

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА И МЕТОДА СИНТЕЗА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ В ПОЛУЧЕНИИ ОЛЕФИНОВ ИЗ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

© 2022 г. А. С. Беренблум<sup>1</sup>, П. С. Кузнецов<sup>1,2</sup>, В. Я. Данюшевский<sup>1</sup>,  
М. А. Лазов<sup>1</sup>, Е. А. Кацман<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова, г. Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

\*E-mail: katsman@aha.ru

Поступила в редакцию 6 августа 2019 г.

После доработки 30 декабря 2021 г.

Принята к публикации 16 марта 2022 г.

Ряд металл-сульфидных катализаторов синтезирован путем обработки водородом сульфатов никеля, кобальта, меди и железа, предварительно нанесённых на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (содержание в расчете на металл 5% и 10%). Полученные материалы катализируют декарбонилирование стеариновой кислоты до соответствующих высших олефинов в присутствии водорода. Эти катализаторы по уровню выхода целевых продуктов располагаются в ряд  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Fe}$ . В никелевых и кобальтовых катализаторах методом рентгенофазового анализа (РФА) обнаружены близкие к сульфидам  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  и  $\text{Co}_9\text{S}_8$  межплоскостные расстояния (МПР). Возможно, подобные сульфиды определяют их эффективность в реакции декарбонилирования. Одним из факторов, влияющих на активность никелевых и кобальтовых катализаторов, является время их предварительной обработки водородом. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показано, что при его увеличении снижается атомное отношение сульфидной серы к металлу. Оптимальное время обработки катализатора водородом лежит в интервале 1–3 ч.<sup>1</sup>

**Ключевые слова:** декарбонилирование, металл-сульфидные катализаторы, высшие олефины, стеариновая кислота

**DOI:** 10.31857/S0028242122030091, **EDN:** IETJAF

Высшие олефины относятся к ключевым химикатам индустриального нефтехимического синтеза. Их промышленный синтез на базе триглицеридов растительного и животного происхождения мало привлекал внимание химиков 20-го в. Тогда полагали рациональным производить их на базе сырья развивающейся нефтехимии. Тем не менее, существует публикация, в которой просматриваются некоторые будущие подходы к получению оле-

финов из возобновляемого сырья. Авторы патента [1] предложили гетерогеннокаталитически разлагать сырьё – высшие жирные кислоты или их метиловые эфиры – в режиме совмещенной дистилляции продукта в потоке водорода или аргона. Им удалось найти подходящие для этого гетерогенные (компактные и нанесенные) никелевые катализаторы, а также необходимые добавки к ним (к сожалению, расходуемые) металлоорганических соединений олова, германия и свинца, а также соединений мышьяка, фосфора и серы. Стоит отметить, что серосодержащие соединения в наше время занимают большое место в технологии производства углеводородов из возобновляемого сырья. Авторы пока-

<sup>1</sup> Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0028242122030091 для авторизованных пользователей.

зали, что роль добавок состоит в подавлении общеизвестных побочных превращений – крекинга, гидрирования, кетонизации и, можно думать, олигомеризации. Кроме того, в сравнительных примерах была показана непригодность кобальта Ренея, железа Ренея, хромита меди и палладия на угле для применения в данном процессе.

В последние годы сохраняется устойчивый интерес к использованию возобновляемых и вторичных сырьевых ресурсов для получения не только топлив, но и химических продуктов [2–4]. Сравнительно недавно появились исследования, направленные на синтез высших олефинов (ВО), которые широко используются в качестве сырья для производства различных синтетических масел, ПАВ и смазок [5], из жирных кислот животного и растительного происхождения [2].

Литературные данные по переработке триглицеридного сырья с существенным образованием олефинов до 2015–2016 гг. подробно обсуждены в статье-обзоре [2], а более свежие – ниже в этом разделе.

При каталитической деоксигенации (ДО) жирных кислот в атмосфере водорода в качестве первичных продуктов могут образовываться олефины, которые способны подвергаться гидрированию в присутствии металлсодержащих катализаторов. Исходя из этого, поиск эффективных и селективных катализаторов для получения ВО обычно был направлен на использование контактов, способных ускорять реакцию ДО, но не эффективных в гидрировании образующихся ВО до соответствующих парафинов.

Отметим, что описанные в литературе сульфидные катализаторы весьма эффективны в реакции гидродеоксигенации жиров и кислот, однако в качестве продуктов образуются в основном парафины [2, 4]. Это, в частности, может быть связано с тем, что традиционные способы осернения нанесенных оксидных катализаторов, получаемых из нитратов никеля, содержащими серу соединениями (сероводород, меркаптаны, тиофены и т.д.) приводят, как правило, к образованию сульфидов металлов, например, NiS, в которых атомное соотношение S к Ni приближается к 1 [6, 7]. Эти катализаторы эффективны в гидродеоксигенации при повышенном, например, 3.0 МПа или более, давлении водорода. При получении никелевых сульфидных

катализаторов реакцией с водородом прекурсора – сульфата никеля – на поверхности носителя ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или силикагеля) образуются сульфиды никеля, в которых атомное соотношение S к Ni существенно ниже 1. Как показали данные квантово-химического моделирования, образующиеся при этом содержащие серу кластеры склонны связывать молекулы стеариновой кислоты [8]. Эти катализаторы с низким содержанием Ni (3 мас. %) направляют исследуемую реакцию практически только в сторону декарбонилирования, и селективность образования олефинов в начальной стадии превращения может превышать 90% [2, 8].

Общеизвестно, что активность в процессах деоксигенации высших жирных кислот и их производных, в частности, триглицеридов, проявляют промышленные катализаторы десульфуризации нефтяных фракций и топлив. Они относятся к сульфидным катализаторам, поскольку содержат сульфидированные соединения ряда металлов, обычно оксидов. В промышленности операция сульфидирования проводится в реакторе периодически при регенерации катализатора без его выгрузки. В силу высокой актуальности результаты углубленных физико-химических исследований этих катализаторов в течение длительного периода публикуются в научной литературе, и что особенно радует, в отечественной. Полученные результаты в большой мере применимы и к реакциям деоксигенации.

Примером свежего исследования в этой области является работа [9]. В ней представлены результаты изучения механической активации твердого нанопорошкового сульфидного катализатора молибденита (дисульфида молибдена) в присутствии жидких микродобавок. Показано, что такая обработка способна резко повысить показатели эффективности катализатора в промышленно важной модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена. В частности, существенно увеличивается срок службы. Установлена корреляция положительного эффекта микродобавок с их диэлектрической проницаемостью. Здесь следует отметить, что один из авторов этой работы В.М. Коган (совместно с П.А. Никульшиным и А.А. Пимерзиным) входит в число лауреатов Премии имени А.А. Баландина 2019 г. за цикл работ «Новые представления о катализе сульфидами переходных металлов: от моделей к промышленным катализаторам».

Другой важной областью исследований является принципиальное совершенствование известных промышленных катализаторов, в том числе несulfидных, с целью их последующего применения для деоксигенации растительных масел – возобновляемого ресурса непредельных триглицеридов. Так, в работах [10, 11] показана принципиальная возможность прямого селективного получения насыщенных углеводородных компонентов топлива и высших олефинов из рапсового масла. Переработкой этих мономеров можно получать, например, базовые синтетические смазочные масла. Лучший результат достигается применением для синтеза нанесенного катализатора комплекса-предшественника со связью Pt–Sn. Показано, что это приводит к преимущественному образованию самых малых (несколько атомов) частиц активного вещества, которые, весьма вероятно, и ответственны за целевую активность и селективность катализатора. Более того, частицы разного типа (всего их два) локализованы попарно в непосредственной близости. Можно даже предположить, что в сумме они образуют более сложный активный центр. В результате катализатор ведет восстановительный маршрут деоксигенации практически без образования оксидов углерода и продуктов крекинга. Процесс становится возможным при более низкой температуре. Достигнутый результат, в частности, можно толковать как одно из проявлений размерного эффекта. При этом нельзя исключить, что преимущественному образованию мелких частиц активного вещества может способствовать весьма низкая концентрация комплекса-предшественника на носителе [12].

Особенный интерес представляет вышедшая во время рецензирования настоящей статьи публикация [13], посвященная модельному исследованию получения  $\alpha$ -олефина из возобновляемой жирной кислоты на примере синтеза гексена в паровой фазе из энантовой кислоты с использованием нанесенных на силикагель катализаторов на основе кобальта, в том числе биметаллических. Во-первых, реакция декарбонилирования–дегидратации здесь играет роль методики оценки активности и селективности изучаемых катализаторов в зависимости от параметров операций по их приготовлению. При этом особо отмечена актуальность этой реакции как способа получения линейных олефинов. Во-вторых, возможно впервые в зарубежной

литературе, отмечено, что повышение концентрации активного компонента в расчете на носитель (loading on support, нагрузка на носитель) сопровождается снижением его дисперсности, то есть ростом размеров его частиц. Это влияет на все показатели эффективности катализатора. Очень большие размеры активных частиц (десятки нанометров), вероятно, объясняются способом нанесения раствора прекурсора на носитель – опрыскиванием. Это может приводить к большим локальным концентрациям прекурсора на поверхности носителя. К сожалению, ссылка на [12] в работе [13] отсутствует.

Из вышеизложенного понятно, что влияние условий приготовления рассматриваемых катализаторов на каталитическую реакцию синтеза олефинов из жирных кислот изучено недостаточно. Также эпизодически рассматривался вопрос о расширении выбора пригодных для этого веществ – прекурсоров и о влиянии концентрации активного вещества в нанесенном катализаторе на его показатели эффективности.

Цель настоящего исследования – изучение влияния концентрации активного компонента в нанесенных катализаторах и времени обработки водородом на их структуру и эффективность в декарбонилировании стеариновой кислоты, а также оценка возможности получения катализаторов декарбонилирования на основе не только Ni, но и Co, Cu, Fe с использованием метода получения sulfидных катализаторов восстановлением соответствующих сульфатов на носителе водородом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез катализаторов

Катализаторы готовили следующим образом: носитель  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (формованный, марка А-0-А-1,  $S_{БЭТ} = 254$  м<sup>2</sup>/г, Днепродзержинск, Украина) размалывали и отбирали фракцию с размером частиц 0.08–0.2 мм, размер носителя контролировали при помощи установки «Mastersizer 2000» компании Malvern (Англия) с модулем диспергирования Hydro 2000S. Количество используемого прекурсора рассчитывали, исходя из необходимого содержания металла в получаемом катализаторе. В качестве прекурсоров использовали следующие ре-

активы: сульфат никеля ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , ГОСТ 4465-74, 99.5%), сульфат кобальта ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , ГОСТ 4462-78, 99.5%), сульфат меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ГОСТ 4165-78, 99.5%) и сульфат железа ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , ГОСТ 4165-78, 99%). Для сравнения эффективности с сульфидными катализаторами на основе никеля и кобальта были приготовлены нанесенные металлические катализаторы с использованием в качестве прекурсора нитрата никеля [ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ГОСТ 4055-78, 99%] и нитрата кобальта [ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ГОСТ 4528-78, 99.5%].

Носитель перед приготовлением катализаторов высушивали в сушильном шкафу при температуре  $120^\circ\text{C}$ , а затем подвергали прокаливанию в течение трех часов в муфельной печи при  $300^\circ\text{C}$ .

Катализаторы синтезировали методом пропитки: расчетное количество прекурсора растворяли в объеме дистиллированной воды, обеспечивающем полное влагопоглощение с избытком около 25% для полного покрытия носителя. Полученный раствор приливали к предварительно взвешенному носителю и периодически перемешивали в течение 1 ч. Продукт упаривали при периодическом перемешивании, предварительно сушили в сушильном шкафу при температуре  $85\text{--}95^\circ\text{C}$  (2–3 ч) и окончательно при  $120^\circ\text{C}$  в течение 3 ч при периодическом перемешивании. Были синтезированы катализаторы с содержанием 5% и 10% Ni, Co, Cu и Fe на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

При оценке эффективности катализаторов, полученных из сульфатов металлов (активность, селективность и выход ВО), каталитические опыты проводили после их предварительной обработки водородом в течение 3 ч, а при изучении влияния времени предварительной обработки водородом 1–15 ч для Ni или Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , при  $400^\circ\text{C}$  [8]. Обработку прекурсоров водородом проводили в каталитическом реакторе (автоклав с мешалкой) при расходе газа 60 мл/мин, давлении 1.0 МПа и скорости вращения мешалки в газовой фазе 300 об/мин аналогично [2].

Необходимое для восстановления нитратных прекурсоров до соответствующих металлов время обработки катализаторов водородом составило 5 ч при тех же условиях. При меньшем времени восстановления РФА показывает, что в 10%-х контактах присутствуют МПР, характерные для фаз металла и невосстановленного оксида (карты Ni –

70-1849, NiO – 89-7101, Co – 89-4307, CoO – 89-7099 согласно [14]).

Сульфиды никеля и кобальта без носителя для сравнительных опытов получали путем восстановления водородом сульфатов никеля и кобальта при  $400^\circ\text{C}$  в течение трех часов [15]. Присутствие соответствующих сульфидов подтверждено РФА (карты  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  – 73-0698,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  – 73-1442) [14]. Других фаз при восстановлении прекурсоров обнаружено не было. Полученные сульфиды размалывали и механически смешивали с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в соотношении 1:9.

В холостых опытах (без катализаторов, с не обработанными водородом катализаторами, с носителем без активного компонента) выход по углеводородам не превышает 3–4%. Методика проведения протекающих в кинетическом режиме каталитических экспериментов и анализа жидких и газообразных продуктов реакции подробно описана в [6, 8].

#### Физико-химические исследования катализаторов

Катализаторы изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB OMEGA (Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ (см. «Дополнительная информация», рис. Д1). Фазовый состав определяли методом РФА с помощью дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific), оснащенного гониометром Тета-Тета ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, 40 кВ, 40 мА). Рентгенограммы (см. «Дополнительная информация», рис. Д2) регистрировали при сканировании со скоростью 1.2 град/мин в интервале углов  $2\theta = 20^\circ\text{--}70^\circ$ . Для идентификации кристаллических фаз использовали базу данных [14].

Соотношение S:Ni на поверхности никель сульфидных катализаторов определяли по данным РФЭС. Фотоэлектронные спектры образцов регистрировали на электронном спектрометре ESCALAB MK2 (VG SCIENTIFIC, Великобритания; см. «Дополнительная информация», рис. Д3, табл. Д1). Использовали немонахроматическое рентгеновское излучение анода  $\text{MgK}_\alpha$  с энергией фотонов 1253.6 эВ. Наличие сульфидов определяли согласно атласам спектров РФЭС [16, 17]. Для определения соотношения S:Ni использовали данные и методики, описанные в [18, 19, 20, 21].

**Таблица 1.** Степень превращения стеариновой кислоты, селективность по гептадекану и гептадецену на металл-сульфидных катализаторах (время предварительного восстановления катализатора 3 ч при 400°C, 2 ч каталитической реакции при 350°C, носитель  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Данные строк 9–12 приводятся для сравнения

№	Катализаторы на основе	Me, %	Конверсия стеариновой кислоты, %	Селективность по $\Sigma$ углеводородов, %	Селективность по гептадекану, %	Селективность по гептадецену, %	Выход по гептадецену, %
Сульфатные прекурсоры							
1	Ni	5	78.9	72.8	24.4	48.1	37.9
2	Co	5	54.1	65.8	18.3	47.5	25.7
3	Cu	5	44.3	64.5	25.2	39.3	17.4
4	Fe	5	25.0	13.5	0.0	13.5	3.4
5	Ni	10	87.5	82.3	24.7	57.6	50.4
6	Co	10	82.9	68.3	16.5	51.6	42.8
7	Cu	10	53.2	73.0	17.7	55.3	29.4
8	Fe	10	16.1	20.5	1.1	19.3	3.1
Нитратные прекурсоры							
9	Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10	63.9	76.7	45.6	30.7	19.6
10	Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10	37.2	28.0	9.0	17.7	6.6
Сульфиды Co и Ni, смешанные с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$							
11	$\text{Ni}_3\text{S}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10	46.2	37.1	3.4	32.1	14.8
12	$\text{Co}_9\text{S}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10	40.7	58.0	8.0	50.0	20.6

Примечание: условия проведения каталитических опытов выбраны с целью сравнения эффективности катализаторов получения гептадецена из стеариновой кислоты

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В нанесенном на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  кобальтовом катализаторе по данным ПЭМ частицы имеют бимодальное распределение по размерам с максимумами около 5–6 и 9–10 нм (см. рис. 1). Отметим, что для аналогичного никельсульфидного катализатора также наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам [12]. К настоящему времени устоявшегося объяснения этому не сформулировано, но есть основания полагать, что причины могут заключаться в малоизученном механизме, кинетике и термодинамике формирования и агрегации нано частиц активного вещества [22] во время нанесения прекурсора и его обработки водородом на носителе.

Наши оценки показали, что из-за большой доли активного вещества, заключенного в более круп-

ных частицах (около половины), не может быть надежно выявлено наличие так называемого «размерного эффекта».

В присутствии 5% кобальтового катализатора, как и никелевого, преимущественно протекает реакция декарбонилирования с образованием гептадеценов (табл. 1), что согласуется с анализами газообразных продуктов реакции, в которых преобладает CO с примесью менее 5%  $\text{CO}_2$ , за исключением Fe-катализаторов, где соотношением CO к  $\text{CO}_2$  составляет 1:1. Это объясняется протеканием в присутствии железа широко известной реакции паровой конверсии CO. Для других изученных катализаторов даже при высокой степени превращения количество выделившегося CO практически эквимолярно прореагировавшей стеариновой кислоте, что также подтверждает протекание де-

карбонилирования. Первично образующиеся ВО в относительно малой степени восстанавливаются водородом до парафинов.

Данные табл. 1 (строки 1 и 5) и результаты для аналогичного 3% никелевого катализатора [23] показывают, что с ростом концентрации активного компонента увеличивается конверсия стеариновой кислоты и вклад реакции декарбонилирования (образования олефинов и оксида углерода) в суммарную реакцию ДО, продуктами которой являются гептадекан и гептадецен. По данным РФА в катализаторах обнаружены МПР, обычные для сульфида  $Ni_3S_2$  (карта – 73-0698). С большой степенью вероятности можно полагать, что сульфид никеля, в котором отношение S к Ni меньше 1, является ответственным за каталитическую активность в превращениях стеариновой кислоты в ВО. Более того, нельзя исключить, что  $Ni_3S_2$  не является непосредственно активным в катализе веществом, а выступает в качестве прекурсора, из которого формируются нанокластерные частицы, ответственные за каталитические превращения стеариновой кислоты. Эти частицы могут формироваться при удалении из активного вещества катализатора серы за счет уноса в виде  $H_2S$  током водорода.

В кобальтовом катализаторе подобным образом обнаружены только МПР, близкие к сульфиду  $Co_9S_8$ .

Наибольшей активностью в декарбонилировании стеариновой кислоты характеризуются никелевые и кобальтовые катализаторы. Основным продуктом реакции в их присутствии является гептадецен. Медные катализаторы существенно менее эффективны, а эффективность железного катализатора весьма мала (табл. 1). Это сходно с результатами авторов [1]. Процесс гидродеоксигенации на исследованных катализаторах практически не протекает, даже несмотря на присутствие избытка водорода, и селективность по октадекану во всех экспериментах не превысила 0.4%.

При увеличении концентрации активного компонента в изученных катализаторах с 5 до 10% выход гептадецена увеличивается. При этом наибольший прирост выхода ВО наблюдается в присутствии катализатора на основе кобальта (на 17%, строки 2 и 6). Отметим, что селективность по гептадецену и для никелевого, и для кобальтового катализаторов при этом практически не изменяется.

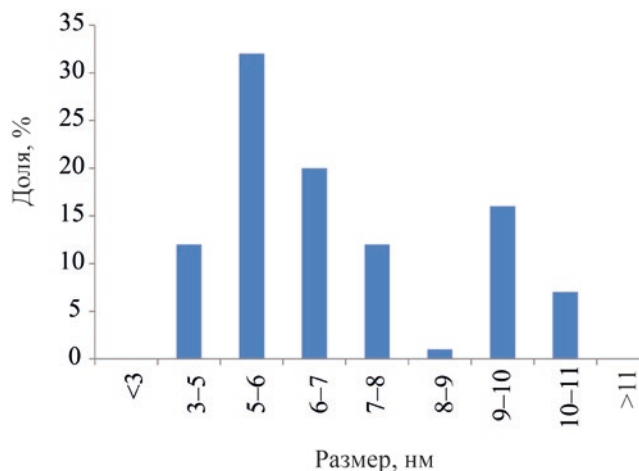


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц активного вещества по размеру в 10%-м кобальтосульфидном катализаторе на  $\gamma-Al_2O_3$ . Доля частиц в интервале размеров 8–9 нм составляет менее 1%.

Гептадекан здесь образуется главным образом за счет реакции гидрирования гептадецена и в меньшей степени декарбоксилирования стеариновой кислоты, на что указывает относительно малое образование  $CO_2$  в сравнении с  $CO$  (менее 20%). Интересно, что в случае медного катализатора селективность по гептадекану уменьшается одновременно с ростом селективности на олефины, причем за счет уменьшения вклада декарбоксилирования стеариновой кислоты, что подтверждается соответствующим уменьшением доли  $CO_2$  в газообразных продуктах реакции.

Таким образом, медные катализаторы менее активны по сравнению с никелевыми и кобальтовыми в деоксигенации стеариновой кислоты. При схожих показателях селективности образования углеводородов конверсия кислоты на них не превысила 53.2%. Катализаторы на основе железа малоактивны в ДО, что согласуется с результатами [1]. По активности в деоксигенации стеариновой кислоты металл-сульфидные катализаторы, нанесенные на  $\gamma-Al_2O_3$ , располагаются в следующем ряду:  $Ni, Co > Cu > Fe$ .

Как можно было ожидать, каталитическая эффективность 10%-х нанесенных на оксид алюминия металлических контактов, синтезированных из нитратов никеля и кобальта, в декарбонилировании стеариновой кислоты существенно ниже, чем у соответствующих сульфидов. Полученные

**Таблица 2.** Показатели превращения стеариновой кислоты на 10%-х никель- и кобальтсульфидных катализаторах в зависимости от времени обработки водородом (температура предварительного восстановления катализатора 400°C, время каталитической реакции 2 ч при 350°C, носитель  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

№	Катализаторы на основе	Время восстановления, ч	Конверсия стеариновой кислоты, %	Селективность по $\Sigma$ углеводородов, %	Селективность по гептадекану, %	Селективность по гептадецену, %	Выход по гептадецену, %
1	Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	93.1	83.1	23.9	59.0	54.9
2		3	87.5	82.3	24.7	57.6	50.4
3		5	80.1	79.06	24.5	55.1	44.1
4		15	73.5	79.7	24.9	54.8	40.3
5	Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	53.0	67.4	16.8	50.6	26.8
6		3	82.9	68.3	16.5	51.6	42.8
7		5	69.8	69.9	17.0	52.9	36.9
8		15	59.5	68.0	17.8	50.2	29.9

результаты представлены в табл. 1 (строки 5 и 9, 6 и 10). Можно видеть, что на металлическом никелевом катализаторе значительно увеличивается по сравнению с сульфидным катализатором селективность по гептадекану (45.6%, это максимальный показатель для всех экспериментов). Вероятно, это вызвано возрастанием вклада побочной реакции гидрирования ВО, протекающей в присутствии металлических никелевых катализаторов, которые широко используются в процессах гидрирования [24].

Для обоих этих катализаторов зафиксировано также протекание реакции гидродеоксигенации: селективность по октадекану составила 0.4% и 1.2% для никеля и кобальта соответственно. Других продуктов реакции состава  $\text{C}_{10}\text{--C}_{20}$  обнаружено не было. При этом селективность никелевого катализатора (строка 9) по углеводородам высока (76.7%), что может быть объяснено наличием Ni-содержащих частиц, проявляющих активность в деоксигенации ЖК и полезных для получения парафинов топливного состава [25]. Для Co-катализатора (строка 10) соответствующие частицы мало эффективны в деоксигенации стеариновой кислоты: селективность по углеводородам составила 28.0% при конверсии 37.2%.

Для выяснения состава активных в ДО частиц определили каталитическую эффективность сульфидов никеля и кобальта ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$  и  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ) в механи-

ческой смеси с носителем (табл. 1, строки 11 и 12). Видно, что эти катализаторы действительно проявляют активность в деоксигенации стеариновой кислоты, однако их эффективность ниже по сравнению с их 10%-ми аналогами на носителе (строки 5 и 11, 6 и 12). Это может быть связано с размерами частиц сульфидов на поверхности и в индивидуальном виде – проявление «размерного эффекта» [26]. Примечательно, что потеря в селективности по гептадекану и гептадецену значительно сильнее выражена в случае Ni, чем Co.

Как было отмечено выше, важным фактором, влияющим на активность катализаторов в декарбонилировании, является присутствие сульфидов металлов и доля серы в них. Общеизвестно, что при взаимодействии с водородом сульфиды металлов способны восстанавливаться с образованием сероводорода. Ранее нами было показано [8], что при обработке водородом 3%-го никель-сульфидного катализатора происходит постоянное выделение  $\text{H}_2\text{S}$  (качественная реакция сероводорода с раствором  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ). Это приводит к постепенному уменьшению содержания серы в активном компоненте. Для оптимизации времени обработки катализаторов водородом были проведены две серии экспериментов с изменением времени восстановления от 1 до 15 ч. Опыты проводили на самых активных катализаторах (10% Ni и Co, табл. 2).

Как видно из полученных данных (табл. 2), увеличение времени восстановления с 1 до 15 ч почти не влияет на селективность по гептадецену и гептадекану. Для никелевого катализатора она составляет около 58 и 25%, а для кобальтового немного ниже – 52 и 17%, соответственно (время восстановления обоих катализаторов 3 ч). Отклонения находятся в интервале погрешности эксперимента.

При этом время восстановления существенно влияет на величину конверсии, а, следовательно, и на выход продуктов. В случае никелевого катализатора с увеличением времени восстановления происходит снижение конверсии стеариновой кислоты, причем суммарное падение составляет ~20%. Отметим, что во всем интервале времен взаимодействия с водородом по данным РФА обнаруживаются только МПР, известные для сульфида  $Ni_3S_2$  (карта – 73-0698).

Наибольший выход по гептадецену был получен при одночасовой обработке водородом и составил ~55%. Следовательно, можно полагать, что образование активной формы сульфида никеля протекает достаточно быстро. Дальнейшее взаимодействие активного вещества катализатора с водородом приводит к нежелательному изменению его состава. При этом уменьшается конверсия стеариновой кислоты и, соответственно, выход олефинов.

При исследовании кобальтовых катализаторов также обнаружена зависимость активности от времени восстановления. По-видимому, взаимодействие сульфата кобальта с водородом с образованием  $Co_9S_8$  или иных форм низших сульфидов происходит медленнее по сравнению с никелевым катализатором. Поэтому максимум активности и выхода ВО наступает при трехчасовой обработке водородом.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования методом РФЭС образцов нанесенного никелевого катализатора (табл. 3). Видно, что атомное соотношение серы к никелю на поверхности частиц через один час обработки водородом ниже, чем в  $Ni_3S_2$ , и постепенно понижается при увеличении продолжительности обработки водородом. Это вероятно связано с тем, что, как уже отмечалось, при обработке водородом сульфиды никеля восстанавливаются с выделением  $H_2S$  [7], в результате чего в катализаторе снижается отноше-

**Таблица 3.** Атомное соотношение сульфидной S к Me на поверхности частиц активного вещества в зависимости от времени обработки водородом (содержание Me в катализаторе 10%)

Соотношение S:Me, моль/моль	Время обработки водородом, ч		
	1	3	5
S:Ni	0.51	0.38	0.25
S:Co	0.18	0.15	0.12

ние S к Ni. В пользу этого предположения говорят следующие экспериментальные факты. Во время обработки катализатора водородом мы наблюдали выделение  $H_2S$ . По данным РФА, других МПР, кроме известных для  $Ni_3S_2$ , не наблюдается. Это может быть связано с тем, что активное вещество, в том числе, возможно, и металлический никель, находится в крайне мелкодисперсном состоянии. Подобные процессы наблюдаются и при обработке водородом кобальтового катализатора (табл. 3). В любом случае следует принимать во внимание, что поверхность частиц активного вещества может заметно отличаться по составу и даже структуре от остального объема.

Интересно отметить, что данные квантово-химических расчетов [8] указывают на возможность существования кластерного соединения  $Ni_{11}S_4$  с соотношением серы к никелю 0.36, которое, как видно из данных табл. 3, близко к этому соотношению в катализаторе.

Примеры деконволюции РФЭС с целью оценки доли сульфидной серы от соединений никеля в катализаторе приведены на рис. Д4 («Дополнительная информация»).

Повторим, что оптимальным временем восстановления никелевых катализаторов является 1 ч. Важно то, что в каталитических опытах по превращению стеариновой кислоты в ВО показатели работы катализатора остаются достаточно стабильными. Так, при повторном проведении опыта на использованной порции катализатора показатели эффективности воспроизводятся в пределах обычной погрешности  $\pm 5\%$  [8]. Можно надеяться, что период между регенерациями, которые, конечно же, понадобятся при длительной работе, будет достаточно велик.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наши исследования и литературные данные показывают, что природа активного компонента играет ключевую роль в исследуемой реакции селективного получения гептадеценов из стеариновой кислоты. Так, на металлических катализаторах, полученных восстановлением нитратов металлов водородом, селективность по олефинам около 31% и 18% для никелевого и кобальтового катализаторов, соответственно. По литературным данным, при использовании нанесенных оксидных катализаторов в осерненной форме образуются преимущественно парафины.

Однако традиционный метод осернения нанесенных металлических катализаторов различными сернистыми соединениями приводит, как правило, к получению сульфидов, у которых атомное соотношение серы к металлу приближается к единице. Такие катализаторы не эффективны в практически важной реакции получения высших олефинов из жирных кислот растительного или животного происхождения – возобновляемого сырья на базе пищевых жиров и масел.

Нами был разработан новый метод получения нанесенных сульфидных катализаторов, в которых вышеуказанное соотношение существенно меньше 1. Исследования показали, что этот метод (прекурсоры – нанесенные на носитель сульфаты металлов, восстанавливаемые водородом) позволяет получать нанесенные сульфиды, у которых по данным РФЭС атомное соотношение S к Ni существенно меньше 1. Такие катализаторы весьма эффективны в исследуемой реакции превращения стеариновой кислоты в высшие олефины. В ряду металлов (никель, кобальт, медь и железо) наиболее эффективными являются 10%-ные сульфидные катализаторы, в которых по данным РФА обнаруживаются МПР, известные для сульфидов Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> или Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. В их присутствии при конверсии St около 90% обеспечивается селективность по олефинам около 60% (реактор периодического действия). При исследовании зависимости эффективности никелевых и кобальтовых катализаторов от времени предварительной обработки водородом было установлено, что оптимальным является время 1 и 3 ч соответственно. По данным РФЭС при дальнейшем увеличении времени восстановления постепенно падает соотношение серы к никелю.

Вероятно, активность падает из-за снижения количества активного компонента и образования металла. При этом время обработки водородом практически не влияет на селективность процесса, что может свидетельствовать об уменьшении количества активных центров, но не их природы.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотруднику Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН) И.В. Мишину за помощь в проведении РФА образцов и интерпретации полученных данных.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Беренблюм Анатолий Семенович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7374-0083>

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

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

Лазов Михаил Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8578-1683>

Кацман Евгений Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3730-058X>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stern R., Hillion G. Process for manufacturing a Linear olefin from a saturated Fatty acid or fatty acid ester // Patent US No 4,554,397. Nov. 19. 1985.
2. Беренблюм А.С., Данюшевский В.Я., Кузнецов П.С., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С. Каталитические методы получения крупнотоннажных продуктов из растительных масел и жиров (обзор) // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 433–442. <https://doi.org/10.7868/S0028242116050026> [Berenblyum A.S., Danyushev-

- sky V.Ya., Kuznetsov P.S., Katsman E.A., Shamsiev R.S. Catalytic methods for the manufacturing of high-production volume chemicals from vegetable oils and fats (Review). // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. № 8. P. 663–671. <https://doi.org/10.1134/S0965544116080028>].
- Порсин А.А., Власова Е.Н., Бухтиярова Г.А., Нуждин А.Л., Бухтияров В.И. Сульфидные катализаторы в процессах получения моторных топлив из триглицеридов жирных кислот (обзор) // *Журнал прикладной химии*. 2018. Т. 91. № 12. С. 1675–1682. <https://doi.org/10.1134/S0044461818120010> [Porsin A.A., Vlasova E.N., Bukhtiyarova G.A., Nuzhdin A.L., Bukhtiyarov V.I. Sulfide catalysts for production of motor fuels from fatty acid triglycerides. // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2018. V. 91. № 12. P. 1905–1911. <https://doi.org/10.1134/S1070427218120017>].
  - Brillouet S., Baltag E., Brunet S., Richard F. Deoxygenation of decanoic acid and its main intermediates over unpromoted and promoted sulfided catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. V. 148–149. P. 20–211. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.059>.
  - Плакунов Т.К., Белов Г.П., Потапов С.С. Высшие линейные  $\alpha$ -олефины и сополимеры этилена на их основе. Производство и применение. Черногоровка (Московская обл.): ИПХФ РАН, 2008. 293 с.
  - Беренблум А.С., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А. От палладиевых кластеров в растворах к нанокатализаторам на носителях для получения углеводородов // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 4. С. 411–417. <https://doi.org/10.1134/S0453881119040014> [Berenblyum A.S., Danyushevsky V.Ya., Katsman E.A. From palladium clusters in solutions to supported nanocatalysts for hydrocarbon synthesis // *Kinetics and Catalysis*. 2019. V. 60. № 4. P. 381–387. <https://doi.org/10.1134/S0023158419040013>].
  - Kirkpatrick W.J. Nickel Sulfide Catalysts // *Advances in Catalysis*. 1951. V. 3. P. 329–339. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60110-8](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60110-8).
  - Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Кузнецов П.С., Шамсиев Р.С., Беренблум А.С. Кинетика и механизм получения высших олефинов из стеариновой кислоты в присутствии никель-сульфидного катализатора на оксиде алюминия // *Кинетика и катализ*. 2017. Т. 58. № 2. С. 159–169. <https://doi.org/10.7868/S045388111702006X> [Katsman E.A., Danyushevsky V.Ya., Kuznetsov P.S., Shamsiev R.S., Berenblyum A.S. Kinetics and mechanism of the production of higher olefins from stearic acid in the presence of an alumina-supported nickel sulfide catalyst // *Kinetics and Catalysis*. 2017. V. 58. № 2. P. 147–155. <https://doi.org/10.1134/S0023158417020069>].
  - Fedushchak T.A., Uimin M.A., Maikov V.V., Akimov A.S., Zhuravkov S.P., Vosmerikov A.V., Prosvirin I.P., Velichkina L.M., Stepanov A.A., Kogan V.M. Novel molybdenite-based Nanopowder catalysts for hydrodesulfurization // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 7. P. 794–805. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070033>
  - Чистяков А.В., Жарова П.А., Цодиков М.В., Шановалов С.С., Пасынский А.А., Мурзин В.Ю., Гехман А.Е., Мусеев И.И. Высокоселективная переработка растительного масла в углеводороды // *Доклады Академии Наук*. 2015. Т. 460. № 1. С. 57–59. <https://doi.org/10.7868/80869565215010132>
  - Чистяков А.В., Кривенцов В.В., Наумкин А.В., Переяславцев А.Ю., Жарова П.А., Цодиков М.В. Эволюция активных компонентов и каталитические свойства Pt–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов в реакции селективной деоксигенации растительных масел // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 4. С. 375–383. <https://doi.org/10.7868/S0028242116040043> [Chistyakov A.V., Zharova P.A., Tsodikov M.V., Kriventsov V.V., Naumkin A.V., Pereyaslavtsev A.Y. Evolution of active ingredients and catalytic properties of Pt–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the selective deoxygenation reaction of vegetable oils // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. № 4. P. 607–615. <https://doi.org/10.1134/S0965544116070045>].
  - Katsman E.A., Danyushevsky V.Ya., Karpov V.M., Kuznetsov P.S., Shishilov O.N., Berenblyum A.S. The effect of the active component content on the catalytic activity of nickel sulfide catalysts in olefin synthesis from stearic acid // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 6. P. 622–628 <https://doi.org/10.1134/S0965544119060112>
  - Ploynisa Phichitsurathaworn, Kittisak Choojun, Yingyot Poo-arporn, Tawan Sooknoi. Deoxygenation of heptanoic acid to hexene over cobalt-based catalysts: A model study for  $\alpha$ -olefin production from renewable fatty acid // *Applied Catalysis A: General*. 2020. V. 602. 117644. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117644>
  - База данных JCPDS. 1999. V. 2.02.
  - Habashi F., Mikhail S.A., Vo Van K. Reduction of sulfates by hydrogen // *Can. J. Chem*. 1976. V. 54. P. 3646–3650.
  - Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corp., 1979. 199 p.
  - База данных Национального института стандартов и технологий США. <https://srdata.nist.gov/xps/>.
  - Базы данных программы CASA XPS. <http://www.casaxps.com/>.
  - Scofield J.H. Theoretical photoionization cross sections from 1 to 1500 keV. Lawrence Livermore National Laboratory Rep. UCRL-51326. 1973.
  - Cumpson P.J. The Thickogram: a method for easy film thickness measurement in XPS // *Surf. Interface Anal.*

2000. V. 29. P. 403–406. [https://doi.org/10.1002/1096-9918\(200006\)29:6<403::AID-SIA884>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1096-9918(200006)29:6<403::AID-SIA884>3.0.CO;2-8)
21. *Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R.* Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range // *Surf. Interface Anal.* 1994. V. 21. P. 165–176 <https://doi.org/10.1002/sia.740210302>
22. *Modi K.B., Bhalodia J.A., Pathak T.K., Raval P.Y., Pansara P.R., Vasoya N.H., Kathad C.R., Shah S.J.* Bimodal to unimodal particle size distribution transformation in nanocrystalline cobalt-ferri-chromites // *Int. J. Sci. Res. in Physics and Applied Sciences.* Feb 2018. V. 6(1). P. 29–33. <https://doi.org/10.26438/ijrps/v6i1.3236>
23. *Данюшевский В.Я., Мурзин В.Ю., Кузнецов П.С., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Храмов Е.В., Зубавичус Я.В., Беренблум А.С.* Природа влияния серебра в катализаторах Ni–Ag на селективность синтеза высших олефинов из стеариновой кислоты // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 1. С. 66–75. <https://doi.org/10.7868/S0044453717120068> [*Danyushevsky V.Ya., Murzin V.Yu., Kuznetsov P.S., Shamsiev R.S., Katsman E.A., Khramov E.V., Zubavichus Y.V., Berenblyum A.S.* Revealing the influence of silver in Ni–Ag catalysts on the selectivity of higher olefin synthesis from stearic acid // *Russian J. of Physical Chemistry A.* 2018. V. 92. № 1. P. 57–65. 10.1134/S0036024417120068].
24. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига». 2004. 679 с.
25. *Kumar P., Yenumala S.R., Maity S.K., Shee D.* Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: effects of supports // *Applied Catalysis A: General.* 2014. V. 471. P. 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.021>
26. *Бухтияров В.И., Слинко М.Г.* Металлические наносистемы в катализе // *Успехи химии.* 2001. Т. 70. № 2. С. 167–181 [*Bukhtiyarov V.I., Slin'ko M.G.* Metallic nanosystems in catalysis. *Russ Chem Rev.* 2001. 70. № 2. P. 147–159. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n02ABEH000637>