

As a manuscript

Moh

Osman Mohamed Ezeldin Abdalla

***THE ROLE OF CARBON AND NANOCOMPOSITE HYBRID MATERIALS AS
SUPPORTS FOR TRANSITION METAL SULFIDE-BASED CATALYSTS IN
HIGHER ALCOHOLS SYNTHESIS FROM SYNGAS***

1.4.4. Physical Chemistry
1.4.14. Kinetics and Catalysis

ABSTRACT

Moscow – 2022

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

Scientific supervisors:

Sheshko Tatiana Fedorovna

Associate Professor, PhD in Chemistry,
Department of Physical and Colloidal Chemistry,
Peoples' Friendship University of Russia.

Kogan Victor Mironovich

Professor., DSc. in Chemistry (Catalysis)
Head of Laboratory of Catalysis by Transition Metals
and their Compounds, Institute of Organic Chemistry.
RAS.

Official opponents:

Stytsenko Valentin Dmitrievich

Professor, DSc. in Chemistry,
Gubkin Russian State University of Oil and Gas
(Gubkin University)

Vutolkina Anna Viktorovna

PhD in Chemistry, Leading Researcher,
Department of Chemistry of Petroleum and Organic
Catalysis, Research Laboratory of Catalysis and
Petrochemical Synthesis, Chemical Faculty, Lomonosov
Moscow State University (MGU)

Leading organization:

Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical
Technologies (MITHT), address: prosp. Vernadskogo, 86,
Moscow, 119571

The defence of the dissertation will take place on December 20, 2022 at 15:00 at a meeting of the dissertation council PDS 0200.002 "Chemical Sciences" at the Russian University of Peoples' Friendship 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 at the address: 117198, Moscow, St. Miklukho-Maklaya, 6.

The abstract was sent on " ____ " _____ 20__.

Scientific Secretary of the Dissertation Council,

PhD in Chemistry

E.B. Markova

GENERAL DESCRIPTION OF WORK

Relevance of the research topic

Conversion of biomass- or coal-based syngas to higher alcohols (HAs) by using the carbon monoxide hydrogenation process is estimated as one of the alternative routes to produce fuels and fuel additives. According to literature, HAs (starting from C₂₊)¹ are employed as octane performance enhancers or directly as liquid fuel for internal combustion engines (ICE) and have the possibility to substitute other hazardous compounds used as octane number improvers in ICE fuel. In this sense, the utilization of these alcohols as components of alternative fuel systems or alternative fuels directly addresses greenhouse gas emissions, toxicity, and other global climate challenges. Catalytic systems for the higher alcohols synthesis commonly rely on molybdenum disulfide because of its high activity and high sulfur tolerance for the water-gas shift reaction (WGS). Other catalytic systems are prone to sulfur poisoning, which is a major issue when employing sulfur-rich syngas from biomass or coal. In addition to being resistant to sulfur poisoning, the MoS₂-based catalytic system may produce large amounts of C₁₊ - C₅₊ alcohols when modified by alkali metals and promoted by group VIII metals (Co, Ni, Fe, Rh).

According to several publications, promoted and modified MoS₂ catalysts supported on carbon materials have higher catalytic activity than those based on metal oxides (Al₂O₃, SiO₂, MgO, ZrO₂). A majority of these studies interpret the activity of carbon materials as a result of weak interaction between carbon and the K-CoMoS² active phase, as well as of low acidity compared to metal oxides, which has a positive effect on the selectivity towards alcohols.

TMS-based catalysts with high activity and selectivity can be synthesized using a variety of supports that affect the morphology, electron properties, and dispersion of the formed active phase. In fine chemical industry, activated carbons (AC) are broadly used as a catalyst support due to their specific properties, such as high stability at high reaction pressures and temperatures, a larger surface area and porosity, resistance to acidic and basic conditions, and minimal interaction between the support material and active phase. In addition, because of the delocalized π electronics, electronic conductivity is an important property of AC. Normal activated carbons, being microporous (<2nm), cause pore plugging due to the formation of coke and deactivation of the sulfided catalyst, which results in the transport limitation during the catalytic reaction. Internal diffusion issues can be avoided by using mesoporous supports with pore diameters ranging from 2–50nm. A majority of HAS research has been conducted using microporous AC supported catalysts with significantly smaller surface areas (350–820 m² g⁻¹) than commercially available activated carbons (950 m² g⁻¹ and higher), and long-term activity of these supported catalysts does not meet commercial levels. The support's textural

¹ In literature, higher alcohols are alcohols that have more than two carbon atoms.

Surisetty V. R., Tavasoli A., Dalai A.K. Synthesis of higher alcohols from syngas over alkali promoted MoS₂ catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes // *Applied Catalysis A: General*, 2009, 365, 243–251244.

² Hereinafter, K-CoMoS is the abbreviation for K-modified Co-promoted molybdenum sulfide active phase.

properties, such as pore volume, surface area, and average pore diameter, can significantly influence the extent of adsorption, morphology, reduction and selectivity properties of the active phase.

Degree of development of the research topic

Several catalytic systems for the higher alcohols synthesis (HAS) from syngas are known, from which the most promising are those based on MoS₂ promoted by cobalt or nickel and modified with alkali metals. Syngas conversion on unpromoted MoS₂ yields mainly hydrocarbons, whereas MoS₂ modified with potassium and heavier alkali metals give mainly alcohols. The second transition metal deactivates the sulfur-edge but promotes activity of the M-edge resulting in the increased selectivity towards alcohols. Modification with alkali metals causes a decrease in the number of MoS₂ slabs, which in turn leads to an increase in the catalyst affinity for sulfur and a decrease in Lewis acidity, preventing hydrogenation and hydrodeoxygenation.

The most important properties of active carbons (AC) as catalyst supports compared to oxide supports (Al₂O₃, SiO₂, TiO₄...etc.) are facile recovery of the active metal by combustion of the carbon support, neutral nature (no strong acidic or basic sites), and cost efficiency. Several studies examined the effect of textural characteristics of supports on the active phase of K-modified CoMoS and on catalytic performance in HAS. Some of these studies experimented with microporous materials such as metal oxides and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT), while others utilized microporous activated carbons.

Overall goal

- **General Objectives**
 - To study the influence of textural characteristics of supports and catalysts on catalytic performance of supported-K-CoMoS₂ catalysts for higher alcohol synthesis from synthesis gas.
 - To integrate beneficial characteristics of Al₂O₃ and carbon by using carbon coated alumina (prepared by pyrolysis) as a support for higher alcohol synthesis from synthesis gas over K-modified CoMoS₂ catalysts.
 - To develop the catalytic activity of K-modified CoMoS₂/Al₂O₃ by coating alumina using graphene nanosheets for higher alcohol synthesis.
 - To enhance selectivity of higher alcohols over K-modified CoMoS₂ catalysts by using several types of novel powder and fiber commercial activated carbons supports prepared from natural sources.
 - To study effects of distribution of the active phase inside of support pores, catalysts acidity, as well as of the particles size and length of catalysts on catalytic activity of K-modified CoMoS₂ catalysts for higher alcohol synthesis from synthesis gas.
- **Specific objectives**
 - To coat γ -Al₂O₃ by carbon and graphene nanosheets with a thickness of 5-7 nm with a view to integrate the beneficial properties of Al₂O₃ and carbon in one support (CCA).

- To characterize the supported K-CoMoS₂ catalysts using N₂ adsorption and desorption isotherms, X-ray fluorescence technique, field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive x-ray technique (EDX), transmission electron microscopy technique (TEM), and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)
- To study catalytic activity of supported sulfided catalysts in higher alcohols synthesis from synthesis gas using a fixed-bed flow reactor catalytic system under optimum conditions.
- To compare the obtained results aiming at raising the selectivity of higher alcohols to be used in internal combustion engines as a fuel or as octane number improvers.

Scientific novelty

The beneficial characteristics of Al₂O₃ and carbon (mesoporous carbon prepared by pyrolysis and graphene) have been integrated. Carbon mesoporous materials were used as a support for HAS from syngas over K-CoMoS₂ catalysts. The first use of nanostructured graphene-coated alumina as a support for K-CoMoS₂ catalysts to produce higher alcohols from syngas has been reported. The effect of different carbon-containing materials, used as supports for transition metal sulfide (TMS) based catalysts, on catalytic properties for synthesis gas conversion to alcohols has been studied.

The most essential finding of this study is an unusual correlation between catalytic activity and the micro- and mesopore structure of the catalyst support. It was found that catalysts supported on microporous materials possessed higher catalytic activity in HAS synthesis from syngas than those supported on mesoporous materials. We explained this phenomenon by the combined effect of catalyst acidity and distribution of the active phase inside the pores. Catalysts containing large agglomerates of the MoS₂-based active phase supported on less acidic materials exhibit higher activity than catalysts supported on more acidic mesopore structured materials due to the differences in active phase-support interactions.

In order to increase the selectivity of higher alcohols synthesis from syngas over K-modified CoMoS₂ catalysts, the role of novel powder and fiber ACs as supports for HAS from syngas over K-modified CoMoS₂ catalysts has been studied. Fiber ACs have shown a filamentous morphology with a strip axial arrangement and a few longitudinal grooves with many irregular particles distributed on the fiber surfaces, thus leading to tangled MoS₂ slabs with the highest CO conversion and alcohols yield.

Theoretical and practical significance

This work makes a certain contribution to both applied and basic research aimed at creating suitable supported K-CoMoS₂ catalytic systems that are stable and selective for production of higher alcohols from syngas. A detailed analysis of the obtained experimental data showed the rationality of integrating the beneficial characteristics of alumina and graphene and using the synthesized graphene coated alumina as a support for HAS from syngas over K-CoMoS₂ catalysts. The established correlations between textural characteristics and catalytic performance can be utilized for furthering

research focused on the improvement of catalysts for HAS systems. The results obtained for catalytic activity confirm the promise of using such systems in large scale processes. The work was carried out in accordance with the work plan of the Department of Physical and Colloidal Chemistry, RUDN, in cooperation with the Laboratory for Catalysis by Transition Metal Sulfide Catalysts at the Zelinsky Institute of Organic Chemistry of RAS.

Methodology and research methods

Studies on catalytic activity of supported sulfided catalysts in the higher alcohols synthesis from synthesis gas were carried out on a fixed-bed flow reactor. The gaseous products were analyzed using a LHM-80 GC with a Thermal Conductivity Detector (TCD) and two one-meter packed columns (molecular sieves CaA (Ar, CH₄, CO) and Porapak Q (CO₂, C₂₊)); the liquid products were analyzed using a Crystal-2000M GC with a flame ionization detector (FID) and a 50 m HP-FFAP capillary column. Quantachrome Nova 1200e at 77 K and N₂ adsorption and desorption isotherms techniques were used to study the support and catalyst textural characteristics. The analytical method of UV spectrometry of pyridine adsorption was used to determine the acid-base properties of the supports and sulfided catalysts. A Shimadzu EDX-7000 X-ray fluorescence spectrometer was used to analyze the elementary composition of the sulfided catalysts. A scanning electron microscope (SEM) was used to demonstrate the surface morphology of the supports and sulfided catalysts. A transmission electron microscope (TEM) was used with two different LaB₆ cathodes, one with an accelerating voltage of 200 kV and the other of 300-kV (FEI Company, USA) to characterize the morphology of the sulfided catalysts. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was employed to evaluate the chemical species present on the surface of the K-CoMoS₂ supported catalysts.

Summarized statements of the thesis for the defense

- Results of the catalytic tests of supported K-modified CoMoS₂ catalysts in relation to higher alcohols synthesis from syngas; investigation of the influence of different types of carbon containing materials on catalytic performance.
- Results of improving K-modified CoMoS₂/Al₂O₃ catalytic activity by coating alumina with carbon and graphene nanosheets in the higher alcohol synthesis from syngas.
- Results of the catalytic performance of the K-modified CoMoS₂ catalyst supported on novel fiber and powder activated carbons in the higher alcohols synthesis from syngas.
- Evolution of the effect of textural characteristics of supports and sulfided catalysts' on the catalytic performances.

Reliability

The accuracy and reliability of the results are guaranteed by the use of modern analytical methods and state-of-the-art instruments available with the Peoples' Friendship University of Russia

and Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences. Also, the reproducibility of the results and their uniformity with each other, as well as with the literature reviews ensure the reliability of the results.

Author's personal contribution

The author actively participated in writing of the research proposal and planning of the experiments, particularly in the collection and analysis of the appropriate literature on the research topic. The author independently conducted all catalytic tests, analyzed the reaction products by GC methods, took active part in the discussion of the obtained results, such as physicochemical and catalytic characteristics of the samples, and in their presentation and interpretation. The author prepared the thesis, contributed at most to the publications, and presented the abstracts at the international conferences.

Approbation of the work

The obtained results of the current study within the framework of the dissertation research were presented and discussed at a few international scientific conferences: 6th International Conference on Chemical Materials and Process (ICCMP 2020), Warsaw, Poland, July 2-4, 2020, (online); 1st International Electronic Conference on Catalysis Sciences, MDPI, USA, November 10-30, 2020, (online); 7th Edition of International Conference on Catalysis, Chemical Engineering and Technology–2021 (CCT 2021), Tokyo, May 17 – 18, 2021, (online); Catalysis for a Sustainable World Conference, RUDN, December 22-24, 2020; 11th Edition of the International Conference on Catalysis, Chemical Engineering and Technology, Japan, May 16-17, 2022, (online). 12th Russian Conference (with international participation): Actual Problems of Petrochemistry, Moscow, Russia, 2021. The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”. RUDN University, September 26-30, 2022.

Completeness of the materials presentation

Based on the research results within the structure and scope of the dissertation, 15 printed works were published, including 4 in the journals indexed in the Scopus and WoS databases, and 11 abstracts in the collections of international scientific conferences, three of which are indexed in the RSCI.

Structure and scope of the dissertation

The thesis consists of the table of contents, lists of tables (17), figures (57) and abbreviations, the introduction, literature review, materials and methods, results and discussion, conclusion, recommendations, research outcomes, and references. The dissertation material is presented on 138 pages. The list of literary sources includes 165 references.

THE MAIN CONTENT OF THE RESEARCH

In the Introduction the relevance of the topic is substantiated, the purpose and objectives of the study are defined, the scientific novelty, practical and theoretical significance of the work, and the main provisions submitted for defense are formulated.

In the first chapter a review of the literature is presented, including three sections in which the current state of research on the subject of the dissertation work is considered. The first section presents the overview of renewable energy resources and biomass availability in Russia, and the most important methods for biomass conversion into syngas. The second section describes principles of HAS from syngas and catalysts for HAS from syngas, and the corresponding literature. The last section provides information about Transition Metal Sulfide catalysts (TMS), the role of second transition metal promoters, the role of alkali metals, and the role of supports, as well as the reaction mechanism for HAS from syngas over K-CoMoS₂ catalysts. Based on the literature data, the purpose and objectives of the scientific research have been formulated.

The second chapter Materials and Methods describes the method of preparation of the supports and sulfided catalysts, physicochemical methods for characterization of the catalysts, the syngas conversion installation, the method for conducting the catalytic experiment, and processing of the experimental data.

CCA was prepared by impregnating 4g γ -Al₂O₃ with about 15mL of a mixture of glycerol and 2-propanol (1:1) followed by pyrolysis under nitrogen (flow rate 1 L/min) at 200 °C for 40 min and 600 °C for 1 h, using a heating rate of 10 °C min⁻¹. Nanostructured GCA was synthesized using combined sol-gel and sonochemical techniques. Activated carbon AG-3 (commercial trademark АГ-3) was obtained from weakly coking coal crude and coal semi-coke with coal tar pitch binder by preparation of dough, granulation, carbonization, and gas-vapor activation. Activated carbon BAW (commercial trademark БАУ) was manufactured from irregular shaped charcoal grit via gas-vapor activation at 850–900 °C. Activated carbon DAC (commercial trade mark ДАС) was obtained from anthracite (hard coal) by preparation of dough, granulation, carbonization, and gas-vapor activation. Activated carbon OBK-1 (commercial trade mark УПС-1) was manufactured based on carbonaceous composition prepared from gas-vapor activation at 850-900°C. Fabric active sorption (TCA) is an elastic sorbent obtained by heat treatment of technical fabric, which was previously impregnated with chemical compounds. It was formed as canvases with dimensions: length 20 m, width 0.55 m, thickness 0.6 mm. Non-woven activated material (AHM) was produced by heat treatment of a nonwoven needle-punched material based on viscose fibers and mtilon fibers. The parameters of the active layer are aerodynamic resistance 10 Pa, surface density 120 g m⁻², thickness 1.0-3.5 mm.

The catalyst precursors were prepared by incipient wetness impregnation. The supported catalysts are denoted as Cat-Al₂O₃, Cat-CCA, Cat-GCA, Cat-AG-3, Cat-BAW, Cat-DAC, Cat-OBK-1, Cat-AHM, and Cat-TCA, where Cat denotes the active phase K-CoMoS₂.

Syngas conversion was carried out in a fixed-bed flow reactor using 3 g of sulfide catalyst, $P = 5.0$ MPa, $T = 300\text{--}360$ °C, mass flow rate $760 \text{ L h}^{-1}(\text{gcat})^{-1}$, and a feed gas composition of $\text{CO}:\text{H}_2:\text{Ar} = 45\%:45\%:10\%$. The catalysts were evaluated for 4h at each temperature (steps of 20 °C) at $T = 300\text{--}360$ °C. Every 4 h gaseous products were analyzed using a LHM-80 GC with a Thermal Conductivity Detector (TCD) and two one-meter packed columns (molecular sieves CaA (Ar, CH_4 , CO) and Porapak Q (CO_2 , C_{2+})). Argon was used as an internal standard for gas chromatography (GC). The liquid products (alcohols, aldehydes, esters, etc.) were analyzed using a Crystal-2000M GC with a flame ionization detector (FID) and a 50 m HP-FFAP capillary column. Carrier gas was high purity helium for both GCs. The selectivity in this reaction is calculated on a CO_2 -free basis approximation, because the CO_2 is mainly formed in the course of water gas shift or Bell-Boudouard reactions and is considered as a by-product, constantly affecting selectivity of target products. That is why CO_2 was excluded from selectivity balance calculations.

In the third chapter Results and Discussion consists of three main sections in which the results are discussed in detail.

The first section explains the development of catalytic activity of the K_{10} -modified $\text{Co}_{3.7}\text{Mo}_{10}\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst by coating alumina with amorphous carbon and graphene nanosheets in the higher alcohols synthesis from syngas. Alumina, carbon coated alumina (C=1.7%) and graphene nanostructured coated alumina with different wt. % (0.4, 1.2, and 1.7%) were selected as supports to prepare K-CoMoS₂ catalysts by simultaneous wetness impregnation of the metal precursors. Transition electron microscopy was used to examine the morphology and structure of the sulfided catalysts (**Fig. 1**).

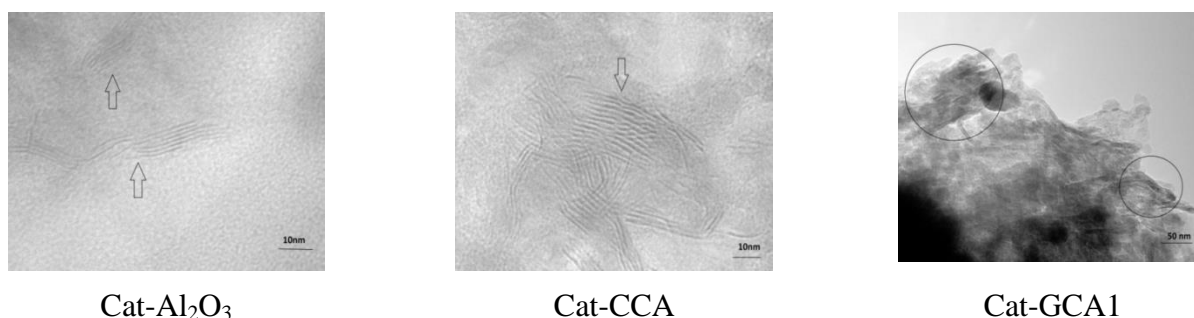


Figure 1. TEM images of the K-CoMoS₂ catalyst supported on Al₂O₃, CCA (1.7%), GCA1 (1.7%).

Fig. 1 shows highly dispersed molybdenum disulfide crystallites on various supports clearly visible as threadlike fringes in multilayer particles of the K-CoMoS active phase with different stacking degrees (indicated by arrows and circles). TEM images of Cat-GCAs (TEM images of Cat-GCA2 (1.2%) and Cat-GCA3 (0.4%) are available in the thesis) show that graphene layers are ultra-thin. These are similar to the TEM images of pure GCA published in literatures. Moreover, the difference between the TEM images of Cat-GCAs indicates the effect of graphene nanosheets on dispersion of the K-CoMoS active phases. A large black aggregate of species was observed in Cat-GCAs images, which may be attributed to the nonhomogeneous coating of alumina by graphene nanosheets. Cat-GCA1 is characterized by a higher stacking number and average slab length compared

to the Al₂O₃ and CCA samples (**Table 1 and 2**), based on the TEM images. These results can be attributed to the weak interaction between the active phase and GCA1 support (**Table 1**).

Table 1. Distribution of MoS₂ particles by the stacking number

Stacking Number		1	2	3	4	5	6	7	8
Relative content, %	Cat-Al ₂ O ₃	43.5	43.5	10.9	1.7	0.3	0.0	0.0	0.0
	Cat-CCA	39.2	36.9	18.4	1.7	1.1	1.8	0.7	0.3
	Cat-GCA1	37.6	35.0	20.0	2.4	0.8	2.0	1.4	0.8

Table 2. Distribution of MoS₂ particles by slab lengths

Particle length		<2	2...4	4...6	6...8	8...10	> 10
Relative content, %	Cat-Al ₂ O ₃	1.0	29.8	45.7	17.2	4.6	1.7
	Cat-CCA	0.5	23.6	38.4	20.4	9.5	7.7
	Cat-GCA1	0.3	18.2	39.4	22.8	10.8	8.5

Relative content of mono- and bi-layered crystallites increases in the order Cat-Al₂O₃ < Cat-CCA < Cat-GCA1. Meanwhile, content of 3, 4, 5, and 6, and 7 stacked slabs of Cat-GCA1 were found to be higher compared to the counterparts. Only Cat-CCA and Cat-GCA1 showed high content of 8-stacked slabs. The highest content of particles with the length of more than 10 nm was observed in Cat-GCA1. Assumingly, the stacking degree of Cat-Al₂O₃ increases because amorphous carbon and graphene nanosheets are placed between alumina and the K-CoMoS active phase (**Fig. 2**), which weakens the interaction between them. All these factors promote growth of the number of vacancies in the active phase, which decreases adsorption of hydride hydrogen and promotes production of higher alcohols. We believe that coating of Lewis acid sites of alumina by graphene nanosheets led to the decrease in the number of acid sites, which is favorable for the production of hydrocarbons. All catalysts under study predominantly produced alcohols, especially those that contained carbon and graphene. CO conversion of Cat-Al₂O₃ increased after covering of alumina by amorphous carbon (1.7%) or graphene nanosheets (0.4, 1.2, and 1.7%).

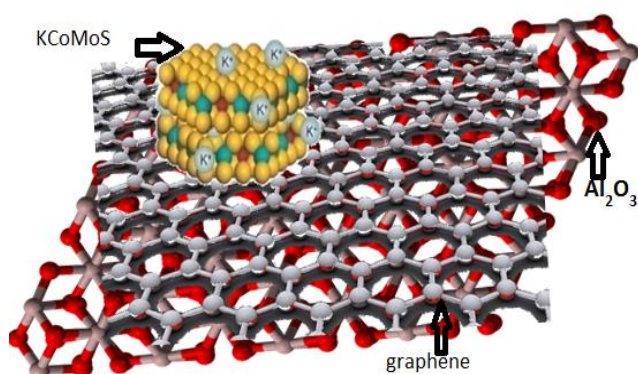


Figure 2. The role of graphene nanosheets in the GCA carrier for conversion of syngas via the K-CoMoS₂ catalyst.

It could be due to the important role of carbon and graphene in stabilizing the structure of the K-CoMoS active phase. Higher CO conversion over Cat-GCA1 (1.7 %) compared to Cat-CCA (1.7 %) can be attributed to the characteristics of graphene that exhibits high electron mobility, optical transmittance, and high specific surface area because of its two-dimensional and single-layer uniform structure shaped from carbon atoms (sp²-hybridized) with a thickness of 5–7 nm.

These properties of graphene supports led to the highest dispersion of the K-CoMoS active phase and to the lowest metal-support interaction compared to carbon in CCA. The liquid products generated by Cat-Al₂O₃, Cat-CCA and Cat-GCAs consisted mostly of methanol, ethanol, propanol-1, butanol-1, amylalcohol-1, iso-butanol, and iso-amylalcohol. Ethanol, propanol-1, methanol, and iso-butanol were predominant alcohols in the collected liquids and the byproducts comprised mainly amylalcohol-1 and iso-amylalcohol. Propanol-2 and butanol-2 were not produced over all the supported catalysts under study in all reaction conditions. The yield of ethanol showed a positive correlation with graphene wt. % in GCA. Cat-GCA2 (1.2 %) had the optimum wt. % of graphene for producing all alcohols, except for ethanol. This result can be explained by partial microporosity of GCA2 (4 m² g⁻¹) compared to other supports. Such characteristics contribute to the formation of the sites favorable for HAS because the active phase can be distributed inside of microspores and form more edges and corners. The selectivity towards C₁₊, C₂₊ and alcohols is presented in **Fig. 3**.

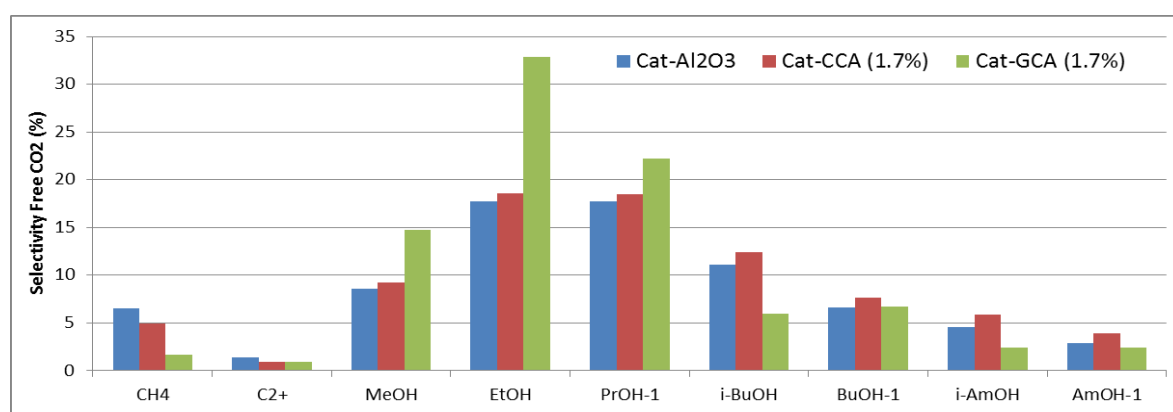


Figure 3. Selectivity of C₁₊, C₂₊ and different alcohols (CO₂ excluded) for Cat-Al₂O₃, Cat-CCA (1.7%), and Cat-GCA (1.7%). Reaction conditions: T = 360 °C, P = 5.0 MPa, CO: H₂: Ar = 45:45:10 gas at 760 l·h⁻¹ gcat⁻¹, catalyst loading 3 grams.

The selectivity for linear primary alcohols over Cat-Al₂O₃ improved when alumina was coated by carbon and graphene nanosheets (**Fig. 3**), otherwise, the selectivity of C₁₊ and C₂₊ over Cat-Al₂O₃ decreased. These results can be explained by the decrease of the interaction between alumina and the K-CoMoS active phase due to the intermediate carbon layer inhibiting hydride hydrogen adsorption. GCAs were found to act better than CCA in increasing the selectivity for linear primary alcohols and decreasing the selectivity for light hydrocarbons. Linear primary alcohols were synthesized by carbon monoxide insertion, whereas branched alcohols were prepared by CH_x β-addition and CO insertion. The selectivity of supported K-CoMoS₂ catalysts for iso-alcohol follows the order of Cat-GCA < Cat-Al₂O₃ < Cat-CCA. Graphene nanosheets exhibited opposite behavior with respect to iso-alcohols because graphene nanosheets supported catalysts did not form a surface favorable for CH_x β-addition compared to CCA and Al₂O₃. Furthermore, the selectivity for n-propanol ranks directly after ethanol over all supported catalysts because it was formed by both routes (CH_x β-addition and CO insertion). The selectivity for C₁₊ was higher than for C₂₊ over supported-K-CoMoS₂ catalysts because C₂H₅₊ species tend to follow the pathway of alcohol more than CH₃₊. The observed catalytic performance of

Cat-GCA1 can also be explained by the “rim-edge” model depending on the particle distribution obtained from the TEM images (Tables 1 and 2). According to the model, changing the height/diameter ratio of the crystallite controls the relative quantity of active sites and consequently affects catalytic performance.

The second section discusses the effect of textural characteristics on the catalytic performance of supported- $K_{10}Co_{3.7}Mo_{10}S_2$ catalysts in the higher alcohols synthesis from syngas, using four types of supports: mesoporous materials (Al_2O_3 and CCA) and microporous activated powder carbons (AG-3 and BAW) to provide essential information for the design of better catalysts for the higher alcohols synthesis (C1 - C5) from syngas. Prior to the study of catalytic activity, the catalysts were characterized by XRF, N_2 physisorption, SEM, HRTEM, and XPS. Besides, acidity of the supports and catalysts were analyzed by the pyridine adsorption procedure. The average sulfide slab length and degree of stacking (determined from the TEM images (**Fig. 4**)) are presented in **Table 3**. Using carbon as a support material significantly increases both the average slab length and the degree of stacking, due to alumina having stronger interaction with the active phase (precursors).

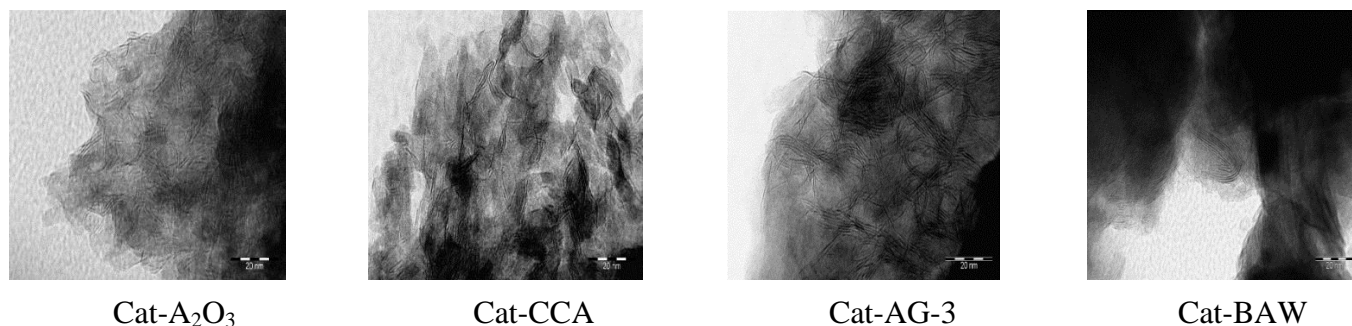


Figure 4. HRTEM micrographs of sulfided $K-CoMoS_2/Sup$ catalysts

The fringes observed in the images were approximately 0.65 nm apart, matching the characteristic (0 0 2) basal planes of crystalline MoS_2 . To calculate the average dimension of the MoS_2 phase (**Table 3**), the HRTEM statistics were done. From **Table 3**, the average dimension of the MoS_2 phase varied from 6.6 to 24.5 nm, and the average stacking number in the MoS_2 crystallites varied from 1.6 to 3.8. Carbon-contained catalysts were characterized with higher stacking number and average slab length compared to alumina-based sample. CCA showed an increase in stacking as compared to bare Al_2O_3 . The number of stacked crystallites on BAW is larger than on AG-3. Increasing the stacking degree leads to the growth of vacancies and corner sites in the active phase, which decreases adsorption of hydride hydrogen.

Table 3. Morphological characteristics of supported- $K-CoMoS_2$ catalysts

	Average length \bar{L} (nm)	Average stacking number \bar{N}	Dispersion of MoS_2 particles D
$K-CoMoS_2/Al_2O_3$	6.6	1.6	0.24
$K-CoMoS_2/CCA$	11.7	3.8	0.21
$K-CoMoS_2/AG-3$	17	2.8	0.18
$K-CoMoS_2/BAW$	24.5	3.2	0.12

The data in **Fig. 5** were obtained from HRTEM statistics. The ACs supported catalysts are characterized by a higher stacking number and average slab length compared to the alumina and CCA samples. These results can be attributed to the fact that active phase's interaction with the support weakened and the formation of MoS₂ crystallites out of pores was observed.

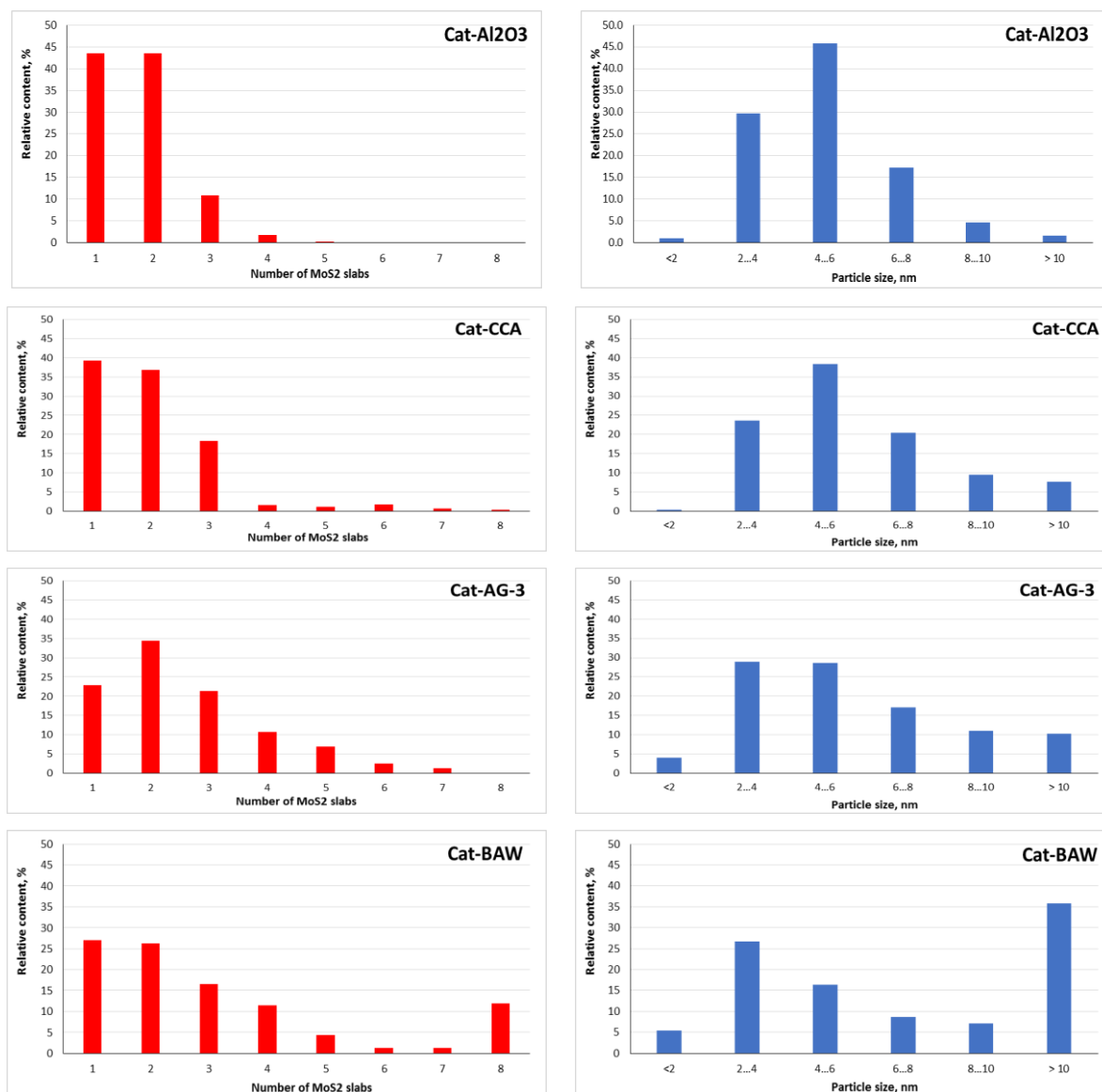


Figure 5. Distributions of slab lengths of MoS₂ particles and of stacking number of MoS₂ particles for sulfided catalysts.

Relative content of mono- and bi-layered crystallites of Cat-AG-3 and Cat-BAW was almost half of that of Cat-Al₂O₃ and Cat-CCA. On the other hand, content of 3, 4, 5, and 6, and 7 stacked slabs of BAW and AG-3 was found to be higher compared to the counterparts. Only Cat-BAW showed high content of 8-stacked slabs. The highest content was observed for the particle length between 4-6 nm in all catalysts, except for Cat-BAW; the highest content has been determined for particles which are lengthier than 10 nm. The dispersion results in **Table 3** and **Fig. 5** confirmed higher agglomeration of BAW and AG-3.

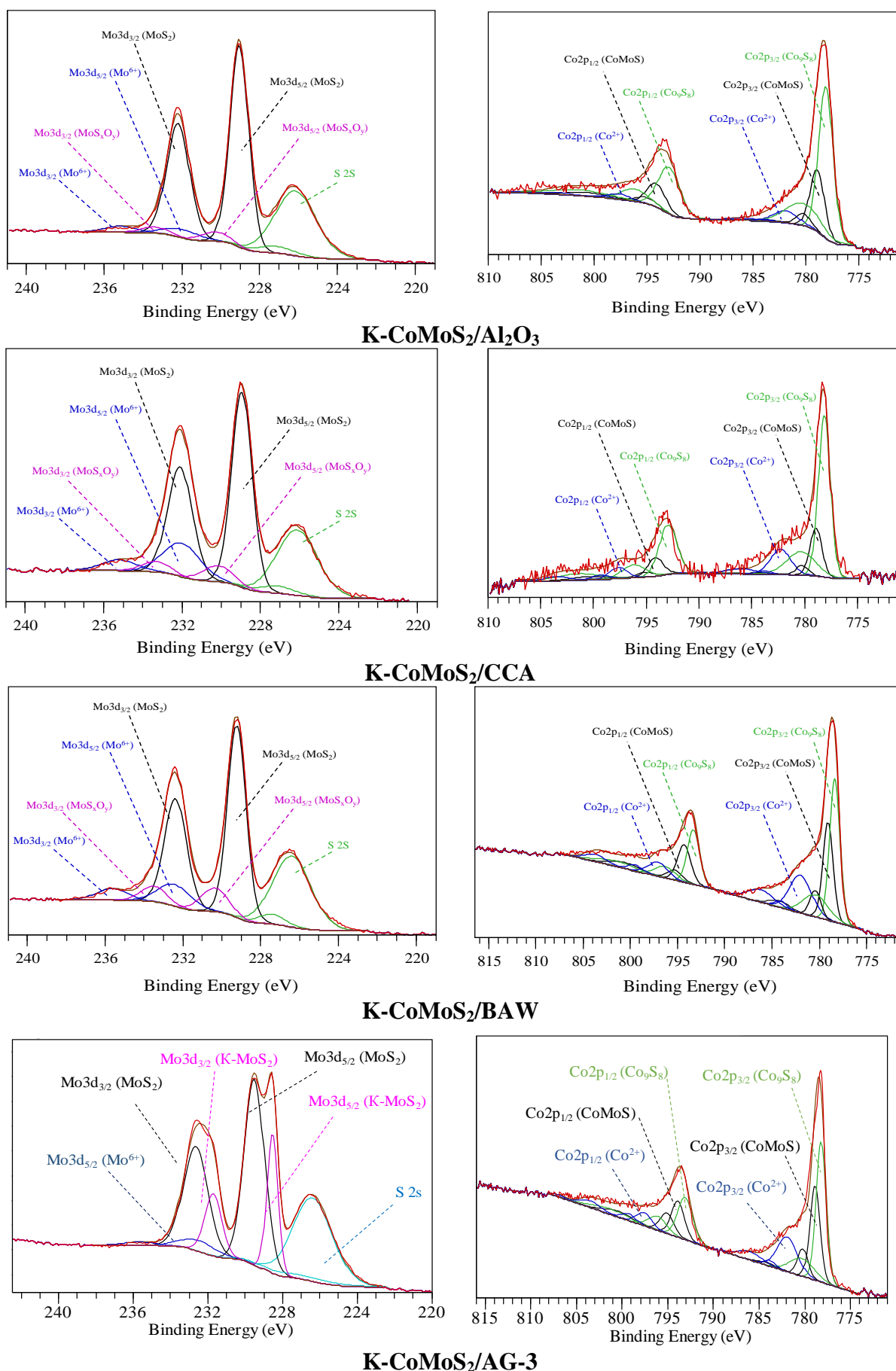


Figure 6. XPS Co 2p and Mo 3d spectra recorded for sulfided K-CoMoS₂/Sup catalysts.

At **Fig. 6**, Sup = Al₂O₃, CCA, BAW, AG-3. For the Co 2p spectra in blue are given: Co²⁺ oxide contributions; in green: Co₉S₈ contributions; in grey: CoMoS phase contributions; for the Mo 3d spectra in blue are given: Mo⁶⁺ oxide contributions; in pink: MoS_xO_y contributions; in grey: MoS₂ contributions. The chemical species present on the surface of K-CoMoS₂/Sup catalysts were evaluated by XPS. The Mo 3d spectra (**Fig. 6**) contain three Mo 3d doublets. The Mo 3d_{5/2} and 3d_{3/2} doublet with BE at 228.8 and 232.0 eV, respectively, corresponds to the Mo⁴⁺ in MoS₂ phase species. The doublet with BE equal to 230.0 and 233.2 eV is related to Mo⁵⁺ in the MoS_xO_y oxysulfide species and, finally, the doublet at 232.1 and 235.3 eV belongs to the Mo⁶⁺ oxide species. The peak at BE of 226.1 eV is assigned to S 2s. The spectral region of Co 2p_{3/2} (**Fig. 6**) contains three peaks with their respective satellites. The peak at BE of 778.6 eV is related to cobalt in the CoMoS species. The signals at 778.1 and 781.5 eV correspond to the Co₉S₈ particles and to Co²⁺ in the oxidic environment, respectively. K-CoMoS₂/Sup catalysts are characterized with a comparable sulfidation degree: the relative amount of cobalt in CoMoS phase was in the range of 19-34 rel. % and molybdenum in MoS₂ particles at the level of 73-94 rel. %.

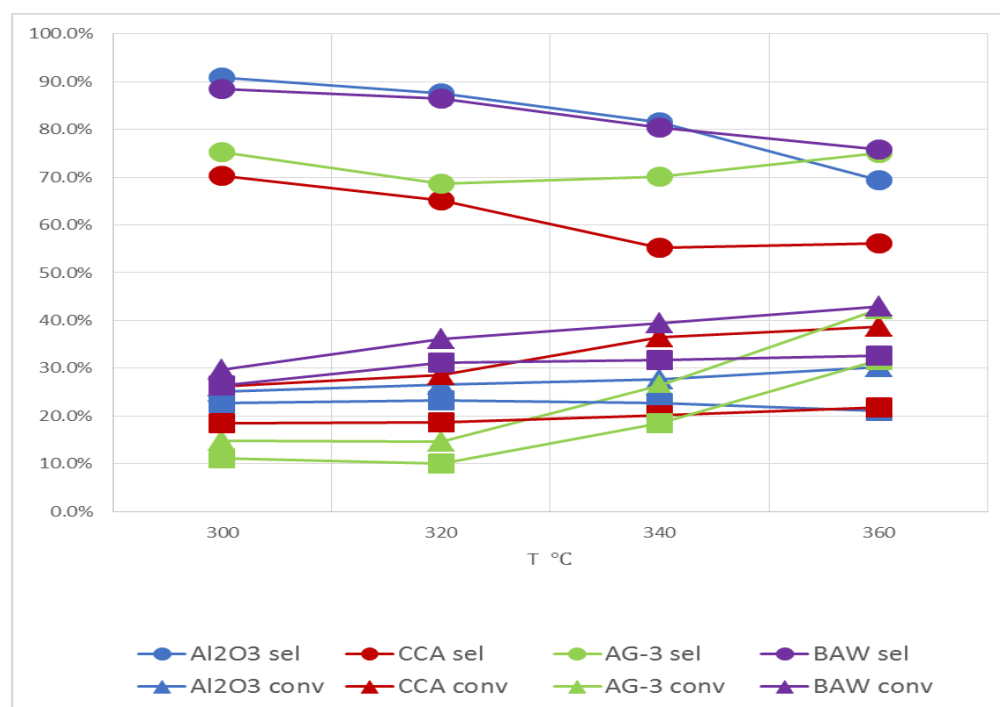


Figure 7. Catalytic performance of K-CoMoS₂ catalysts on various support materials. Triangles: CO conversion; Spheres: total alcohol selectivity; Squares: total alcohol yield.

The catalytic data presented in **Fig. 7** show that, as the conversion increases, both total alcohol selectivity and yield increase for the activated carbon- supported catalysts, whereas they decrease for the alumina-based catalysts. The carbon supported catalysts showed a larger increase in activity with temperature and a lower decrease in total alcohol selectivity. Cat-Al₂O₃ showed a large increase in selectivity towards the undesired CO₂ by-product with increasing reaction temperature, from 9.2% at 300 °C to 24.7% at 360 °C. For Cat-BAW, it increased from 9.1% to only 14.4% over the same temperature range. Actually, our data at 360 °C presented in **Fig. 8** show an inverse logarithmic

correlation (with $R^2 = 0.987$) between the number of acid sites on the catalysts and CO conversion. The activity values in this study are comparable to or better than those reported earlier, and the selectivity values are superior to those reported earlier. Carbon-based support materials do not possess significant acidity but loading with K-CoMoS₂ creates a small number of acid sites. Loading of alumina with K-CoMoS₂ blocks most of the acid sites for pyridine adsorption. Strong interaction between the active phase and different types of carriers can lead to different electronic states on potassium and cobalt atoms.

Acidic sites on the support also influence catalytic activity. A high content of strong acid sites was shown to lead to impeding the alcohol formation and accelerating hydrogenation reactions. As the carbon (modified) supports do not show acidity, they should promote the formation of alcohol. And exactly that was observed. Next to influencing the selectivity, acid sites also greatly hamper CO or H₂ activation. One possible explanation might be adsorption of the main byproduct, water, on acid sites, blocking access to active sites via steric hindering. However, it will require a dedicated study to evaluate this hypothesis.

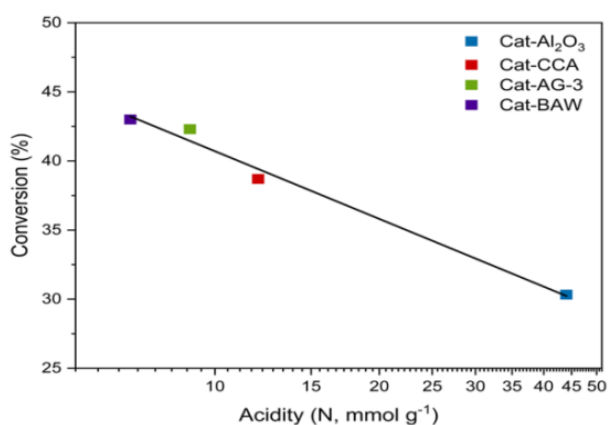


Figure 8. Inverse logarithmic relation between conversion at 360 °C and the number of acid sites on the catalysts as determined from pyridine adsorption.

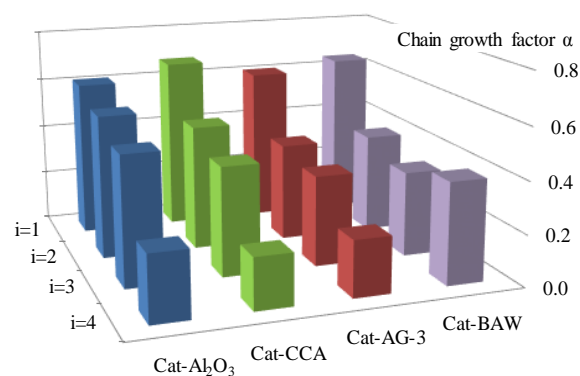


Figure 9. Chain growth factors α_i for steps $i=1, 2, 3, 4$ over K-CoMoS₂ catalysts supported on Al₂O₃, CCA, AG-3 and BAW.

Fig. 9 shows the dependence of the HC chain growth factor α_i on the carbon atom number (i) in the chain of intermediate products. Cat-CCA had maximum α_1 for the alcohol formation. Cat-Al₂O₃ showed maximum α_2 and α_3 , and Cat-BAW had maximum α_4 . It has to be noted that in spite of high values of α_1 , α_2 and α_3 for alumina- and CCA-supported catalysts, their alcohol yield was lower than for the AC supported catalysts. The yield of alcohols seems to increase with the micropore specific surface area and volume and decrease with the mesopore specific surface area and volume.

Ethanol, propanol and methanol were found to be the main alcohol products for the tested catalysts. Their yield increased with the increasing surface and volume of micropores and decreased with the increasing surface and volume of mesopores. The yield of *n*-butanol is not related to porosity of the carrier. *n*-Pentanol is a minor product. *i*-Butanol and *i*-pentanol displayed opposite trends

compared to the main products, decreasing with the increasing micropore surface and volume and increasing with the increasing mesopore surface and volume.

Microporous carriers inhibit isomerization due to steric constraints. The lowest selectivity toward iso-alcohols over Cat-BAW attributes to low acidity of the catalyst because the acid sites catalyze the isomerization reactions. Moreover, the highest yield of methanol, ethanol, propanol-1, i-butanol, pentanol alcohol and i-pentanol alcohol was achieved at 360 °C for all catalysts. Propanol-2 and butanol-2 appeared only over Cat-CCA. Linear alcohols decreased in the order of Cat-BAW > Cat-AG-3 > Cat-CCA > Cat-Al₂O₃; *i*-alcohols decreased in the reverse sequence: Cat-Al₂O₃ > Cat-CCA > Cat-AG-3 > Cat-BAW.

The third section represents a comparative study on catalytic performance of the K-modified CoMoS₂ catalyst supported on novel fiber and powder activated carbons in the higher alcohols synthesis from syngas. A series of K-modified CoMoS catalysts with compositions of 10% K, 3.6% Co, and 12 wt % Mo supported over novel commercial activated carbons such as powder materials (DAC and OBC-1) and fiber materials (fabric active sorption (TCA) and nonwoven activated material (AHM)) were prepared and characterized by the Brunauer-Emmett-Teller method (BET), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), SEM–energy dispersive X-ray (EDX), and transmission electron microscopy (TEM).

From the SEM images given in the thesis, it can be observed that the fabric active sorption and nonwoven activated ACs have filamentous morphology with a strip axial arrangement and that a few longitudinal grooves and many irregular particles are distributed on the fiber surfaces. And otherwise, a degree of entanglement of the strip axial arrangement in AHM was found to be more than that in TCA. SEM images of the catalysts reveal that the surface of fiber activated carbon is smoother after impregnation by the K-CoMoS active phase. Some axial wedge fractures are also observed, but the longitudinal texture and porosity of fiber ACs are still retained.

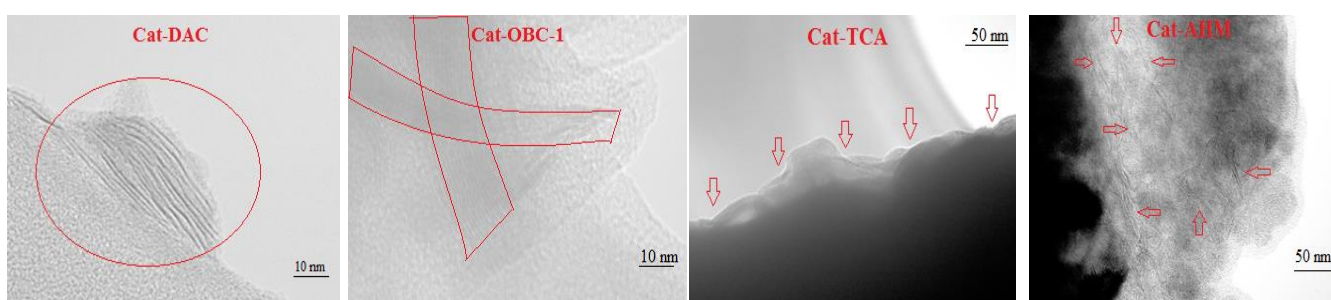


Figure 10. TEM images of the supported K-CoMoS₂ catalysts.

Representative TEM micrographs of the supported K-CoMoS₂ catalysts are shown in **Fig. 10**. MoS₂ slabs are clearly visible as threadlike fringes in multilayer particles of the K-CoMoS active phase with different stacking degrees. The differences between the catalysts under study can be attributed to the interaction between the K-CoMoS active phase and activated carbons. Moreover, MoS₂ crystallites formed filamentous morphology on the surface of fiber activated carbons (TCA and

AHM). The surface of AHM is more tangled compared with that of TCA, thus leading to the formation of tangled MoS₂ slabs on AHM and long linear slabs on TCA with long rim sites. It is notable that increasing the stacking degree leads to an increase in vacancies and corner sites in the active phase and adsorption of hydride hydrogen, whereas increasing the rim sites of MoS₂ slabs promotes the hydrogenation reaction.

The main reasons for syngas conversion results can be attributed to the clear differences in surface morphologies of the supports and catalysts and the degree of interaction between the support and the active phase. The results shown in **Figure 11 a** reveal that a positive correlation between CO conversion and temperatures of the catalysts under study was observed. CO conversion increases in the order Cat-TCA < Cat-OBC-1 < Cat-DAC < Cat-AHM. Moreover, we believed that these short and thin layers of the Cat-AHM catalyst could increase a ratio of basal, corner, and edge sites on the catalyst surface that form more active sites, which then improves catalytic activity, particularly in HAS. In contrast, the lowest catalytic activity of Cat-TCA can be attributed to long linear slabs formed on the strip axial arrangement surface of TCA based on commercial activated carbon.

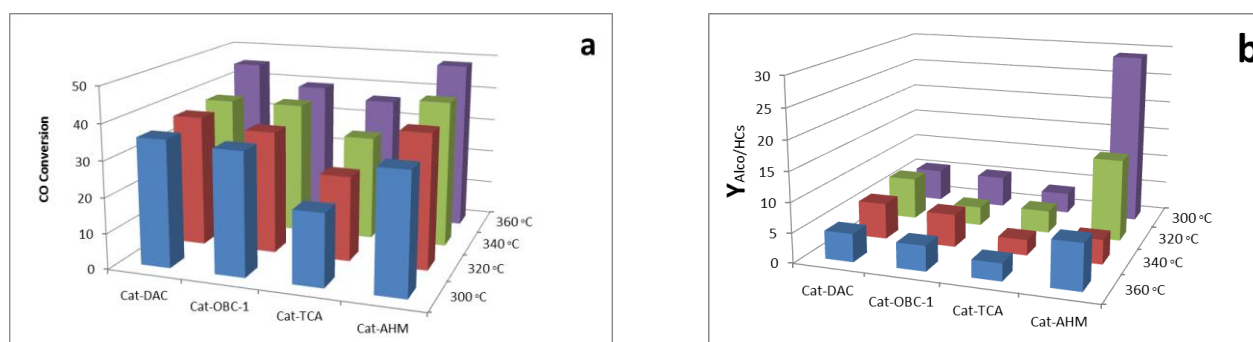


Figure 11. HAS results of supported K-CoMoS₂ catalysts. (a) CO conversion, (b) yield ratio between alcohols and hydrocarbons.

Catalytic performance results in **Figure 11 a–b** of powder activated carbons (Cat-DAC and Cat-OBC-1) corroborate the validity of the unusual finding discussed in **Section 2**, because microporous Cat-DAC with fewer mesopores was found to be more active than Cat-OBC-1 with the higher number of mesopores. From **Fig. 11 b**, the highest Y_{Alco/HCs} was achieved at 340 °C for powder ACs, whereas it was at 300 °C for fiber AC supported catalysts. It can be seen that Y_{Alco/HCs} displayed the descending order of Cat-AHM > Cat-DAC > OBC-1 > Cat-TCA. The obtained results indicate that modern novel commercial activated carbons are a promising support for HAS because K-CoMoS₂ catalysts supported on novel commercial activated carbons (DAC, OBC-1, TCA, AHM) show the best CO conversion and high alcohols yield in the optimum conditions compared with the literature data.

CONCLUSION

1. The influence of the support in the reaction of higher alcohols synthesis from synthesis gas on supported K-CoMoS₂ catalysts was studied. Gamma alumina, gamma alumina coated with carbon (CCA), and two types of activated carbons – of mineral origin (AG-3) and birch wood (BAW) were used as supports. Catalytic activity increased in inverse proportion to the logarithm of the number of acid sites on the catalyst in order Al₂O₃ < CCA < AG-3 < BAW. The observed high selectivity for the formation of alcohols on catalysts supported on activated carbon is due to the large linear size and number of layers of the K-CoMoS₂ crystallite compared to the crystallites of the active phase of catalysts supported on acid supports based on alumina.

2. It was shown that catalysts supported on microporous materials (AG-3 and BAW) are more active in the synthesis of higher alcohols and their further conversion to other oxygenates than similar catalysts supported on mesoporous highly acidic supports (Al₂O₃ and CCA).

3. A relationship between the pore size and the acidity of the studied carriers has been established. An explanation for this phenomenon is given in terms of differences in the acidity of carriers and the formation of agglomerates consisting of hundreds and thousands of molybdenum sulfide clusters on the surface of microstructured low acid carriers and the formation of highly dispersed single clusters inside the mesopores of high acid carriers. The acidity enhances the strength of the bond between the particles of the active phase and the carrier and, as a result, hinders the formation of new vacancies in the catalytic cycle. Low acidity promotes the weakening of the bond between the particles of the active phase and the support, and thus facilitates the formation of new vacancies.

4. It is shown that, under certain conditions, large agglomerates of particles of the active phase, weakly bound to the carrier, are more active than highly dispersed single clusters, strongly bound to the carrier.

5. A positive correlation between the selectivity of linear primary alcohols and amount of graphene was observed. Higher catalytic activity of Cat- GCA1 (1.7%) compared to Cat-CCA (1.7%) is attributed to the particle distributions of Cat-GCA1, it shows the highest stacking number and slab length.

6. The results obtained from catalysts supported on fiber activated carbons showed that the short and thin layers of the Cat-AHM catalyst increase corner, basal and edge sites on the catalyst surface that form more active MoS₂ crystallites, which then increases catalytic activity, particularly in HAS. In contrast, the lowest catalytic activity of Cat-TCA can be attributed to long linear slabs formed on the strip axial arrangement surface of TCA based on commercial activated carbon.

RESEARCH OUTCOME

A. Publications from this thesis (Scopus and Web of science):

1. **Osman, M.E.**, Maximov, V.V., Dorokhov, V.S., Mukhin, V.M., Sheshko, T.F., Kooyman, P.J., Kogan, V.M. Carbon-Supported K-CoMoS₂ for Alcohol Synthesis from Synthesis Gas // *Catalysts*, **2021**, 11, 1321, <https://doi.org/10.3390/catal11111321>.
2. **Osman M.E.**, Maximov V.V., Dipheko T.D., Sheshko T.F., Cherednichenko A.G., Nikulshin P.A., Kogan V.M. Synthesis of Higher Alcohols from Syngas Over K-modified CoMoS₂ Catalyst Supported on Novel Powder and Fiber Commercial Activated Carbons // *Omega ACS*, **2022**, 7, 24, 21346–21356, <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03082>.
3. **Osman M.E.**, Maximov V.V., Dipheko T.D., Permyakov E.A., Sheshko T.F., Cherednichenko A.G., Kogan V.M. Effect of textural characteristics on the catalytic performance of supported-K-CoMoS₂ in higher alcohols synthesis from syngas // *Mendeleev Communications*, **2022**, 32, 4, 510–513, DOI: 10.1016/j.mencom.2022.07.
4. **Osman M.E.**, Dipheko T.D., Maximov V.V., Sheshko T.F., Trusova E.A., Cherednichenko A.G., Kogan V.M. Syngas and ethanol conversion into higher alcohols over K-CoMoS₂-catalysts supported on graphene nanosheets // *Chemical Engineering Communications*, 2022, <https://doi.org/10.1080/00986445.2022.2116323>.

B. Abstracts and materials presented at international conferences (presenting author*)

5. **Osman, M.E.**,* Maximov, V.V., Dorokhov, V.S., Mukhin, V.M., Sheshko, T.F., Kooyman, P.J., Kogan, V.M. Influence of carbon-containing materials as support for K-CoMoS₂ catalyst on synthesis of alcohols from syngas // The 6th International Conference on Chemical Materials and Process (ICCMP 2020), Warsaw, Poland, July 2-4, 2020, (Online).
6. **Osman M.E.**,* Maximov V.V., Sheshko T.F., Kooyman P.J., Mukhin V.M., Trusova E.A., and Kogan V.M. The role of carbon-containing materials as supports for K-CoMoS₂ catalyst on synthesis of alcohols from syngas // 1st International Electronic Conference on Catalysis Sciences, MDPI, USA, November 10-30, 2020, (online). <https://doi.org/10.3390/ECCS2020-08008>.
7. **Osman M.E.**,* Maximov V.V., Sheshko T.F., Trusova E.A., Kogan V.M. Syngas conversion to higher alcohols: application of K-promoted CoMoS₂ catalysts supported over Novel carbon-Containing Materials // 7th Edition of International Conference on Catalysis, Chemical Engineering and Technology–2021 (CCT 2021), Tokyo, May 17 – 18, 2021, (online).
8. **Osman M.E.**, * Maximov V.V., Dorokhov V.S., Popov M.V., Sheshko T.F., Trusova E.A., Kogan V.M. Synthesis of higher alcohols from syngas over K-modified CoMoS₂ catalyst supported on carbon-containing material // Catalysis for a Sustainable World Conference, RUDN University, December 22-24, 2020.
9. 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 // Catalysis for a Sustainable World Conference, RUDN University, 2020, 35-37.

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, May 16-17, 2022, (Online).

11. Kumbatova A.S., Simutina A.S., Markova E.B.,* Osman M., Cherednichenko A.G. Modification of Aluminum Oxide with Molybdenum Disulfide and Cobalt Atoms for the Process of Dehydrogenation // XII Russian Conference (with international participation): Actual Problems of Petrochemistry, Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Russia, 2021.

12. Osman M.E.,* Maximov V.V., Dipheko T.D., Sheshko T.F., Cherednichenko A.G., Kogan V.M. Study the role of carbon containing materials as support for K-CoMoS₂ catalysts in HAS from syngas // The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”. RUDN University, September 26-30, 2022. P 401.

13. 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 University, September 26-30, 2022. P 402.

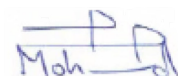
14. Osman M.E.,* Maximov V.V., Dipheko T.D., Sheshko T.F., Cherednichenko A.G., Kogan V.M. Production of higher alcohols from syngas and ethanol using K-modified TMS–catalysts supported on graphene nanosheets // The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”. RUDN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

15. Repev N.A.,* Osman M.E., Konopatsky A.S., Maximov V.V., Dipheko T.D., Kogan V.M. Catalytic activity of supported-K-CoMoS₂ catalysts in HAS from Syngas: Impact of sulfidation method // The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”. RUDN University, September 26-30, 2022. P 439.

"The role of carbon and nanocomposite hybrid materials as supports for transition metal sulfide-based catalysts in higher alcohols synthesis from syngas"

The comparative study of the catalytic behavior of K-modified CoMoS₂-catalysts supported on Al₂O₃, carbon covered alumina (CCA) and graphene coated alumina (GCA) containing 0.4, 1.2, and 1.7% of graphene in synthesis gas to higher alcohols and other oxygenates has been carried out. The supports and catalysts were characterized by N₂ adsorption-desorption isotherms, pyridine adsorption UV procedure, SEM, EDX, and TEM. The acidity results have established that the homogenous uniform coating of alumina by graphene nanosheets was observed in Cat-GCA1 (1.7%). The catalyst supported on GCA materials showed better results than the catalysts supported on alumina and carbon coated alumina. The effect of different carbon-containing materials, used as supports for K-CoMoS₂ catalysts; on catalytic properties for synthesis gas conversion to alcohols has been studied. The supports used are γ -Al₂O₃, CCA, and two types of commercial activated carbons: AG-3 and BAW. SEM, HRTEM, XRF, XPS, UV-spectral analysis of Pyridine adsorption, and N₂ physisorption were used to characterize the supports and catalysts. The obtained results show that increase of micropore surface area and micropore volume of supported-K-CoMoS₂ catalysts leads to increased CO conversion, total liquid yield, and selectivity to ethanol, methanol, and propanol-1 (simple linear-chain alcohols). The role of powder ACs with different textural characteristics (Cat-DAC and Cat-OBC-1) and fiber ACs (TCA and AHM) as supports for HAS from syngas over K-modified CoMoS₂ catalysts were studied. The obtained results revealed that the CO conversion increases in the order Cat-TCA < Cat-OBC-1 < Cat-DAC < Cat-AHM. Ethanol, propanol-1, and methanol being the most predominant alcohol products in the collected liquid products with the by-products containing mainly butanol-1, isobutanol, amyl alcohol, and isoamyl alcohol.

На правах рукописи



Осман Мохамед Изелдин Абдалла

**РОЛЬ УГЛЕРОДА И НАНОКОМПОЗИТНЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В
КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СИНТЕЗЕ ВЫСШИХ СПИРТОВ ИЗ СИНТЕЗ-
ГАЗА**

1.4.4. Физическая химия

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

МОСКВА - 2022

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов» (РУДН) и в лаборатории катализа переходными металлами и их соединениями Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН» (ИОХ РАН).

Научные руководители:

Шешко Татьяна Федоровна

кандидат химических наук,
доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Российского университета дружбы народов (РУДН)

Коган Виктор Миронович

доктор химических наук (катализ),
профессор, заведующий лабораторией катализа переходными металлами и их соединениями Института органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН)

Официальные оппоненты:

Стыценко Валентин Дмитриевич

доктор химических наук, профессор,
Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина (Губкинский университет)

Вутолкина Анна Викторовна

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа, научно-исследовательской лаборатории катализа и нефтехимического синтеза химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ)

Ведущая организация:

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Moscow (МИТХТ),
проспект Вернадского д. 86, Москва, 119571

Защита состоится «20» декабря 2022 г. в 15:00 на заседании Диссертационного совета «Химические науки» ПДС 0200.002 в Российском университете дружбы народов по адресу: 117923, Москва, ул. Орджоникидзе д. 3, аудитория 708, зал № 2).

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

Автореферат разослан «___» _____ 2022 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Е.Б. Маркова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Конверсия синтез-газа на основе биомассы или угля в высшие спирты с использованием процесса гидрирования окиси углерода является одним из альтернативных способов получения топлив и топливных присадок. Согласно литературным данным высшие спирты начиная с C_{2+} ,¹ используются в качестве добавок, улучшающих октановые характеристики, или непосредственно как жидкое топливо для двигателей внутреннего сгорания (ДВС) и потенциально могут заменить другие, токсичные соединения, применяемые для повышения октанового числа в топливе ДВС. В этой связи использование этих спиртов в качестве компонентов альтернативных топливных систем или альтернативных видов топлива напрямую решает проблемы, связанные с выбросами парниковых газов, токсичностью, а также с другими глобальными климатическими вызовами. Каталитические системы для синтеза высших спиртов обычно основаны на дисульфиде молибдена из-за его высокой активности и устойчивости к воздействию серы в паровой конверсии CO - water-gas shift reaction (WGS). Другие каталитические системы подвержены отравлению серой, что является основной проблемой при использовании синтез-газа с высоким содержанием серы, получаемым из биомассы или угля. Помимо устойчивости к отравлению серой, каталитические системы на основе MoS_2 позволяют получить более высокие выходы спиртов C_{1+} - C_{5+} при модифицировании щелочными металлами и промотировании металлами VIII группы (Co, Ni, Fe, Rh).

Промотированные и модифицированные катализаторы MoS_2 на углеродной подложке обладают более высокой каталитической активностью, чем катализаторы на основе оксидов металлов (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2). В большинстве исследований активность углеродных материалов объясняется слабым взаимодействием углерода с активной фазой $K-CoMoS_2$ ², а также более низкой кислотностью по сравнению с оксидами металлов, что положительно влияет на селективность по спиртам.

Катализаторы на основе сульфидов переходных металлов (Transition metal sulfide-based catalysts (TMS)), обладающие высокой активностью и селективностью, можно приготовить с использованием различных носителей, оказывающих влияние на морфологию, электронные свойства и дисперсность образующейся активной фазы. В тонком органическом синтезе активированный уголь (АУ) широко применяют в качестве носителя благодаря его специфическим свойствам: высокой стабильности при высоких давлениях и температурах реакции, большой площади поверхности и пористости, устойчивости к кислотным и основным

¹В англоязычной научной литературе под высшими спиртами понимают спирты, которые имеют более двух атомов углерода

Surisetty V. R., Tavasoli A., Dalai A.K. Synthesis of higher alcohols from syngas over alkali promoted MoS_2 catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes // Applied Catalysis A: General, 2009, 365, 243–251244.

² Здесь и далее $K-CoMoS_2$ – аббревиатура K-модифицированного бисульфид молибдена, кобальта

условиям и минимальному взаимодействию между материалом подложки и активной фазой. Кроме того, делокализация π -электронов делает электронную проводимость важным свойством АУ. Обычный активированный уголь, будучи микропористым (<2 нм), чувствителен к блокированию пор из-за образования кокса и дезактивацию сульфидного катализатора, что приводит к диффузионным ограничениям в ходе каталитической реакции. Проблем, связанных с внутренней диффузией, можно избежать за счет применения мезопористых носителей с диаметром пор 2 – 50 нм. Большинство исследований синтеза высших спиртов (СВС) проводилось на микропористых катализаторах, нанесенных на АУ с существенно меньшей площадью поверхности ($350 - 820 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) по сравнению с коммерческими активированными углями ($950 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и более); время активной работы этих катализаторов не соответствует коммерческим требованиям. Различные текстурные свойства носителя, например, объем пор, площадь поверхности и средний диаметр пор, могут существенно влиять на степень адсорбции, морфологию, а также на восстановительные и селективные свойства активной фазы.

Степень разработанности темы исследования

Известно несколько каталитических систем для синтеза высших спиртов из синтез-газа, из которых наиболее перспективными являются системы на основе MoS_2 , промотированного кобальтом или никелем и модифицированного щелочными металлами. В результате конверсии синтез-газа на непротированном MoS_2 образуются в основном углеводороды, тогда как MoS_2 , модифицированный калием и более тяжелыми щелочными металлами, образует в основном спирты. Присутствие второго переходного металла в структуре катализатора приводит к дезактивации S-ребра, но при этом способствует повышению активности M-ребра, что увеличивает селективность по спиртам. Модифицирование щелочными металлами приводит к уменьшению количества кристаллитов MoS_2 , что, в свою очередь, вызывает усиление сродства катализатора к сере и снижение льюисовской кислотности, препятствуя гидрированию и гидродеоксигенации.

Наиболее важными свойствами активированных углей в качестве носителей для катализаторов, выгодно отличающими их от оксидных подложек (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и т.д.), являются легкость восстановления активного металла в результате сгорания углеродного носителя, нейтральная природа (отсутствие сильных кислотных или основных центров) и экономичность. Влияние текстурных свойств носителей на активную фазу K-модифицированного CoMoS_2 и на каталитические характеристики в СВС было исследовано в ряде работ. В некоторых из них проводились эксперименты с микропористыми материалами, такими как оксиды металлов и многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT), в других использовался микропористый активированный уголь.

Цель данной работы

Целью данной работы является исследование влияния природы носителя на формирование и функционирование активной фазы катализатора на основе полиметаллических сульфидов переходных металлов в условиях конверсии синтез-газа в спирты.

Для достижения поставленной цели, решались следующие задачи:

- Синтез и физико-химические исследования (порометрия, элементный анализ, ПЭМ, СЭМ, РФЭС) нескольких серий катализаторов на основе К- CoMoS_2 -активной фазы, нанесенной на различные носители.
- Изучение влияния природы носителя на функционирование активных центров (АЦ) в конверсии синтез-газа в спирты.
- Установление корреляции в ряду «состав-свойства-активность» синтезированных катализаторов.

Научная новизна

Впервые получены и исследованы образцы оксида алюминия, покрытого слоем наноструктурированного графена в качестве носителя для катализаторов на основе К- CoMoS_2 с целью получения высших спиртов из синтез-газа.

Установлена необычная корреляция между каталитической активностью и микро- и мезопористой структурой носителя. Катализаторы, нанесенные на микропористые материалы, обладают более высокой каталитической активностью в синтезе высших спиртов из синтез-газа, чем катализаторы, нанесенные на мезопористые материалы.

Изучено влияние различных углеродсодержащих материалов, используемых в качестве носителей для катализаторов на основе сульфидов переходных металлов, на каталитические свойства при конверсии синтез-газа в спирты. Для катализаторов, нанесенных на носители из волокнистого активированного угля, впервые показано, что короткие и тонкие слои катализатора увеличивают количество угловых, базисных и реберных центров на поверхности катализатора, что приводит к образованию более активных кристаллитов MoS_2 , и, как следствие, повышают каталитическую активность.

Теоретическая и практическая значимость работы

Данная работа вносит вклад как в прикладные, так и в фундаментальные исследования, направленные на создание стабильных и селективных каталитических систем на основе К- CoMoS_2 для производства высших спиртов из синтез-газа. Подробный анализ полученных экспериментальных данных показал рациональность объединения полезных свойств оксида алюминия и графена, а также использования оксида алюминия с графеновым покрытием в качестве носителя в СВС из синтез-газа на К- CoMoS_2 -катализаторах. Корреляция, установленная между текстурными характеристиками и каталитическими свойствами, может быть использована в дальнейших исследованиях, направленных на совершенствование катализаторов для систем СВС.

Полученные в диссертации результаты могут быть использованы в работах научных коллективов институтов РАН, высших учебных заведений РФ и других профильных учреждений, занимающихся проблемами катализа и разработкой новых химических технологий.

Методология и методы исследования

Для исследования каталитической активности нанесенных сульфидных катализаторов в синтезе высших спиртов из синтез-газа использовали проточный реактор с фиксированным слоем. Газообразные продукты анализировали на газовом хроматографе LHM-80 с детектором теплопроводности (ДТП) и двумя насадочными колонками, каждая длиной $l=1$ м, неподвижная фаза - молекулярные сита СаА (разделение Ar, CH₄, CO) и Porapak Q (разделение CO₂, C₂₊); жидкие продукты анализировали на газовом хроматографе Crystal-2000M с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной колонкой HP-FFAP длиной 50 м. Текстульные характеристики носителей и катализаторов изучали с помощью Quantachrome Nova 1200e при 77 К и изотерм адсорбции и десорбции N₂. Для определения кислотно-основных свойств носителей и сульфидных катализаторов использовали аналитический метод УФ-спектроскопии адсорбции пиридина. Элементный состав сульфидных катализаторов исследовали на рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu EDX-7000. Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) был использован для демонстрации морфологии поверхности носителей и сульфидных катализаторов. Трансмиссионный электронный микроскоп (ТЭМ) с двумя различными катодами LaB₆, один с ускоряющим напряжением 200 кВ, другой – 300 кВ (фирмы FEI, США), использовался для характеристики морфологии сульфидных катализаторов. Присутствие химических соединений на поверхности нанесенных катализаторов на основе К-CoMoS₂ оценивали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Положения, выносимые на защиту

- Результаты каталитических испытаний нанесенных К-модифицированных катализаторов на основе CoMoS₂ в синтезе высших спиртов из синтез-газа; исследование влияния различных видов углеродсодержащих носителей на каталитические характеристики.
- Результаты по повышению каталитической активности К-модифицированного CoMoS₂/Al₂O₃ путем покрытия оксида алюминия углеродом и графеновыми нанолитами в синтезе высших спиртов из синтез-газа.
- Результаты каталитических характеристик катализатора CoMoS₂, модифицированного К, нанесенного на новое волокно и порошкообразный активированный уголь, в синтезе высших спиртов из синтез-газа.
- Эволюция влияния текстурных характеристик носителей и сульфидированных катализаторов на каталитические характеристики.

Степень достоверности и апробация работы

Полученные результаты научных исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, были представлены и обсуждались на нескольких международных научных конференциях: 6th International Conference on Chemical Materials and Process (ICCMP 2020), Warsaw, Poland, July 2-4, 2020, (online); 1st International Electronic Conference on Catalysis Sciences, MDPI, USA, November 10-30, 2020, (online); 7th Edition of International Conference on Catalysis, Chemical Engineering and Technology–2021 (CCT 2021), Tokyo, May 17 – 18, 2021, (online); Catalysis for a Sustainable World Conference, РУДН, 22-24 декабря 2020 г.; 11th Edition of the International Conference on Catalysis, Chemical Engineering and Technology, Japan, May 16-17, 2022, (online); 12-я Российской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии», Москва, Россия, 2021 г.; The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”, РУДН, Москва, Россия, 26-30 сентября 2022 г.

Личный вклад автора

Автор принимал активное участие в постановке задач диссертационной работы и планировании экспериментов, в подборе и анализе научной литературы по теме исследования. Соискатель самостоятельно проводил все каталитические эксперименты, анализировал продукты реакции методом газовой хроматографии, принимал активное участие в обсуждении, интерпретации и представлении всех полученных результатов, таких как физико-химические и каталитические характеристики образцов. Автор подготовил диссертационную работу к защите, внес максимальный вклад в написание научных статей и тезисов докладов, а также представлял результаты исследований на международных конференциях.

Полнота изложения материалов диссертационной работы

По материалам диссертационного исследования в рамках структуры и объема диссертационной работы опубликовано 15 печатных работ, среди которых 4 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и WoS, и 11 тезисов докладов, опубликованных в трудах международных научных конференциях, 3 из которых проиндексированы в RSCI.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, рекомендаций, научных выводов, списка литературных источников. Материал диссертации изложен на 138 страницах, содержит 17 таблиц и 57 рисунков. Список литературных источников включает 165 наименований. Автореферат полностью отражает содержание диссертации и сделанные выводы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *Введении* приведено обоснование актуальности темы, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, в также положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* представлен обзор литературы, включающий три раздела, в которых рассмотрено современное состояние исследований по теме диссертационной работы. В первом разделе приведено описание возобновляемых энергетических ресурсов и доступности биомассы в России, а также наиболее важных методов конверсии биомассы в синтез-газ. Во втором разделе обсуждаются принципы СВС из синтез-газа и катализаторы для СВС из синтез-газа, а также соответствующая литература. В последнем разделе приведена информация о катализаторах на основе сульфидов переходных металлов (TMS), роли промоторов вторых переходных металлов, роли щелочных металлов и роли носителя, а также о механизме реакции получения СВС из синтез-газа на катализаторах K-CoMoS₂. На основании литературных данных сформулированы цель и задачи научного исследования.

Во *второй главе «Материалы и методы»* (экспериментальная часть) описаны методы приготовления носителей и сульфидных катализаторов, физико-химические методы, использованные для характеристики катализаторов, методы и описание установки для проведения каталитического эксперимента и обработки полученных экспериментальных данных.

Оксид алюминия с углеродным покрытием (carbon-coated alumina - CCA) был приготовлен путем пропитки 4 г γ - Al₂O₃ смесью 15 мл глицерина и 2-пропанола (1:1) с последующим пиролизом под азотом (расход 1 л/мин) при 200 °С в течение 40 мин и 600 °С в течение 1 ч при скорости нагрева 10 °С мин⁻¹. Наноструктурный оксид алюминия с покрытием из графена (graphene-coated alumina – GCA) был синтезирован с использованием комбинации золь-гель и сонохимического методов. Активированный уголь AG-3 (торговая марка АУ-3) получают из сырого слабококсуемого угля и угольного полукокса со связующим из каменноугольной смолы путем приготовления теста, гранулирования, карбонизации и газопаровой активации. Активированный уголь BAW (торговая марка BAW) получают в промышленности из древесной крошки неправильной формы методом газопаровой активации при температуре 850 – 900 °С. Активированный уголь DAC (торговая марка DAC) производят из антрацита (каменного угля) путем приготовления теста, гранулирования, карбонизации и газопаровой активации. Активированный уголь ОВС-1 (торговая марка УПС-1) изготавливают на основе углеродистой композиции, полученной в результате газопаровой активации при температуре 850 – 900 °С. Активная сорбционная ткань (ТСА) представляет собой эластичный сорбент. ТСА получают путем термической обработки технической ткани, предварительно пропитанной химическими соединениями. ТСА была сформирована в виде полотен с размерами: длина 20 м, ширина 0.55 м, толщина 0.6 мм. Нетканый активированный материал

(АНМ) был получают путем термической обработки нетканого иглопробивного материала на основе волокон вискозы и мтилона. Параметры активного слоя: аэродинамическое сопротивление 10 Па, поверхностная плотность 120 г/м², толщина 1.0-3.5 мм.

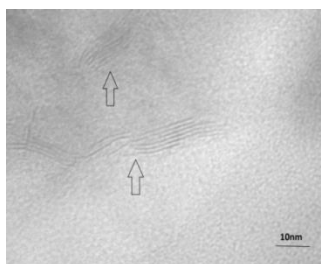
Прекурсоры катализаторов были приготовлены методом пропитки по влагеёмкости. Нанесенные катализаторы обозначены как Cat-Al₂O₃, Cat-ССА, Cat-GCA, Cat-AG-3, Cat-BAW, Cat-DAC, Cat-ОВС-1, Cat-АНМ и Cat-ТСА, где Cat означает активную фазу К-СoМоS₂.

Конверсию синтез-газа проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем (рис. 2.3): 3 г сульфидного катализатора, P = 5,0 МПа, T = 300 – 360 °С, массовый расход 760 л ч⁻¹(Г_{кат})⁻¹, состав исходного газа СО:Н₂:Аг = 45%:45%:10%. Катализаторы оценивали в течение 4 ч при каждой температуре (с шагом 20 °С) в интервале T = 300 – 360 °С. Каждые 4 ч газообразные продукты анализировали методом ГХ на LHM-80 с детектором теплопроводности (ДТП) и двумя метровыми набивными колонками (неподвижная фаза - молекулярные сита СаА (разделение Аг, СН₄, СО) и Porapak Q (разделение СО₂, С₂₊)). В качестве внутреннего стандарта для газовой хроматографии использовали аргон. Жидкие продукты (спирты, альдегиды, эфиры и т.д.) анализировали на газовом хроматографе Crystal-2000М с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и 50-метровой капиллярной колонкой HP-FFAP. В качестве газа-носителя для обоих ГХ анализов использовался гелий высокой чистоты.

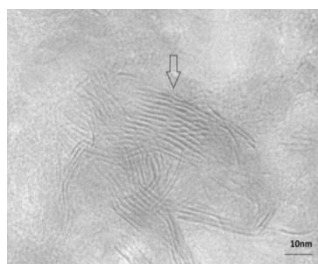
Селективность в данной реакции рассчитывалась в базисном приближении без учета СО₂, так как СО₂ в основном образуется в ходе паровой конверсии СО или реакции Будуара и считается побочным продуктом, постоянно влияющим на селективность по целевым продуктам. Поэтому СО₂ был исключен из расчетов показателей селективности.

Третья глава ("Результаты и их обсуждение") содержит три основных раздела.

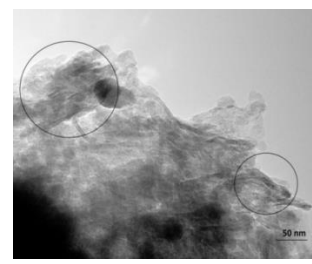
В **первом разделе** обсуждаются пути повышения каталитической активности К₁₀-модифицированного катализатора Со_{3.7}Мо₁₀S/Al₂O₃ путем покрытия оксида алюминия аморфным углеродом и графеновыми нанолитами в синтезе высших спиртов из синтез-газа. В качестве носителей для приготовления катализаторов К-СoМоS₂ были выбраны оксид алюминия, оксид алюминия с углеродным покрытием (С=1.7%) и оксид алюминия с графеновым наноструктурным покрытием с различным содержанием углерода масс. % (0.4, 1.2 и 1.7%). Для изучения морфологии и структуры сульфидных катализаторов была использована трансмиссионная электронная микроскопия (**рисунок 1**).



Cat-Al₂O₃



Cat-ССА



Cat-GCA1

Рисунок 1. ТЕМ-изображения катализатора К-СoМоS₂, нанесенного на Al₂O₃, ССА (1.7%) иGCA1 (1.7%).

На **рисунке 1** показаны высокодисперсные кристаллиты дисульфида молибдена на различных носителях, в виде нитевидных полосы в многослойных частицах активной фазы К-СоМоS с различными степенями упаковки (обозначены стрелками и кружками). На ТЕМ-изображениях образцов Cat-GCA (ТЕМ-изображения Cat-GCA2 (1.2%) и Cat-GCA3 (0.4%) приведены в диссертации) видно, что графеновые слои являются сверхтонкими. Они аналогичны ТЕМ-изображениям «чистого» GCA, опубликованным в литературе. Более того, существующее различие между ТЕМ-изображениями образцов Cat-GCA указывает на влияние графеновых наноллистов на дисперсность активной фазы К-СоМоS. На снимках Cat-GCA наблюдался большой черный агрегат молекул, что может быть связано с неоднородностью покрытия оксида алюминия графеновыми наноллистами. На основе данных ТЕМ установлено, что Cat-GCA1 имеет среднюю длину кристаллитов и более высокое число слоев по сравнению с образцами Al₂O₃ и ССА (**таблицы 1 и 2**). Эти результаты могут быть обусловлены слабым взаимодействием между активной фазой и носителем GCA1 (**таблица 1**).

Таблица 1. Распределение частиц MoS₂ по числу слоев

Число слоев		1	2	3	4	5	6	7	8
Относительное содержание, %	Cat-Al ₂ O ₃	43.5	43.5	10.9	1.7	0.3	0.0	0.0	0.0
	Cat-ССА	39.2	36.9	18.4	1.7	1.1	1.8	0.7	0.3
	Cat-GCA1	37.6	35.0	20.0	2.4	0.8	2.0	1.4	0.8

Таблица 2. Распределение частиц MoS₂ по длине кристаллитов

Длина кристаллитов		<2	2...4	4...6	6...8	8...10	> 10
Относительное содержание, %	Cat-Al ₂ O ₃	1.0	29.8	45.7	17.2	4.6	1.7
	Cat-ССА	0.5	23.6	38.4	20.4	9.5	7.7
	Cat-GCA1	0.3	18.2	39.4	22.8	10.8	8.5

Относительное содержание моно- и двухслойных кристаллитов увеличивается в ряду Cat-Al₂O₃ < Cat-ССА < Cat-GCA1. При этом, содержание 3-, 4-, 5-, 6- и 7-слойных кристаллитов Cat-GCA1 оказалось выше по сравнению с аналогами. 8-Слойные кристаллиты были обнаружены только у Cat-ССА и Cat-GCA1. Наибольшее содержание частиц длиной более 10 нм наблюдалось у Cat-GCA1. Предположительно, в Cat-Al₂O₃ увеличивается степень упаковки слоев, поскольку аморфный углерод и графеновые наноллисты находятся между оксидом алюминия и активной фазой К-СоМоS (**рисунк 2**), что ослабляет взаимодействие между ними. Все эти факторы способствуют увеличению числа вакансий в активной фазе, снижая адсорбцию гидридного водорода и увеличивая образование высших спиртов. Мы полагаем, что за счет покрытия льюисовских кислотных центров оксида алюминия графеновыми наноллистами уменьшается количество кислотных центров, что способствует образованию углеводородов.

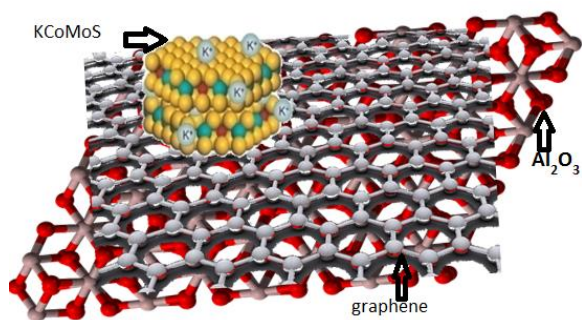


Рисунок 2. Роль графеновых нанолистов в структуре носителя из оксида алюминия с углеродным покрытием (GCA) при конверсии синтез-газа на катализаторе K-CoMoS₂ (graphene – графен)

GCA1 (1.7 %) по сравнению с Cat-CCA (1.7 %) можно объяснить такими характеристиками графена, как высокая подвижность электронов и оптическая пропускающая способность, а также большая удельная площадь поверхности, обусловленная двумерной и однослойной однородной структурой, сформированной из атомов углерода (sp^2 -гибридизированной) с толщиной 5 - 7 нм. Эти свойства графеновых носителей приводят к самой высокой дисперсности активной фазы K-CoMoS и самой низкой степени взаимодействия металл-носитель по сравнению с углеродом в Cat-CCA. Жидкие продукты, образовавшиеся при использовании Cat-Al₂O₃, Cat-CCA и Cat-GCA, состояли в основном из метанола, этанола, пропанола-1, бутанола-1, амилового спирта, изо-бутанола и изо-амилового спирта. Этанол, пропанол-1, метанол и изо-бутанол преобладали в образовавшихся жидких продуктах, а побочные продукты состояли преимущественно из амиловых спиртов. Образование пропанола-2 и бутанола-2 не наблюдалось ни на одном из исследованных нанесенных катализаторов при всех условиях реакции.

Выход этанола положительно коррелирует с содержанием графена в GCA. Cat-GCA2 (1.2 %) содержит масс. % графена, оптимальный для образования всех спиртов, кроме этанола. Этот результат можно объяснить частичной микропористостью GCA2 (4 м²/г) по сравнению с другими носителями. Такие характеристики способствуют формированию центров, благоприятных для СВС, поскольку активная фаза может распределяться внутри микропор с образованием большего количества реберных и угловых центров. Селективность по C₁₊, C₂₊ и спиртам представлена на **рисунке 3**.

Все исследуемые катализаторы преимущественно образовывали спирты, особенно те, которые содержали углерод и графен. Конверсия CO на Cat-Al₂O₃ увеличивалась после покрытия оксида алюминия аморфным углеродом (1.7%) или графеновыми нанолистами (0.4, 1.2 и 1.7%).

Возможно, причиной этого является важная роль углерода и графена в стабилизации структуры активной фазы K-CoMoS. Более высокую конверсию CO на Cat-

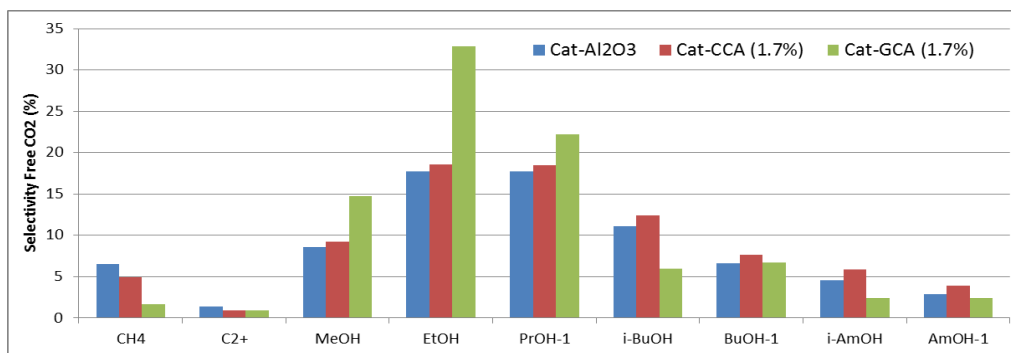


Рисунок 3. Селективность по C_{1+} , C_{2+} и различным спиртам катализаторов Cat-Al₂O₃, Cat-CCA (1.7%) и Cat-GCA (1.7%). Условия реакции: T = 360 °C, P = 5.0 МПа, CO: H₂: Ar = 45:45:10 при 760 л·ч⁻¹ г_{кат}⁻¹, загрузка катализатора 3 грамма. (Selectivity Free CO₂ – селективность без учета CO₂)

Селективность по линейным первичным спиртам на Cat-Al₂O₃ увеличивалась, когда оксид алюминия был покрыт углеродом или графеновыми нанолитами (**рисунок 3**); в случае отсутствия покрытия, селективность по C_{1+} и C_{2+} на Cat-Al₂O₃ снижалась. Эти результаты можно отнести на счет ослабления взаимодействия между оксидом алюминия и активной фазой K-CoMoS₂ из-за промежуточного углеродного слоя, препятствующего адсорбции гидридного водорода. Было обнаружено, что GCA более эффективен, чем CCA, в отношении повышении селективности по линейным первичным спиртам и ее снижении по легким углеводородам. Линейные первичные спирты синтезируют путем внедрения монооксида углерода, тогда как разветвленные спирты получают путем β-присоединения C_nH_x и внедрения CO. Значения селективности нанесенных катализаторов K-CoMoS₂ по изо-спирту располагаются в последовательности Cat-GCA < Cat-Al₂O₃ < Cat-CCA. Влияние графеновых нанолитов на выходы изо-спиртов носило противоположный характер, поскольку, в отличие от CCA и Al₂O₃, катализаторы, нанесенные на графен, не формировали поверхность, благоприятную для β-присоединения C_nH_x. Более того, селективность по n-пропанолу стоит по порядку сразу после этанола в экспериментах на всех нанесенных катализаторах, поскольку он образуется обоими способами – как β-присоединением C_nH_x, так и внедрением CO. На катализаторах на основе CoMoS₂ селективность по C_{1+} выше, чем по C_{2+} , так как соединения C₂H₅₊ склонны следовать ходу реакции, свойственному высшим спиртам, а не C_nH₃₊. Наблюдаемые каталитические характеристики Cat-GCA1 объясняются реберно-обручевой моделью (rim-edge) и зависят от распределения частиц, установленного по ТЕМ-изображениям (**таблицы 1 и 2**). Согласно этой модели, изменение соотношения высоты и диаметра кристаллита контролирует относительное количество активных центров и, следовательно, влияет на каталитическую активность.

Во втором разделе рассматривается влияние текстурных характеристик на каталитическую активность нанесенного катализатора K₁₀Co_{3.7}Mo₁₀S₂ в синтезе высших спиртов из синтез-газа при использовании четырех типов носителей: мезопористых материалов (Al₂O₃ и CCA) и микропористых активированных углей (AG-3 (АГ-3) и ВAW (БАУ)). Перед исследованием каталитической активности катализаторы были охарактеризованы с помощью РФА, физиосорбции N₂, СЭМ, ТЭМ и РФЭС. Кислотность носителей и катализаторов

анализировали методом адсорбции пиридина. Средняя длина сульфидных кристаллитов и степень упаковки слоев (по ТЕМ-изображениям (рисунок 4)) приведены в таблице 3. Использование углерода в качестве материала подложки значительно увеличивает как среднюю длину кристаллитов, так и степень упаковки слоев. Это объясняется более сильным взаимодействием оксида алюминия с активной фазой (прекурсорами).

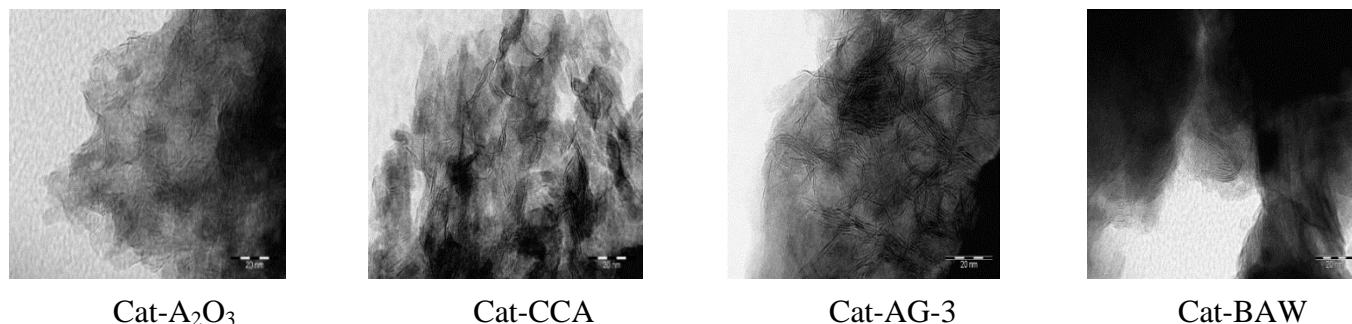


Рисунок 4. ТЭМ микрофотографии сульфидных катализаторов K-CoMoS₂/носитель

Наблюдаемые полосы находятся на расстоянии приблизительно 0.65 нм друг от друга, что соответствует характерным (0 0 2) базисными плоскостям кристаллического MoS₂. Для расчета среднего размера фазы MoS₂ (таблица 3) была проведена количественная оценка данных ТЭМ. Результаты представлены в таблице 3, из которых следует, что средний размер фазы MoS₂ имел диапазон от 6.6 до 24.5 нм, а среднее число слоев в кристаллитах MoS₂ варьировалось от 1.6 до 3.8. Для углеродсодержащих катализаторов характерно более высокое число слоев и большая средняя длина кристаллита по сравнению с образцом на основе оксида алюминия. Найдено, что число слоев у CCA выше, чем у «чистого» Al₂O₃. Количество упакованных кристаллитов у BAW больше, чем у AG-3. Увеличение степени упаковки слоев приводит к росту числа вакансий и угловых центров в активной фазе, что снижает адсорбцию гидридного водорода.

Таблица 3. Морфологические характеристики нанесенных катализаторов K-CoMoS₂ (Таблица отличается по оформлению от таблиц 1 и 2)

	Средняя длина \bar{L} (nm)	Среднее число слоев \bar{N}	Дисперсность частиц MoS ₂ D
K-CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	6.6	1.6	0.24
K-CoMoS ₂ /CCA	11.7	3.8	0.21
K-CoMoS ₂ /AG-3	17	2.8	0.18
K-CoMoS ₂ /BAW	24.5	3.2	0.12

Данные, представленные на рисунке 5, были получены на основе статистической обработки ТЭМ. Катализаторы, нанесенные на АУ, характеризуются более высоким числом слоев и большей средней длиной кристаллитов по сравнению с образцами оксида алюминия и CCA. Эти результаты можно объяснить ослаблением взаимодействия активной фазы с носителем, а также образованием кристаллитов MoS₂ из пор. Относительное содержание моно- и би-слоистых кристаллитов в Cat-AG-3 и Cat-BAW было почти в два раза меньше, чем в Cat-

Al_2O_3 и Cat-CCA, в то время как содержание 3-, 4-, 5-, 6- и 7-слойных кристаллитов в BAW и AG-3 оказалось выше по сравнению с аналогами. Высокое содержание 8-слойных кристаллитов было найдено только у Cat-BAW.

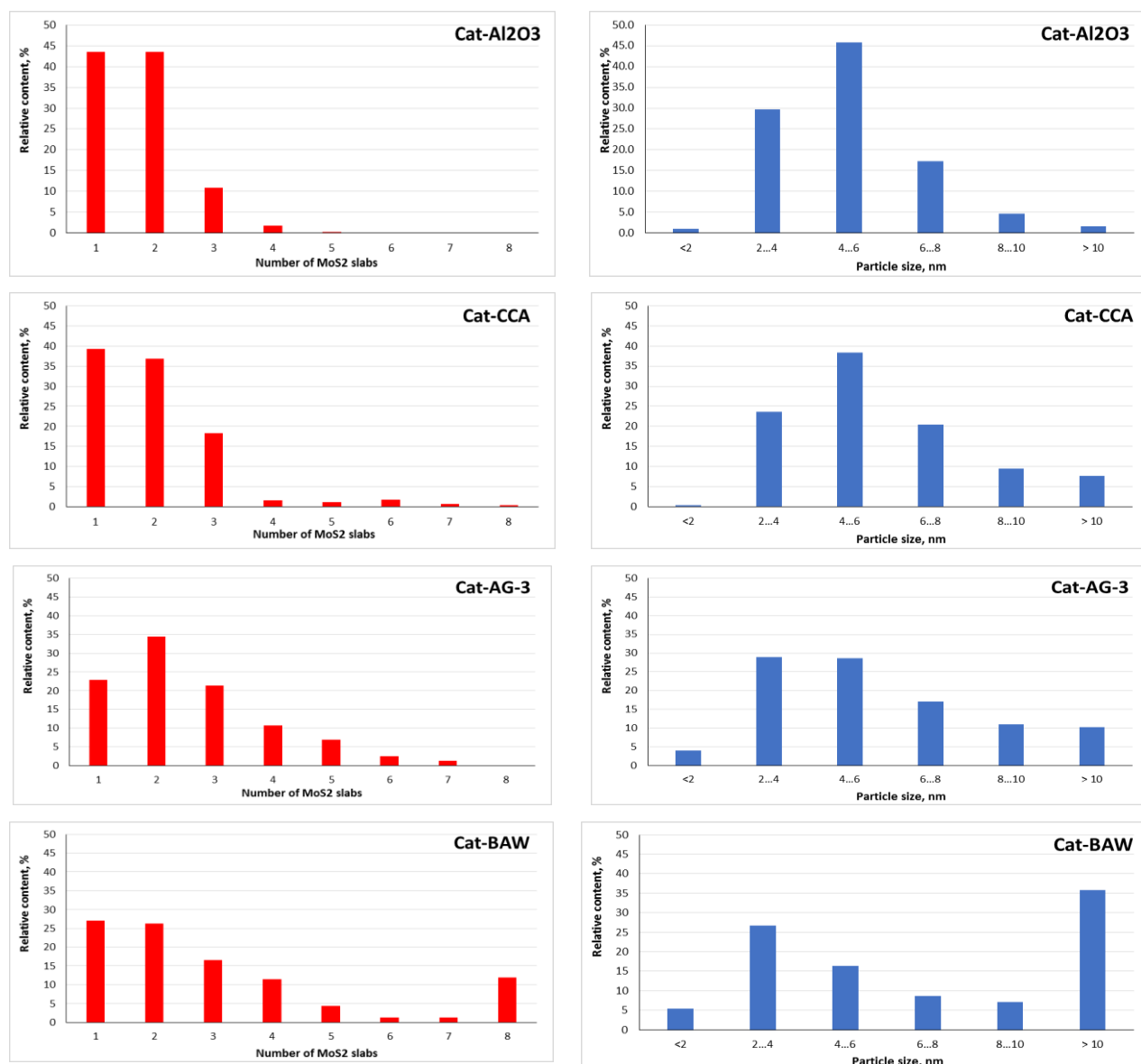
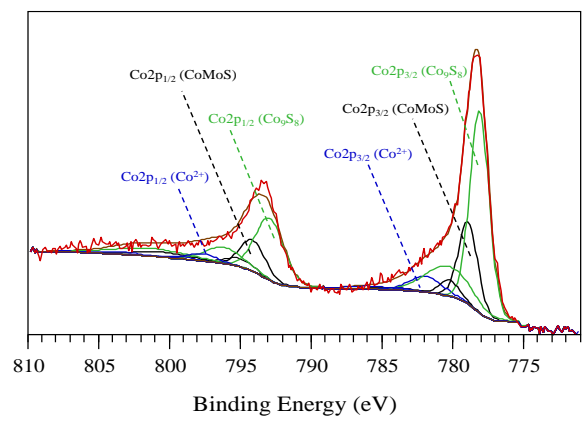
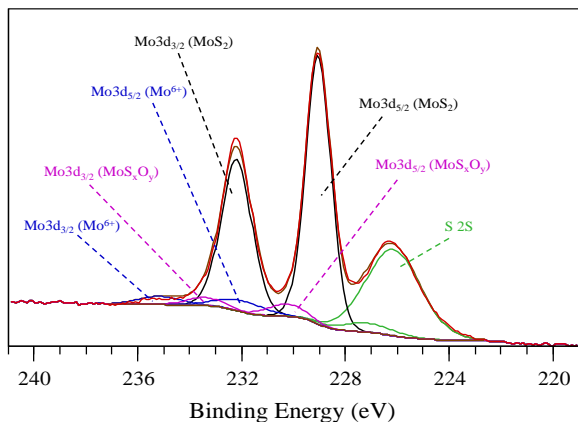


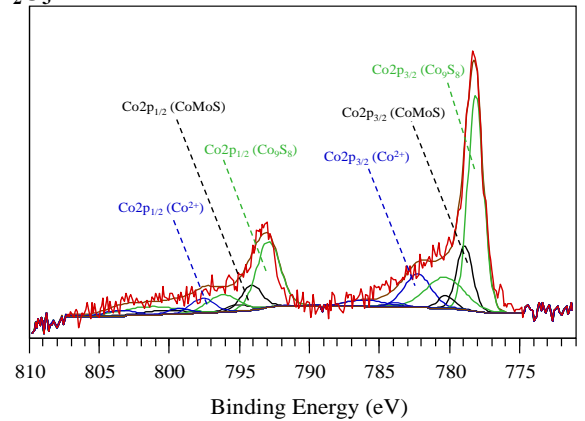
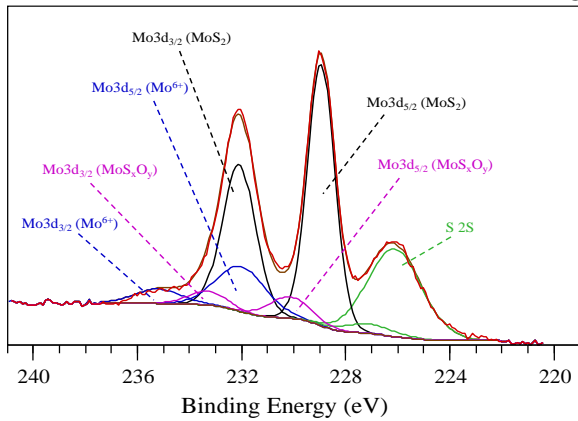
Рисунок 5. Распределение длин кристаллитов MoS_2 и числа слоев в частицах MoS_2 в сульфидных катализаторах. (Relative content – относительное содержание, Average stacking number – число слоев, Average particle length – длина частиц)

Для всех катализаторов, за исключением Cat-BAW, максимум относительного содержания частиц наблюдался для кристаллитов длиной от 4 до 6 нм; для Cat-BAW - длиной более 10 нм. Результаты по дисперсности представлены в таблице 3 и на рисунке 5, подтверждают более высокую агломерацию в BAW и AG-3. Результаты по дисперсности в таблице 3 и на рис. 5, подтверждают более высокую агломерацию в BAW и AG-3. На рисунке 5 в качестве носителя использованы Al_2O_3 , CCA, BAW, AG-3.

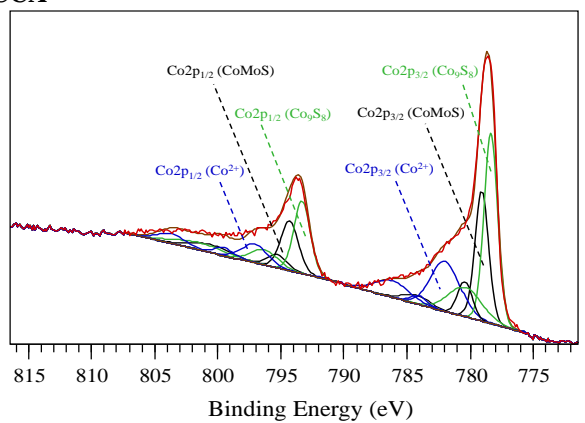
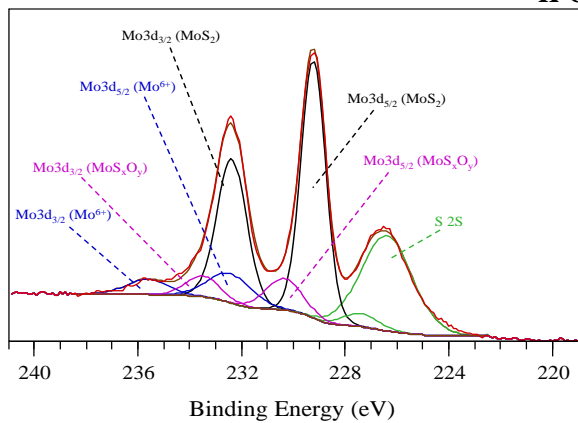
Химические элементы, присутствующие на поверхности K-CoMoS_2 /носитель, анализировали методом РФЭС (рисунок 6).



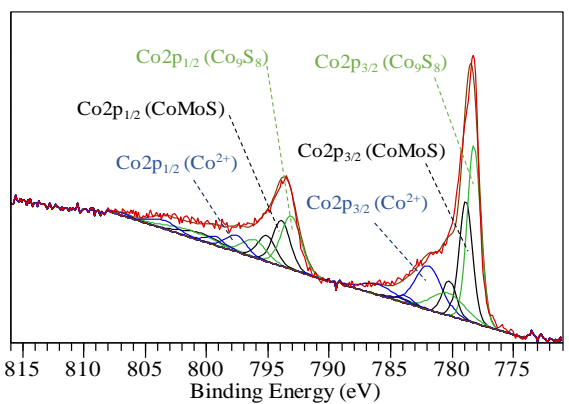
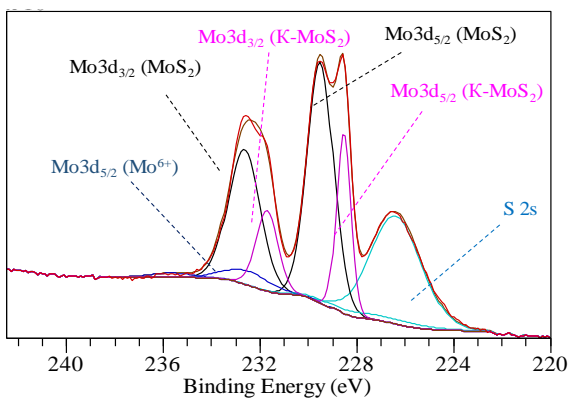
K-CoMoS₂/Al₂O₃



K-CoMoS₂/CCA



K-CoMoS₂/BAW



K-CoMoS₂/AG-3

Рисунок 6. РФЭС-спектры Co 2p и Mo 3d, полученные для сульфидных катализаторов K-CoMoS₂/носитель

Для спектров Co 2p обозначены синим цветом: вклады оксида Co^{2+} ; зеленым: вклады Co_9S_8 ; серым: вклады $CoMoS_2$; для спектров Mo 3d обозначены синим цветом: вклады оксида Mo^{6+} ; розовым: вклады MoS_xO_y ; серым: вклады MoS_2 . Спектры Mo 3d (**рисунок 6**) содержат три дублета Mo 3d. Дублет Mo $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ с 228.8 и 232.0 эВ, соответственно, относится к Mo^{4+} в фазе MoS_2 . Дублет 230.0 и 233.2 эВ соответствует Mo^{5+} в оксисульфидном соединении MoS_xO_y , а дублет 232.1 и 235.3 эВ – к оксидному соединению Mo^{6+} . Пик 226.1 эВ отнесен к S 2s. Спектральная область Co $2p_{3/2}$ содержит три пика с соответствующими сателлитами. Пик 778.6 эВ связан с кобальтом в $CoMoS$. Сигналы 778.1 и 781.5 эВ относятся к частицам Co_9S_8 и Co^{2+} в кислой среде, соответственно. Катализаторы K- $CoMoS_2$ /носитель характеризуются сопоставимой степенью сульфирования: относительное количество кобальта в фазе $CoMoS$ находилось в диапазоне 19 – 34 отн. %, а молибдена в частицах MoS_2 на уровне 73 – 94 отн. %.

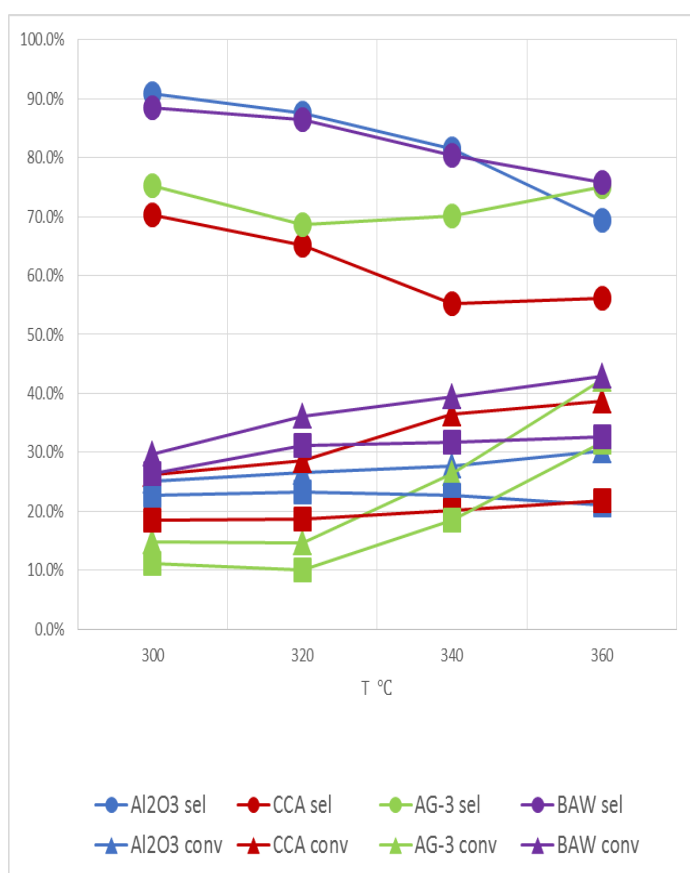


Рисунок 7. Каталитические характеристики катализаторов K- $CoMoS_2$ на различных материалах подложки (треугольники - конверсия CO; сферы - общая селективность по спиртам; квадраты - общий выход спиртов).

Углеродные материалы носителя не обладают значительной кислотностью, однако загрузка с K- $CoMoS_2$ приводит к образованию небольшого количества кислотных центров. Сильное взаимодействие между активной фазой и различными типами носителей может привести к различным электронным состояниям на атомах калия и кобальта. Кислотные центры носителя также влияют на каталитическую активность. Большое содержание центров с высокой кислотностью препятствует образованию спиртов и ускоряет реакцию гидрирования. Поскольку углеродные (модифицированные) носители не проявляют кислотности, они должны способствовать образованию спиртов, что и наблюдается в экспериментах.

Из **рисунка 7** следует, что с увеличением конверсии общая селективность и выход по спиртам увеличиваются для катализаторов на основе активированного угля, тогда как для катализаторов на основе оксида алюминия они уменьшаются. Катализаторы с углеродными

носителями демонстрируют большее увеличение активности с ростом температуры и меньшее снижение общей селективности по спиртам. Cat-Al₂O₃ показывает значительное увеличение селективности по нежелательному побочному продукту CO₂ с ростом температуры реакции – с 9.2% при 300 °С до 24.7% при 360 °С. Для Cat-BAW этот показатель возрастает с 9.1% до 14.4% в том же температурном диапазоне. Фактически, данные, полученные при 360 °С (**рисунок 8**), указывают на обратную логарифмическую корреляцию (с R² = 0.987) между количеством кислотных центров на катализаторах и конверсией СО. Активность катализаторов в нашей работе сопоставима или выше, чем в ранее опубликованных работах, а найденные значения селективности выше, чем сообщалось ранее.

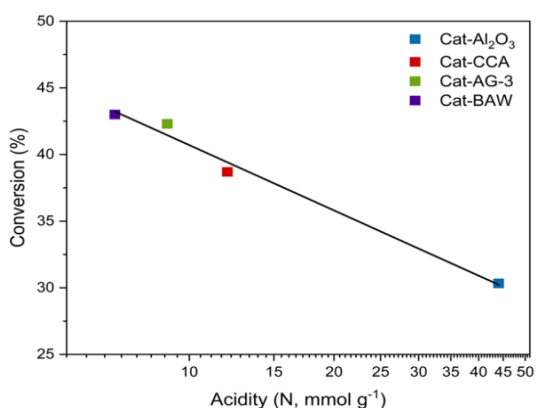


Рисунок 8. Обратная логарифмическая зависимость между конверсией при 360 °С и количеством кислотных центров на катализаторах, определенная по адсорбции пиридина.

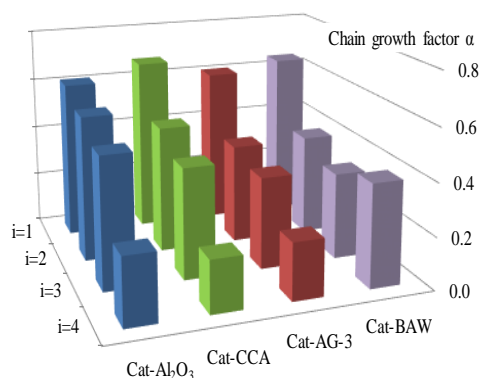


Рисунок 9. Коэффициенты роста цепи α_i для этапов $i=1, 2, 3, 4$ на катализаторах K-CoMoS₂, нанесенных на Al₂O₃, CCA, AG-3 и BAW.

Помимо влияния на селективность, кислотные центры также значительно затрудняют активацию СО или Н₂. Одним из возможных объяснений может быть адсорбция основного побочного продукта (воды) на кислотных центрах, блокирующего доступ к активным центрам за счет стерических препятствий. Однако для оценки этой гипотезы потребуются отдельное исследование. На **рисунке 9** показана зависимость коэффициента роста цепи УВ α_i от числа атомов углерода (i) в цепи промежуточных продуктов. Cat-CCA показал максимальное значение α_1 для образования спиртов. Катализатору Cat-Al₂O₃ соответствовали максимальные α_2 и α_3 , а Cat-BAW – максимальное значение α_4 . Следует отметить, что, несмотря на высокие значения α_1, α_2 и α_3 для катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, и CCA, выход спирта на них был ниже, чем на катализаторах на носителе АУ. По-видимому, выход спиртов увеличивается с ростом удельной поверхности и объема мезопор и уменьшается с ростом удельной поверхности и объема мезопор.

Основными спиртовыми продуктами, полученными на исследованных нами катализаторах, были этанол, пропанол и метанол. Их выход возрастает с увеличением поверхности и объема мезопор и уменьшается с увеличением поверхности и объема мезопор.

Выход изо-бутанола не связан с пористостью носителя; выход изо-пентанола незначителен. Выходы изо-бутанола и изо-пентанола демонстрируют противоположные тенденции по сравнению с выходами основных продуктов, уменьшаясь с увеличением поверхности и объема микропор и увеличиваясь с увеличением поверхности и объема мезопор.

Микропористые носители препятствуют изомеризации из-за стерических ограничений. Самая низкая селективность по изо-спиртам на Cat-BAW связана с низкой кислотностью катализатора, поскольку кислотные центры катализируют реакции изомеризации. Кроме того, самые высокие выходы метанола, этанола, пропанола-1, изо-бутанола, пентанола и изо-пентанола были получены при 360 °С для всех катализаторов. Пропанол-2 и бутанол-2 были синтезированы только на Cat-ССА. Выходы линейных спиртов уменьшались в порядке Cat-BAW > Cat-AG-3 > Cat-ССА > Cat-Al₂O₃; выходы изо-спиртов снижались в обратном порядке: Cat-Al₂O₃ > Cat-ССА > Cat-AG-3 > Cat-BAW.

Третий раздел представляет собой сравнительное исследование каталитических характеристик К-модифицированного катализатора CoMoS₂ на новых волокнистых и порошковых активированных углях в синтезе высших спиртов из синтез-газа. Несколько К-модифицированных катализаторов CoMoS с составом 10% К, 3.6% Со и 12 мас. % Мо на основе новых коммерческих активированных углей, таких как порошковые материалы (DAC и OBC-1) и волокнистые материалы (активная сорбционная ткань (ТСА) и нетканый активированный материал (АНМ)), были приготовлены и охарактеризованы методами Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ), рентгеновской флуоресценции (РФСА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), СЭМ-энергодисперсионной рентгенографии (EDX) и трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ).

СЭМ-изображения в полном тексте диссертации показывают, что активная сорбционная ткань и активированный нетканый материал имеют нитевидную морфологию с аксиальным расположением «нитей» и несколькими продольными канавками с множеством нерегулярных частиц, распределенных по поверхности волокон. Степень спутанности аксиальных нитей в нетканом активированном материале АНМ оказалась больше, чем в активной сорбционной ткани ТСА. СЭМ-изображения катализаторов показывают, что поверхность волокнистого активированного угля становится более гладкой после пропитки активной фазой К-CoMoS. Кроме того, наблюдаются некоторые аксиальные клиновидные изломы, однако, продольная текстура и пористость волокнистых АУ сохраняются. Репрезентативные ТЕМ-микроснимки нанесенных катализаторов К-CoMoS₂ даны на **рисунке 10**. Кристаллиты MoS₂ четко проявляются в виде нитевидных полос в многослойных частицах активной фазы К-CoMoS с различной степенью упаковки слоев. Различие между исследованными катализаторами может быть обусловлено взаимодействием между активной фазой К-CoMoS и активированным углем. Кроме того, кристаллиты MoS₂ имеют нитевидную морфологию на поверхности волокнистых активированных углей (ТСА и АНМ). Поверхность АНМ характеризуется большей

спутанностью по сравнению с ТСА, что приводит к образованию спутанных кристаллитов MoS_2 на АНМ, а на ТСА – удлиненных линейных кристаллитов с длинными центрами на «обручах». Отмечается, что увеличение степени упаковки слоев приводит к увеличению вакансий и угловых центров в активной фазе, тем самым снижая степень адсорбции гидридного водорода. При этом увеличение количества «обручевых» центров в кристаллитах MoS_2 способствует протеканию реакции гидрирования.

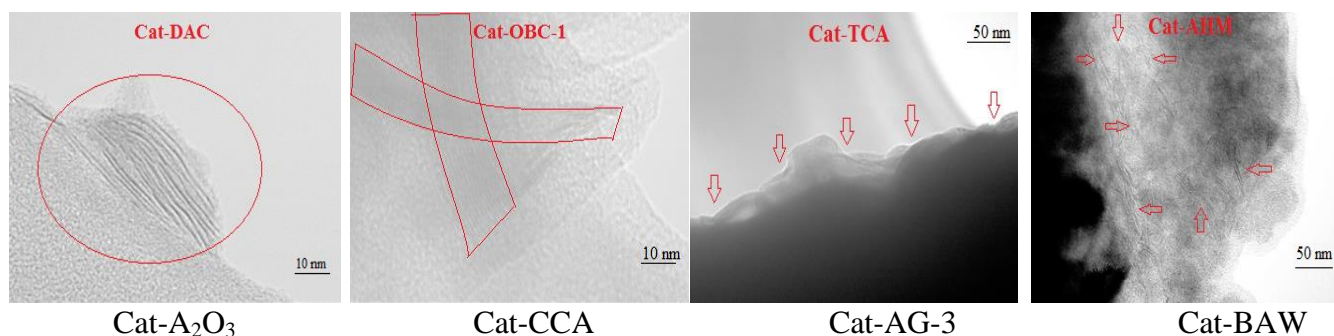


Рисунок 10. ТЕМ-микротографии сульфидных катализаторов $\text{K-CoMoS}_2/\text{носитель}$.

Полученные данные по конверсии синтез-газа могут быть обусловлены различиями в морфологии поверхности носителей и катализаторов, степенью взаимодействия между носителем и активной фазой. Результаты, представленные на **рисунке 11**, свидетельствуют о наличии положительной корреляции между конверсией CO и температурой катализаторов. Конверсия CO увеличивается в порядке $\text{Cat-TCA} < \text{Cat-OBC-1} < \text{Cat-DAC} < \text{Cat-АНМ}$. Кроме того, мы полагаем, что короткие и тонкие слои катализатора Cat-АНМ увеличивают соотношение угловых, базальных и реберных центров на поверхности катализатора, что ведет к образованию большего числа активных центров и, следовательно, повышает каталитическую активность, в частности в СВС. И наоборот, самая низкая каталитическая активность, установленная для Cat-TCA , может быть обусловлена присутствием удлиненных линейных кристаллитов, образованных на поверхности аксиальных «нитей» ТСА на основе коммерческого активированного угля. Полученные данные по каталитической эффективности порошковых активных углей (Cat-DAC and Cat-OBC-1) (**рисунке 11 a–b**) подтверждают достоверность необычного результата, описанного во втором разделе, поскольку микропористый Cat-DAC с меньшим числом мезопор показал более высокую активность, чем Cat-OBC-1 , обладающий большим количеством мезопор.

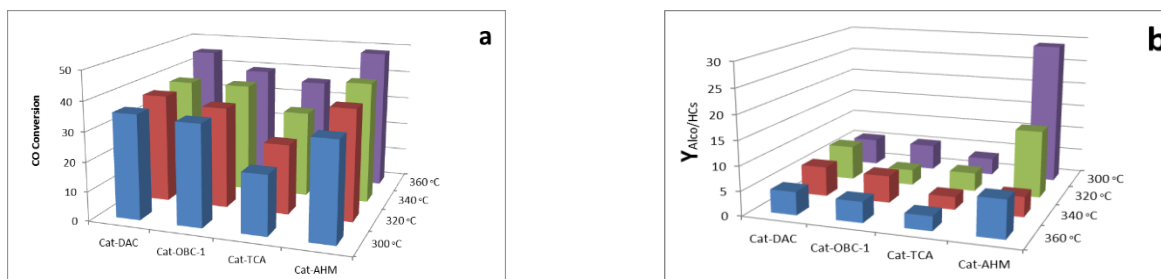


Рисунок 11. Результаты нанесенных катализаторов K-CoMoS₂ в CBC:

(a) конверсия CO, (b) соотношение выходов спиртов и углеводов (CO conversion – конверсия CO, Y_{Alco/HCs} – соотношение выхода спиртов/углеводородов).

Из **рисунка 11b** следует, что для катализаторов на основе порошковых АУ самый высокий выход Y_{Alco/HCs} наблюдается при 340 °С, а для катализаторов, нанесенных на волокнистые АУ – при 300 °С. Значения Y_{Alco/HCs} располагаются в убывающей последовательности: Cat-АНМ > Cat-DAC > OBC-1 > Cat-TCA.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что современные новые коммерческие активированные угли являются перспективными носителями для синтеза высших спиртов, поскольку катализаторы K-CoMoS₂, нанесенные на новые коммерческие активированные угли (DAC, OBC-1, TCA, АНМ), показывают самые высокие значения конверсии CO и выхода высших спиртов в оптимальных условиях по сравнению с литературными данными.

Основные выводы

1. Изучено влияние носителя в реакции синтеза спиртов из синтез-газа на нанесенных K-CoMoS₂ катализаторах. В качестве носителя были использованы оксид алюминия, оксид алюминия с углеродным покрытием (ССА) и два вида активированных углей: минерального происхождения (AG-3) и из березовой древесины (BAW). Каталитическая активность возрастала в ряду Al₂O₃ < ССА < AG-3 < BAW обратно пропорционально логарифму числа кислотных центров на катализаторе. Наблюдаемая высокая селективность образования спиртов на катализаторах, нанесенных на активированный уголь обусловлена большим линейным размером и числом слоев кристаллита K-CoMoS₂ по сравнению с кристаллитами активной фазы катализаторов, нанесенных на кислотные носители на основе оксида алюминия.
2. Было показано, что катализаторы, нанесенные на микропористые материалы (AG-3 и BAW), проявляют большую активность в синтезе высших спиртов и дальнейшей их конверсии в другие оксигенаты, чем аналогичные катализаторы, нанесенные на мезопористые высококислотные носители (оксид алюминия и ССА).
3. Установлена зависимость между пористой структурой катализаторов и кислотностью изученных носителей. Различия в кислотности носителей определяются наличием агломератов, состоящих из сотен и тысяч молибден-сульфидных кластеров на поверхности микро-

структурированных низкокислотных носителей, и высокодисперсных единичных кластеров внутри мезопор высококислотных носителей. Кислотность усиливает прочность связи частиц активной фазы с носителем и, как следствие, затрудняет образование новых вакансий в каталитическом цикле. Низкая кислотность способствует ослаблению связи частиц активной фазы с носителем и, тем самым, облегчает образование новых вакансий.

4. Показано, что крупные агломераты частиц активной фазы, слабо связанные с носителем, более активны, чем высокодисперсные единичные кластеры, сильно связанные с носителем.

5. Установлена корреляция между селективностью линейных первичных спиртов и количеством графена. Более высокая каталитическая активность Cat-GCA1 (1.7%) по сравнению с Cat-CCA (1.7%) связана с наибольшим числом слоев и длиной пластинок кристаллитов с Cat-GCA1.

6. Для катализаторов, нанесенных на носители из волокнистого активированного угля, показано, что короткие и тонкие слои катализатора увеличивают количество угловых, базисных и реберных центров на поверхности катализатора, что и приводит к образованию более активных кристаллитов MoS_2 , и, как следствие, повышают каталитическую активность в СВС.

Самая низкая каталитическая активность, установленная для Cat-TCA, может быть обусловлена присутствием удлиненных линейных кристаллитов, образованных на поверхности аксиальных «нитей» TCA, изготовленных на основе коммерческого активированного угля.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

A. Публикации на основе результатов исследований в рамках диссертации (Scopus and Web of Science):

1. **Osman, M.E.**, Maximov, V.V., Dorokhov, V.S., Mukhin, V.M., Sheshko, T.F., Kooyman, P.J., Kogan, V.M. Carbon-Supported K-CoMoS₂ for Alcohol Synthesis from Synthesis Gas // *Catalysts*. **2021**, 11, 1321, <https://doi.org/10.3390/catal11111321>.

2. **Osman M.E.**, Maximov V.V., Dipheko T.D., Sheshko T.F., Cherednichenko A.G., Nikulshin P.A., Kogan V.M. Synthesis of Higher Alcohols from Syngas Over K-modified CoMoS₂ Catalyst Supported on Novel Powder and Fiber Commercial Activated Carbons // *Omega ACS*, **2022**, 7, 24, 21346–21356, <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03082>.

3. **Osman M.E.**, Maximov V.V., Dipheko T.D., Permyakov E.A., Sheshko T.F., Cherednichenko A.G., Kogan V.M. Effect of textural characteristics on the catalytic performance of supported-K-CoMoS₂ in higher alcohols synthesis from syngas // *Mendeleev Communications*. **2022**, 32, 4, 510 –513, <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.07>.

4. **Osman M.E.**, Dipheko T.D., Maximov V.V., Sheshko T.F., Trusova E.A., Cherednichenko A.G., Kogan V.M. Syngas and ethanol conversion into higher alcohols over K-CoMoS₂-catalysts supported on graphene nanosheets // *Chemical Engineering Communications*, **2022**, <https://doi.org/10.1080/00986445.2022.2116323>.

В. Международные конференции, на которых научные результаты, полученные в рамках этой работы, были представлены соискателем:

5. **Osman, M.E.**, Maximov, V.V., Dorokhov, V.S., Mukhin, V.M., Sheshko, T.F., Kooyman, P.J., Kogan, V.M. Influence of carbon-containing materials as support for K-CoMoS₂ catalyst on synthesis of alcohols from syngas // The 6th International Conference on Chemical Materials and Process (ICCMP 2020), Warsaw, Poland, July 2-4, 2020, (Online).

6. **Osman M.E.**, Maximov V.V., Sheshko T.F., Kooyman P.J., Mukhin V.M., Trusova E.A., and Kogan V.M. The role of carbon-containing materials as supports for K-CoMoS₂ catalyst on synthesis of alcohols from syngas // 1st International Electronic Conference on Catalysis Sciences, MDPI, USA, November 10-30, 2020, (online). <https://doi.org/10.3390/ECCS2020-08008>.

7. **Osman M.E.**, * Maximov V.V., Sheshko T.F., Trusova E.A., Kogan V.M. Syngas conversion to higher alcohols: application of K-promoted CoMoS₂ catalysts supported over Novel carbon-Containing Materials // 7th Edition of International Conference on Catalysis, Chemical Engineering and Technology–2021 (CCT 2021), Tokyo, May 17 – 18, 2021, (online).

8. **Osman M.E.**, * Maximov V.V., Dorokhov V.S., Popov M.V., Sheshko T.F., Trusova E.A., Kogan V.M. Synthesis of higher alcohols from syngas over K-modified CoMoS₂ catalyst supported on carbon-containing material // Catalysis for a Sustainable World Conference, RUDN University, December 22-24, 2020.

9. 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 // Catalysis for a Sustainable World Conference, RUDN University, 2020, 35-37.

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, May 16-17, 2022, (Online).

11. Кумбатова А.С., Симутина А.С., Маркова Е.Б., * **Osman M.**, Чередниченко А.Г. Модифицирование оксида алюминия дисульфидом молибдена и атомами кобальта для процесса дегидрирования // XII Российская конференция (с международным участием): Актуальные Проблемы Нефтехимии, ИНХС РАН, Россия, 2021.

12. **Osman M.E.**, Maximov V.V., Dipheko T.D., Sheshko T.F., Cherednichenko A.G., Kogan V.M. Study the role of carbon containing materials as support for K-CoMoS₂ catalysts in HAS from syngas // The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”. RUDN University, September 26-30, 2022. P 401.

13. **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 University, September 26-30, 2022. P 402.

14. **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 University, September 26-30, **2022**. P 403.
15. Repev N.A., **Osman M.E.**, Konopatsky A.S., Maximov V.V., Dipheko T.D., Kogan V.M. Catalytic activity of supported-K-CoMoS₂ catalysts in HAS from Syngas: Impact of sulfidation method // The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”. RUDN University, September 26-30, **2022**. P 439.

Осман Мохамед Изелдин Абдалла

"Роль углерода и нанокompозитных гибридных материалов в качестве носителей для катализаторов на основе сульфидов переходных металлов в синтезе высших спиртов из синтез-газа"

Было выполнено сравнительное исследование каталитического поведения К-модифицированных CoMoS₂-катализаторов, нанесенных на Al₂O₃, оксид алюминия с углеродным покрытием (ССА) и оксид алюминия с графеновым покрытием (GCA), содержащих 0.4, 1.2 и 1.7% графена в синтез-газе, с высшими спиртами и другими оксигенатами. Носители и катализаторы характеризовались изотермами адсорбции-десорбции N₂, UV-методом адсорбции пиридина, SEM, EDX и TEM. По результатам кислотности установлено, что равномерное покрытие оксида алюминия графеновыми наночастицами наблюдалось в Cat-GCA1 (1.7%). Катализатор, нанесенный на материалы GCA, показал лучшие результаты, чем катализаторы, нанесенные на оксид алюминия и оксид алюминия с углеродным покрытием. Было исследовано влияние различных углеродсодержащих материалов, используемых в качестве носителей катализаторов К-CoMoS₂ на их каталитические свойства в конверсии синтез-газа в спирты. В качестве носителей использовались γ-Al₂O₃, ССА и два типа коммерческих активированных углей: AG-3 и BAW. Для характеристики носителей и катализаторов использовали SEM, HRTEM, XRF, XPS, UV-спектральный анализ адсорбции пиридина и физическую сорбцию N₂. Полученные результаты показывают, что увеличение площади поверхности и объема микропор нанесенных катализаторов К-CoMoS₂ приводит к увеличению конверсии СО, общего выхода жидких продуктов и селективности по отношению к этанолу, метанолу и пропанолу-1 (простые спирты с линейной цепью). Изучена роль порошкообразных АУ с различными текстурными характеристиками (Cat-DAC и Cat-OBC-1) и волокнистых АУ (TCA и АНМ) в качестве носителей для синтез высших спиртов из синтез-газа на катализаторах CoMoS₂, модифицированных калием. Полученные результаты показали, что конверсия СО увеличивается в ряду Cat-TCA < Cat-OBC-1 < Cat-DAC < Cat-АНМ. При этом этанол, пропанол-1 и метанол являются основными продуктами, а побочные продукты содержат в основном бутанол-1, изобутанол, амиловый спирт и изоамиловый спирт.

"The role of carbon and nanocomposite hybrid materials as supports for transition metal sulfide-based catalysts in higher alcohols synthesis from syngas"

The comparative study of the catalytic behavior of K-modified CoMoS₂-catalysts supported on Al₂O₃, carbon covered alumina (CCA) and graphene coated alumina (GCA) containing 0.4, 1.2, and 1.7% of graphene in synthesis gas to higher alcohols and other oxygenates has been carried out. The supports and catalysts were characterized by N₂ adsorption-desorption isotherms, pyridine adsorption UV procedure, SEM, EDX, and TEM. The acidity results have established that the homogenous uniform coating of alumina by graphene nanosheets was observed in Cat-GCA1 (1.7%). The catalyst supported on GCA materials showed better results than the catalysts supported on alumina and carbon coated alumina. The effect of different carbon-containing materials, used as supports for K-CoMoS₂ catalysts; on catalytic properties for synthesis gas conversion to alcohols has been studied. The supports used are γ -Al₂O₃, CCA, and two types of commercial activated carbons: AG-3 and BAW. SEM, HRTEM, XRF, XPS, UV-spectral analysis of Pyridine adsorption, and N₂ physisorption were used to characterize the supports and catalysts. The obtained results show that increase of micropore surface area and micropore volume of supported-K-CoMoS₂ catalysts leads to increased CO conversion, total liquid yield, and selectivity to ethanol, methanol, and propanol-1 (simple linear-chain alcohols). The role of powder ACs with different textural characteristics (Cat-DAC and Cat-OBC-1) and fiber ACs (TCA and AHM) as supports for HAS from syngas over K-modified CoMoS₂ catalysts were studied. The obtained results revealed that the CO conversion increases in the order Cat-TCA < Cat-OBC-1 < Cat-DAC < Cat-AHM. Ethanol, propanol-1, and methanol being the most predominant alcohol products in the collected liquid products with the by-products containing mainly butanol-1, isobutanol, amyl alcohol, and isoamyl alcohol.