследование влияния свойств катализатора, в том числе кислотности носителя и его текстурных свойств, на каталитические характеристики и образование промотированных и модифицированных кристаллитов MoS_2 .
5. Исследовать влияние инертной и реакционноспособной атмосферы (He и H_2) на выход различных оксигенатов в реакции превращения этанола с использованием катализаторов на основе $\text{K}-(\text{Me})\text{MoS}_2$.
6. Представить и обосновать общую схему химических превращений этанола в различные продукты, включая оксигенаты, с использованием гетерогенных катализаторов на основе $\text{K}-(\text{Me})\text{MoS}_2$.

Научная новизна

1. Впервые было проведено комплексное исследование катализаторов на основе MoS_2 , промотированных переходными металлами, а также модифицированных калием (K -модифицированных), нанесенных на коммерческие носители из активированных углей (AC) в реакции конверсии этанола.

2. Показано, что катализаторы K-(Me)MoS₂, нанесенные на AC, обладают высокой реакционной способностью в процессе конверсии этанола в продукты синтеза.

3. Установлено, что основными процессами конверсии этанола являются дегидрирование (синтез ацетальдегида и этилацетата), конденсация (этилацетоацетат) и дегидратация/гидрирование (т.е. образование этилена, этана и диэтилового эфира), а модификация K и Co (Ni, Fe) способствует более высокому выходу спиртов C₃₊ за счет уменьшения доли углеводов.

4. Обнаружено, что катализаторы на носителе с высоким содержанием микропор были более активными в реакции конверсии этанола, чем катализаторы на мезопористом носителе.

5. Установлено влияние кислотных свойств поверхности на морфологию промотированных и модифицированных кристаллитов MoS₂. Показано, что высокая кислотность снижает активность катализаторов.

6. Предложена общая схема протекания процесса превращения этанола в конечные продукты при использовании катализаторов K-(Me)MoS₂.

Теоретическая и практическая значимость

На основании комплексного исследования влияния природы и морфологии носителя на структуру и каталитические свойства активной фазы были разработаны эффективные катализаторы синтеза различных оксигенатов из этанола на основе MoS₂, промотированные Co, Ni, Fe и модифицированные K, нанесенные на различные углеродные материалы. Разработанные катализаторы показали высокую эффективность, стабильность и устойчивость к отравлению серой. Кроме того, отмечена их повышенная устойчивость к воздействию CO₂ и отложению кокса по сравнению с другими известными катализаторами.

Методология и методы исследования

Для исследования характеристик тестируемых катализаторов было использовано несколько методик. Текстурные свойства носителей и сульфидных катализаторов были изучены методом низкотемпературной адсорбции азота на порометре Autosorb 1 (Quantachrome). Морфологию носителей и сульфидных катализаторов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) и просвечивающего электронного микроскопа (TEM). Химический состав поверхности катализаторов K-(Me)MoS₂, где Me = (Co, Ni или Fe) был исследован с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Кислотно-основные характеристики носителей и сульфидных катализаторов определяли методом УФ-спектроскопии по адсорбции пиридина. Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на спектрометре Shimadzu EDX-7000 для определения элементарного состава сульфидных катализаторов. Исследования газообразных и жидких компонентов синтеза осуществляли с помощью газовой хроматографии.

Положения, выносимые на защиту

1. Синтез, исследование состава, строения и свойств катализаторов на основе модифицированного и промотированного MoS₂ для синтеза различных оксигенированных углеводов из этанола.

2. Результаты изучения влияния различных гранулированных и волокнистых носителей на основе углерода на каталитические свойства исследуемых катализаторов для конверсии этанола.

3. Исследование влияния промоторов Co, Ni и Fe, а также K-модификатора на активность катализатора на основе MoS₂.

4. Результаты влияния реакционной атмосферы и других условий на технологические характеристики конверсии этанола с использованием катализаторов на основе модифицированного и промотированного MoS₂.

5. Влияние текстурных свойств носителей и свойств синтезированных MoS₂-катализаторов на их эффективность при конверсии этанола в различные окисленные углеводородов.

Достоверность полученных результатов

Использование современных методов физико-химического анализа и оборудования, имеющихся в Российской университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы и Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук, обеспечило необходимую точность и достоверность полученных результатов. Кроме того, контролировалась их воспроизводимость и согласованность с литературными данными исследований в этой области других авторов.

Личный вклад автора

Автор участвовал в постановке цели и задач проведенного исследования, занимался поиском и анализом литературных данных по теме работы. Он проводил синтез и исследование катализаторов, а также их тестирование в реакции конверсии этанола на проточных каталитических установках высокого давления. Автор осуществлял обработку и анализ первичных экспериментальных данных, а также совместно с научным руководителем проводил их обобщение. Активно участвовал в написании научных статей и представлял результаты диссертационного исследования российских и международных конференциях.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на международных конференциях: International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World», RUDN, Moscow, Russia, 15–18 December 2020; 10-th Edition of Global Conference on Catalysis, Chemical Engineering & Technology, Chicago, IL 60606, USA, 28 – 30 March 2022; International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing», RUDN, Moscow, Russia, 26–30 September 2022; 11-th Edition of International Conference on Catalysis «Chemical Engineering and Technology», Japan, 16–17 May 2022; III Межвузовская конференция молодых ученых с международным участием «Новые материалы и химические технологии», Москва, Россия, 26–27 декабря 2022.

Полнота представления материалов

По теме диссертации было опубликовано 5 статей, из которых 4 статьи в международных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, и 1 статья в журнале, индексируемом в РИНЦ, а также 9 тезисов докладов на Международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методов исследования, результатов и их обсуждения, выводов и списка использованной литературы. Работа представлена на 142 странице, включая 32 рисунок и 11 таблиц. Список литературы содержит 181 название.

Основное содержание работы

Во введении обосновывается актуальность темы, формулируются цель и задачи исследования, подчеркивается научная оригинальность, практическая значимость и теоретическая ценность работы, а также возможности практического использования сульфидных катализаторов. Рассматривается использование этанола в качестве возможного возобновляемого сырья для синтеза химических веществ с добавленной стоимостью.

В первой главе диссертации представлен обзор литературы по современным методам синтеза, модифицированию, исследованию свойств и практическому использованию сульфидных катализаторов. Описаны варианты взаимодействия активной фазы этих катализаторов с субстратами или промежуточными продуктами, а также роль носителей, модификаторов, промоторов в формировании каталитических свойств. Показана устойчивость катализаторов на основе дисульфида молибдена к дезактивации соединениями серы при модифицировании их щелочными металлами. Рассмотрено использование активированных углей (АС) в качестве альтернативных оксиду алюминия носителей, обладающих большой удельной площадью поверхности, слабым взаимодействием с материалом активных центров, устойчивостью к кислотным и основным средам, стабильностью при высоких температурах и давлениях, а также низким показателем дезактивации поверхности катализатора за счет отложения углерода.

Вторая глава содержит сведения по методам приготовления носителей и синтезу сульфидных катализаторов, исследованию их физико-химических свойств и характеристик, а также приводятся методики каталитических экспериментов, обработка экспериментальных данных и описание каталитической установки для исследования конверсии этанола.

Катализаторы были синтезированы с использованием оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), оксида алюминия, покрытого углеродом (ССА); коммерческих гранулированных активированных углей ДАС, АГ-3, БАУ и УПК-1 и новые волокнистые активированные угли марок АНМ и ТСА в качестве носителей. Углеродное покрытие (ССА) было получено путем пропитки оксида алюминия смесью изопропанола и глицерина с последующим пиролизом при 600°C в атмосфере азота. Каталитические исследования проводились на лабораторной установке при следующих условиях: объемная скорость газа (ОСГ) = $760 \text{ л} \times \text{ч}^{-1} (\text{кг}_{\text{кат}})^{-1}$; загрузка катализатора = 3,0 г; скорость потока этанола 0,3 мл/мин; $T = 320^\circ\text{C}$; $P = 2,5 \text{ МПа}$.

В третьей главе представлены результаты проведенных исследований и их обсуждение. Показано влияние состава активной фазы, модификаторов и природы носителя на активность и морфологию катализаторов $\text{K}-(\text{Me})\text{MoS}_2$, нанесенных на АС.

Первый раздел третьей главы содержит результаты исследований состава и строения синтезированных катализаторов. На изображениях SEM/EDX (**рис 1**) показаны пористые углеродные матрицы, в которых находятся инкапсулируемые наночастицы активной фазы. Эти матрицы делают доступными большее число активных центров во время каталитического процесса по сравнению с многими традиционными носителями. Нанесение активных металлов изменяет свойства поверхности катализатора. Изображения EDX показывают, что форма распределения элементов К, Со, Мо и S в матрице свидетельствует в пользу образования единой системы $\text{K}-(\text{Co})\text{MoS}_2/\text{АГ-3}$ на поверхности катализаторов. Было обнаружено, что атомы Мо и S покрывают практически всю поверхность в материале $\text{MoS}_2/\text{С}_{\text{АГ-3}}$. Введение калия приводит к его взаимодействию с кислородсодержащими

функциональными группами на поверхности носителя. При этом он одинаково диспергирован на активной фазе CoMoS и на материале носителя, когда активная фаза отсутствует.

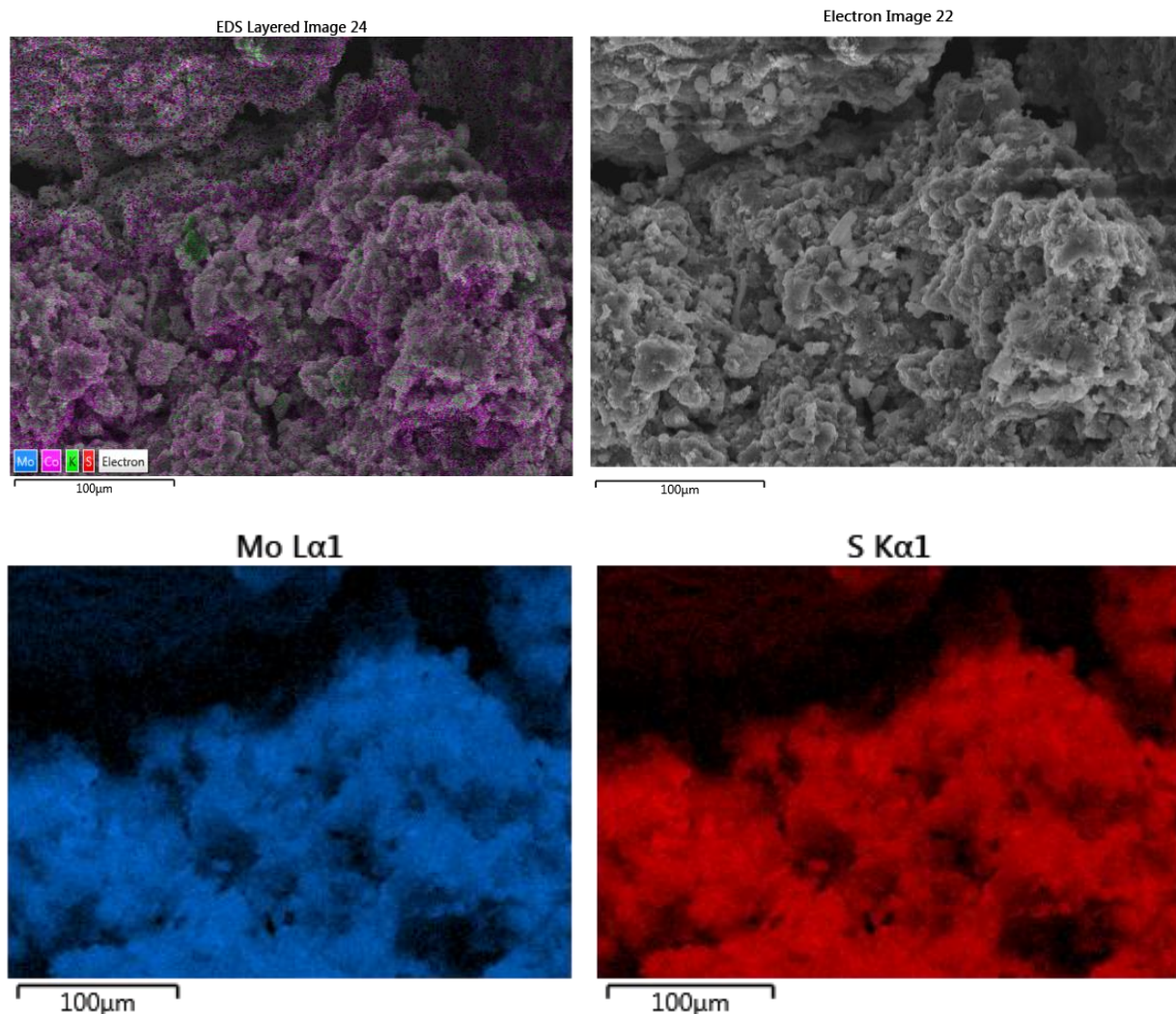


Рисунок 1. Микрофотографии SEM/EDX катализаторов $\text{K}-(\text{Co})\text{MoS}_2/\text{AG-3}$, показывающие присутствие Mo, S.

Установлено, что в процессе дегидрирования этанола образуется ацетальдегид, а в ходе параллельной реакции его дегидратации - этилен или диэтиловый эфир. Другие продукты, отмеченные в ходе исследований, получаются в результате вторичных процессов (присоединение и альдольная конденсация). Таким образом продуктами реакции являются ацетальдегид (AcH), этилацетат (EtOAc), этилацетоацетат (EAA), бутанол-1 (BuOH-1), пропанол-1 (PrOH-1), бутилацетат (BuOAc), CO_2 , легкие углеводороды (HC), CO и диэтиловый эфир (ДЭЭ). Было показано, что при использовании катализаторов на основе MoS_2 для дегидрирования этанола состав активной фазы (MoS_2 , $(\text{Me})\text{MoS}_2$, K-MoS_2 , $\text{K}-(\text{Me})\text{MoS}_2$, где $\text{Me} = (\text{Co}, \text{Ni}$ или $\text{Fe})$ и природа носителя оказывают значительное влияние на активность катализатора, селективность и текстурные свойства поверхности.

Исследования показали, что добавление Co (Ni или Fe)-промотора к катализаторам MoS_2 оказывает незначительное влияние на конверсию этанола по сравнению с немотивированным и немодифицированным катализатором MoS_2 (рис. 2), в то время как конверсия снизилась с 74% до 94% в зависимости от состава катализатора в следующий порядке: $\text{FeMoS}_2 > \text{NiMoS}_2 > \text{MoS}_2 > \text{CoMoS}_2$.

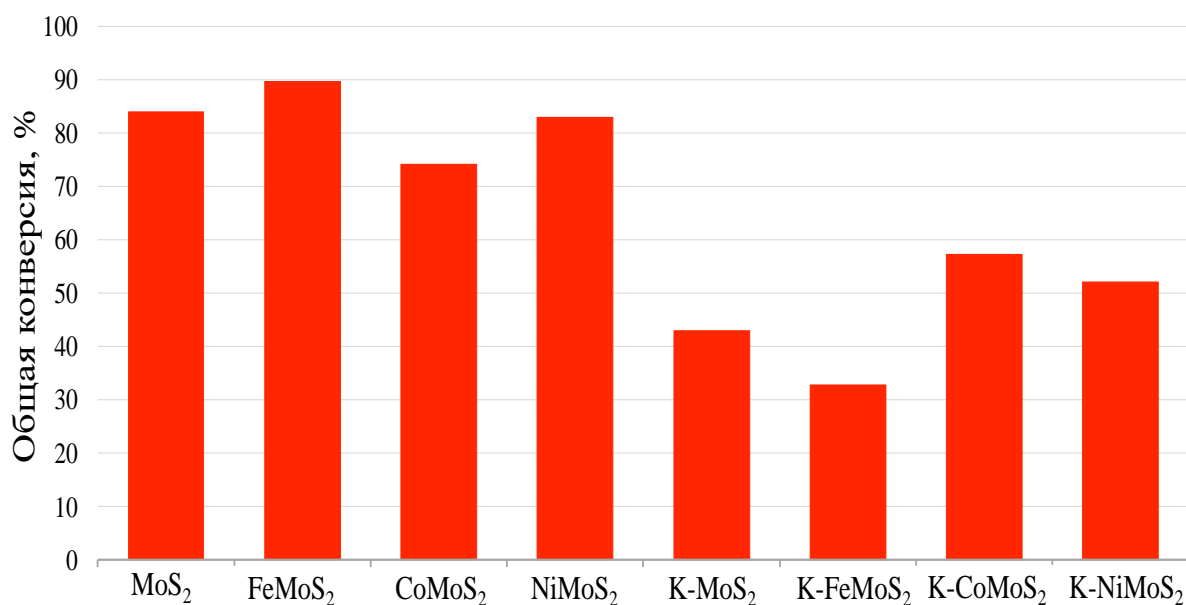


Рисунок 2. Влияние состава активной фазы на конверсию этанола. Стандартные условия реакции: (GWSV= 760 л.ч⁻¹(kg.cat)⁻¹; загрузка катализатора - 3 г, объем подачи - 30 мл этанола; скорость потока этанола - 0,3 мл/мин; T = 320 °C; P = 2,5 МПа)

Добавление калия (K) в катализаторы MoS₂ и (Me)MoS₂ значительно снижает конверсию по сравнению с катализаторами, не содержащими K, при этом конверсия уменьшается в следующей последовательности: K-CoMoS₂ > K-NiMoS₂ > K-MoS₂ > KFeMoS₂. Активность катализаторов на основе MoS₂ коррелирует с наличием координационно ненасыщенных центров (CUS) на S- и M-ребрах. В термодинамически стабильном состоянии MoS₂ имеет на S-ребре значительное количество вакансий, но их становится меньше, если эти вакансии располагаются на M-ребре. В фазе (Me)MoS₂ (Me = Fe, Co или Ni) атомы промотора частично заменяют атомы Mo на ребрах кристаллитов. Одиночные атомы Fe, Co или Ni на S-ребре создают центры (K)-MeMoS, которые не способны активировать водород и относительно неактивны в условиях реакции. С другой стороны, промотор способствует образованию двух различных сульфидных фаз (Fe/Co/Ni), ответственных за гидрирование, и смешанной фазы K-CoMoS, K-NiMoS или K-FeMoS, которая усиливает рост углеродной цепи.

Избыток Co/Ni/Fe вызывает образование низкоактивной фазы Co₉S₈/NiS_x/FeS, которая может блокировать активные центры (Me)MoS и приводить к частичной потере каталитической активности. Значительное снижение конверсии по сравнению с (Me)MoS₂ также наблюдалось после модификации активной фазы калием. Включение K в системы (Me)MoS₂ способствует восстановлению металлов в активных центрах, увеличению линейного размера и числа слоев MoS₂ в кристаллитах активной фазы. Добавление K укрепляет связь Me-S и уменьшает количество вакансий, образующихся на ребрах, что снижает активность катализатора. Наблюдалось значительное снижение конверсии этанола при использовании K-FeMoS₂, что указывает на негативную чувствительность железа к присутствию K и приводит к потере активности катализатора. Наблюдаемый эффект объясняется изменением свойств K-модифицированного активного центра, агрегацией кристаллитов и уменьшением числа доступных центров на поверхности. Выходы образующихся продуктов конверсии этанола от природы атома-промотора катализатора показаны в **таблице 1**.

Таблица 1. Конверсия этанола и выходы различных продуктов его превращения для катализаторов состава K-(Me)MoS₂/АГ-3, где Me = Co, Ni или Fe

Активная фаза	MoS ₂	K-MoS ₂	FeMoS ₂	CoMoS ₂	NiMoS ₂	K-FeMoS ₂	K-CoMoS ₂	K-NiMoS ₂
Конверсия, %	83.8	42.8	93.8	74.2	87.9	34.1	56.5	49.5
Выход, %								
EtOAc	32.3	23.7	12.1	33.3	16.0	12.4	21.1	8.9
EAA	15.0	2.6	4.2	13.7	5.4	2.3	3.0	0.8
AcH	2.8	4.2	1.2	4.1	2.2	2.9	5.3	6.2
BuOAc	0.2	0.2	0.0	0.2	0.4	0.0	0.6	0.7
DEE	2.0	0.2	0.0	0.8	0.1	0.0	0.0	0.0
PrOH-1	0.2	0.8	0.0	0.5	0.9	0.9	2.9	1.7
BuOH-1	0.1	0.6	0.0	0.2	0.5	0.0	2.6	6.2
CH ₄	2.0	0.4	1.5	1.9	0.1	0.1	2.2	5.0
CO	1.6	0.4	0.9	1.3	9.2	0.0	0.0	1.7
CO ₂	0.2	0.2	0.4	0.6	2.0	1.3	6.5	5.2
C ₂ H ₄	5.0	2.4	19.9	4.7	6.7	3.0	3.6	2.8
C ₂ H ₆	20.2	5.5	47.4	11.9	39.3	8.0	4.0	7.2
C ₃ H ₈	0.2	0.2	1.1	0.1	0.9	1.2	1.6	1.0
C ₄ H ₈	0.4	0.5	1.0	0.2	0.6	0.6	2.0	0.9
C ₄ H ₁₀	1.6	0.9	3.9	0.7	3.6	1.4	1.1	1.2

Видно, что добавление калия к (Me)MoS₂ снижало выход EtOAc и усиливало синтез AcH. Увеличение выхода EtOAc наблюдалось в ряду: K-(Me)MoS₂/АГ-3 < K-MoS₂/АГ-3 < (Me)MoS₂/АГ-3 < MoS₂/АГ-3. Повышенная доступность MoS₂-центров (по сравнению с катализаторами, не содержащими K), вероятно, является причиной увеличения выхода EtOAc, а взаимодействие между K и Mo, по-видимому, негативно сказывается на образовании EtOAc.

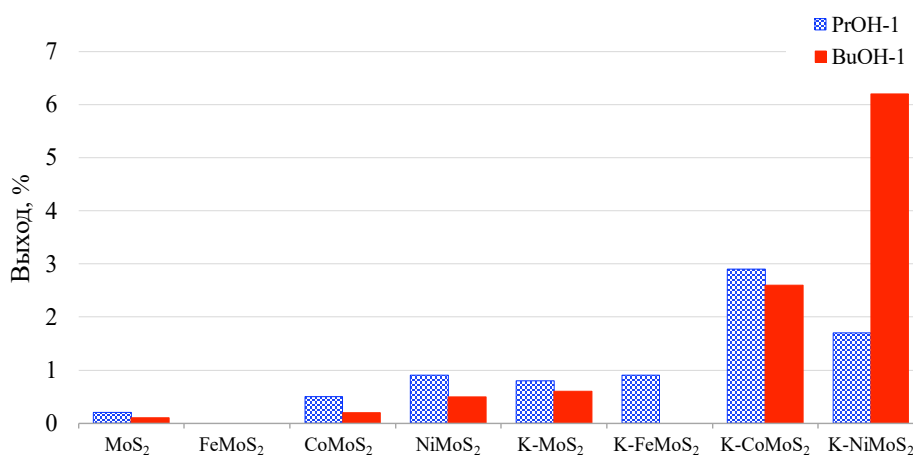


Рисунок 3. Зависимость выхода спиртов от состава активной фазы для катализаторов на основе активированного угля АГ-3.

При добавлении в катализатор металла VIII группы селективность по спиртам увеличивается, в то время как селективность по углеводородам уменьшается. При этом самый высокий выход спиртов и самый низкий выход углеводородов наблюдаются, как после обработки металлами VIII группы, так и после модификации K. Металл-промотор и модификатор влияют на выходы C₂-углеводорода следующим образом: FeMoS₂ > NiMoS₂ > MoS₂ ≥ CoMoS₂ и K-FeMoS₂ > K-NiMoS₂ > K-MoS₂ > K-CoMoS₂. Добавление Ni, Co или Fe к MoS₂ и KMoS₂ увеличивает селективность по отношению к углеводородам, особенно по C₂, по сравнению с Fe-содержащими катализаторами, что может быть обусловлено более высокой

Льюисовской кислотностью последних. В К-модифицированных катализаторах взаимодействие К-Мо усиливает агрегацию MoS_2 , что снижает доступность Мо-(CUS) центров (CUS - координационно-ненасыщенные центры) и, как следствие, ингибирует синтез углеводородов, одновременно стимулируя образование спирта. Одновременно, щелочные модификаторы ингибируют реакции дезоксигенирования. Выход спирта увеличивается в каталитическом ряду: $\text{MoS}_2 < (\text{Me})\text{MoS}_2 < \text{K-MoS}_2 < \text{K-(Me)MoS}_2$ (рис. 3).

Присутствие К влияет на микроструктуру, морфологию поверхности и электронные свойства активных фаз MoS_2 , что сказывается на образовании различных типов окисленных продуктов. Например, добавление К не только изменяет электронные свойства катализатора, но и стабилизирует промежуточные алкокси-фрагменты, что приводит к увеличению синтеза спиртов C_{3+} .

Во втором разделе третьей главы исследуется влияние новых волокнистых и гранулированных активированных углей на активность полученных с их использованием модифицированных катализаторов на основе сульфидов переходных металлов в реакциях конверсии этанола. Синтезированные катализаторы были исследованы методами SEM/EDX и TEM для изучения их морфологии, а также методом низкотемпературной абсорбции N_2 для изучения изменений текстурных свойств подложек после нанесения активной фазы. Кроме этого были использованы рентгеновской спектроскопии для исследования состава катализаторов и УФ-спектроскопии адсорбции пиридина для измерения общей кислотности их образцов.

Интересным результатом стало снижение кислотности катализаторов (табл. 2), нанесенных на гранулированный носитель по сравнению с чистым носителем. В тоже время, катализаторы, нанесенные на волокнистую подложку, показали значительно более высокую кислотность, чем исходный материал. Было показано, что катализаторы на гранулированной подложке (ДАС и УПК-1) содержат кристаллиты активной фазы, характеризующиеся большим количеством слоев (а) и значительно большей длиной (b) по сравнению с кристаллитами, нанесенными на тканевые материалы (рис. 4).

Таблица 2. Сравнение общей кислотности катализаторов К- CoMoS_2 , нанесенных на волокнистый и гранулированный активированный уголь.

Катализаторы	Кислотность (мкмоль.г ⁻¹)
ДАС	65.81
УПК-1	39.31
АНМ	79.67
ТСА	47.37
К- CoMoS_2 /ДАС	21.19
К- CoMoS_2 /УПК -1	24.05
К- CoMoS_2 /АНМ	156.43
К- CoMoS_2 /ТСА	165.81

Эти кристаллиты расположены на аксиальной поверхности волокон, занимая значительно меньшую площадь, чем кристаллиты, расположенные на поверхности гранулированных катализаторов ДАС и УПК-1. Кислотные центры гранулированных материалов блокируются кристаллитами активной фазы, в то время как кислотные центры волокнистых материалов более открыты и таким образом влияют на кислотность катализатора. Большинство частиц активной фазы, образующихся на волокнистых материалах, представляют собой 1-2-слойные кристаллиты с размерами от 2 до 6 нм. Количество более крупных частиц в этих катализаторах ничтожно мало. В активной фазе, нанесенной на гранулированные носители, присутствует больше частиц с 6-8 слоями и линейным размером более 10 нм. Это означает, что активные фазы катализаторов АНМ и ТСА, которые состоят из крошечных малослойных кристаллитов,

имеют больше координационно-ненасыщенных центров (CUS), чем фазы гранулированных катализаторов, которые состоят из более крупных частиц.

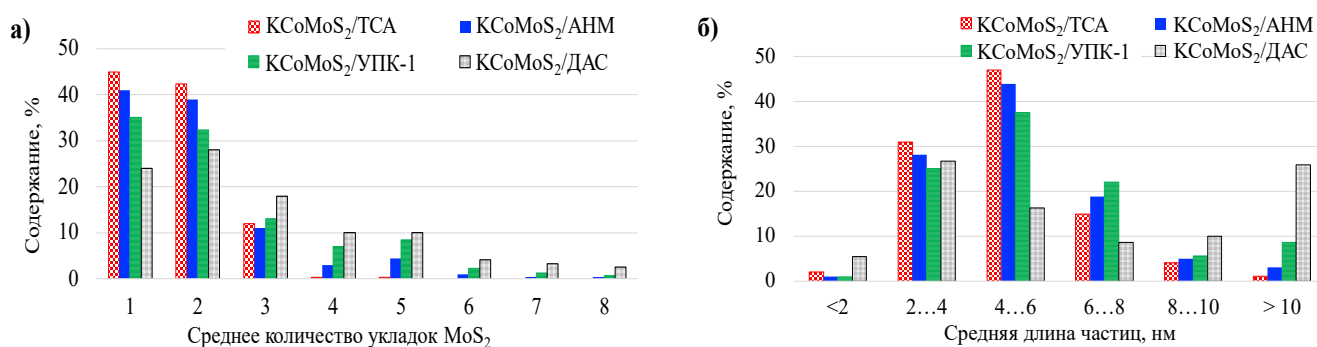


Рисунок 4. Распределение количества уложенных частиц MoS₂ (получены из данных более 500 отдельных срезов образца) (а), и длины частиц MoS₂ (б) для К-СоМоS₂, нанесенных на активированные угли ТСА, АНМ, ДАС и УПК-1.

Хорошо известно, что координационно-ненасыщенные центры обладают высокой кислотностью. Как правило, гидрирование (HYD), гидродеоксигенирование (HDO) и крекинг происходят на координационно-ненасыщенных центрах с сильной Льюисовской кислотностью. Следовательно, волокнистые катализаторы должны демонстрировать более высокую конверсию и приводить к синтезу углеводородов. Этот вывод согласуется с экспериментальными результатами (рис. 5).

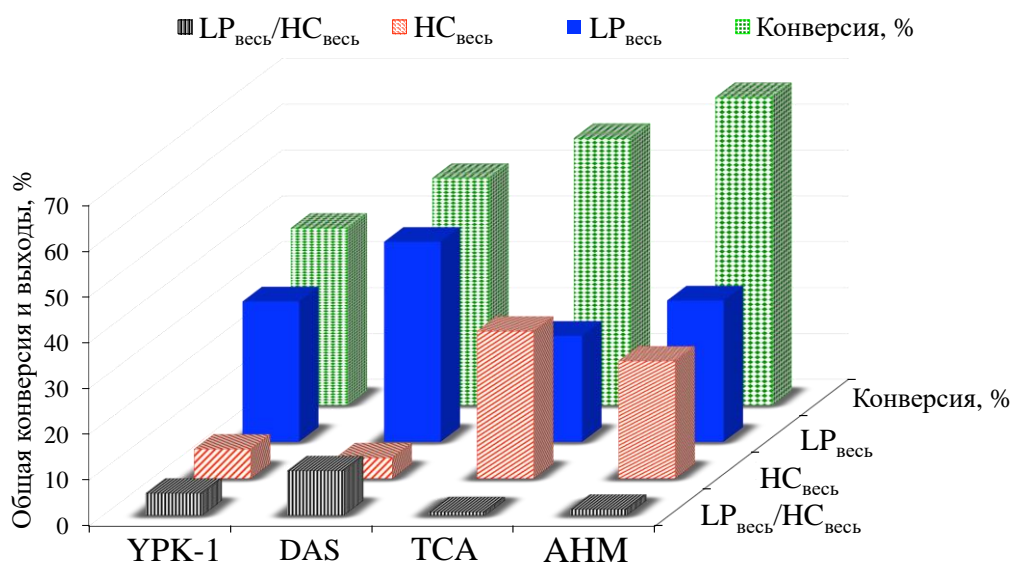


Рисунок 5. Зависимость общих выходов жидких продуктов (всего LP) и углеводородов (всего HC) от конверсии на нанесенных катализаторах К-СоМоS₂.

Отмечено, что катализаторы на основе волокон позволяют получить больше газообразных продуктов, чем гранулированные катализаторы. В то же время выход жидких продуктов (в основном спиртов) выше на катализаторах, имеющих гранулированный носитель.

Была обнаружена определенная корреляция между кислотностью катализатора и составом получаемых продуктов (рис. 6). Увеличение содержания этилена в продуктах, обнаруживаемое при повышении кислотности катализатора, согласуется с фактом, что процесс дегидратации этанола требует присутствия сильных кислотных центров.

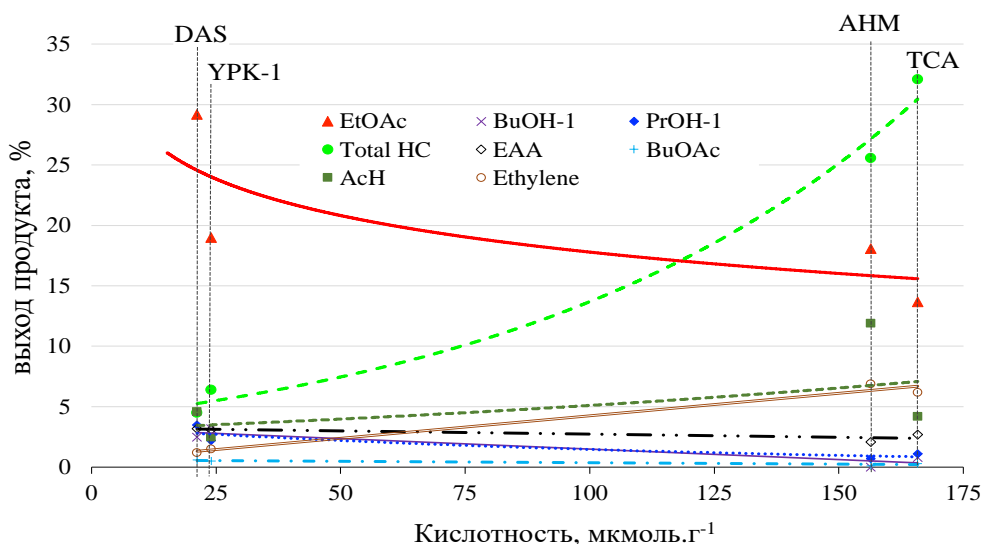


Рисунок 6. Зависимость выхода продукта от общей кислотности катализаторов на основе K-CoMoS₂.

Высокая кислотность увеличивала выход углеводородов, которые были максимальными при использовании самого кислого катализатора K-CoMoS₂/ТСА. Кислотность увеличивает образование алканов, способствуя расщеплению связи С-О за счет дегидратации. Пониженная кислотность поверхности носителя уменьшает процесс дезоксигенирования. Поэтому более низкая кислотность способствовала протеканию процесса конденсации альдольного типа, что приводит к более высокому выходу спиртов. Катализаторы с большим количеством основных центров увеличивают синтез C₄-продуктов, в то время как присутствие кислых центров способствует дегидратации этанола, что приводит к снижению эффективности процессов конденсации.

В третьем разделе третьей главы исследуется каталитическая активность триметаллических катализаторов K-CoMoS₂ нанесенных на оксид алюминия, оксид алюминия с углеродным покрытием (ССА) и на два коммерческих активированных угля (АС). Для исследования структурных характеристик и морфологии носителей и катализаторов были использованы HRTEM, УФ-спектральный анализ адсорбции пиридина, SEM/EDX, XPS и низкотемпературная абсорбция N₂. В ходе исследований было установлено влияние свойств подложек на морфологию кристаллитов MoS₂. Для расчета среднего размера фазы MoS₂ была выполнена статистическая обработка изображений кристаллитов активной фазы, полученных методом HRTEM (рис. 7).

Функция углерода в катализаторах на основе ССА проявляется в увеличении количества нанокристаллических слоев активных фаз из-за уменьшения взаимодействия между активной фазой и носителем. После покрытия Al₂O₃ углеродом наблюдалось увеличение среднего числа укладки от 6 до 8 для катализаторов на основе ССА по сравнению с катализаторами на основе Al₂O₃, где число укладки не превышало 5. Другой функцией углерода в катализаторах на основе ССА было значительное увеличение длины частиц MoS₂ по сравнению с катализаторами на основе Al₂O₃. При сравнении катализаторов на основе Al₂O₃ с катализаторами на основе АС наблюдалось значительное увеличение числа слоев фазы MoS₂. Также было отмечено значительное увеличение 8-слойных частиц (с относительным количеством около 13%) по сравнению с катализатором KCoMoS₂/БАУ. При средней длине частиц > 10 нм в случае использования ССА наблюдалось увеличение содержания MoS₂-кристаллитов на 35% по сравнению с KCoMoS₂/БАУ и на 10% по сравнению с KCoMoS₂/АГ-3.

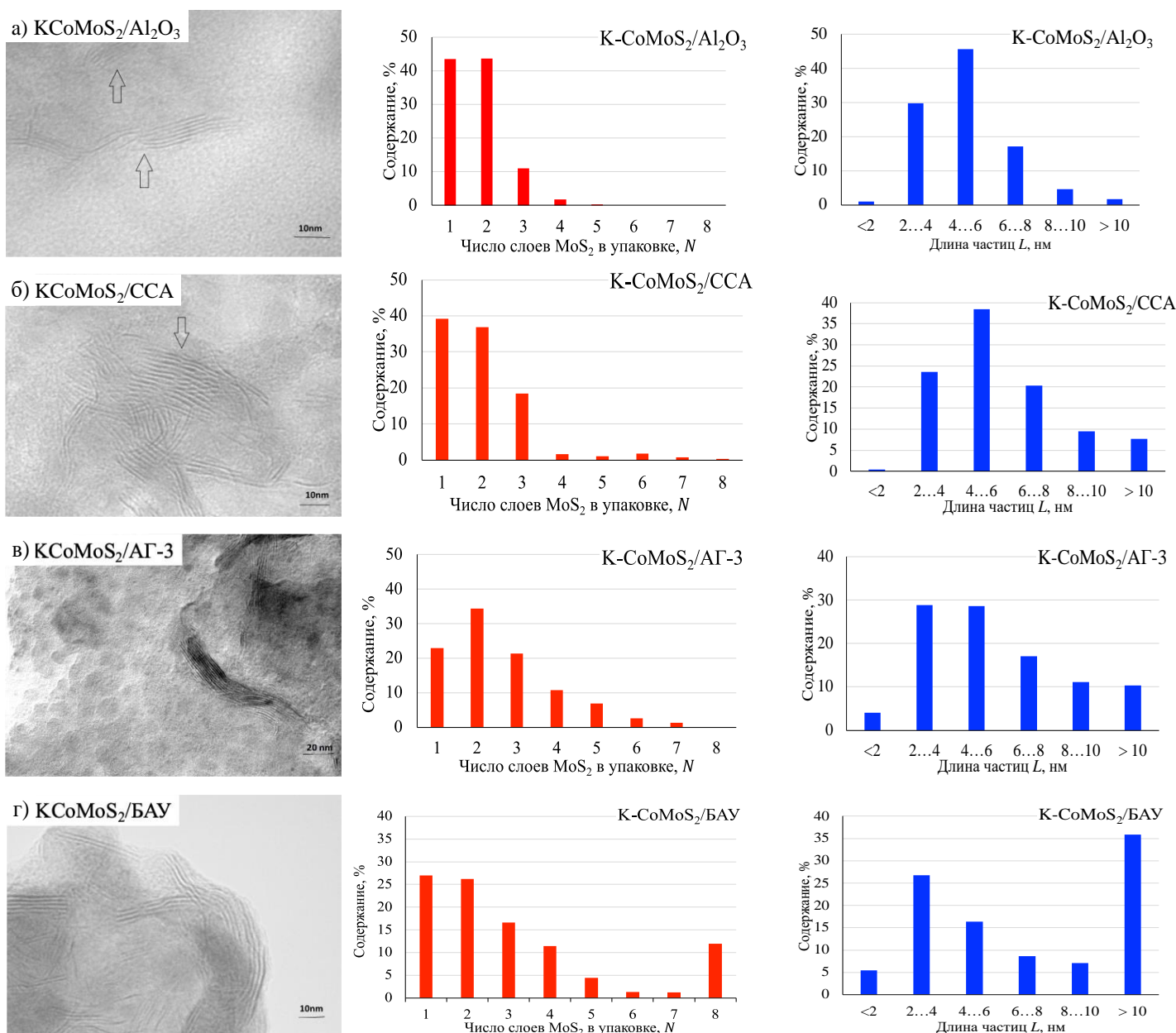


Рисунок 7. Изображения ТЕМ распределения кристаллитов MoS₂: степень укладки и длина частиц (получены из данных более 500 отдельных срезов образца): K-CoMoS₂/Al₂O₃ (а); K-CoMoS₂/CCA (б); K-CoMoS₂/АГ-3 (в) и K-CoMoS₂/BAU (г).

Рассмотрение спектров XPS выявило распределение частиц Co и Mo на поверхности сульфидированных катализаторов (табл. 3). Степень сульфидирования катализаторов K-CoMoS₂/Sup была сопоставимой: относительное количество кобальта в фазе CoMoS составляло 19-34 отн.%, в то время как молибден в частицах MoS₂ составлял 73-94 отн.%. Поскольку граничные значения (Co-Mo) для катализаторов на основе АГ-3 и БАУ выше, чем для Al₂O₃ и CCA, то на углеродных подложках имеется в 1,5 раза больше центров совместного действия. Это связано меньшей дисперсией частиц активной фазы на углеродном носителе, что способствует расположению большего количества атомов промотора Co на ребрах MoS₂ при одинаковом соотношении Co/Mo.

На рис. 8 показана конверсия этанола на катализаторах K-CoMoS₂, нанесенных на подложки на основе оксида алюминия и углерода, в среде He или H₂. Во всех случаях конверсия этанола была выше в атмосфере He, чем в H₂.

Таблица 3. Распределение частиц Co и Mo, присутствующих на поверхности сульфидированных катализаторов K-CoMoS₂/ носитель (носитель = Al₂O₃, ССА, АГ-3, БАУ).

Катализаторы	C _{CoMoS} (wt. %)	Содержание Co (%)			Содержание Mo (%)			Co/Mo соотношение	
		CoMoS	Co ₉ S ₈	Co ²⁺	MoS ₂	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺	(Co/Mo) _{slab}	(Co/Mo) _{edge}
K-CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	0.63	26	65	9	88	6	6	0.14	0.58
K-CoMoS ₂ /ССА	0.22	19	64	17	74	9	17	0.11	0.51
K-CoMoS ₂ /АГ-3	1.67	34	45	22	94	0	6	0.16	0.79
K-CoMoS ₂ /БАУ	1.17	31	44	25	73	13	14	0.22	0.87

В последнем случае мы заметили небольшое снижение активности, что может быть связано с ускорением десульфурации поверхности катализаторов при воздействии H₂. Более низкая конверсия при водородной атмосфере объяснялась тем фактом, что H₂ ингибировал дегидрирование этанола и изменял баланс реакции в сторону восстановления и образования углеводов. Также стоит отметить, что катализаторы оставались стабильными при использовании He на 2-3 недели дольше, чем при H₂.

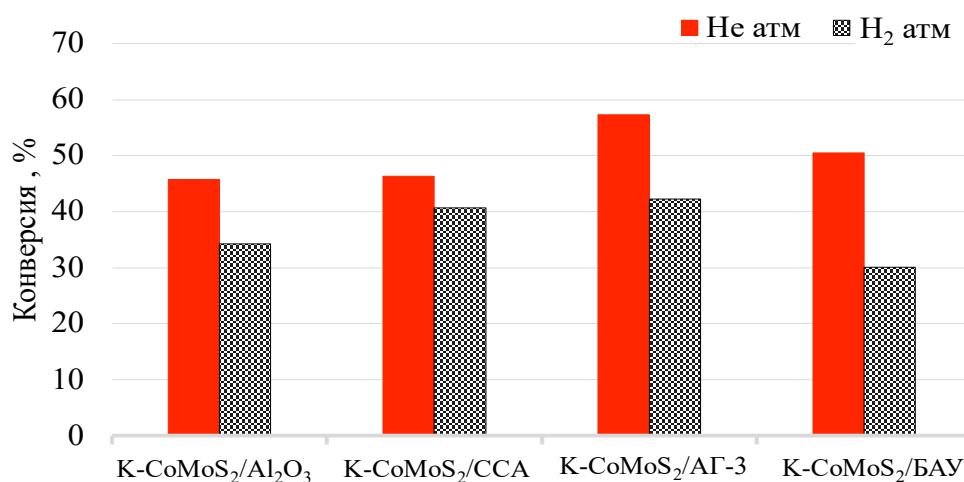


Рисунок 8. Конверсия этанола на катализаторе K-CoMoS₂/носитель в условиях He и H₂

В таблице 4 представлены результаты измерений кислотности образцов носителей и катализаторов, которые показали, что кислотность углеродсодержащего носителя значительно ниже, чем кислотность оксида алюминия. После размещения активной фазы на оксиде алюминия кислотность катализатора резко снизилась из-за блокирования кислотных центров Льюиса носителя частицами активной фазы. В тоже время нанесение активной фазы на углеродные носители приводит к увеличению кислотности образца в несколько раз благодаря введению координационно-ненасыщенных центров (CUS) активной фазы.

Таблица 4. Сравнение общей кислотности катализаторов K-CoMoS₂, нанесенных на подложки на основе оксида алюминия, и гранулированных материалов с активированным углем.

	Кислотность, мкмоль.г ⁻¹	
	Носители	Катализатор
K-CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	285.77	43.90
K-CoMoS ₂ /ССА	3.57	11.74
K-CoMoS ₂ /АГ-3	3.62	9.35
K-CoMoS ₂ /БАУ	0.28	7.17

На рис 9 показаны зависимости TOF катализатора от числа слоев и длины кристаллитов (а); от удельного числа активных центров и кислотности его поверхности (b); от удельного числа активных

центров и отношения длины к числу слоев (с). Видно, что зависимости TOF от указанных параметров состоят из двух областей (K-CoMoS₂/Al₂O₃ – K-CoMoS₂/ССА (проекция 1–2) и K-CoMoS₂/АГ-3 – K-CoMoS₂/БАУ (проекция 3–4)), которые расположены в разных плоскостях, и их проекции не могут сливаться. Это косвенно указывает на то, что активные центры катализаторов на основе оксида алюминия (K-CoMoS₂/Al₂O₃ – K-CoMoS₂/ССА) отличаются по природе от активных центров катализаторов на основе активированного угля (K-CoMoS₂/АГ-3 – K-CoMoS₂/БАУ). Сравнение проекций линий 1–2 и 3–4 на нижнем графике (рис. 9а), показывает, что увеличение TOF для катализаторов на основе оксида алюминия, в основном, определяется увеличением числа укладок кристаллитов по сравнению с катализаторами на основе активированного угля. Для K-CoMoS₂/АГ-3 – K-CoMoS₂/БАУ, значение TOF зависит от длины кристаллитов, которая может быть результатом разного расположения активных центров. Активные центры катализаторов на основе оксида алюминия могут располагаться на кромках, а активные центры катализаторов на основе активированного угля - на ребрах кристаллитов.

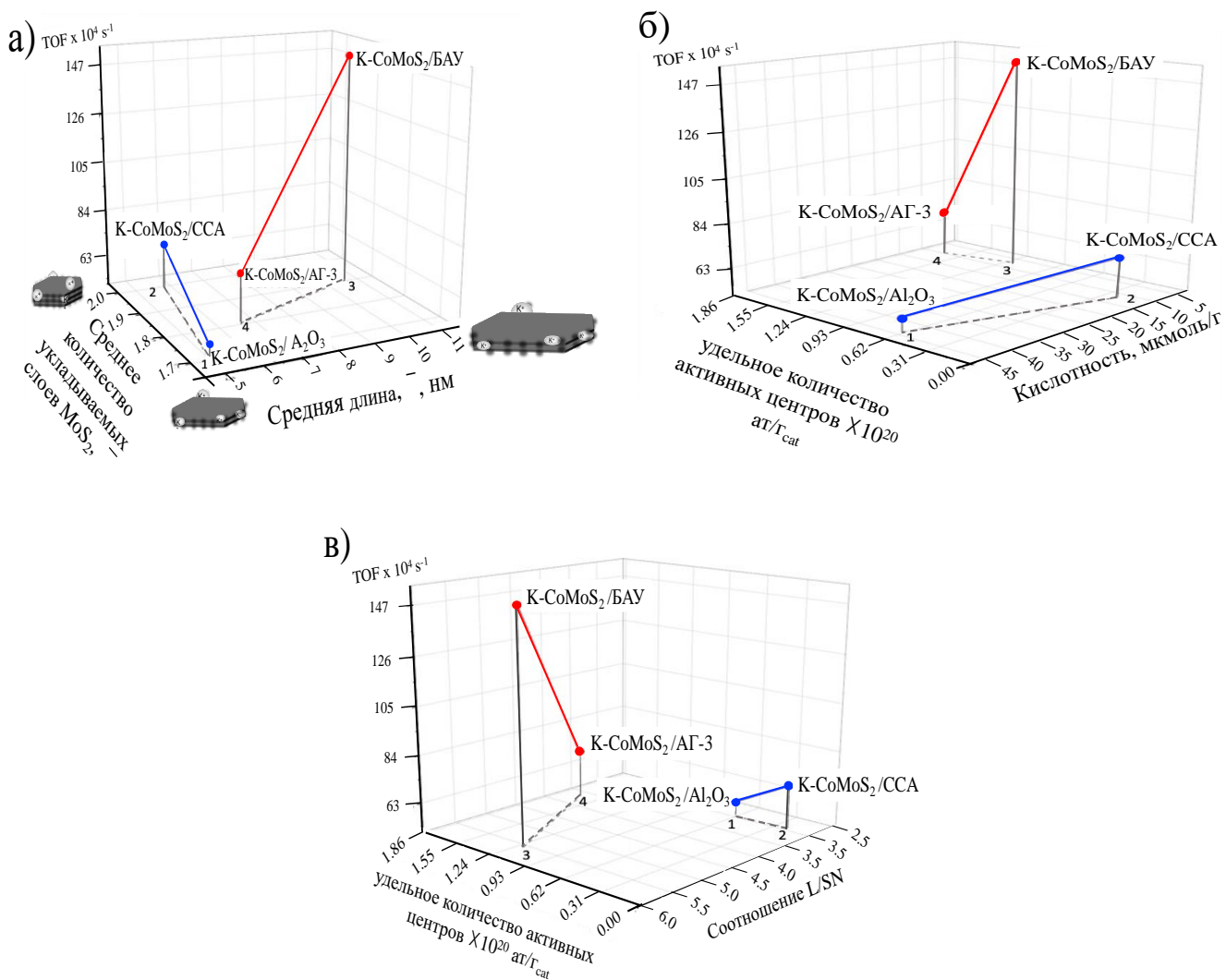


Рисунок 9. 3D-графики зависимости TOF от числа укладки и длины кристаллитов (а); удельного числа активных центров и кислотности катализатора (б); удельного числа активных центров и отношения длины к числу укладки (в)

Анализ полученных результатов (рис. 9б) свидетельствует в пользу этого предположения. Сравнение проекций сегментов 1–2 и 3–4 показало, что значение TOF катализаторов на основе оксида

алюминия уменьшается при увеличении кислотности, тогда как TOF катализаторов на основе активного углерода не зависит от кислотности. В то же время, для K-CoMoS₂/АГ-3 – K-CoMoS₂/БАУ, одновременный рост TOF определяется уменьшением количества активных центров на длину кристаллитов (удельное количество активных центров, SASN). Эту необычную взаимосвязь можно объяснить, опираясь на данные, приведенные на **рис. 9в**.

Видно, что за уменьшением SANS следует увеличение отношения длины к числу укладки (L/SN), т.е. расширение кристаллитов для катализаторов на основе активированного угля. Снижение SASN было также отмечено для катализаторов на основе оксида алюминия, но без изменений в соотношении L/SN. Это означает, что для этих катализаторов изменения длины кристаллитов пропорциональны изменениям числа их укладок. Объединяя данные графиков **рис. 9 (а, б, в)**, можно сделать заключение о том, что определяющим фактором роста TOF на катализаторах на основе оксида алюминия является увеличение числа слоев и снижение кислотности катализатора (носителя в частности). Для катализаторов на основе активированного угля кислотность не является ключевым фактором (она низкая по сравнению с катализаторами на основе оксида алюминия) и длина кристаллита и, возможно, расстояние между соседними активными центрами должны определять активность катализатора. Используя предложенную модель («rim-edge» model), можно с высокой вероятностью предположить, что участки, определяющие каталитическую активность катализаторов на основе оксида алюминия, расположены преимущественно на ободах кристаллитов, а активные центры катализаторов на основе активированного угля расположены на ребрах промотированных кристаллитов MoS₂.

Отмечено, что использование ССА уменьшает взаимодействие между оксидом алюминия и активной фазой. Однако углерод неравномерно покрывает поверхность оксида алюминия, поскольку органические предшественники предпочтительно адсорбируются на участках Льюиса и блокируют их. Окислительные предшественники для активной фазы могут адсорбироваться только на оставшейся безуглеродистой поверхности оксида алюминия, что приводит к образованию сульфидных кристаллитов с большим числом слоев, изменяя соотношение диаметра и высоты кристаллитов и влияя на каталитическую активность материала.

Предлагаемая схема реакций конверсии этанола на катализаторах на основе K-(Me)MoS₂ показана на рис. 10. Согласно этой схеме этанол (а) превращается путем первичного дегидрирования (направление 1) в адсорбированный промежуточный продукт (б), существующий в равновесии с ацетальдегидом в газовой фазе. Адсорбированный промежуточный продукт далее вступает в реакцию по трем основным направлениям: путь гидродеоксигенирования (2), путь конденсации (3) и путь вторичного дегидрирования (4). Основным жидким продуктом на всех катализаторах был этилацетат (с), путь вторичного дегидрирования. Другими продуктами превращений были C₂-углеводороды (и), (к); путь гидродеоксигенирования; этилацетоацетат (т), конденсация Клайзена; бутанол (е) путь конденсации; метан (4а) ветвь фрагментации и ацетальдегид (в), выходы которых зависели от состава катализатора. Несмотря на получение этилацетата, в продуктах реакции диэтилового эфира, диэтоксиэтана или уксусной кислоты обнаружено не было. Зарегистрированный СО, скорее всего, был получен путем декарбонилирования (разветвление фрагментации 4а), тогда как СО₂ был получен в результате реакции водно-газового сдвига.

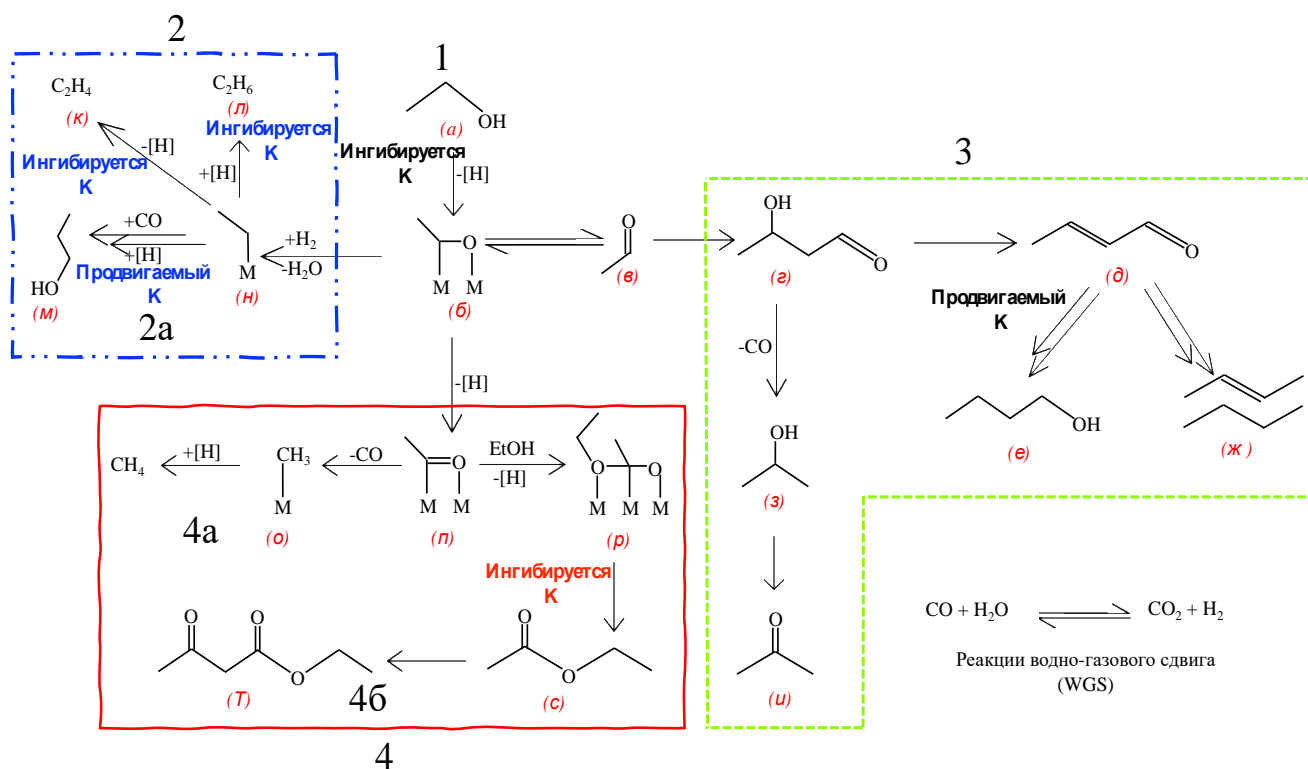


Рисунок 10. Схема реакции превращения этанола на катализаторах на основе K-(Me)MoS₂ (1 – первичное дегидрирование; 2 – первичная дегидратация; 2а – направление роста цепи; 3 – направление альдольной конденсации; 4 – вторичное дегидрирование; 4а – фрагментация; 4б – конденсация Клейзена)

Согласно квантово-химическим расчетам (DFT), гидрогенолиз связи C-O в промежуточном продукте (б) протекает с меньшей энергией активации, чем прямой гидрогенолиз этанола. Это подтверждается нашими результатами, т.к. в некоторых экспериментах гидрогенолиз этанола ингибировался при повышенном давлении водорода. Процесс гидродеоксигенирования начинается с образования поверхностного промежуточного продукта, из которого получают углеводороды. Это направление особенно заметно для катализаторов FeMoS₂ и NiMoS₂, где C₂-углеводороды являются продуктами реакции. Введение калия в состав катализаторов сильно подавляет это направление процесса и способствует развитию пути (2а), которое приводит к пропанолу-1.

При синтезе катализатора использовали избыток гидроксида калия, но лишь незначительное количество K участвовало в образовании K-сульфидной фазы. Вероятно, оставшийся гидроксид калия связывается с кислотными центрами носителя или образует участки с основными свойствами, например, осажденного на поверхности K₂CO₃. Это приводит к образованию этилацетоацетата (т) в результате реализации конденсации Клейзена (4б), катализируемого основанием. Синтез значительного количества C₄-продуктов, скорее всего, обусловлен альдольной конденсацией ацетальдегида (ветвь конденсации 3), которая также катализируется основаниями. Декарбонилирование промежуточного альдоля приводит к синтезу изoproпанола (з) и ацетона (и). Ацетон также может образовываться в результате кетонизации производных карбоновой кислоты, в частности, этилацетоацетата.

Выводы

1. Были синтезированы и исследованы K-модифицированные и промотированные катализаторы MoS_2 с использованием коммерческих мезопористых Al_2O_3 , Al_2O_3 с углеродным покрытием (ССА), новых волокнистых и микропористых активированных углей в качестве носителей.

2. Включение калия в состав катализатора $(\text{Me})\text{MoS}_2$ привело при конверсии этанола к улучшению селективности по спиртам C_{3+} и другим оксигенатам, увеличению отношения количества жидких к газообразным продуктам и к ингибированию дегидратации этанола в этилен и межмолекулярной дегидратации в диэтиловый эфир.

3. Катализаторы на углеродной подложке характеризовались более высоким числом TOF и меньшей дисперсностью частиц K-CoMoS_2 , чем катализаторы на Al_2O_3 и ССА. Уменьшение дисперсности активных фаз K-CoMoS_2 оказало положительное влияние на превращение этанола в оксигенаты (катализаторы с меньшей дисперсностью были более активны, чем катализаторы с более высокой дисперсностью, а катализаторы на углеродной основе были более активны, чем катализаторы на основе Al_2O_3).

4. Катализаторы, нанесенные на гранулированный активированный уголь, имели активную фазу, состоящую из многослойных кристаллитов, способствующих образованию оксигенатов, а катализаторы на основе углеродных волокон имели активные фазы с меньшим количеством уложенных слоев, способствующих образованию углеводородов.

5. Вероятность протекания реакций дегидратации и дегидрирования увеличивалась с увеличением кислотных свойств катализатора, а для реакций конденсации альдольного типа она уменьшалась. Этот факт обусловлен образованием более крупных агломератов, состоящих из сотен и тысяч кластеров сульфида молибдена на носителях с низкой кислотностью, а также образованием высокодисперсных одиночных кластеров внутри мезопор на поверхностях с повышенной кислотностью.

6. Сульфиды K-(Me)MoS_2 , нанесенные на гранулированные активированные угли с высокой микропористостью, являются эффективными катализаторами дегидрирования этанола и могут быть рекомендованы к практическому использованию для синтеза этилацетата, ацетальдегида и спиртов C_{3+} .

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. **Tshepo D. Dipheko**, Vladimir V. Maximov, Mohamed E. Osman, Oleg L. Eliseev, Alexander G. Cherednichenko, Tatiana F. Sheshko and Victor M. Kogan. Synthesis of Oxygenated Hydrocarbons from Ethanol over Sulfided KCoMo -based Catalysts: Influence of Novel Fiber and Powder Activated Carbon Supports // Catalysts. – 2022. – V. 12. – P. 1497. (Scopus and Web of Science Q2)

2. **Tshepo D. Dipheko**, Vladimir V. Maximov, Evgeny A. Permyakov, Mohamed Ezeldin Osman, Alexander G. Cherednichenko, Victor. M. Kogan., Ethanol Dehydrogenation over $(\text{K})(\text{Co})\text{MoS}_2$ -Catalysts Supported on Activated Carbon: Effect of Active Phase Composition // South African Journal of Chemical Engineering. – 2022. – V. 42. – P. 290 – 305. (Scopus Q1)

3. **Tshepo D. Dipheko**, Vladimir V. Maximov, Mohamed E. Osman, Evgeny A. Permyakov, Alexander V. Mozhaev, Pavel A. Nikulshin, Alexander G. Cherednichenko, Victor M. Kogan. Catalytic Conversion of Ethanol Over Supported KCoMoS_2 Catalysts for Synthesis of Oxygenated Hydrocarbons // Fuel. – 2022. – V. 330. – P. 125512. (Scopus and Web of Science Q1)

4. **Дифеко Т.Д.**, Максимов В.В., Пермяков Е.А., Чередниченко А.Г., Коган В. М.; Влияние состава активной фазы и материалов-носителей на $(\text{K})(\text{Co})\text{MoS}_2$ катализаторы для превращения этанола в

различные оксигенаты // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. - Т. 36. – Н. 13(262). – С. 181 – 182. (РИНЦ)

5. **Tshepo D. Dipheko**, Oleg L. Eliseev, Yurii A. Agafonov, Maria V. Tsapkina, Vladimir V. Maximov, Mohamed E. Osman, Alexander G. Cherednichenko, Victor M. Kogan. Promotion of cobalt catalyst for Fischer-Tropsch synthesis by molybdenum as protection against sulfur poisoning // Mendeleev Communications – 2021. – V. 31(6). – P. 872 – 874. (Scopus and Web of Science Q3)

Тезисы докладов и материалы, представленные на международных конференциях:

6. **T.D. Dipheko**; V.V. Maximov.; E.A. Permyakov.; A.G. Cherednichenko.; V.M. Kogan. Effect of Supports on MoS₂-based Catalysts for Ethanol Conversion to Long-chain Alcohols and Other Oxygenates // International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World», RUDN, Moscow, Russia, 15 – 18 December 2020. – P. 22 – 24.

7. Kogan V.M., Osman M.E., **Dipheko T.D.**, Maximov V.V., Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Sheshko T.F., Cherednichenko A.G. Alkali-modified transition metal sulfide catalysts supported on carbon materials for syngas conversion into higher alcohols and other oxygenates: Mechanistic aspects // International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World», RUDN, 15 – 18 December 2020. – P. 35 – 37.

8. **Tshepo D. Dipheko**, Vladimir V. Maximov, Mohamed E. Osman, Evgeny A. Permyakov, Alexander G. Cherednichenko, Victor M. Kogan. Ethanol Dehydrogenation over Carbon Supported (K)(Co, Ni, Fe)MoS₂-based Catalysts // 10th Edition of Global Conference on Catalysis, Chemical Engineering & Technology, Chicago, IL 60606, USA, 28 – 30 March 2022.

9. **Tshepo D. Dipheko**, Vladimir V. Maximov, Mohamed E. Osman, Evgeny A. Permyakov, Alexander G. Cherednichenko, Victor M. Kogan. Role of Catalyst Supports and Active Phase Composition for Synthesis of Oxygenated Hydrocarbons from Ethanol over (K)(Co)MoS₂ Catalysts. // The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing». RUDN, Moscow, Russia, 26-30 September 2022. – P. 380.

10. Osman M.E., Maximov V.V., **Dipheko T.D.**, Sheshko T.F., Cherednichenko A.G., Nikulshin P.A., Kogan V.M. Study the role of carbon and nano-composite hybrid materials as a support for transitional metal sulfide-based catalysts for higher alcohols synthesis from syngas // 11th Edition of International Conference on Catalysis «Chemical Engineering and Technology». Japan, 16 – 17 May 2022.

11. Osman M.E., Maximov V.V., **Dipheko T.D.**, Sheshko T.F., Cherednichenko A.G., Kogan V.M. HAS from syngas over supported and modified TMS catalysts: Effect of novel fiber and powder commercial activated carbon supports // The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing». RUDN, Moscow, Russia, 26 – 30 September 2022. – P. 402.

12. Osman M.E., Maximov V.V., **Dipheko T.D.**, Sheshko T.F., Cherednichenko A.G., Kogan V.M. Production of higher alcohols from syngas and ethanol using K-modified TMS-catalysts supported on graphene nanosheets // The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing». RUDN, Moscow, Russia, 26 – 30 September 2022. – P. 403.

13. Repev N.A., Osman M.E., Konopatsky A.S., Maximov V.V., **Dipheko T.D.**, Kogan V.M. Catalytic activity of supported-KCoMoS₂ catalysts in HAS from Syngas: Impact of sulfidation method // The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing». RUDN, Moscow, Russia, 26-30 September 2022. – P. 439.

14. **Дифеко Т.Д.**, Максимов В.В., Пермяков Е.А., Чередниченко А.Г., Коган В. М.; Влияние состава активной фазы и материалов-носителей на (K)(Co)MoS₂ катализаторы для превращения этанола в различные оксигенаты // III Межвузовская конференция молодых ученых с международным участием «Новые материалы и химические технологии». Москва, Россия, 26 – 27 декабря 2022. - P. 181–182.

Тшепо Дункан Дифеко

Конверсия этанола в оксигенаты на К-модифицированных Co(Ni, Fe)-MoS₂ катализаторах, нанесенных на углеродных носители

Превращение этанола в различные продукты было изучено на синтезированных катализаторах K-(Me)MoS₂ (где Me = Co, Ni или Fe), нанесенных на Al₂O₃ и носители на основе активированного угля (АС в виде гранул и волокон). После синтеза катализаторы были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), низкотемпературной адсорбции N₂, УФ-спектроскопии адсорбции пиридина, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и рентгено-флуоресцентного анализа. Испытания на каталитическую активность проводились в реакторе с неподвижным слоем катализатора и нисходящим потоком движения реагентов при температуре 320 °С, давлении 2,5 МПа и в атмосферах He и H₂. В качестве продуктов реакции были получены этилацетат, этилацетоацетат, ацетальдегид, бутанол-1, пропанол-1 и короткоцепочечные углеводороды.

Результаты каталитического эксперимента показали, что использованные катализаторы (MoS₂, (Me)MoS₂, K-MoS₂ и K-(Me)MoS₂) оказывают значительное влияние на характеристики изучаемого процесса. Например, добавление K в состав катализатора снижало его каталитическую активность по сравнению с эталонными образцами MoS₂ и (Me)MoS₂. Добавление атомов промотора и щелочного металла (K) препятствовало дегидратации этанола в этилен и межмолекулярной дегидратации в диэтиловый эфир. Модифицирование калием привело к дополнительному образованию спиртов C₃₊ и других оксигенатов, а также к увеличению отношения жидкости к газообразным продуктам.

Более низкая кислотность катализаторов на основе гранулированного активированного угля (АС) по сравнению с волокнистыми АС способствовала образованию MoS₂-кристаллитов и улучшала синтез оксигенатов. Катализаторы, нанесенные на гранулированный АС, имели более микропористую структуру и проявляли более высокую активность, чем катализаторы на основе Al₂O₃. Было обнаружено, что кристаллиты MoS₂ более часто образуются на катализаторах с АС, чем на катализаторах на основе Al₂O₃. Показано, что селективность по кислородсодержащим продуктам была выше при проведении процесса в атмосфере гелия (He), чем в атмосфере водорода (H₂). По результатам исследований были предложены общая схема протекания процесса конверсии этанола и корреляции, связывающие активность катализаторов с физическими, химическими характеристиками носителей и морфологией частиц активной фазы.

Tshepo Duncan Dipheko

Ethanol Conversion into Oxygenates Over K-modified, Co(Ni, Fe)-promoted MoS₂ Catalysts Supported on Activated Carbon Materials

The conversion of ethanol into various products was studied using synthesized K-(Me) catalysts MoS₂ (where Me = Co, Ni or Fe) deposited on Al₂O₃ and activated carbon-based supports (AC in the form of granules and fibers). After synthesis, the catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), low-temperature N₂ adsorption, UV pyridine adsorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray

fluorescence analysis. Tests for catalytic activity were carried out in a reactor with a fixed catalyst layer and a downward flow of reagents at a temperature of 320 °C, a pressure of 2.5 MPa and in He and H₂ atmospheres. Ethyl acetate, ethyl acetoacetate, acetaldehyde, butanol-1, propanol-1 and short-chain hydrocarbons were obtained as reaction products.

The results of the catalytic experiment showed that the catalysts used (MoS₂, (Me)MoS₂, K-MoS₂ and K-(Me)MoS₂) have a significant impact on the characteristics of the process under study. For example, the addition of K to the catalyst reduced its catalytic activity compared to the reference samples MoS₂ and (Me)MoS₂. The addition of promoter atoms and alkali metal K prevented the dehydration of ethanol into ethylene and intermolecular dehydration into diethyl ether. Modification with potassium led to the additional formation of alcohols C₃₊ and other oxygenates, as well as to an increase in the ratio of liquid to gaseous products.

The lower acidity of the catalysts based on granular activated carbon (AC) compared to fibrous AC contributed to the formation of MoS₂ crystallites and improved the synthesis of oxygenates. The catalysts deposited on the granular AC had a more microporous structure and showed higher activity than Al₂O₃-based catalysts. It was found that MoS₂ crystallites are more often formed on catalysts with AC than on catalysts based on Al₂O₃. It is shown that the selectivity for oxygen-containing products was higher during the process in the He atmosphere than in the H₂ atmosphere. Based on the research results, a general scheme of the ethanol conversion process and correlations linking the activity of catalysts with the physical and chemical characteristics of supports and the morphology of active phase particles were proposed.

As a manuscript



Dipheko Tshepo Duncan

**Ethanol Conversion into Oxygenates Over K-modified Co(Ni, Fe)-promoted MoS₂ Catalysts
Supported on Activated Carbon Materials**

1.4.4. Physical Chemistry

ABSTRACT

**Moscow
2023**

The work was performed at Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba at Department of Physical, Colloidal Chemistry and at N.D Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Science, the Laboratory for Catalysis by Transition Metal Sulfide Catalysts.

Scientific supervisor

: Cherednichenko Alexander Genrikhovich

Doctor of Chemical Sciences (Physical Chemistry),
Department of Physical and Colloidal Chemistry,
Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice
Lumumba.

Official opponents

: Sulman Mikhail Gennadievich

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the
Department of Biotechnology, Chemistry and
Standardization of Tver State Technical University.

: Bespalko Yulia Nikolaevna

Candidate of Chemical Sciences, Researcher, G.K.
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS.

Leading organization

: Federal State Budgetary Educational Institution of Higher
Education Dmitry Mendeleev University of Chemical
Technology of Russia (MUCTR)

The defence of the dissertation will take place on 29 June 2023 at 17:00 at a meeting of the dissertation council PDS 0200.002 "Chemical Sciences" at Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba at the address: 117923, Moscow, St. Ordzhonikidze, 3, room. 708 (hall number 2).

The dissertation can be found on the website <https://www.rudn.ru/science/dissovet> and in the Educational and Scientific Information Bibliographic Centre of the Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba at the address: 117198, Moscow, St. Miklukho-Maklaya, 6.

The abstract was sent on " ____ " _____ 2023.

Scientific Secretary of the Dissertation Council,
PhD in Chemistry



Ekaterina B. Markova,

GENERAL DESCRIPTION OF WORK

The relevance of the work and the degree of development

The significant increase in global energy consumption, greenhouse gas emissions, and global warming caused by the usage of fossil fuels is driving ongoing research into alternative and renewable fuels with minimal environmental effects. Furthermore, current energy dependency on fossil fuels causes significant instability in the global market since worldwide stocks of fossil fuels are depleting, resulting in relative price volatility. Currently, ethanol is seen as a potential rival to those generated from fossil fuels, and it is considered one of the finest biofuels for transportation. It may, in fact, be used directly or blended with gasoline to enhance fuel combustion in transportation, resulting in fewer CO₂ emissions and lowering greenhouse gas emissions in the environment. Additionally, ethanol is not only regarded as a superior fuel but also as a very versatile chemical product. It is a vital raw material for both food processing and the manufacture of chemical products, and it is especially significant in the pharmaceutical industry. Its uses are growing every day, and it has become a key part of research around the world.

The development of appropriate catalysts, the type of support and promoter materials, and the operating conditions for ethanol conversion to improve oxygenate yields and selectivity have all attracted interest. The influence of non-noble promoter atoms on ethanol dehydrogenation has been explored¹. Conventionally, ethanol dehydrogenation is primarily carried out over Cu-based catalysts because of their high selectivity for dehydrogenation products. Nonetheless, the application of Cu-catalysts is often restricted by their rapid deactivation, mostly generated by sintering due to the relatively low melting point of Cu metal and, to a lesser extent, sulfur poisoning. This property makes them especially unsuitable for sulfur-containing feedstocks and other alternative hydrocarbon sources. Furthermore, additional ethanol dehydrogenation catalysts to produce oxygenated hydrocarbons include metals (Pd, Rh, Pt, and Ru) based on alumina. However, because platinum group metals are more expensive, alternative catalytic systems based on non-noble metal catalysts have been developed. Co and Ni non-noble metal-based catalysts, on the other hand, are gaining traction owing to their inexpensive cost and enhanced catalytic activity.

Catalytic systems such as MoS₂ have therefore been shown to be a viable alternative to noble metals in various processes such as hydrogen evolution, higher alcohol synthesis (HAS), and other oxygenated hydrocarbon synthesis. Metal sulfides are a low-cost alternative that can be highly robust, sulfur-tolerant, and simple to recycle and/or reactivate given the right reaction conditions, making (Co) MoS₂-based catalysts intriguing for a renewable and/or post-peak oil economy. In addition, unlike other catalytic systems, sulfide catalysts are more resistant to CO₂ attack, have high activity for the water-gas shift (WGS) reaction, and have a substantial tolerance to coke deposition.

To date, there is no reliable data on supported transition metal sulfides, K-(Me)MoS₂ as a catalytic system for the ethanol dehydrogenation reaction (where Me = Co, Ni or Fe). The insight into the reactions of ethanol on MoS₂ can open the door to a new set of intriguing ethanol transformations, including dehydrogenation and dehydrogenative coupling. Leading to the investigation of the role of support, promoter atoms, and catalyst textural properties on catalytic activity, conversion, and product distribution.

¹ Guil-López R, Navarro RM, Peña MA, Fierro JLG. *Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrothermal catalysts* // Int J Hydrogen Energy **2011**; 36:1512–23.

The aim of the work is to synthesize novel modified and promoted MoS₂ catalysts on various carbon-containing materials, as well as to clarify the effect of their structure and properties on the efficiency of the ethanol conversion process into oxygenated products. To achieve this goal, it is necessary to solve the following tasks:

1. Synthesize novel modified and promoted K-(Me)MoS₂ (where Me = Co, Ni, or Fe) catalysts on various carbon-containing supports.
2. To study the structure and properties of catalysts based on K-(Me)MoS₂ using energy dispersive X-ray analysis (EDX), scanning electron microscopy (SEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), low-temperature adsorption-desorption of N₂, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray fluorescence analysis (XRF), and other methods of physicochemical studies.
3. To investigate the influence of the nature of the promoter metal on the catalytic activity of K-(Me)MoS₂ catalysts in the presence and absence of a modifier to establish the composition-properties-activity relationship in ethanol conversion reactions.
4. To study the influence of the properties of the catalyst, including the acidity of the support and its textural properties, on the catalytic characteristics and the formation of promoted and modified MoS₂.
5. To investigate the effect of an inert and reactive atmosphere (i.e., He and H₂) on the yield of various oxygenates in the ethanol conversion reaction using catalysts based on K-(Me)MoS₂.
6. To present and justify the general scheme of chemical transformations of ethanol into various products, including oxygenates, using heterogeneous catalysts based on K-(Me)MoS₂.

Scientific novelty

1. For the first time, a comprehensive study of MoS₂-based catalysts promoted by transition metals, as well as potassium-modified (K-modified) catalysts deposited on commercial activated carbons (AC) in the ethanol conversion reaction was carried out.
2. K-(Me)MoS₂ catalysts supported on AC have shown significant reactivity towards ethanol conversion.
3. It has been established that the main processes of ethanol conversion are dehydrogenation (synthesis of acetaldehyde and ethyl acetate), condensation (ethyl acetoacetate), and dehydration/hydrogenation (i.e., formation of ethylene, ethane, and diethyl ether), and modification with K and Co (Ni, Fe) contributes to a higher yield of C₃₊ alcohols by reducing the proportion of hydrocarbons.
4. It was found that catalysts on the supports with a high content of micropores were more active in the ethanol conversion reaction than catalysts on a mesoporous support.
5. The influence of the acidic properties of the surface on the morphology of promoted and modified MoS₂ crystallites has been established. It is shown that high acidity reduces the activity of catalysts.
6. A general scheme of the process of ethanol conversion into final products using K-(Me)MoS₂ catalysts is proposed.

Theoretical and practical significance

Based on a comprehensive study of the influence of the nature and morphology of the support on the structure and catalytic properties of the active phase, effective catalysts for the synthesis of various oxygenates from ethanol based on MoS₂, promoted by Co, Ni, Fe and modified K, deposited on various carbon materials, were developed. The developed catalysts have shown high efficiency, stability and resistance to sulfur poisoning. In addition, their increased resistance to CO₂ and coke deposition compared to other known catalysts was noted.

Methodology and research methods

Several techniques were used to study the characteristics of the tested catalysts. The textural properties of supports and sulfide catalysts were studied by low-temperature nitrogen adsorption on an Autosorb 1 (Quantachrome) porometer. The morphology of supports and sulfide catalysts was studied using a scanning electron microscope (SEM) and a transmission electron microscope (TEM). Chemical composition of the surface of catalysts K-(Me)MoS₂ was studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The acid-base characteristics of supports and sulfide catalysts were determined by UV spectrometry by pyridine adsorption. X-ray fluorescence analysis was performed on a Shimadzu EDX-7000 spectrometer to determine the elemental composition of sulfide catalysts. Studies of the gaseous and liquid components of synthesis were carried out using gas chromatography.

Provisions submitted for defense

1. Synthesis, investigation of the composition, structure and properties of catalysts based on modified, and promoted MoS₂ for the synthesis of various oxygenated hydrocarbons from ethanol.
2. Results of studying the effect of various granular and fibrous carbon-based carriers on the catalytic properties of the studied catalysts for ethanol conversion.
3. Investigation of the effect of Co, Ni, Fe promoters, and K-modifier on the activity of a MoS₂-based catalyst.
4. Results of the influence of the reaction atmosphere and other conditions on the technological characteristics of ethanol conversion using catalysts based on modified and promoted MoS₂.
5. Influence of textural properties of carriers and properties of synthesized MoS₂ catalysts on their efficiency in the conversion of ethanol into various oxygenated hydrocarbons.

Reliability

The use of advanced analytical procedures and modern equipment available at the Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba in cooperation with the Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences ensures the accuracy and reliability of the results. In addition, the reproducibility of the results and their consistency with each other, as well as with literary studies, confirm the accuracy of the results.

Author's personal contribution

The author was engaged in the search, analysis, and generalization of literary data on the subject of the work. Directly participated in the setting of goals and objectives in this work. Independently carried out the synthesis, testing, and testing of catalytic samples in the conversion of ethanol on high-pressure flow catalytic units and the analysis of the data obtained. Together with the supervisor, I carried out the analysis of the obtained data and their generalization. Actively participated in writing scientific articles. The results of scientific work were reported at domestic and international conferences.

Approbation of the work

The main results of the dissertation work were presented at international conferences: International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World», RUDN, Moscow, Russia, 15–18 December 2020; 10th Edition of Global Conference on Catalysis, Chemical Engineering & Technology, Chicago, IL 60606, USA, 28 – 30 March 2022; International Scientific Conference Advances in Synthesis and Complexing». RUDN, Moscow, Russia, 26–30 September 2022; 11th Edition of International Conference on Catalysis «Chemical Engineering and Technology». Japan, 16–17 May 2022; III Межвузовская конференция молодых ученых с

международным участием «Новые материалы и химические технологии». Москва, Россия, 26 – 27 декабря 2022.

Completeness of the materials presentation

On the topic related to this research dissertation, 4 articles were published (in international peer-reviewed journals, Scopus and/or WoS databases), 1 in Russian Science Citation Index (РИИЦ) and 9 abstracts of reports.

Structure and scope of the dissertation

The dissertation consists of an introduction, a review of the literature, a description of the objects and methods of research, results and their discussion, conclusions, and a list of references. The work is presented on 142 pages, including 31 figures and 11 tables. The list of references contains 181 titles.

The main content of the research

In the introduction, the significance of the topic is established, the purpose and objectives of the study are explained, and the scientific originality, practical significance, and theoretical value of the work, as well as the essential provisions presented for defense, are highlighted, as are the possibilities for the application of sulfide catalysts. It also considers the utilization of ethanol as a possible renewable raw material for the synthesis of value-added chemicals, as well as the availability and production of ethanol.

The first chapter of the dissertation presents a review of the literature on modern methods of synthesis, modification, research of properties, and practical use of sulfide catalysts. The variants of interaction of the active phase of these catalysts with supports or intermediates, as well as the roles of supports, modifiers, and promoters in the formation of catalytic properties, are described. The stability of catalysts based on molybdenum disulfide to deactivation by sulfur compounds when modified with alkali metals is shown. The use of activated carbons (AC) as alternative supports to alumina with a large specific surface area, weak interaction between the support material and the active phase, resistance to acidic and basic media, stability at high temperatures and pressures, as well as a low rate of deactivation of the catalyst surface due to carbon deposition, is considered.

The second chapter contains information on the methods of preparation of supports and synthesis of sulfide catalysts, the study of their physical-chemical properties and characteristics, as well as the methods of catalytic experiments, the processing of experimental data, and a description of the catalytic plant for the study of ethanol conversion.

The catalysts were synthesized using alumina (γ -Al₂O₃), carbon-coated alumina (CCA); commercial granular activated carbons DAS, AG-3, BAW, and YPK-1 (commercial trademarks, АГ-3, БАУ and УПК-1, respectively), and new fibrous activated carbons (commercial trademarks AHM and TCA) as support materials. The carbon coating (CCA) was obtained by impregnating alumina with a mixture of isopropanol and glycerin, followed by pyrolysis at 600 °C in a nitrogen atmosphere. Catalytic studies were carried out on a laboratory installation under the following conditions: gas hourly space velocity (GHSV) = 760 L.h⁻¹ (kg.cat)⁻¹; catalyst loading = 3.0 g; ethanol flow rate of 0.3 ml/min; T = 320°C; P = 2.5 MPa.

The third chapter presents the results of the research and their discussion. The influence of the composition of the active phase, modifiers, and the nature of the support on the activity and morphology of K-(Me)MoS₂ over AC support.

The first section of the third chapter contains the results of studies of the composition and structure of synthesized catalysts. The SEM/EDX images (**Fig. 1**) show porous carbon matrices containing encapsulated nanoparticles of the active phase. These matrices make available a greater number of the active sites during the

catalytic process compared to many traditional supports. The application of active metals changes the properties of the catalyst surface. The EDX images show that the shape of the distribution of the elements K, Co, Mo, and S in the matrix is identical and forms a uniform phase on the surface of the K-(Co)MoS₂/AG-3 catalysts. It was found that Mo and S atoms cover almost the entire surface of the MoS₂/AG-3 material. The introduction of potassium leads to its interaction with oxygen-containing functional groups on the surface of the support. At the same time, it is equally dispersed during the active phase of CoMoS and on the support material when the active phase is absent.

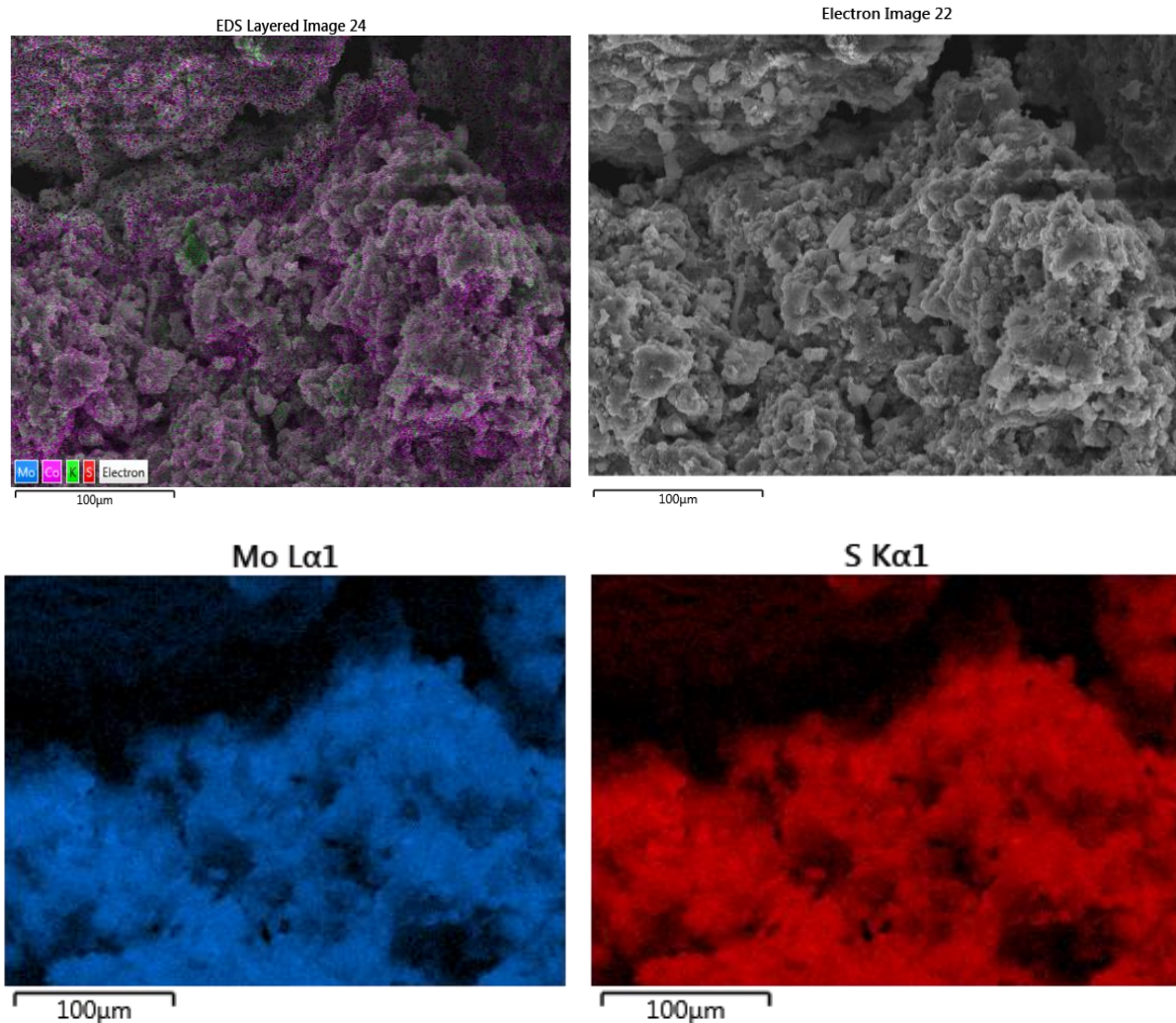


Figure 1. SEM/EDX micrographs of K-(Co)MoS₂/AG-3 supported catalysts, displaying the homogeneous presence of Mo, S.

Ethanol was dehydrogenated to form acetaldehyde and dehydrated to produce ethylene/ether via a parallel reaction network. Other products are produced by secondary processes such as coupling and aldol condensation. The current study on ethanol conversion over MoS₂-based catalysts demonstrated that these catalytic systems are active for ethanol dehydrogenation, and the active phase composition (MoS₂, (Me)MoS₂, K-MoS₂, K-(Me)MoS₂, where Me = Co, Ni, or Fe) and the support nature had a significant influence on catalyst activity, selectivity, and surface textural properties. Ethanol transforms into acetaldehyde (AcH), ethyl acetate (EtAOc), ethyl acetoacetate (EAA), butanol-1 (BuOH-1), propanol-1 (PrOH-1), butyl acetate (BuAOc), CO₂, light hydrocarbons (HC), and traces of CO and diethyl ether (DEE).

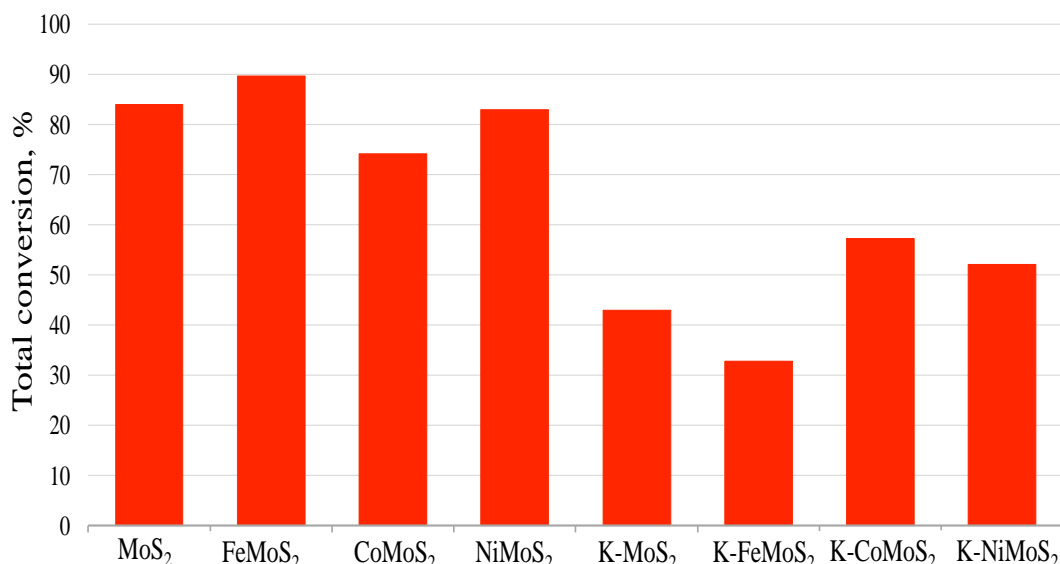


Figure 2. Influence of active phase composition of AG-3 supported catalysts on ethanol conversion. Standard reaction conditions: (GHSV= 760 L.h⁻¹(kg.cat)⁻¹; catalyst loadings - 3 g, feed volume - 30 mL ethanol; ethanol flow rate - 0.3 mL/min; T = 320 °C; P = 2.5 MPa)

The results show that adding Co (Ni or Fe)-promoter to MoS₂ catalysts supported on carbon material had a slight effect on ethanol conversion compared to the non-promoted and unmodified MoS₂ catalyst (shown in Fig. 2), with conversion ranging between 74% and 94%. Conversion decreased in the following order: FeMoS₂ > NiMoS₂ > MoS₂ > CoMoS₂. K-addition into MoS₂ and (Me)MoS₂ catalysts, on the other hand, significantly reduces conversion compared to K-free (Me)MoS₂ catalysts, and conversion decreases in the following sequence: K-CoMoS₂ > K-NiMoS₂ > K-MoS₂ > KFeMoS₂.

Table 1. Dependence of product yields on catalyst active phase composition, (K)(Me)MoS₂/C_{AG-3}, where Me = Co, Ni or Fe

Active Phase	Yields (%)							
	MoS ₂	FeMoS ₂	CoMoS ₂	NiMoS ₂	K-MoS ₂	K-FeMoS ₂	K-CoMoS ₂	K-NiMoS ₂
Conversion, %	83.8	42.8	93.8	74.2	87.9	34.1	56.5	49.5
Yield, %								
EtAOc	32.3	12.1	33.3	16.0	23.7	12.4	21.1	8.9
EAA	15.0	4.2	13.7	5.4	2.6	2.3	3.0	0.8
AcH	2.8	1.2	4.1	2.2	4.2	2.9	5.3	6.2
BuAOc	0.2	0.0	0.2	0.4	0.2	0.0	0.6	0.7
DEE	2.0	0.0	0.8	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0
PrOH-1	0.2	0.0	0.5	0.9	0.8	0.9	2.9	1.7
BuOH-1	0.1	0.0	0.2	0.5	0.6	0.0	2.6	6.2
CH ₄	2.0	1.5	1.9	0.1	0.4	0.1	2.2	5.0
CO	1.6	0.9	1.3	9.2	0.4	0.0	0.0	1.7
CO ₂	0.2	0.4	0.6	2.0	0.2	1.3	6.5	5.2
C ₂ H ₄	5.0	19.9	4.7	6.7	2.4	3.0	3.6	2.8
C ₂ H ₆	20.2	47.4	11.9	39.3	5.5	8.0	4.0	7.2
C ₃ H ₈	0.2	1.1	0.1	0.9	0.2	1.2	1.6	1.0
C ₄ H ₈	0.4	1.0	0.2	0.6	0.5	0.6	2.0	0.9
C ₄ H ₁₀	1.6	3.9	0.7	3.6	0.9	1.4	1.1	1.2

The activity of MoS₂-based catalysts correlated with the presence of coordinatively-unsaturated sites (CUS) on the S- and M-edges. In a thermodynamically stable state, there are a significant number of vacancies on the S-edge of MoS₂, but they become fewer if any on the M-edge. In phase (Me)MoS₂ (Me = Fe, Co or Ni), promoter atoms partially replace Mo atoms on the edges of crystallites. Single Fe, Co, or Ni atoms on the S-edge

create (K)-MeMoS sites that are unable to activate hydrogen and are relatively inactive under reaction conditions. On the other hand, the promoter promotes the formation of different sulfide phases (Fe/Co/Ni) responsible for hydrogenation, and a mixed phase of K-CoMoS, K-NiMoS or K-FeMoS, which enhances the growth of the carbon chain.

Excess Co/Ni/Fe causes the formation of a low-active phase $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{NiS}_x/\text{FeS}$, which can block active sites (Me)MoS and lead to a partial loss of catalytic activity. A significant reduction in conversion compared to (Me)MoS₂ was also observed after modification of the active phase with K. Addition of K in (Me)MoS₂ catalytic systems promotes reduction of metals in the active sites, increases a linear size and a number of the MoS₂ layers in the active phase crystallites. The addition of K strengthens the Me-S bond and reduces the number of vacancies formed on the edges, which reduces the activity of the catalyst. A significant decrease in ethanol conversion was observed when using K-FeMoS₂, which indicates a negative sensitivity of iron to the presence of K and leads to a loss of catalyst activity. The observed effect was explained by a change in the properties of the K-modified active site, aggregation of crystallites and a decrease in a number of available sites on the surface. The yields of the resulting ethanol conversion products from nature of the catalyst promoter atom are shown in **Table 1**.

The addition of K to (Me)MoS₂ reduced EtOAc yield and enhanced AcH synthesis. An increase in EtOAc output was observed in the series: K-(Me)MoS₂/AG-3 < MoS₂/AG-3 < (Me)MoS₂/AG-3 < MoS₂/AG-3. The increased availability of MoS₂ sites (compared to catalysts that do not contain K) is probably the reason for the increase in the yield of EtOAc, and the interaction between K and Mo seems to have a negative effect on the formation of EtOAc.

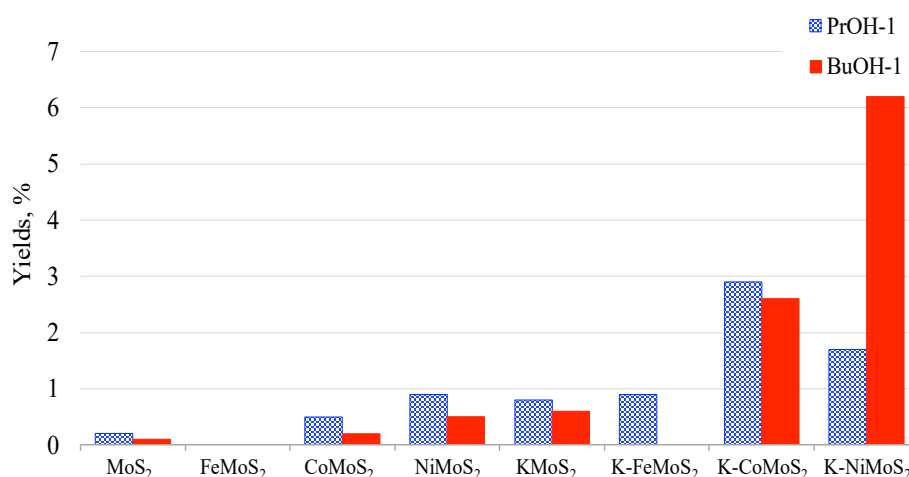


Figure 3. Dependence of alcohols yields on catalyst active phase composition over AG-3 supported catalysts.

When group VIII metal is added to the catalyst, the selectivity for alcohols increases, while the selectivity for hydrocarbons decreases. At the same time, the highest yield of alcohols and the lowest yield of hydrocarbons are observed both after treatment with group VIII metals and after modification K. The metal promoter and modifier affect the yields of C₂-hydrocarbon as follows: FeMoS₂ > NiMoS₂ > MoS₂ ≥ CoMoS₂ and K-FeMoS₂ > K-NiMoS₂ > K-MoS₂ > K-CoMoS₂. The addition of Ni, Co or Fe to MoS₂ and KMoS₂ increases the selectivity towards hydrocarbons, especially for C₂, compared to Fe-containing catalysts, which may be due to the higher Lewis acidity of the latter.

In K-modified catalysts, the interaction of the K-Mo bond enhances the aggregation of the MoS₂, which reduces availability of Mo-(CUS) sites (CUS - coordination-unsaturated sites) and, as a consequence, inhibits the synthesis of hydrocarbons, while promoting the formation of alcohol. At the same time, alkali modifiers inhibit

deoxygenation reactions. The alcohol yield increases in the catalytic series: $\text{MoS}_2 < (\text{Me})\text{MoS}_2 < \text{MoS}_2 < \text{K}(\text{Me})\text{MoS}_2$ (**Fig. 3**).

The presence of K affects the microstructure, surface morphology, and electronic properties of the active phases of MoS_2 , which affects the formation of various types of oxidized products. For example, the addition of K not only changes the electronic properties of the catalyst but also stabilizes the intermediate alkoxy fragments, which leads to an increase in the synthesis of C_{3+} alcohols.

In the second section of the third chapter, the influence of new fibrous and granular activated carbons on the activity of modified catalysts based on transition metal sulfides obtained with their use in ethanol conversion reactions is investigated. The synthesized catalysts were studied by SEM/EDX, and TEM methods to study their morphology, as well as by low-temperature N_2 adsorption to study changes in the textural properties of supports after the application of the active phase. In addition, X-ray spectroscopy was used to study the composition of catalysts, and UV spectroscopy of pyridine adsorption was used to measure the total acidity of their samples.

Table 2. Comparison of total acidity of KCoMoS_2 catalysts supported on fiber- and granular activated carbons.

Catalysts	Acidity ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
DAS	65.81
YPK-1	39.31
AHM	79.67
TCA	47.37
K- CoMoS_2 /DAS	21.19
K- CoMoS_2 /YPK-1	24.05
K- CoMoS_2 /AHM	156.43
K- CoMoS_2 /TCA	165.81

An interesting result was a decrease in the acidity of the catalysts (**Table 2**) deposited on a granular support compared to a pure support. At the same time, the catalysts deposited on a fibrous supports showed significantly higher acidity than the starting material. It was shown that catalysts on granular supports (DAS and YPK-1) contain active phase crystallites characterized by a large number of layers (a) and a significantly longer length (b) compared to crystallites deposited on fiber materials (**Fig. 4**).

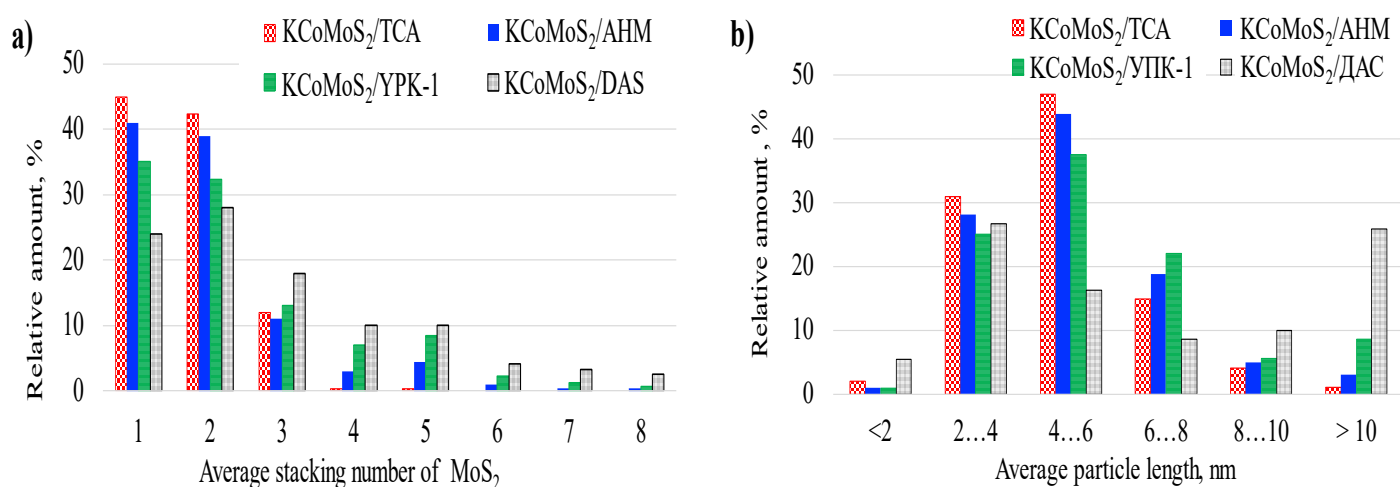


Figure 4. Distributions of stacking number of MoS_2 particles obtained from minimum 500 individual slabs per sample as recorded from TEM image (a), and of particle length of MoS_2 particles (b) for K- CoMoS_2 supported of activated carbons TCA, AHM, YPK-1 and DAS.

These crystallites are located in “axial spots” on the surface of the fibers, occupying significantly less area than the crystallites located on the surface of DAS and YPK-1. The acid sites of the granular materials are blocked by crystallites of the active phase, while the acid sites of the fiber materials are more open and affect the acidity of the catalyst. The acidity of fiber-based catalysts exceeds that of the original supports. It might be because of the size of the formed particles. The majority of active phase particles that form on fiber materials are 1-2 layered crystallites with sizes ranging from 2 to 6 nm. The number of larger particles in these catalysts is negligible. More particles with 6-8 stacks and a size higher than 10 nm are present in the active phase deposited on granular supports. This indicates that the active phases of AHM and TCA catalysts, which are made up of tiny, low-layered crystallites, have more CUS than the phases of granular catalysts, which are made up of bigger particles. It is well known that the CUS has high acidity.

In general, hydrogenation (HYD), hydrodeoxygenation (HDO) and cracking occur on CUS with strong Lewis acidity. Consequently, fiber catalysts should show higher conversion and favor hydrocarbons. This is in agreement with experimental results (Fig. 5).

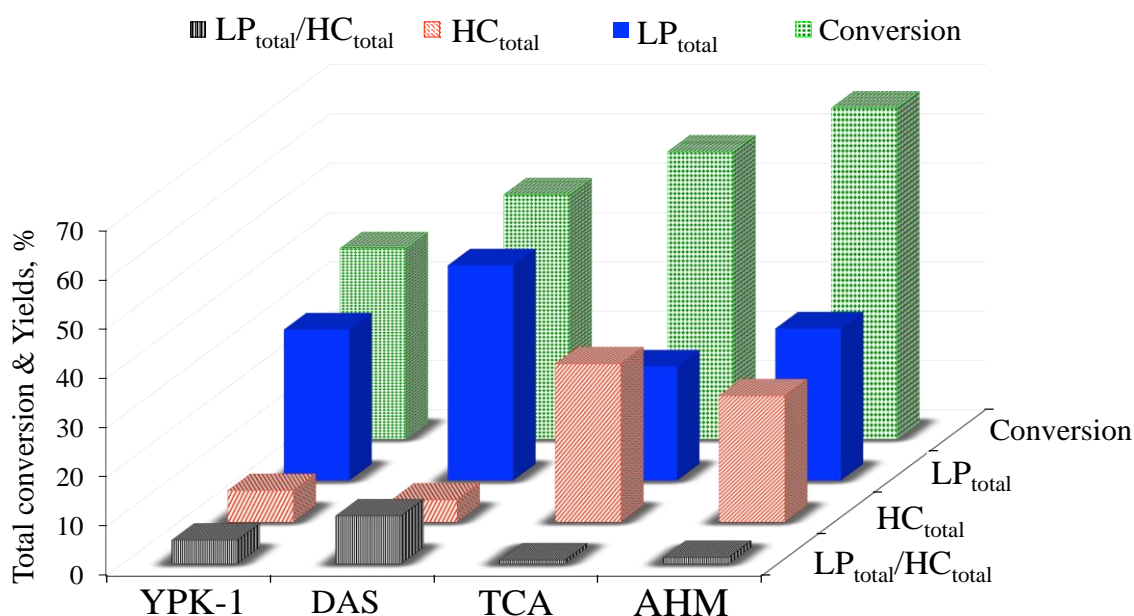


Figure 5. Dependence of total liquid product yields (LP_{total}) and hydrocarbon (HC_{total}) yields on conversion on supported K-CoMoS₂ catalysts.

It is noted that fiber-based catalysts make it possible to obtain more gaseous products than granular-based catalysts. At the same time, the yield of liquid products (mainly alcohols) is higher on granular-based catalysts.

A definite correlation was found between the acidity of the catalyst and the composition of the products obtained (Fig. 6). The increase in the ethylene content in the products detected with an increase in acidity of the catalyst is consistent with the fact that the process of ethanol dehydration requires the presence of strong acid sites.

High acidity increased hydrocarbon yield, which was greatest when the most acidic catalyst, K-CoMoS₂/TCA, was used. Acidity increases the formation of alkanes, contributing to the cleavage of the C-O bond due to dehydration. The reduced acidity of the support surface reduces the deoxygenation process.

Therefore, lower acidity contributed to the aldol-type condensation process, which leads to a higher yield of alcohols. Catalysts with a large number of main sites increase the synthesis of C₄-products, while the presence of acidic sites contributes to the dehydration of ethanol, which leads to a decrease in the efficiency of condensation processes.

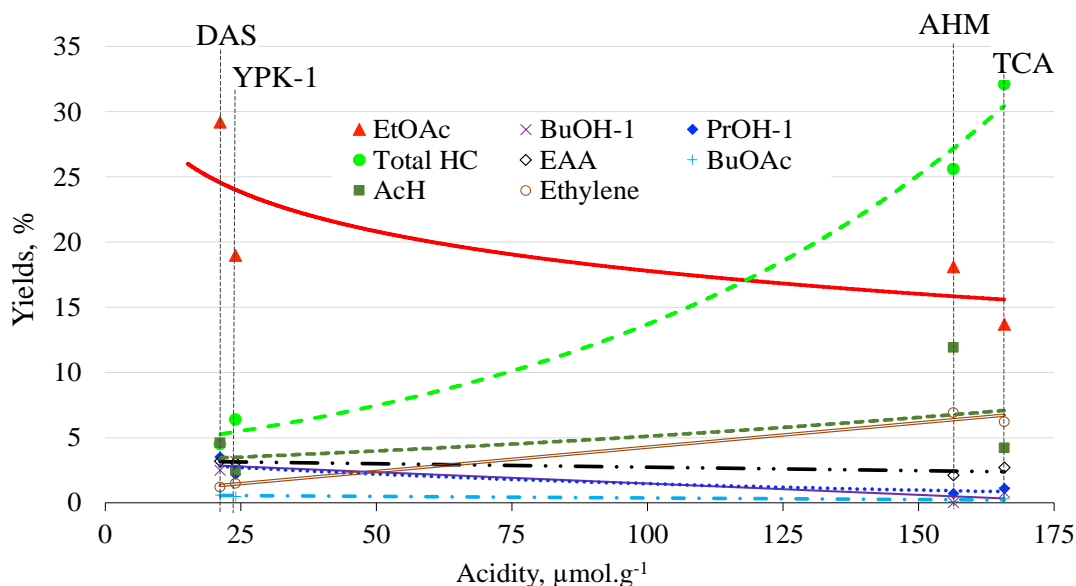


Figure 6. Dependence of product yields on catalysts total acidity of K-CoMoS₂ supported catalysts.

In the third section of the third chapter, the catalytic activity of K-CoMoS₂ catalysts deposited on alumina, carbon-coated alumina (CCA) and two commercial activated carbons (AC) is investigated. HRTEM, UV spectral analysis of pyridine adsorption, SEM/EDX, XPS, and low-temperature absorption of N₂ were used to study the structural characteristics and the morphology of supports and the catalysts. During the study, the influence of support properties on the morphology of MoS₂ crystallites was established. To calculate the average size of the MoS₂ phase, statistical processing of images of active phase crystallites obtained by the HRTEM method was performed (**Fig. 7**).

The function of carbon in a CCA-based catalyst is demonstrated by an increase in the number of nanocrystalline layers of active phases due to a decreased interaction between the active phase and the support, and reduced support acidity. After coating Al₂O₃ with carbon, there was an increase in the average stacking number from 6 to 8 for CCA-based catalysts compared to Al₂O₃-based catalysts, where the stacking number did not exceed 5. Another function of carbon in CCA-based catalysts was a significant increase in the length of MoS₂ particles compared to Al₂O₃-based catalysts. When comparing Al₂O₃-based catalysts with AC-based catalysts, a significant increase in the number of MoS₂ phase layers was observed. There was also a significant increase in 8-layer particles (with a relative amount of about 13%) compared to the KCoMoS₂/BAW catalyst. With an average particle length of > 10 nm, in the case of using CCA, an increase in the content of MoS₂ crystallites was observed by 35% compared with KCoMoS₂/BAW and by 10% compared with KCoMoS₂/AG-3.

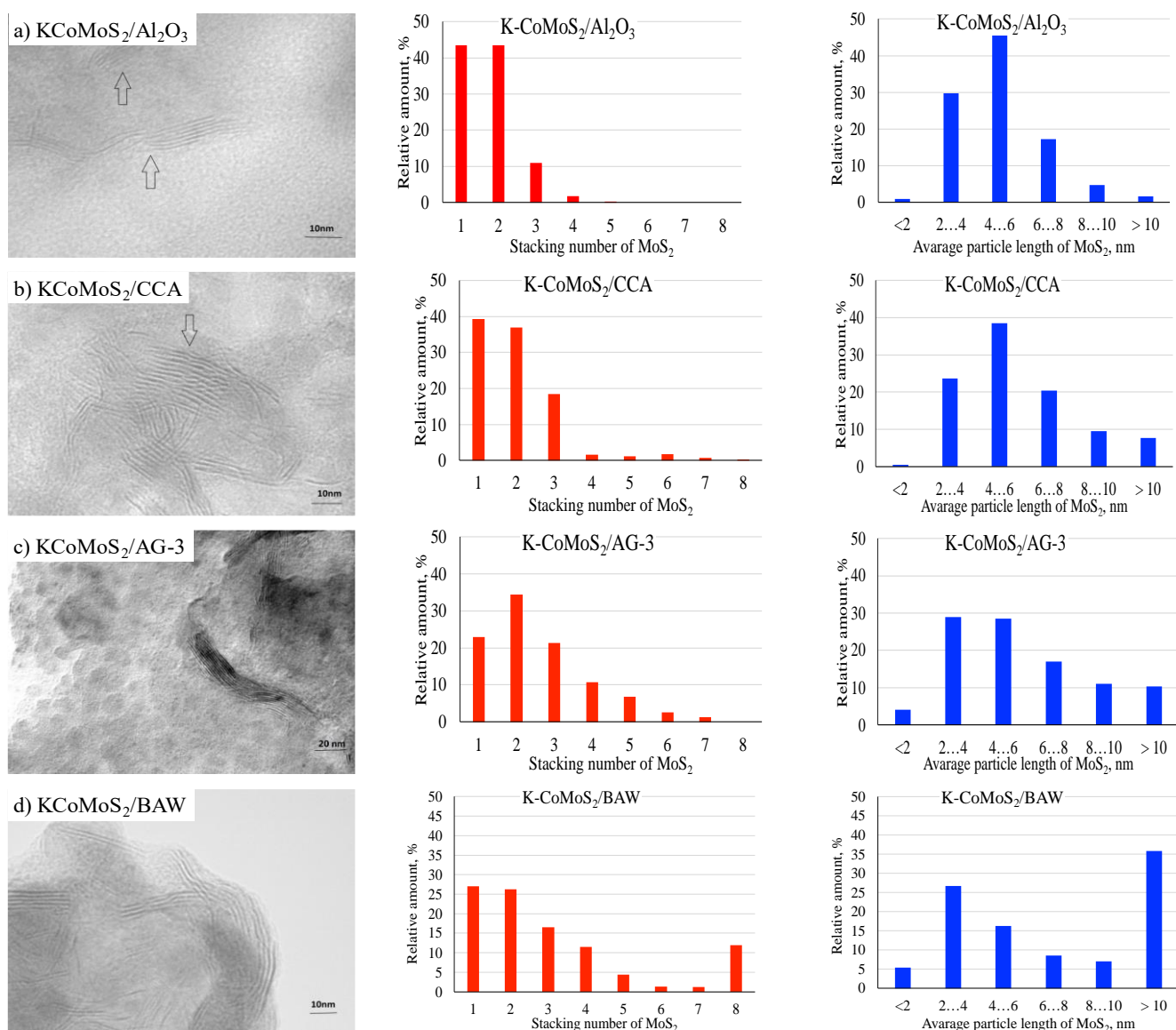


Figure 7. TEM images, MoS₂ crystallites distribution: degree of stacking numbers and particle length of (obtained from minimum 500 individual slabs per sample as recorded from TEM image): (a) K-CoMoS₂/Al₂O₃; K-CoMoS₂/CCA; (c) K-CoMoS₂/AG-3 and (d) K-CoMoS₂/BAW.

Examination of the XPS spectra revealed the distribution of Co and Mo particles on the surface of sulfidated catalysts (Table 3). The sulfidation degree of the K-CoMoS₂/Sup catalysts was comparable: the relative amount of cobalt in the CoMoS phase was 19-34 rel.%, while molybdenum in the MoS₂ particles was 73-94 rel.%. Since the (Co-Mo)_{edge} values for catalysts based on AG-3 and BAW are 0.21 - 0.36 higher than those for Al₂O₃ and CCA, there are somewhat more Co-promoted sites on a carbon support (almost 1.5 times). This is due to the smaller dispersion of the active phase particles on the carbon supports, which promotes more extensive decoration of MoS₂ edges by Co promoter atoms in all catalysts with the same Co/Mo ratio.

Table 3. Distribution of Co and Mo particles present on the surface of sulfidated catalysts K-CoMoS₂/Sup (Sup = Al₂O₃, CCA, AG-3, BAW).

Catalyst	C _{CoMoS} (wt. %)	Co content (%)			Mo content (%)			Co/Mo ratio	
		CoMoS	Co ₉ S ₈	Co ²⁺	MoS ₂	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺	(Co/Mo) _{slab}	(Co/Mo) _{edge}
K-CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	0.63	26	65	9	88	6	6	0.14	0.58
K-CoMoS ₂ /CCA	0.22	19	64	17	74	9	17	0.11	0.51
K-CoMoS ₂ /AG-3	1.67	34	45	22	94	0	6	0.16	0.79
K-CoMoS ₂ /BAW	1.17	31	44	25	73	13	14	0.22	0.87

Figure 8 shows the conversion of ethanol over K-CoMoS₂ catalysts deposited on alumina and carbon supports under He or H₂ atmosphere. In all cases, the conversion of ethanol was higher in the He atmosphere than in H₂. In the latter case, we noticed a slight decrease in activity, which may be due to accelerated desulfurization of the catalyst surface when exposed to H₂. The lower conversion in a hydrogen atmosphere was also explained by the fact that H₂ inhibited ethanol dehydrogenation and changed the reaction balance towards reduction and the formation of hydrocarbons. It is also worth noting that the catalysts remained stable under He for about 2-3 weeks longer than with H₂.

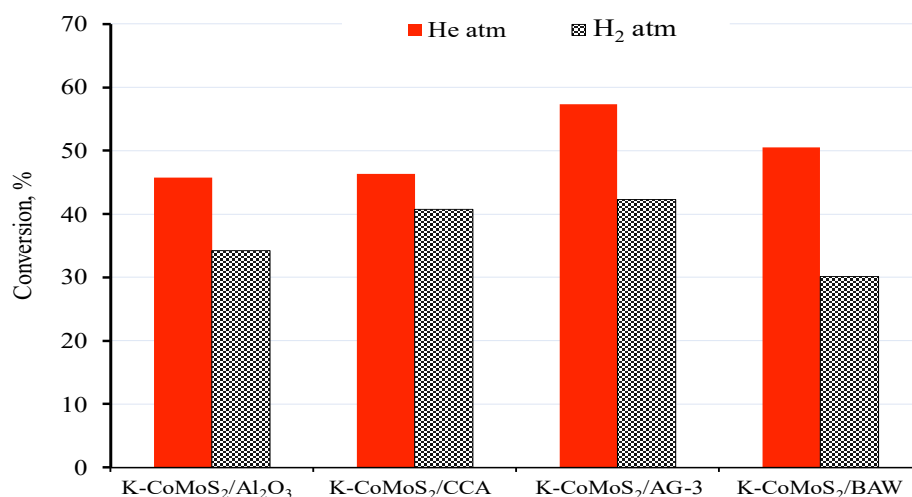


Figure 8. Ethanol conversion over K-CoMoS₂ supported catalysts under He and H₂.

Table 4 presents the results of acidity measurements (in μmol) of adsorbed pyridine per g of the sample. The acidity of carbon-containing support is two orders of magnitude lower than the acidity of alumina. After loading of the active phase on alumina, the acidity of the prepared catalyst decreased dramatically, presumably, because the Lewis acid sites of the alumina were blocked by the active phase. Deposition of the active phase on carbon supports leads to an increase in sample acidity by several times thanks to the introduction of the CUS located on the active phase.

Table 4. Comparison of total acidity of KCoMoS₂ catalysts supported on alumina-based and granular activated carbons materials.

	Acidity, μmol.g ⁻¹	
	Support	Catalyst
K-CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	285.77	43.90
K-CoMoS ₂ /CCA	3.57	11.74
K-CoMoS ₂ /AG-3	3.62	9.35
K-CoMoS ₂ /BAW	0.28	7.17

Figure 9 depicts TOF dependences on (a) the stacking number and length of the crystallites; (b) the number of the active sites and catalyst acidity; (c) the number of the sites and ratio of the length to the stacking number. As it follows from the plots, the TOF dependences on the cited parameters consist of two segments (K-CoMoS₂/Al₂O₃ — K-CoMoS₂/CCA (projection 1—2) and K-CoMoS₂/AG-3 — K-CoMoS₂/BAW (projection 3—4)), which are positioned in different planes and their projections cannot merge. It indirectly indicates that active sites of the alumina-supported catalysts (K-CoMoS₂/Al₂O₃ — K-CoMoS₂/CCA) differ in nature from those of the activated carbon-supported catalysts (K-CoMoS₂/AG-3 — K-CoMoS₂/BAW). Comparison of the projections of lines 1—2 and 3—4 in the bottom plot, **Figure 9a**, shows that the TOF increase for the alumina-

supported catalysts is mainly determined by the increase in the stacking number of the crystallite compared to the activated carbon-supported catalysts. For K-CoMoS₂/AG-3 — K-CoMoS₂/BAW, the TOF value depends chiefly on the crystallite length. This difference can be a result of different locations of the active sites. Active sites of the alumina-based catalysts may be located on the rims and active sites of the activated carbon-based catalysts on the crystallite edges. The plot in **Figure 9b** also witnesses in favour of this assumption. Comparison of the projections of segments 1—2 and 3—4 on the bottom plane shows that TOF over the alumina-based supported catalysts is suppressed by acidity, whereas TOF over the active carbon-supported catalyst is unaffected by acidity. At the same time, for K-CoMoS₂/AG-3 — K-CoMoS₂/BAW, simultaneous growth of TOF is determined by the reduction in the number of active sites per crystallite length (specific active sites number, SASN). This unusual relationship can be explained by drawing on the data in **Figure 9c**.

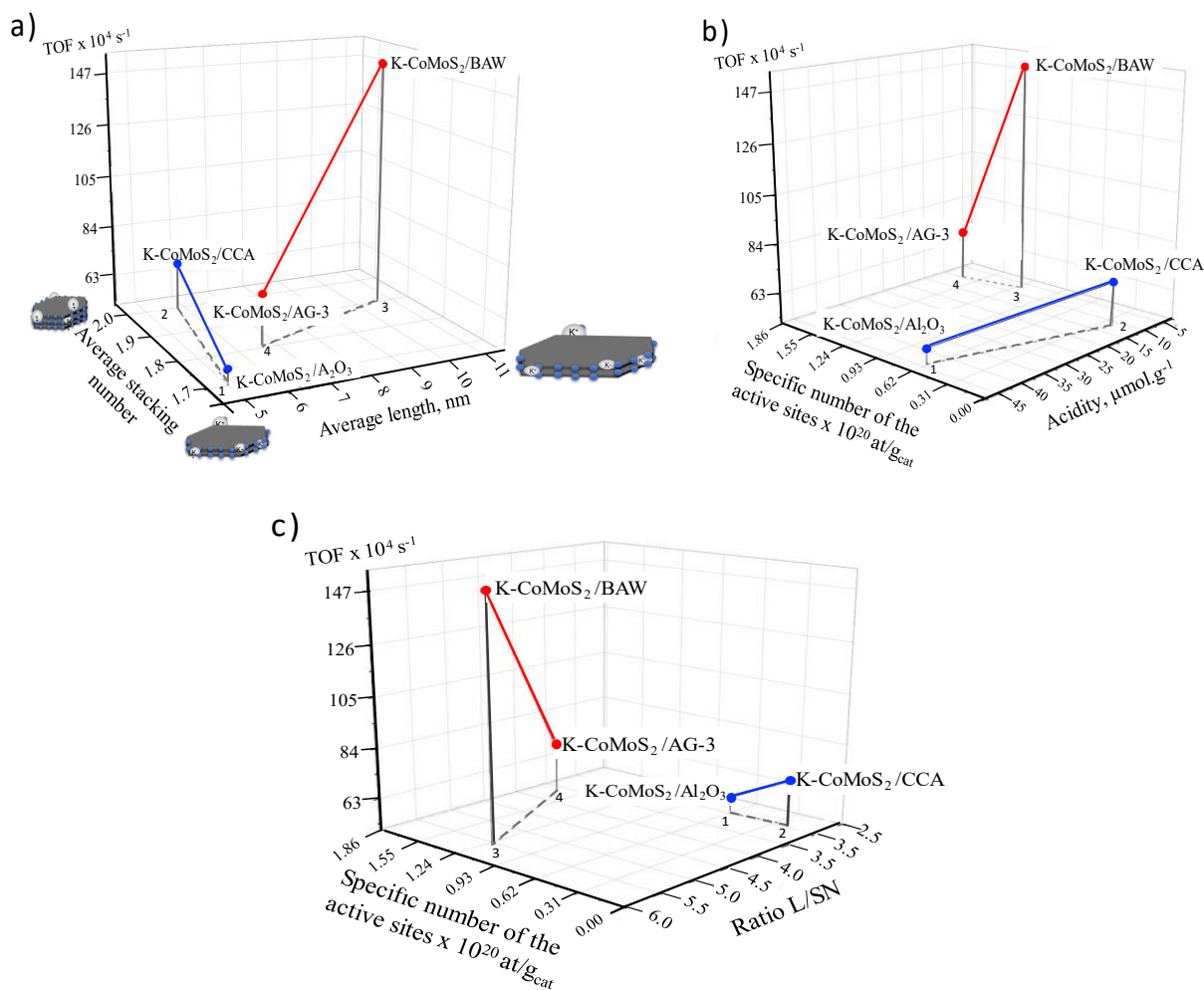


Figure 9. 3D plots of TOF vs (a) stacking number and length of the crystallites; (b) active site number and catalyst acidity; (c) active site number and ratio of the length to the stacking number

As seen from **Figure 9c**, the decrease of SASN is followed by the increase in the ratio of the length to the stacking number (L/SN), i.e., crystallite widening for the activated carbon-based catalysts. The decrease in SASN was also noted for the alumina-based catalysts but without changes in the L/SN ratio. It means that, for these catalysts, changes in the crystallite length are proportional to changes in their stacking number. Getting together data of the a, b, c plots, we can conclude that the determining factor for TOF growth on the alumina-based catalysts is the increase in the stacking number and decrease in the acidity of the catalyst (and of the support in

particular). For activated carbon-supported catalysts, acidity is not a key factor (it is low in comparison with alumina-supported ones); rather the crystal length and possibly the distance between neighboring active sites can determine catalyst activity. Using the “rim-edge” model, we may assume with a high probability that the sites determining the catalytic activity of alumina-based catalysts are located predominantly on the rims, and the sites of the activated carbon-based catalysts are located on the edges of promoted MoS₂ crystallites.

Carbon on the CCA reduces the interaction between the alumina and the active phase. However, carbon does not uniformly cover the surface of alumina since organic precursors preferentially adsorb on Lewis sites and block them. The oxidic precursors for the active phase can only adsorb on the remaining carbon-free alumina surface, resulting in sulfide crystallites with a larger stacking number, altering the diameter/height ratio of the crystallites and influencing catalytic activity.

The proposed scheme of ethanol conversion reactions on catalysts based on K-(Me)MoS₂ is shown in Figure 10. The suggested reaction network for ethanol conversion is shown in **Figure 10**. Ethanol (a) was converted through primary dehydrogenation (branch 1) to an aldehyde-like adsorbed intermediate (b), existing in equilibrium with acetaldehyde in the gas phase. The adsorbed intermediate reacts further via three major branches: the hydrodeoxygenation (HDO) branch (2), condensation branch (3), and secondary dehydrogenation branch (4). The main liquid product on all catalysts was ethyl acetate (p, secondary dehydrogenation branch). Other notable products were C₂-hydrocarbons (j, k; hydrodeoxygenation branch), ethyl acetoacetate (q, Claisen condensation subbranch), butanol (f, condensation branch), methane (fragmentation subbranch 4i), and acetaldehyde, the yields of which were dependent on catalyst composition. Despite the synthesis of ethyl acetate, no diethyl ester, diethoxy ethane, or acetic acid has been observed. CO was most likely produced by decarbonylation (fragmentation subbranch 4i), whereas CO₂ was obtained via water-gas-shift.

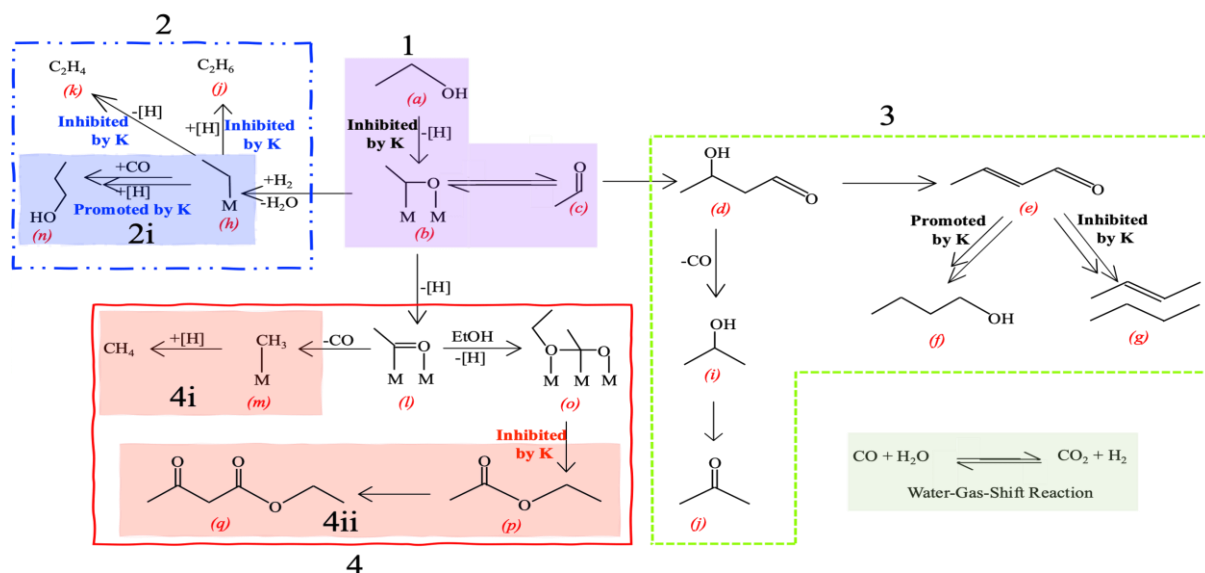


Figure 10. Reaction network of ethanol conversion over the K-(Me)MoS₂ supported catalysts (1 – Primary dehydrogenation; 2 – Primary dehydration; 2i – Chain growth branch; 3 – Aldol branch; 4 – Secondary dehydrogenation; 4i – Fragmentation; 4ii – Claisen condensation)

According to DFT calculations, hydrogenolysis of the C-O bond in the aldehyde-like intermediate proceeds with a lower activation energy than direct hydrogenolysis of ethanol. This is corroborated by our finding that, in some experiments, ethanol hydrogenolysis was inhibited under increased hydrogen pressure during

ethanol conversion. The hydrodeoxygenation branch starts with the production of an ethyl surface intermediate. Its primary products are hydrocarbons. The branch is especially prominent on FeMoS₂ and NiMoS₂ catalysts, where C₂-hydrocarbons are the primary products. Potassium strongly inhibits this branch. Potassium instead promotes the chain growth subbranch (2i), which produces propanol-1.

Excess potassium modifier (alkali) was employed in catalyst synthesis. The ratio of K/Mo was 2. Only a minor amount of K participated in the formation of the K-sulfide phase. We assume that the remaining K binds to the acidic sites of the support and/or participates in the formation of sites with a basic character, for example, deposited on the surface of MoS₂ as K₂CO₃. This permitted the formation of ethyl acetoacetate (q) as a result of the Claisen condensation subbranch (4ii) catalyzed by the basic catalyst function. The synthesis of a significant number of C₄-products is most likely due to the aldol condensation of acetaldehyde (condensation branch 3), which is also catalyzed by bases. Decarbonylation of the intermediate aldol would result in the synthesis of isopropanol (i) and acetone (j). Acetone may also be formed by the ketonization of carboxylic acid derivatives, specifically ethyl acetoacetate.

Conclusions

1. K-modified and promoted MoS₂ catalysts were synthesized and investigated using commercial mesoporous Al₂O₃, carbon-coated Al₂O₃ (CCA), new fibrous and microporous activated carbons as supports.

2. K incorporation into the composition of the catalyst (Me)MoS₂ resulted in the conversion of ethanol to improved selectivity for alcohols C₃₊ and other oxygenates, an increase in the ratio of liquid to gaseous products, and inhibition of ethanol dehydration into ethylene and intermolecular dehydration into diethyl ether

3. The carbon-supported catalysts were characterized by a higher TOF number and a lower dispersion of K-CoMoS₂ particles than catalysts on Al₂O₃ and CCA. A decrease in the dispersion of the active phases of K-CoMoS₂ had a positive effect on the conversion of ethanol into oxygenates (catalysts with lower dispersion were more active than catalysts with higher dispersion, and carbon-based catalysts were more active than Al₂O₃-based catalysts).

4. Catalysts deposited on granular activated carbon had an active phase consisting of multilayer crystallites that promote the formation of oxygenates, and carbon fiber-based catalysts had active phases with fewer stacked layers that promote the formation of hydrocarbons.

5. The probability of dehydration and dehydrogenation reactions increased with an increase in the acidic properties of the catalyst, and for aldol-type condensation reactions it decreased. This fact is due to the formation of larger agglomerates consisting of hundreds and thousands of clusters of molybdenum sulfide on support with low acidity, as well as the formation of highly dispersed single clusters inside mesopores on surfaces with high acidity.

6. Sulfides K-(Me)MoS₂ deposited on granular activated carbons with high microporosity are effective catalysts for ethanol dehydrogenation and can be recommended for practical use for the synthesis of ethyl acetate, acetaldehyde and C₃₊ alcohols.

The main content of the dissertation is presented in the following works:

1. **Tshepo D. Dipheko**, Vladimir V. Maximov, Mohamed E. Osman, Oleg L. Eliseev, Alexander G. Cherednichenko, Tatiana F. Sheshko and Victor M. Kogan. Synthesis of Oxygenated Hydrocarbons from Ethanol over Sulfided KCoMo-based Catalysts: Influence of Novel Fiber and Powder Activated Carbon Supports // Catalysts. – 2022. – V. 12. – P. 1497. (Scopus and Web of Science Q2)

2. **Tshepo D. Dipheko**, Vladimir V. Maximov, Evgeny A. Permyakov, Mohamed Ezeldin Osman, Alexander G. Cherednichenko, Victor M. Kogan., Ethanol Dehydrogenation over (K)(Co)MoS₂-Catalysts Supported on Activated Carbon: Effect of Active Phase Composition // South African Journal of Chemical Engineering. – 2022. – V. 42. – P. 290 – 305. (Scopus Q1)

3. **Tshepo D. Dipheko**, Vladimir V. Maximov, Mohamed E. Osman, Evgeny A. Permyakov, Alexander V. Mozhaev, Pavel A. Nikulshin, Alexander G. Cherednichenko, Victor M. Kogan. Catalytic Conversion of Ethanol Over Supported KCoMoS₂ Catalysts for Synthesis of Oxygenated Hydrocarbons // Fuel. – 2022. – V. 330. – P. 125512. (Scopus and Web of Science Q1)

4. **Dipheko T.D.**, Maksimov V.V., Permyakov E.A., Cherednichenko A.G., Kogan V. M. Influence of the composition of the active phase and carrier materials on (K)(Co)MoS₂ catalysts for the conversion of ethanol into various oxygenates // Advances in Chemistry and Chemical technology. – 2022. - V. 36. – №. 13(262). – P. 181 – 182. (RISC)

5. **Tshepo D. Dipheko**, Oleg L. Eliseev, Yurii A. Agafonov, Maria V. Tsapkina, Vladimir V. Maximov, Mohamed E. Osman, Alexander G. Cherednichenko, Victor M. Kogan. Promotion of cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis by molybdenum as protection against sulfur poisoning // Mendeleev Communications – 2021. – V. 31(6). – P. 872 – 874. (Scopus and Web of Science Q3)

Abstracts and materials presented at international conferences:

6. **T.D. Dipheko.**; V.V. Maximov.; E.A. Permyakov.; A.G. Cherednichenko.; V.M. Kogan. Effect of Supports on MoS₂-based Catalysts for Ethanol Conversion to Long-chain Alcohols and Other Oxygenates // International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World», RUDN, Moscow, Russia, 15 – 18 December 2020. – P. 22 – 24.

7. Kogan V.M., Osman M.E., **Dipheko T.D.**, Maximov V.V., Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Sheshko T.F., Cherednichenko A.G. Alkali-modified transition metal sulfide catalysts supported on carbon materials for syngas conversion into higher alcohols and other oxygenates: Mechanistic aspects // International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World», RUDN, 15 – 18 December 2020. – P. 35 – 37.

8. **Tshepo D. Dipheko**, Vladimir V. Maximov, Mohamed E. Osman, Evgeny A. Permyakov, Alexander G. Cherednichenko, Victor M. Kogan. Ethanol Dehydrogenation over Carbon Supported (K)(Co, Ni, Fe)MoS₂-based Catalysts // 10th Edition of Global Conference on Catalysis, Chemical Engineering & Technology, Chicago, IL 60606, USA, 28 – 30 March 2022.

9. **Tshepo D. Dipheko**, Vladimir V. Maximov, Mohamed E. Osman, Evgeny A. Permyakov, Alexander G. Cherednichenko, Victor M. Kogan. Role of Catalyst Supports and Active Phase Composition for Synthesis of Oxygenated Hydrocarbons from Ethanol over (K)(Co)MoS₂ Catalysts. // The Sixth International Scientific Conference Advances in Synthesis and Complexing». RUDN, Moscow, Russia, 26-30 September 2022. – P. 380.

10. Osman M.E., Maximov V.V., **Dipheko T.D.**, Sheshko T.F., Cherednichenko A.G., Nikulshin P.A., Kogan V.M. Study the role of carbon and nano-composite hybrid materials as a support for transitional metal sulfide-based catalysts for higher alcohols synthesis from syngas // 11th Edition of International Conference on Catalysis «Chemical Engineering and Technology». Japan, 16 – 17 May 2022.

11. Osman M.E., Maximov V.V., **Dipheko T.D.**, Sheshko T.F., Cherednichenko A.G., Kogan V.M. HAS from syngas over supported and modified TMS catalysts: Effect of novel fiber and powder commercial activated carbon supports // The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing». RUDN, Moscow, Russia, 26 – 30 September 2022. – P. 402.

12. Osman M.E., Maximov V.V., **Dipheko T.D.**, Sheshko T.F., Cherednichenko A.G., Kogan V.M. Production of higher alcohols from syngas and ethanol using K-modified TMS–catalysts supported on graphene nanosheets // The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing». RUDN, Moscow, Russia, 26 – 30 September 2022. – P. 403.

13. Repev N.A., Osman M.E., Konopatsky A.S., Maximov V.V., **Dipheko T.D.**, Kogan V.M. Catalytic activity of supported-KCoMoS₂ catalysts in HAS from Syngas: Impact of sulfidation method // The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing». RUDN, Moscow, Russia, 26-30 September 2022. – P. 439.

14. **Dipheko T.D.**, Maksimov V.V., Permyakov E.A., Cherednichenko A.G., Kogan V. M. Influence of the composition of the active phase and carrier materials on (K)(Co)MoS₂ catalysts for the conversion of ethanol into various oxygenates // III Interuniversity Conference of Young scientists with international participation "New materials and chemical technologies". Moscow, Russia, December 26 – 27, 2022. P. 181 – 182.

Tshepo Duncan Dipheko

Ethanol Conversion into Oxygenates Over K-modified, Co(Ni, Fe)-promoted MoS₂ Catalysts Supported on Activated Carbon Materials

The conversion of ethanol into various products was studied using synthesized K-(Me) catalysts MoS₂ (where Me = Co, Ni or Fe) deposited on Al₂O₃ and activated carbon-based supports (AC in the form of granules and fibers). After synthesis, the catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), low-temperature N₂ adsorption, UV pyridine adsorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray fluorescence analysis. Tests for catalytic activity were carried out in a reactor with a fixed catalyst layer and a downward flow of reagents at a temperature of 320 °C, a pressure of 2.5 MPa and in He and H₂ atmospheres. Ethyl acetate, ethyl acetoacetate, acetaldehyde, butanol-1, propanol-1 and short-chain hydrocarbons were obtained as reaction products.

The results of the catalytic experiment showed that the catalysts used (MoS₂, (Me)MoS₂, K-MoS₂ and K-(Me)MoS₂) have a significant impact on the characteristics of the process under study. For example, the addition of K to the catalyst reduced its catalytic activity compared to the reference samples MoS₂ and (Me)MoS₂. The addition of promoter atoms and alkali metal K prevented the dehydration of ethanol into ethylene and intermolecular dehydration into diethyl ether. Modification with potassium led to the additional formation of alcohols C₃₊ and other oxygenates, as well as to an increase in the ratio of liquid to gaseous products.

The lower acidity of the catalysts based on granular activated carbon (AC) compared to fibrous AC contributed to the formation of MoS₂ crystallites and improved the synthesis of oxygenates. The catalysts deposited on the granular AC had a more microporous structure and showed higher activity than Al₂O₃-based catalysts. It was found that MoS₂ crystallites are more often formed on catalysts with AC than on catalysts based on Al₂O₃. It is shown that the selectivity for oxygen-containing products was higher during the process in the He atmosphere than in the H₂ atmosphere. Based on the research results, a general scheme of the ethanol conversion process and correlations linking the activity of catalysts with the physical and chemical characteristics of supports and the morphology of active phase particles were proposed.