

УДК 544.431:544.476:544.478.1

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СИНТЕЗЕ ОЛЕФИНОВ ИЗ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2019 г. Е. А. Кацман¹, *, В. Я. Данюшевский¹, В. М. Карпов¹, П. С. Кузнецов¹,
О. Н. Шишилов¹, А. С. Беренблум¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических
технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*E-mail: katsman@aha.ru

Поступила в редакцию 24.11.2018 г.

После доработки 15.12.2018 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Изучено влияние содержания никеля на каталитическую активность нанесенных сульфидных катализаторов в реакции получения олефинов C₁₇ из стеариновой кислоты. Показано, что с увеличением содержания никеля выше 3% происходит снижение удельной активности катализаторов, причем имеется отрицательная корреляция активности с долей крупных частиц на поверхности носителя. Наивысшая селективность по гептадеценам (50–60%) наблюдается для катализаторов на основе оксида алюминия из-за большей дисперсности металлической фазы.

Ключевые слова: декарбонилирование, стеариновая кислота, никель сульфидный катализатор, силикагель, оксид алюминия, оптимизация

DOI: 10.1134/S0028242119070104

В последние 2–3 десятилетия в химической промышленности резко возросло использование возобновляемого сырья [1]. Сейчас проявляется активный интерес к процессам получения высших олефинов из различных непищевых жиров и получаемых из них жирных кислот [2].

При разработке нанесенных катализаторов все большее внимание уделяется роли размера, формы, состава и других характеристик частиц каталитически активных соединений, в том числе наночастиц. Было показано, что в реакции электрохимического окисления метанола наблюдается снижение каталитической активности катализатора с уменьшением размера таких частиц ниже 5 нм [3]. Наличие размерного эффекта также установлено в реакции гидрирования аллилового спирта, катализируемой наночастицами Pd. Так, увеличение размера частиц Pd от 1.3 до 1.9 нм приводит к значительному росту каталитической активности [4]. Изучение влияния размера наночастиц Pd в диапазоне от 9 до 40 нм проведено в реакции электрохимического окисления муравьиной кислоты [5]. Каталитическая активность частиц Pd в этом диапазоне возрастает с уменьшением их размера. Уменьшение размера частиц Cu также приводит к увеличению каталитической

активности в реакции электрохимического восстановления CO₂. Более того, при этом изменяется и направление протекания реакции: при величине частиц менее 3 нм прекращается образование углеводородов и основным продуктом становится монооксид углерода [6]. Кроме размера, существенную роль могут играть форма наночастиц, степень окисления активного компонента, его внутренняя структура и природа носителя [7–9].

Однако, работ в вышеназванных областях все же недостаточно для целенаправленного синтеза требуемых для практики катализаторов. Отметим, что для установления корректных корреляций между физико-химическими характеристиками катализатора и его эффективностью необходим правильный выбор методик приготовления и испытаний катализатора.

Целью настоящего исследования является изучение влияния содержания активного компонента в катализаторе на его эффективность в практически важной реакции декарбонилирования стеариновой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка носителей. В качестве носителей для катализаторов использовали γ - Al_2O_3 (254 м²/г) и силикагель марки КСКГ (205 м²/г). Носитель размалывали и отбирали фракцию 80–200 мкм, которую сушили при температуре 120°C в течение 2 ч.

Приготовление катализаторов. Расчетную навеску гептагидрата сульфата никеля марки “х. ч.” растворяли в 10 мл дистиллированной воды и приливали к 5 г требуемого носителя, после чего перемешивали в течение 1 ч. Полученную суспензию в фарфоровой чашке помещали в сушильный шкаф и при температуре 80°C в течение 2 ч при периодическом перемешивании упаривали избыток воды, затем температуру повышали до 140°C и выдерживали, периодически перемешивая, в течение 3 ч.

Восстановление катализаторов в токе водорода. Восстановление катализатора проводили непосредственно в автоклаве Autoclave Engineers Inc (USA) объемом 50 мл (по жидкости), снабженном электропечью и мешалкой. Материал автоклава — нержавеющая сталь. Навеску в количестве 0.5 или 1 г катализатора помещали в автоклав, который затем дважды промывали водородом. Далее при температуре 350°C, расходе водорода 2–3 л/ч, давлении 10 ат и перемешивании газовой среды (300 об/мин, мешалка над поверхностью катализатора) вели восстановление в течение 3 ч. Затем реактор охлаждали до комнатной температуры с помощью водяной бани, стравливали избыток водорода до давления несколько выше атмосферного (на 0.5–1 атм), а затем давлением азота через специальную емкость в реактор вводили 8 мл растворителя (додекана) для последующего проведения реакции. Ведение додекана через емкость осуществляли с целью предотвратить контакт катализатора с воздухом при последующей загрузке стеариновой кислоты.

Проведение каталитических опытов. Опыты проводили по двум методикам, отличающимся планом эксперимента.

Методика 1 (традиционная). В автоклав загружали 0.50 г катализатора и восстанавливали его водородом. Далее в автоклав с восстановленным катализатором и додеканом загружали 2.00 г стеариновой кислоты (St) марки “х. ч.” Автоклав дважды промывали водородом и устанавливали начальное давление 14 ат. Затем реактор нагревали до 350°C для катализаторов на γ - Al_2O_3 , или до 325°C для катализаторов на силикагеле и вели реакцию при интенсивном перемешивании (1000 об/мин, мешалка погружена в реакционную смесь) в течение 2 ч. Далее реактор быстро охлаждали до комнатной температуры с помощью водяной бани. Каталитический опыт повторяли 2–3 раза.

В этой методике с ростом содержания активного вещества в катализаторе поддерживается постоянное количество катализатора в реакторе. При этом количество активного вещества в реакторе растет.

Различная температура проведения каталитических опытов обусловлена более высокой активностью катализатора на силикагеле по сравнению с оксидом алюминия [10, 11].

Методика 2 (предлагаемая). Каталитические опыты проводили аналогично методике 1, но со следующими нагрузками контактов:

- 1 г носителя (“холостой” опыт),
- 1 г 1.5%-ного катализатора,
- 0.5 г 3%-ного катализатора и 0.5 г носителя,
- 0.25 г 6%-ного катализатора и 0.75 г носителя,
- 0.167 г 9%-ного катализатора и 0.833 г носителя

В методике 2 с ростом содержания активного вещества в катализаторе обеспечивается поддержание в реакторе постоянного количества активного вещества (0.015 г) и практически постоянного количества носителя. Суммарное количество катализатора и чистого носителя в реакторе постоянно и составляет 1 г. В этом случае изменение показателей каталитической реакции может быть вызвано изменением свойств частиц активного компонента на поверхности носителя под влиянием изменения его концентрации в катализаторе. При этом исключается влияние количества активного вещества в реакторе. Установлено, что в “холостом” опыте степень превращения стеариновой кислоты незначительна, однако для чистоты эксперимента поддерживается постоянное количество носителя в реакторе.

Анализ продуктов реакции. Газообразные продукты реакции анализировали на газовом хроматографе ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности, на колонках с цеолитом 5А и Porapak Q. Газ-носитель — аргон, скорость 14 и 30 мл/мин, температура колонок 100 и 25°C соответственно. Температуры испарителя и детектора 100°C. Ток детектора 100 мА.

Анализ жидких продуктов реакции. Реакционную смесь в реакторе нагревали до 70°C для перевода ее в жидкое состояние и перемешивали. Затем отбирали аликвоту 1–1.5 г для проведения анализа методом титрования. Навеску растворяли в смеси хлороформ–этанол (1 : 1 по объему), предварительно доведенной до pH 7 раствором 0.1 М КОН. В раствор вносили 5–6 капель индикатора (фенолфталеин) и титровали раствором 0.1М NaOH в этаноле до появления устойчивой в течение 30 с окраски индикатора. По результатам титрования определяли концентрацию непрореагировавшей стеариновой кислоты и рассчитывали степень ее превращения.

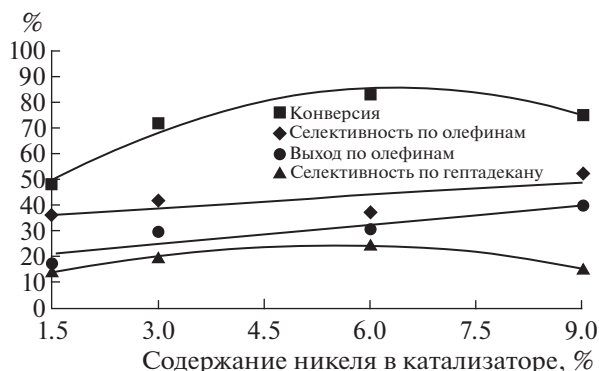


Рис. 1. Зависимость показателей каталитической реакции от концентрации металла на носителе — γ - Al_2O_3 , (загрузка катализатора 0.5 г, содержание активного вещества в реакторе переменное).

Анализ продуктов реакции методом газо-жидкостной хроматографии. Для предотвращения ошибок при ГЖХ-анализе, жидкие продукты реакции, содержащие стеариновую кислоту, предварительно метилировали — к аликвоте (2 г) добавляли 7 мл 1 N раствора H_2SO_4 в метаноле и кипятили в течение 1 ч с обратным холодильником. Продукты реакции выделяли экстракцией гептаном. Проводили 3 экстракции по 3.3 мл гептана, затем экстракт отмывали водой от серной кислоты до нейтральной реакции промывных вод по индикатору. В аликвоту экстракта (1.3–1.5 г) добавляли внутренний стандарт — тридекан (1.5–2.5 мас. %). Анализ проводили на газо-жидкостном хроматографе “Кристалл-2000М”; колонка — HP ULTRA 2; неподвижная фаза — полиметилсилоксан + 5% полифенилсилоксана, расход газа-носителя азота 1 мл/мин. Температуру колонки программировали в следующем режиме: 60°C в течение 5 мин, подъем температуры со скоростью 10 град/мин — до 250°C с последующей выдержкой при этой температуре в течение 20 мин, температура испарителя — 270°C, температура детектора — 250°C. Результаты анализа обрабатывали идентично [10, 11]. Концентрация стеариновой кислоты, определенная по титрованию и хроматографии, совпадает в пределах ± 5 отн. %.

Исследование катализаторов, нанесенных на γ - Al_2O_3 и силикагель. Для изучения зависимости эффективности катализаторов от содержания в них Ni готовили серию катализаторов, содержащих 1.5, 3.0, 6.0 и 9.0 мас. % Ni. Эти катализаторы восстанавливали и проводили на них каталитические опыты по методикам 1 и 2. Полученную реакцию смесь взвешивали и анализировали согласно вышеописанным методикам. По полученным результатам составляли материальный баланс, разбаланс которого не превышал 5%, и вычисляли степень превращения стеариновой

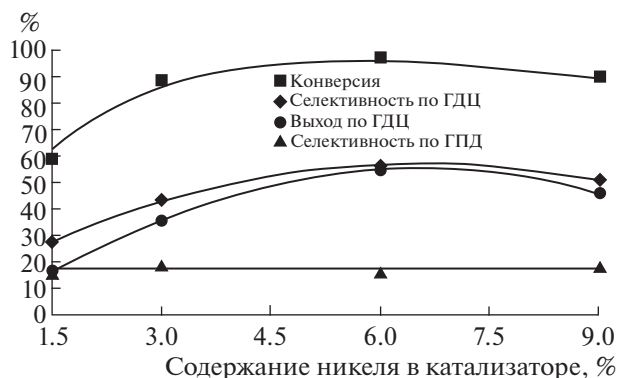


Рис. 2. Зависимость показателей каталитической реакции от концентрации металла на носителе — силикагеле (загрузка катализатора 0.5 г, содержание активного вещества в реакторе переменное). ГДЦ — гептадецены, ГПД — гептадекан.

кислоты, а также селективности на гептадецены и гептадекан.

Катализаторы исследовали также с помощью ПЭМ на микроскопе “LEO 912 AB OMEGA” при ускоряющем напряжении 100 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Деоксигенация стеариновой кислоты (St) включает в себя, в основном, следующие стадии: декарбонилирование St в гептадецены (целевая), а также их гидрирование и олигомеризацию (побочные) [11].

Рассмотрим характер зависимости полученных по методике 1 показателей каталитической реакции от содержания металла в катализаторе (рис. 1, 2). Из них видно, что селективность по олефинам на оксидном алюминиевом и силикагелевом катализаторах демонстрирует тенденцию к повышению с увеличением содержания никеля в катализаторе. Эта особенность находится в согласии с консеквативным характером реакции и со сделанным ранее заключением о том, что гидриды никеля, образующиеся при действии водорода на активный компонент катализаторов, способны ингибировать побочную реакцию олигомеризации олефинов [11].

Для обоих носителей, несмотря на возрастающее количество активного компонента в реакционной смеси, конверсия растет не монотонно: сначала довольно быстро возрастает при переходе от 1.5 к 3–6 мас. % никеля в катализаторе, а затем рост прекращается. Сходные зависимости наблюдались ранее и для других катализаторов [10, 12, 13].

Отметим, что, хотя найденные закономерности для катализаторов на оксиде алюминия и си-

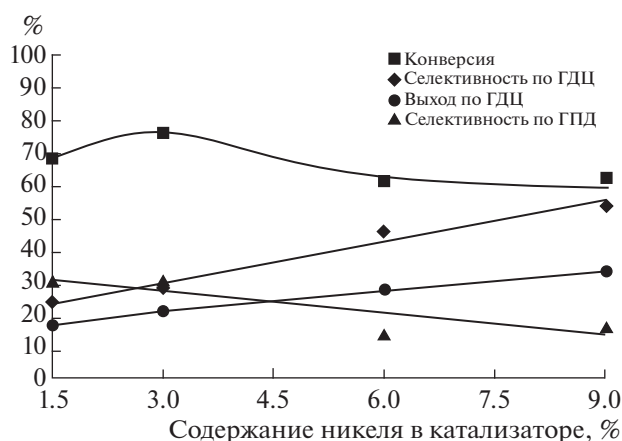


Рис. 3. Зависимость показателей каталитической реакции на γ -Al₂O₃ от концентрации металла на носителе. Загрузка 1 г, содержание активного вещества в реакторе постоянное.

ликагеле сходные, выход олефинов на втором заметно выше.

Зависимость эффективности катализатора от концентрации в нем активного компонента уточнена с помощью каталитических опытов по предложенной нами методике 2.

Анализ полученных данных показывает, что для обоих носителей конверсия St также проходит через максимум, но при концентрации Ni в катализаторе ~3% (рис. 3, 4). Селективность по олефинам для оксида алюминия возрастает, а для силикагеля проходит через максимум с ростом концентрации никеля в катализаторе. При этом селективное превращение по побочной реакции гидрирования олефинов с образованием гептадекана для обоих носителей уменьшается. Как обсуждалось ранее, изменение показателей реакции в этом случае возможно, если каталитические свойства активного вещества зависят от его concentra-

ции в катализаторе, иными словами, от свойств активных частиц на поверхности носителя.

Для выяснения возможных причин наблюдаемых зависимостей катализаторы с содержанием 6 и 9% никеля были исследованы методом ПЭМ (рис. 5а–5г) с применением микродифракции. Анализ полученных результатов выполнен с использованием базы данных РФА jcpds – карты: Ni – 45-1027, 04-0850, NiO – 04-0835, NiS – 47-1739, Ni₃S₂ – 44-1418 [14].

Из рис. 5а и 5в видно, что при концентрации активного вещества 6.0% по никелю на обоих носителях гистограмма распределения по размерам унимодальная и почти симметричная. Форма частиц близка к сферической. Средний размер составляет 3.1 ± 1.0 и 5.2 ± 1.2 нм, интервал размеров 1–6 и 3–10 на оксиде алюминия и силикагеле соответственно. Иная картина наблюдается при содержании активного вещества 9.0% (рис. 5б и 5г). Гистограммы бимодальные (максимумы при 2–4, 5–6 и 3–4, 8–9 нм для оксида алюминия и силикагеля соответственно) и асимметричные со значительным уширением вправо. Поэтому их невозможно адекватно охарактеризовать средними значениями и дисперсиями. Тем не менее, вполне очевидно, что по сравнению с 6.0%-ными катализаторами 9.0%-ные содержат заметно больше более крупных частиц (увеличивается доля частиц с большими размерами). Таким образом, зависимость показателей эффективности катализаторов от содержания в них активного компонента может объясняться изменением доли крупных частиц, то есть, влиянием степени дисперсности (так называемого “размерного эффекта”). Его обычно объясняют уменьшением вклада поверхностных атомов в активных частицах катализатора с увеличением их размера и изменением их координационных возможностей, вызванных различными причинами, например, соответствующим изменением кривизны поверхности [15].

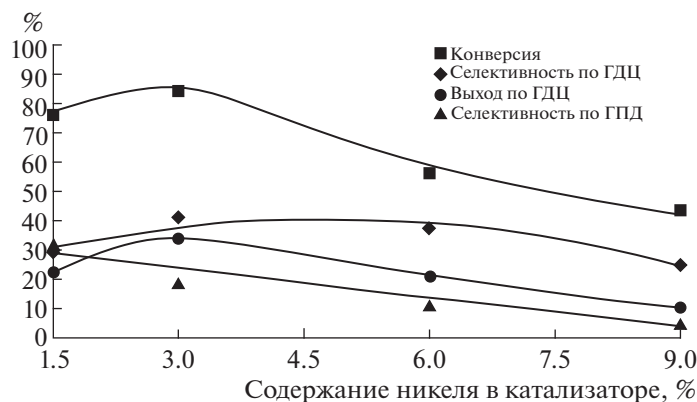


Рис. 4. Зависимость показателей каталитической реакции на силикагеле от концентрации металла на носителе. Загрузка 1 г, содержание активного вещества в реакторе постоянное.

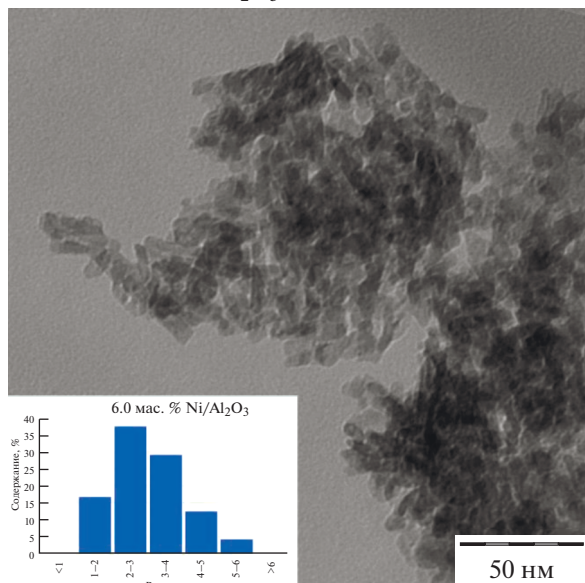
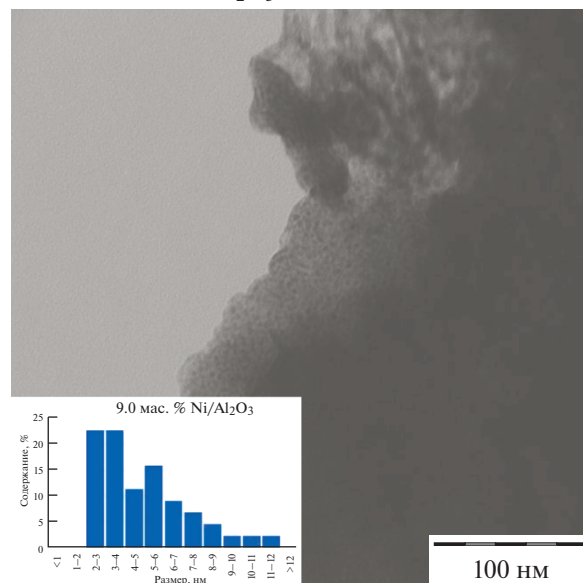
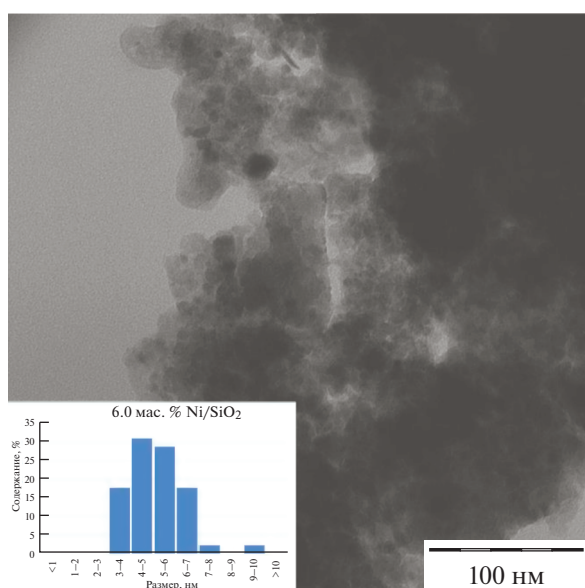
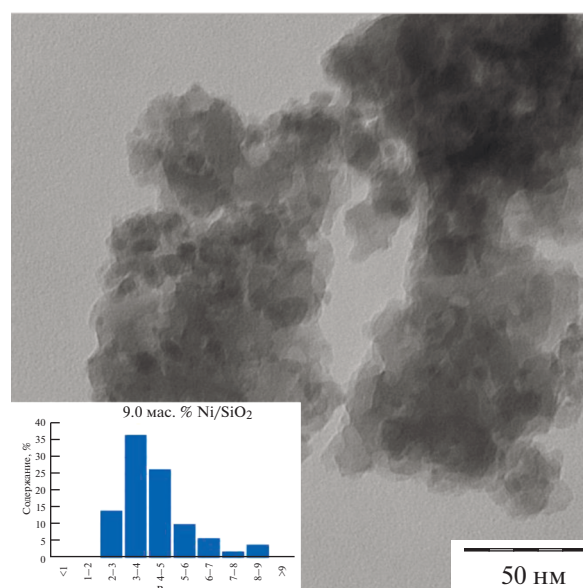
(а) 6.0 мас. % Ni/Al₂O₃(б) 9.0 мас. % Ni/Al₂O₃(в) 6.0 мас. % Ni/SiO₂(г) 9.0 мас. % Ni/SiO₂

Рис. 5. ПЭМ изображения катализаторов и гистограммы распределения частиц по размерам.

Анализ дифракционных картин показывает следующее. В целом для оксида алюминия и силикагеля картины сходные. Для 6.0%-х катализаторов число идентифицируемых межплоскостных расстояний (МПР) (табл. 1–4) больше, чем для 9.0%-ных.

Большинство найденных МПР достаточно близки к МПР для кристаллических сульфидов Ni₃S₂ и NiS. Число таких МПР в 9.0%-ном катализаторе меняется в пользу NiS по сравнению с 6.0%-ным. Присутствуют также МПР, которые могут принадлежать оксиду никеля NiO. Нельзя

исключить частичное внедрение никеля в кристаллическую решетку оксидных носителей [16]. Часть МПР может быть отнесена к характерным значениям для металлического никеля. Но присутствие восстановленного никеля нельзя однозначно установить, как и нельзя полностью исключить, поскольку надежному выявлению соответствующих МПР могут препятствовать как его аморфность, так и малые размеры или низкая концентрация частиц металла.

Таким образом, были исследованы зависимости эффективности никель сульфидных катали-

Таблица 1. Данные микродифракции для образца 6.0 мас. % Ni/Al₂O₃

МПР, Å	Ni ₃ S ₂ , карта 44-1418	NiS, карта 47-1739	NiO, карта 04-0835	Ni, карта 45-1027
2.41	2.394	—	2.400	—
2.00	2.056	2.030	2.080	2.030
1.50	1.483	—	1.474	—
1.35	—	1.353	—	—
1.13	—	1.126	—	—
1.09	1.101	—	—	1.061
0.96	—	—	0.957	—
0.85	—	—	0.852	—
0.80	0.804	—	0.802	0.808

Таблица 2. Данные микродифракции для образца 9.0 мас. % Ni/Al₂O₃

МПР, Å	Ni ₃ S ₂ , карта 44-1418	NiS, карта 47-1739	NiO, карта 04-0835	Ni, карта 45-1027
2.32	—	2.350	—	—
1.92	—	1.819	—	—
1.37	—	1.353	—	—
1.10	1.101	1.098	1.042	1.061
0.97	0.935	1.016	0.957	1.017

заторов, нанесенных на оксид алюминия и силикагель, от концентрации активного компонента (1.5–9.0%) на носителях в промышленно важной реакции деоксигенации стеариновой кислоты до линейных олефинов C₁₇. По предложенной методике проведены испытания катализаторов на основе оксида алюминия и силикагеля при постоянном содержании никеля в реакторе. Данные ПЭМ сопоставлены с результатами испытаний катализаторов, содержащих 6.0 и 9.0% никеля.

Полученная информация позволяет предположить, что более высокая селективность катализатора на оксиде алюминия по сравнению с катализатором на силикагеле, может быть связана с меньшим средним размером частиц сульфидов никеля на γ-Al₂O₃. Возможно, по этой же причине на силикагелевом носителе наблюдается относительное увеличение скорости олигомеризации и, вследствие этого, снижение селективности реакции декарбонилирования до олефинов. Тенден-

Таблица 3. Данные микродифракции для образца 6 мас. % Ni/SiO₂

МПР, Å	Ni ₃ S ₂ , карта 44-1418	NiS, карта 47-1739	NiO, карта 04-0835	Ni, карта 45-1027
3.33	—	—	—	—
2.47	2.394	—	2.400	—
2.02	—	—	2.080	2.030
1.67	—	1.659	—	—
1.57	—	—	—	—
1.42	—	—	1.474	—
1.22	1.254	1.219	1.253	1.244
1.14	1.101	1.126	—	—
1.02	1.007	1.016	1.042	1.017

Таблица 4. Данные микродифракции для образца 9.0 мас. % Ni/SiO₂

МПР, Å	Ni ₃ S ₂ , карта 44-1418	NiS, карта 47-1739	NiO, карта 04-0835	Ni, карта 45-1027
2.95	2.850	2.850	—	—
2.40	2.394	—	2.400	—
1.92	—	1.819	—	—
1.70	—	1.659	—	1.760
1.39	—	1.353	1.474	—

ция к уменьшению активности изученных катализаторов с увеличением содержания активного вещества в них коррелирует с ростом доли крупных частиц на поверхности носителя. Каталитические опыты, выполненные с вариацией содержания активного вещества на носителе при прочих равных условиях, выявили зависимость свойств катализатора (активность, селективность, размер частиц активного компонента и т.д.) от этой переменной. Это открывает возможность оптимизировать вышеуказанный параметр. Также облегчается сопоставление эффективности катализатора с размером частиц активного компонента и составом его поверхности. Поэтому можно рекомендовать такой план проведения каталитических опытов для практического использования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания РФ (проект № 10.8454.2017/БЧ).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кацман Евгений Александрович, д.х.н., ст.н.сотр., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3730-058X>

Данюшевский Владимир Яковлевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8767-1250>

Карпов Василий Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6885-0007>

Кузнецов Петр Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3140-3035>

Шишилов Олег Николаевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0263-8940>

Беренблум Анатолий Семенович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7374-0083>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Catalytic Process Development for Renewable Materials*. Ed. Imhof P., van der Waal J.C. Wiley-VCY, 2013. 420 p.
2. Berenblyum A.S., Danyushevsky V.Ya., Kuznetsov P.S., Katsman E.A., Shamsiev R.S. // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. № 8. P. 663.
3. Bergamaski K., Pinheiro A.L. N., Teixeira-Neto E., Nart F.C. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. № 110. P. 19271.
4. Wilson O.M., Knecht M.R., Garcia-Martinez J.C., Crooks R.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. № 128. P. 4510.
5. Zhou W.P., Lewera A., Larsen R., Masel R.I., Bagus P.S., Wieckowski A. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. № 110. P. 13393.
6. Reske R., Mistry H., Behafarid F., Cuenya B. R., Strasser P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. № 136. P. 6978.
7. Cuenya B.R. // *Thin Solid Films*. 2010. № 518. P. 3127.
8. Haruta M. // *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 2004. № 7. P. 163.
9. Al-Wadhaf H.A., Karpov V.M., Katsman E.A. // *Catalysis Communications*. 2018. V. 116. P. 67.
10. Berenblyum A.S., Podoplelova T.A., Katsman E.A., Shamsiev R.S., Danyushevsky V.Ya. // *Kinetics and Catalysis*. 2012. V. 53. № 5. P. 595.
11. Katsman E.A., Danyushevsky V.Ya., Kuznetsov P.S., Karpov V.M., Al-Wadhaf H.A., Flid V.R. // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. № 12. P. 1190.
12. Беренблум А.С., Лахман Л.И., Мусеев И.И., Радченко Е.Д., Калечиц И.В., Хидекель М.Л. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1975. № 6. С. 1287.
13. Кацман Е.А., Ветрова О.Б., Клебанова Ф.Д. // *Хим. пром.* 1998. № 4. С. 210.
14. Hanawalt J.D., Rinn H.W., Frevel L.K. // *Ind. Eng. Chem.* 1938. V. 10. № 9. P. 457.
15. Бухтияров В. И., Слинко М.Г. // *Усп. хим.* 2001. Т. 70. С. 167 [Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70. P. 147].
16. Данюшевский В.Я., Мурзин В.Ю., Кузнецов П.С., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Храмов Е.В., Зубавичус Я.В., Беренблум А.С. // *Журн. физ. хим. А*. 2018. Т. 92. С. 57 [Russian J. of Physical Chemistry. A. 2018. V. 92. P. 66].