

УДК 544.32;544.42;544.43;544.47

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ДЕКАРБОНИЛИРОВАНИЯ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЬ-СУЛЬФИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА, НАНЕСЕННОГО НА СИЛИКАГЕЛЬ

© 2017 г. Е. А. Кацман¹*, В. Я. Данюшевский¹, П. С. Кузнецов¹, В. М. Карпов¹,
Х. А. Аль-Вадхав², В. Р. Флид¹

¹Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Университет Хаддэжы, Республика Йемен

*E-mail: katsman@aha.ru

Поступила в редакцию 01.11.2017 г.

Замена $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – носителя никель-сульфидного катализатора декарбонилирования стеариновой кислоты – силикагелем приводит к значительному повышению активности с небольшим улучшением селективности образования гептадеценов. На основе построенной по данным экспериментов кинетической модели проведено сравнение с катализатором на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Повышение активности катализатора объяснено на основе принципа Сабатье–Баландина уменьшением прочности адсорбционных комплексов активных центров с участниками реакции. Рассмотрена связь особенностей механизма реакции с кислотностью носителя и размерами наночастиц активного вещества.

Ключевые слова: декарбонилирование, механизм реакции, стеариновая кислота, никель-сульфидный катализатор, силикагель, оксид алюминия, адсорбционные комплексы, активные центры.

DOI: 10.7868/S0028242117060247

Получение линейных гептадеценов (Hde) можно осуществить жидкофазным гетерогенно-каталитическим декарбонилированием стеариновой (St) или олеиновой кислоты [1–3]. Благодаря свойствам никель-сульфидной каталитической системы побочные реакции гидрирования и олигомеризации Hde сильно замедлены [2, 3]. Это открывает перспективу получения высших олефинов из возобновляемого сырья [1]. Никель-сульфидные катализаторы (НСК) получают парциальным восстановлением водородом сульфата никеля, нанесенного на носитель, до содержания серы ниже 0.4 атомных долей [2]. Носителями для НСК являются $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и силикагель КСКГ [2, 3]. Диаметр наночастиц активного вещества составляет от 1 до 10 нм [3]. Его оптимальное содержание равно 3% по никелю [2, 3]. В [2] представлены результаты экспериментального исследования и структурного моделирования кинетики декарбонилирования St в присутствии НСК/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ранее установлено, что НСК/ SiO_2 превосходит катализатор НСК/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по активности наряду с небольшим увеличением селективности: вклад побочной реакции гидрирования олефинов больше, а олигомеризации – меньше [3]. Это позволяет снизить температуру реакции на 25°C [3]. Однако встречаются данные о низкой эффектив-

ности катализаторов деоксигенации жирных кислот на не модифицированном силикагеле [4].

Цель работы – выявить причины преимущества НСК/ SiO_2 путем сравнения кинетики декарбонилирования St на нем с НСК/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы, материалы, приготовление катализатора, оценка его характеристик, методика кинетического эксперимента и обработки его данных подробно описаны в [2, 3].

В табл. 1 представлен план кинетических опытов. Фактические концентрации реагентов в додекане вычисляли по данным анализов [2].

В табл. 2 приведены измеренные и рассчитанные значения концентраций. Погрешность описания данных составляет 3.1 и 4.3% при 325 и 350°C соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

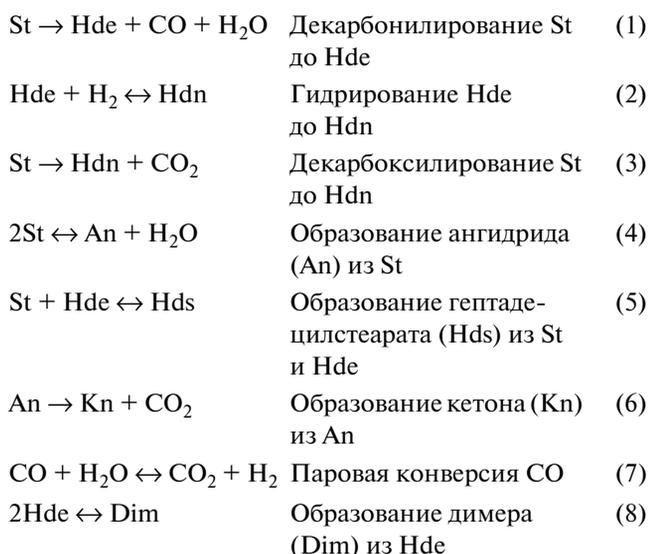
В работе [2] представлены детали экспериментов и расчетов, поэтому далее они опущены в пользу сравнения с результатами, полученными в присутствии НСК/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 1. План кинетических экспериментов по деоксигенации St в присутствии НСК/SiO₂

Серия	T, °C	C _{Ni} , М	C _{St} , М	P _{H₂} , атм	C _{H₂O} , М	P _{CO} , атм	Время, мин
1	325	0.02	0.6	15	0	0	0, 30, 45, 60, 120
2	325	0.02	0.6	2	0	0	0, 60
3	325	0.02	0.3	15	0	0	0, 60
4	325	0.01	0.6	15	0	0	0, 60
5	325	0.02	0.6	7	0	8	0, 60
6	325	0.02	0.6	2	1	0	0, 60
7	350	0.02	0.6	15	0	0	0, 30, 60, 90
8	350	0.02	0.6	2	0	0	0, 60

Примечания. Время реакции отсчитывали от момента достижения рабочей температуры; результаты опыта с “нулевым” временем использовали для определения начальных концентраций; концентрация катализатора представлена концентрацией никеля C_{Ni} в расчете на объем жидкой фазы.

Как и в случае НСК/γ-Al₂O₃ [1, 2], реакция протекает по следующим направлениям:



При условиях экспериментов превращения 1, 3 и 6 необратимы, 2 и 7 – смещены вправо, 4 и 5 – смещены влево [2, 3], 8 – первая стадия олигомеризации [5]. Критическая температура олигомеризации Hde превышает [5], поэтому равновесие олигомеризации Hde смещается влево. Существенными по степени превращения являются 1, 2 и 8.

Согласно кинетической модели активный центр Z образует адсорбционные комплексы приведенного в табл. 3 состава.

Значения шести констант равновесия вычислены однозначно [6], для них в табл. 3 даны погрешности. Для остальных однозначно определяются произведения константы равновесия адсорбции на константу скорости распада адсорбционного комплекса, например, K_1k_1 (см. ниже). Причина – смещенное влево квазиравновесие адсорбции [7].

Погрешности вычисления таких “комплексов” даны в последнем столбце табл. 3.

Адсорбционные комплексы для НСК/SiO₂ отличаются от таковых на НСК/γ-Al₂O₃ [2]. Во-первых, они менее прочны, поэтому доля свободных активных центров существенна. Во-вторых, есть небольшие отличия в составе: для направления декарбонилирования активным адсорбционным комплексом выступает Z(St)₂(H₂) вместо Z(St)₂(H₂)₂; для преобладающей по скорости стадии гидрирования олефинов – Z(Hde)(St)₂(H₂) вместо Z(Hde)(St)(H₂O)(H₂); для стадии декарбоксилирования – Z(St)₂(H₂O)₂ вместо Z(St)(H₂O)₂. Силикагель – слабая Бренстедовская кислота, а γ-Al₂O₃ – более сильная кислота, содержащая как Льюисовские, так и Бренстедовские центры [8, 9]. Поэтому связывание наночастиц НСК силикагелем может быть существенно слабее, как и акцепторные свойства активных центров на них. Уменьшение энергии связывания наночастиц может влиять на координационные возможности активных центров НСК. Следует учесть и более широкое распределение наночастиц по размерам в НСК/SiO₂, чем в НСК/γ-Al₂O₃ [3]. Это изменяет координационные и энергетические возможности поверхностных атомов наночастиц (размерный эффект) [10, 11].

В табл. 4 приведены кинетические уравнения стадий реакции, значения констант скорости и равновесия при 325°C.

Эмпирические кинетические уравнения стадий 8(1) и 8(2) отражают торможение олигомеризации катализатором и H₂, как в случае НСК/γ-Al₂O₃ [1, 2], ускорение димером (олигомером) Hde, что достаточно обычно [5], и, что не совсем обычно, оксидом углерода CO. Возможно, проявляется способность никеля образовывать карбонильные соединения.

Энергия активации стадий 1 и 2(1) составляет 28 и 45 ккал/моль соответственно. Это сумма энthalпии адсорбции и энергии активации распада

Таблица 2. Измеренные и рассчитанные по кинетической модели концентрации главных реактантов

№ серии	Время, мин	$C_{\text{эксп}}/C_{\text{расч}}$, моль/л				
		St	Hde	CO	Hdn	CO ₂
1	30	0.358/0.364	0.142/0.164	0.210/0.203	0.018/0.015	0.0000/0.0001
1	45	0.268/0.245	0.214/0.251	0.321/0.317	0.046/0.037	0.0000/0.0007
1	60	0.179/0.169	0.272/0.289	0.432/0.386	0.064/0.062	0.0038/0.0023
1	90	0.131/0.135	0.282/0.279	0.437/0.414	0.078/0.079	0.0037/0.0047
2	60	0.292/0.266	0.234/0.230	0.342/0.297	0.021/0.022	0.0042/0.0026
3	60	0.056/0.064	0.156/0.163	0.237/0.252	0.061/0.062	0.0037/0.0030
4	60	0.228/0.219	0.166/0.167	0.354/0.350	0.041/0.044	0.0037/0.0036
5	60	0.340/0.331	0.102/0.101	1.42/1.52	0.014/0.014	0.022/0.022
6	60	0.322/0.310	0.144/0.152	0.207/0.183	0.011/0.012	0.012/0.012
7	30	0.354/0.327	0.132/0.159	0.223/0.267	0.029/0.026	0.0065/0.0062
7	60	0.108/0.084	0.384/0.350	0.489/0.519	0.094/0.094	0.0073/0.0088
7	90	0.021/0.039	0.267/0.267	0.535/0.566	0.129/0.121	0.013/0.013
8	60	0.357/0.336	0.070/0.057	0.119/0.124	0.010/0.004	0.031/0.030

Примечания. Нумерация серий опытов соответствует табл. 1; – концентрации даны в расчете на объем жидкой фазы в условиях кинетического опыта; Hdn – гептадекан; экспериментальные данные усреднены по результатам 2–3 опытов.

Таблица 3. Уравнения и значения констант равновесия адсорбции для НСК/SiO₂

№	Уравнения	lg K	Размерность	±lg(Kk)
I	$Z + 2St + H_2 = Z(St)_2(H_2)$	– 0.28	(моль/л) ^{–3}	±0.11
II	$Z + 2St + 2H_2O = Z(St)_2(H_2O)_2$	2.69 ± 0.15	(моль/л) ^{–4}	–
III	$Z + Hde + 2St + H_2 = Z(Hde)(St)_2(H_2)$	– 3.99	(моль/л) ^{–4}	±0.13
IV	$Z + H_2O + H_2 = Z(H_2O)(H_2)$	0.90 ± 1	(моль/л) ^{–2}	–
V	$Z + 2H_2O + St = Z(H_2O)_2(St)$	1.53	(моль/л) ^{–2}	±0.28
VI	$Z + 2CO + H_2 + St + Dim = Z(CO)_2(H_2)(St)(Dim)$	2.54	(моль/л) ^{–5}	±0.23
VII	$Z + CO + H_2O = Z(CO)(H_2O)$	– 0.35	(моль/л) ^{–2}	±0.10
VIII	$Z + 3H_2 = Z(H_2)_3$	0.74 ± 0.16	(моль/л) ^{–3}	–
IX	$Z + 2CO = Z(CO)_2$	2.15 ± 0.14	(моль/л) ^{–2}	–
X	$Z + An = Z(An)$	4.00 ± 0.12	(моль/л) ^{–1}	–
XI	$Z + Kn + H_2 = Z(Kn)(H_2)$	4.99 ± 0.85	(моль/л) ^{–2}	–

адсорбционного комплекса [7]. Для стадии 8 энергия активации составляет 19 ккал/моль.

Гидрирование Hde параллельно протекает по модифицированному механизму Ленгмюра–Хиншелвуда 2(1) и механизму Или–Ридила 2(2). Преобладает гидрирование по первому механизму. Возможная причина: в первом механизме в адсорбционном комплексе связаны олефин и водород, а во втором механизме необходима атака содержащего водород адсорбционного комплекса олефином из раствора.

Кинетическое уравнение стадии декарбонилирования 1, записанное через концентрации реа-

гентов, имеет вид $w_1 = k_1 C_{Ni} K_I [St]^2 [H_2] / Den$, где знаменатель – это $Den = 1 + K_I [St]^2 [H_2] + K_{II} \times [St]^2 [H_2O]^2 + K_{III} [Hde] [St]^2 [H_2] + K_{IV} [H_2O] [H_2] + K_V [H_2O]^2 [St] + K_{VI} [CO]^2 [H_2] [St] [Dim] + K_{VII} \times [CO] [H_2O] + K_{VIII} [H_2]^3 + K_{IX} [CO]^2 + K_X [An] + K_{XI} [Kn] [H_2]$.

Для стадии гидрирования олефинов 2(1) кинетическое уравнение имеет вид $w_{2(1)} = k_{21} C_{Ni} K_{III} \times [Hde] [St]^2 [H_2] / Den$. Кроме необычных показателей степени, уравнения подобны кинетическим уравнениям классического подхода Ленгмюра–Хиншелвуда.

Таблица 4. Кинетические уравнения стадий реакции, значения констант скорости и равновесия при 325°C

Направление (стадия)	Кинетическое уравнение	lgk	lgK
1	$k_1[Z(St)_2(H_2)]$	2.01	—
2(1)	$k_{21}[Z(Hde)(St)_2(H_2)]$	5.48	—
2(2)	$k_{22}[Hde][Z(H_2)_3]$	-0.14 ± 0.08	—
3	$k_3[Z(St)_2(H_2O)_2]$	-2.39 ± 0.32	—
4	$k_4([St]^2 - [An][H_2O]/K_4)$	3.38 ± 1	-4.13 ± 0.16
5	$k_5([St][Hde] - [Hds]/K_5)$	-2.35 ± 0.15	0.77 ± 1
6	$k_6[An]$	-2.97 ± 0.85	—
7(1)	$k_{71}[Z(CO)(H_2O)](1 - [H_2][CO_2]/(K_7[CO][H_2O]))$	1.11	1.30
7(2)	$k_{72}[Z(CO)_2(H_2)(St)(Dim)][H_2O](1 - [H_2][CO_2]/(K_7[CO][H_2O]))$	2.42	1.30
7(3)	$k_{73}[Z(H_2O)_2St][CO](1 - [H_2][CO_2]/(K_7[CO][H_2O]))$	0.059	1.30
8(1)	$k_{8(1)}[Hde]^2(C_{Ni})^{-1.5}[H_2]^{-0.5}[CO]$	-5.96 ± 0.48	—
8(2)	$k_{8(2)}[Hde]^2(C_{Ni})^{-1.5}[H_2]^{-0.5}[CO][Dim]$	-1.51 ± 0.12	—

Примечания. Концентрации выражены в моль/л соответствующей фазы, время — в минутах; C_{Ni} — загрузка катализатора в г-моль Ni на 1 л жидкой фазы.

Паровая конверсия CO дополнительно к НСК/ γ - Al_2O_3 включает кинетический маршрут 7(3), идущий по механизму Или–Ридила.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору А.С. Беренблему за проявленное внимание к настоящему исследованию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (средства, субсидии на выполнение государственного задания РФ, проект 10.8454.2017/БЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Berenblyum A.S., Danyushevsky V.Ya., Kuznetsov P.S., Katsman E.A., Shamsiev R.S.* // Petrol. Chem. 2016. V. 56. P. 663.
- Katsman E.A., Danyushevsky V.Ya., Kuznetsov P.S., Shamsiev R.S., Berenblyum A.S.* // Kinet. and Catal. 2017 V. 58. № 2. P. 147.
- Danyushevsky V.Ya., Kuznetsov P.S., Katsman E.A., Kupriyanov A.S., Flid V.R., Berenblyum A.S.* // Russian Chem. Bulletin, Internat. Edition. 2017. V. 66. № 3. P. 463.
- Grosso-Giordano N.A., Eaton T.R., Bo Z., Yacob S., Yang C.-C., Notestein J.M.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2016. V. 192. P. 93.
- Цветков О.Н.* Поли- α -олефиновые масла: химия, технология и применение. М.: Техника, 2006. 192 с.
- Gorskii V.G., Katsman E.A., Klebanova F.D., Grigor'ev A.A.* // Teor. Eksp. Khim. 1987. V. 23. P. 181.
- Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. Школа, 1984. 347 с.
- Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, 2nd. Eds Chorkendorff I., Niemantsverdriet J.W. Wiley-VCH, Weinheim, 2007. 477 p.
- Krylov O.V.* Heterogeneous Catalysis. Akademkniga, M. 2004. 679 p.
- Bukhtiyarov V.I., Slin'ko M.G.* // Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70. P. 147.
- Nanomaterials in Catalysis. Eds. Serp Ph., Philippot K. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2013.