

文章编号: 0253-2409(2013)07-0850-06

## CaO 对 Pt/C 催化硬脂酸脱羧反应性能的影响

胡慧敏<sup>1,2</sup>, 程乐明<sup>1</sup>, 张 荣<sup>1</sup>, 毕继诚<sup>1</sup>

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**以硬脂酸(C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH)脱羧为探针反应,研究了亚临界水中 CaO 对 Pt/C 催化脱羧反应性能的影响。实验表明, CaO 可以促进脱羧反应,对十七烷选择性没有影响。CaO/硬脂酸物质的量比为 0.5 时,在 330 °C 反应 1 h,硬脂酸转化率由未添加 CaO 时的 46.06% 提高到 66.99%。硬脂酸催化脱羧的最佳反应温度为 350 °C,高于这一温度时,烷基链上碳碳键断裂的副反应增加,导致十七烷选择性降低。亚临界水中硬脂酸脱羧反应符合一级动力学,建立的动力学方程可以较好地预测不同反应条件下十七烷的产率。根据实验结果推测,氧化钙与硬脂酸反应生成硬脂酸钙,催化剂表面的吸附态羧酸盐增加,从而提高了脱羧反应的速率。

**关键词:** 氧化钙; 硬脂酸; 脱羧; 亚临界水

**中图分类号:** TQ519 **文献标识码:** A

## Effect of CaO on decarboxylation of stearic acid over Pt/C catalyst

HU Hui-min<sup>1,2</sup>, CHENG Le-ming<sup>1</sup>, ZHANG Rong<sup>1</sup>, BI Ji-cheng<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;  
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The effects of CaO addition and temperature on decarboxylation of stearic acid over Pt/C catalyst in subcritical water were investigated. The conversion of stearic acid increased dramatically, while the selectivity to heptadecane hardly changed with the addition of CaO. At 330 °C the conversion of stearic acid reached a maximum with Ca/stearic mol ratio of 0.5. Moreover, Pt/C catalyzed decarboxylation of stearic acid in subcritical water exhibited first-order kinetics. It was proposed that dissociative stearic acid was adsorbed on Pt/C catalyst, forming surface octadecanoate species and adsorbed H. The C-C bond dissociated via H insertion, resulting in the formation of heptadecane and CO<sub>2</sub>. The addition of CaO promoted the dissociation of stearic acid. As a result, the amount of adsorbed octadecanoate increased and the reaction was accelerated.

**Key words:** calcium oxide; stearic acid; decarboxylation; subcritical water

当今石化能源紧缺已成为严重威胁世界和平和经济安全的全球性问题。人们对发展可再生燃料的紧迫性有了更深的理解,并且开始逐步将研究方向转变为开发高热值的可再生烃类燃料。甘油三酯是能量密度与原油相近的生物质原料之一,来源广泛<sup>[1]</sup>,因此,可将其作为转化成可再生燃料的良好原料。目前,甘油三酯主要通过酯交换制备成长链脂肪酸甲酯(生物柴油)加以利用<sup>[2-4]</sup>,然而,生物柴油分子结构中的含氧官能团导致其热值比柴油低,黏度和浊点高,不适宜在寒冷的地区使用,甚至有可能损坏引擎<sup>[5]</sup>,此外,生物柴油的热稳定性也比较差,容易发生变质<sup>[6,7]</sup>。因此,人们开始将研究重点转移到如何除去甘油三酯的含氧官能团。

热解可将油脂转化为可再生燃料油,研究发现热解反应一般分为两个阶段,第一阶段为甘油三酯酯键的断裂,生成脂肪酸;第二阶段为裂化、脱氢、脱

水、脱氧、聚合及芳构化反应等,生成短链的烷烃、烯烃和芳香烃等<sup>[8]</sup>,脱羧反应选择性较低且有一部分重质组分生成<sup>[9,10]</sup>。

Snare 等<sup>[11]</sup>以十二烷为溶剂,在 300 °C 以硬脂酸(C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH)为反应物,质量分数 5% Pd/C 为催化剂,反应 6 h,硬脂酸的转化率为 100%,十七烷选择性为 95%。Lestari 等<sup>[12]</sup>以 SBA-15 负载纳米钯作为催化剂,反应过程中向反应器内通入氢气,5 h 后,硬脂酸的转化率为 96%,十七烷选择性为 98%。由于在有机溶剂中反应得到的油品难于分离,且需要氢气气氛保护以抑制裂解,Watanabe 等<sup>[13]</sup>研究了超临界水中硬脂酸的降解反应,在 400 °C、25 MPa 下,NaOH 和 KOH 能够促进硬脂酸脱羧,主要产物为十七烷,而 CeO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub> 也能促进硬脂酸的脱羧,主要产物为十六烯且有对称酮生成。Fu 等<sup>[14]</sup>在亚临界水中以棕榈酸

收稿日期: 2013-03-19; 修回日期: 2013-05-27。

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(21006123)。

联系作者: 张荣, E-mail: zrbd@sxicc.ac.cn。

( $C_{15}H_{31}COOH$ )为原料,比较了多种催化剂的活性,发现质量分数5% Pt/C的催化活性最高,在370℃,反应1 h,十五烷产率达到76%。尽管亚临界水中铂和钯催化剂对脂肪酸脱羧反应有较好的催化性能,但是反应速率较低,而碱金属氢氧化物催化温度过高导致酮类副产物增多,烃类产率较低。在亚临界水中碱性氧化物和贵金属共同催化脂肪酸脱羧的研究报道极少。本实验以硬脂酸脱羧反应为探针反应,研究了氧化钙(CaO)对Pt/C催化脱羧反应性能的影响,建立了硬脂酸脱羧反应动力学方程,并对CaO在硬脂酸催化脱羧过程中的作用机理进行了初步探索。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及试剂

Pt/C催化剂(T5L5)为陕西瑞科新材料股份有限公司生产,负载量为5.05%(质量分数,干基);硬脂酸(上海化学试剂公司)含量为95%;CaO(分析纯,天津登峰化学试剂厂)在900℃灼烧3 h后使用。

### 1.2 催化脱羧实验

脱羧实验在容积为9.75 mL的不锈钢管弹式反应器中进行,由 $KNO_3$ - $NaNO_3$ 熔盐炉加热,温度控制精度为 $\pm 2$ ℃,反应时反应器通过电机带动在熔盐浴内上下摆动。

每次实验精确称取硬脂酸(1.06 mmol)、Pt/C催化剂(0.03g,干基)、蒸馏水和氧化钙,加入到管弹式反应器中,蒸馏水添加量根据相应温度饱和压力下液态水的密度计算,使反应器内部95%为液态亚临界水。密封后将反应器放入熔盐炉反应1 h,反应结束后移至冷水中激冷,然后倒出反应液并用

100 mL热正己烷-苯混合溶液清洗反应器,过滤除去催化剂,分液除去水相,有机相在80℃旋转蒸发除去溶剂,酸催化甲酯化后用气相色谱仪分析产物组成<sup>[15]</sup>。

硬脂酸转化率和十七烷选择性计算公式:

$$\text{硬脂酸转化率}(x) = (1 - \text{未反应硬脂酸物质的量} / \text{加入硬脂酸物质的量}) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{十七烷选择性}(s) = \text{十七烷物质的量} / \text{已反应的硬脂酸物质的量} \times 100\% \quad (2)$$

### 1.3 产物分析及催化剂表征

反应产物采用天美科技有限公司生产的GC-7890气相色谱分析,DM-5石英毛细管柱(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m),气化温度250℃,检测器275℃,升温程序:150℃保留1 min,以10℃/min升到250℃,保留15 min。进样量为0.1  $\mu$ L,分流比20:1。产物热重分析使用德国耐驰STA-409PC同步热分析仪,空气气氛,流量为50 mL/min,升温速率15℃/min。催化剂的晶型采用德国Bruker AXS公司的D8-Advance型X射线衍射仪测定,使用 $CuK\alpha$ 射线,管电压为30 kV,管电流为15 mA。采用日本电子株式会社JSM-7001F型扫描电子显微镜观察催化剂形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CaO/硬脂酸物质的量比对硬脂酸脱羧反应的影响

在亚临界水中Pt/C催化硬脂酸脱羧的主要产物是十七烷,副产物包括 $C_9$ - $C_{16}$ 的烷烃,具体见图1,说明硬脂酸在发生脱羧反应的同时,烷基碳链上的碳碳键也会发生断裂生成短链烷烃。

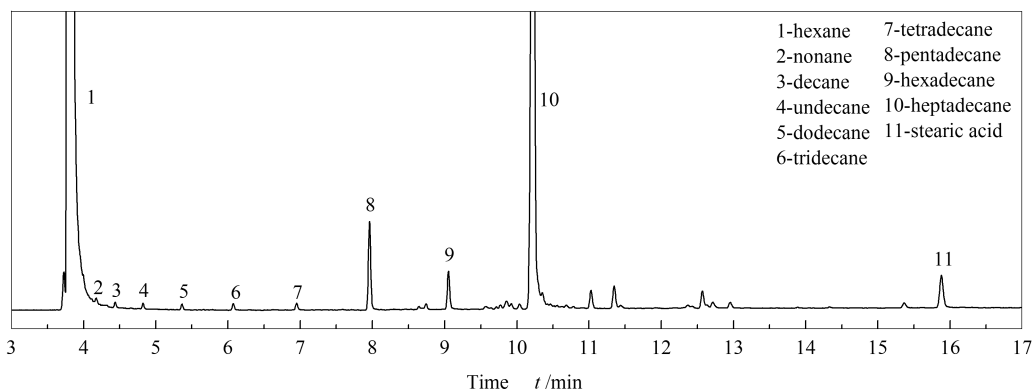


图1 Pt/C催化硬脂酸脱羧产物色谱图

Figure 1 Main product formed in the catalytic decarboxylation of stearic acid

在反应温度为330℃时,CaO加入量对Pt/C催化硬脂酸脱羧反应性能的影响见图2,由图2可知,

单独使用Pt/C催化剂时,硬脂酸转化率为46.06%,十七烷选择性为89.45%。随着CaO/硬脂酸物质

的量比增加,硬脂酸转化率显著提高,在 CaO/硬脂酸物质的量比为 0.5 时硬脂酸转化率达到最大值 66.99%。当 CaO/硬脂酸物质的量比继续增大时,硬脂酸转化率逐渐下降,可能是反应过程中某种含钙化合物在 Pt/C 催化剂表面沉积阻碍了反应的进行。从反应的选择性看,CaO 的加入没有对选择性产生明显影响,十七烷的选择性在 85% ~ 90%,变化较小。

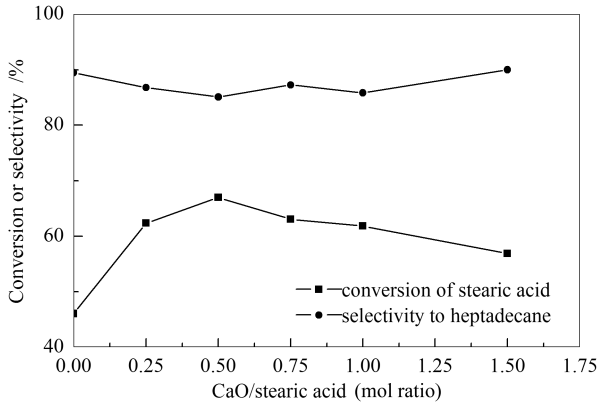


图2 CaO/硬脂酸物质的量比对硬脂酸脱羧反应的影响  
Figure 2 Effect of CaO/stearic acid molar ratio on stearic acid decarboxylation

## 2.2 反应温度对硬脂酸脱羧反应的影响

温度是影响硬脂酸脱羧的一个重要因素,在 CaO/硬脂酸物质的量比为 0.5, 310 ~ 370 °C 时,硬脂酸脱羧反应转化率和选择性见图 3。

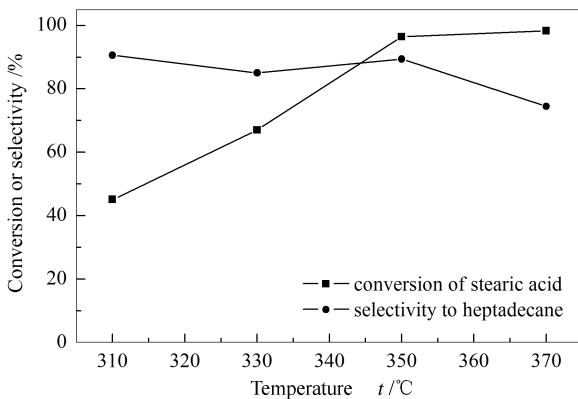


图3 温度对硬脂酸脱羧反应的影响

Figure 3 Effect of temperature on stearic acid decarboxylation

由图 3 可知,低于 350 °C,随着反应温度升高,硬脂酸转化率不断升高,而十七烷选择性变化不大。反应温度高于 350 °C,硬脂酸的转化率略有增大,十七烷选择性明显降低,短链烃类的选择性增大。说明温度升高,烷基碳链的断裂反应加剧。因此硬脂酸脱羧反应温度不宜超过 350 °C。

## 2.3 硬脂酸脱羧动力学

结合 CaO/硬脂酸物质的量比和温度对硬脂酸脱羧的影响,在 310、330、350 °C 下研究较低浓度(小于 0.106 mol/L)下硬脂酸脱羧反应动力学,因为此时硬脂酸浓度较低(0.106 mol/L)且 Pt/C 催化剂的粒径较小(16 μm),可以忽略传质和扩散的影响。文献<sup>[14,16,17]</sup>报道,一元羧酸脱羧反应为一级反应,采用一级反应动力学方程对不同温度下的实验结果进行拟合,结果见图 4,由图 4 可知,在每个温度下时间与  $-\ln(1-y)$  呈现较好的线性关系,由此可以确定硬脂酸脱羧反应是一级反应。拟合得到各温度下的脱羧速率常数,用 Arrhenius 方程关联不同温度下的速率常数,根据斜率和截距计算出催化脱羧反应的活化能和指前因子分别为 99.37 kJ/mol 和  $10^{8.58} \text{ s}^{-1}$  (见图 5)。亚临界水中硬脂酸脱羧反应动力学方程为:

$$y = 1 - \exp\left(\exp\left(-\frac{99370}{RT} + 19.75\right)t\right) \quad (3)$$

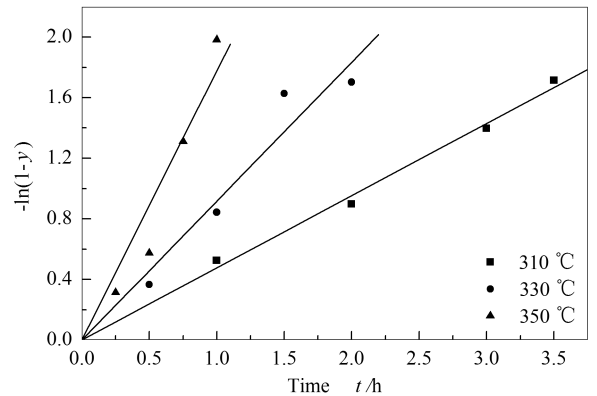


图4 不同温度下的催化脱羧一级反应动力学  
Figure 4 Evaluation of first-order reaction rate constants at different temperatures

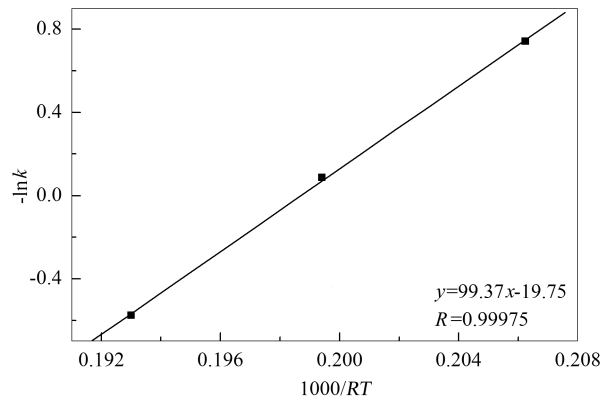


图5 硬脂酸催化脱羧反应 Arrhenius 拟合  
Figure 5 Arrhenius plots for catalytic decarboxylation of stearic acid

其中,  $y$  为十七烷产率,  $T$  为温度,  $t$  为反应时间。

图 6 中的曲线为用动力学方程计算得到的不同温度下十七烷的产率, 计算得到的产率与实验得到的产率符合得较好, 说明建立的动力学方程对各温度下的产率预测有很好的准确度。

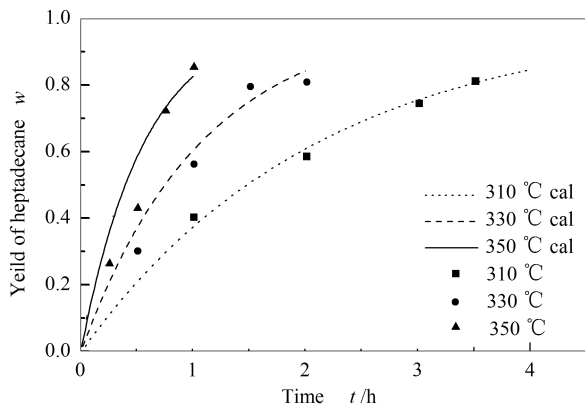


图 6 不同温度下计算值与实验值的比较

Figure 6 Comparison between calculated values and experimental values at different temperatures

## 2.4 CaO 作用机理探讨

实验结果表明, CaO 对硬脂酸脱羧反应起较好的促进作用, 为了探讨 CaO 的作用机理, 对反应前后催化剂的晶形和形貌进行了分析, 图 7 为 Pt/C 催化剂反应前后和 CaO-Pt/C 催化剂反应后的 XRD 谱图, 图 7 中 Pt/C 催化剂在  $30^{\circ} \sim 60^{\circ}$  出现了明显的 Pt 的衍射峰, 且反应前后催化剂的 XRD 谱图变化

较小。值得注意的是, 反应后的 CaO-Pt/C (图 7c) 催化剂在晶型上发生了很大的变化, 主要为  $\text{CaCO}_3$  的特征峰, 此结果说明, CaO 最终以  $\text{CaCO}_3$  的形式存在, 由于  $\text{CaCO}_3$  的衍射峰很强, 因此, 遮盖了其他物质的衍射峰, 使得谱峰发生了大的变化。

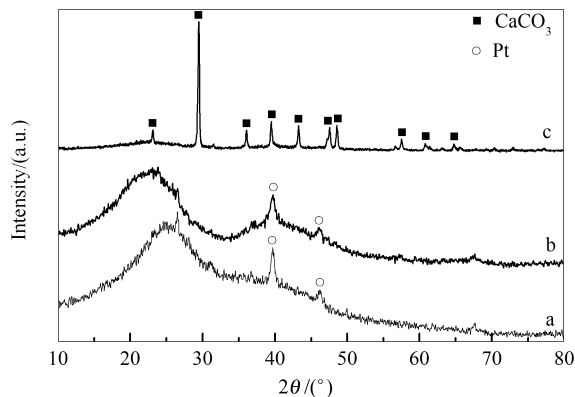


图 7 催化剂的 XRD 谱图

Figure 7 XRD patterns of samples  
a: fresh Pt/C; b: Pt/C after reaction;  
c: CaO-Pt/C after reaction

催化剂的 SEM 照片见图 8。由图 8 可知, Pt/C 催化剂反应前后的形貌变化不大, 与之相比反应后 CaO-Pt/C 催化剂形貌则发生了比较大的变化, 表面白色团聚物明显增多 (图 8(c)), 由此可见, 加入的 CaO 与  $\text{CO}_2$  反应生成  $\text{CaCO}_3$  沉积于 Pt/C 催化剂表面。

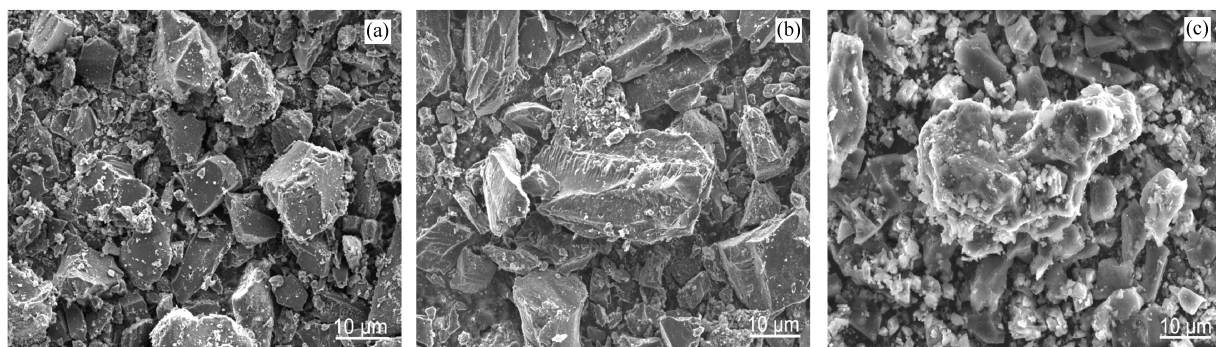


图 8 催化剂的扫描电镜照片

Figure 8 SEM images of samples

(a): fresh Pt/C; (b): Pt/C after reaction; (c): CaO-Pt/C after reaction

根据催化剂的 SEM 照片和 XRD 表征结果推测, CaO 可能通过以下三种方式促进 Pt/C 催化硬脂酸脱羧反应: CaO 通过固定  $\text{CO}_2$  促进脱羧; CaO 具有脱羧活性; CaO 为助催化剂。对于以上三种 CaO 可能的作用, 在  $330^{\circ}\text{C}$  做了如下验证实验, 首先将反应气氛变为  $\text{CO}_2$ , 反应 1 h 后硬脂酸的转化率

和选择性分别为 47.64% 和 90.95%, 与空气气氛中的结果相当,  $\text{CO}_2$  的加入并没有导致转化率的降低。Lemb 等<sup>[18]</sup>对丁酸在 Pd 催化剂表面脱羧反应进行了模拟计算, 指出  $\text{CO}_2$  从 Pd 表面的脱附相当快, 很难在催化剂表面聚集, 因此, 尽管 CaO 与生成的  $\text{CO}_2$  发生反应转化为碳酸钙, 但是固定  $\text{CO}_2$  对脱羧

反应没有明显的影响。其次,单独以 CaO 为催化剂,反应 1 h,没有检测到脱羧产物,说明 CaO 不具有催化脱羧活性。将反应时间缩短为 10 min,对产物进行热重分析,结果见图 9,在 400 和 780 °C 出现两个失重平台,800 °C 质量趋于恒定,与硬脂酸钙的失重行为一致,累计失重量为 91%,经计算硬脂酸钙的含量为 95%。由此可见,加入的 CaO 与 H<sub>2</sub>O 快速反应,转化为 Ca(OH)<sub>2</sub>,Ca(OH)<sub>2</sub> 与硬脂酸发生反应生成硬脂酸钙。以硬脂酸钙为反应物,Pt/C 为催化剂,330 °C 反应 1 h,转化率和十七烷选择性分别为 67.92% 和 86.54%,与 CaO/硬脂酸物质的量比为 0.5 时 Pt/C 催化硬脂酸脱羧的转化率和十七烷选择性相当。

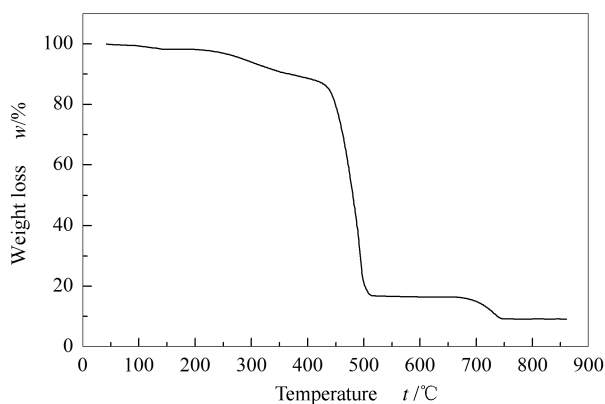


图 9 CaO-硬脂酸反应产物的热重曲线

Figure 9 TG curves of the product of CaO and stearic acid

硬脂酸的催化脱羧反应过程见图 10,羧酸解离生成羧酸根负离子和氢离子,羧酸根负离子吸附在 Pt/C 催化剂表面,形成  $\alpha$ 、 $\beta$ -吸附态羧酸盐,氢离子和铂金属形成 Pt-H 活性氢,活性氢插入与羧基相连的碳碳键,导致羧基脱除,生成 CO<sub>2</sub>。Maier 等<sup>[19]</sup>以 Pd/SiO<sub>2</sub> 为催化剂,研究庚酸气相催化脱羧时发现,在 N<sub>2</sub> 气氛下庚酸不发生反应,在 H<sub>2</sub> 气氛中己烷收率为 98%,说明 H/Pd 的存在是完成脱羧的关键。活性氢插入反应是硬脂酸脱羧的控速步骤,反应活化能  $E_a$  就是这一步反应的势能垒,Lamb 等<sup>[18]</sup>通过量子化学计算得出活性氢插入丁酸 R-COOH 键,生成丙烷和 CO<sub>2</sub> 的势能垒为 97 kJ/mol,与本实验计算出的活化能(99.37 kJ/mol)非常相近。

## 参考文献

- [1] 鹿清华,朱青,何祚云. 我国生物柴油原料可获性及成本分析[J]. 当代石油石化, 2010, (9): 7-10.  
(LU Qing-hua, ZHU Qing, HE Zuo-yun. The availability and cost of biodiesel material in china[J]. Petroleum & Petrochemical Today, 2010, (9): 7-10.)
- [2] KNOTHE G. A technical evaluation of biodiesel from vegetable oils vs. algae. will algae-derived biodiesel perform? [J]. Green Chem, 2011, 13(11): 3048-3065.

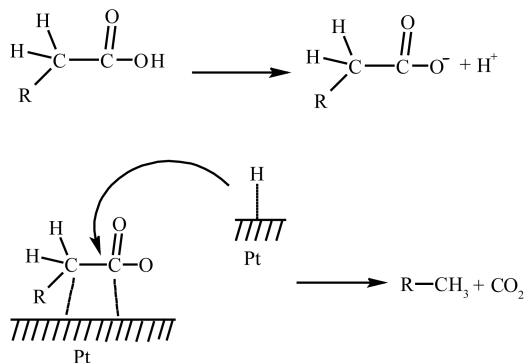


图 10 Pt 催化脱羧机理

Figure 10 Mechanism of catalytic decarboxylation over Pt catalyst

在亚临界水中,加入的 CaO 与 H<sub>2</sub>O 快速反应,转化为 Ca(OH)<sub>2</sub>,Ca(OH)<sub>2</sub> 与硬脂酸反应生成硬脂酸钙,硬脂酸钙的解离常数大于硬脂酸的解离常数<sup>[20]</sup>,体系中羧酸根负离子的浓度增加,催化剂表面的吸附态羧酸盐增多,从而提高了催化脱羧反应速率。由于 CaO 的加入并没有影响到反应的控速步骤,所以对硬脂酸脱羧的选择性没有影响。

## 3 结论

在 Pt/C 催化硬脂酸脱羧的体系内,引入碱性氧化物 CaO 可以促进脱羧反应,在 330 °C 反应 1 h, CaO/硬脂酸物质的量比为 0.5 时, CaO 对硬脂酸脱羧促进作用最为显著,硬脂酸转化率由 46.06% 提高到 66.99%,十七烷选择性为 86% 左右, CaO 的加入没有对十七烷的选择性产生明显影响。硬脂酸催化脱羧的最佳反应温度为 350 °C,高于这一温度时,烷基链上碳碳键断裂的副反应增加,导致十七烷选择性降低。亚临界水中硬脂酸脱羧反应符合一级动力学,建立的动力学方程可以较好地预测不同反应条件下十七烷的产率。

在亚临界水中,羧酸解离生成羧酸根负离子和氢离子,在 Pt/C 催化剂表面,羧酸根负离子形成  $\alpha$ 、 $\beta$ -吸附态羧酸盐,氢离子吸附形成 Pt-H 活性氢,活性氢插入与羧基相连的碳碳键,导致羧基脱除,生成 CO<sub>2</sub>。体系中加入氧化钙,与硬脂酸反应生成硬脂酸钙,催化剂表面的吸附态羧酸盐增加,从而提高了催化脱羧反应速率。

- [3] PATIL P D, GUDE V G, DENG S G. Transesterification of camelina sativa oil using supercritical and subcritical methanol with cosolvents[J]. *Energy Fuels*, 2010, **24**(2): 746-751.
- [4] LEVINE R B, PINNARAT T, SAVAGE P E. Biodiesel production from wet algal biomass through in situ lipid hydrolysis and supercritical transesterification[J]. *Energy Fuels*, 2010, **24**(9): 5235-5243.
- [5] BERENBLYUM A S, DANYUSHEVSKY V Y, KATSMAN E A, PODOPLELOVA T A, FLID V R. Production of engine fuels from inedible vegetable oils and fats[J]. *Petrol Chem*, 2010, **50**(4): 305-311.
- [6] CARIOCA J O B, HILUY FILHO J J, LEAL M R L V, MACAMBIRA F S. The hard choice for alternative biofuels to diesel in Brazil[J]. *Biotechnol Adv*, 2009, **27**(6): 1043-1050.
- [7] DEMIRBAS A. Competitive liquid biofuels from biomass[J]. *Appl Energy*, 2011, **88**(1): 17-28.
- [8] SCHWAB A W, DYKSTRA G J, SELKE E, SORENSON S C, PRYDE E H. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil[J]. *J Amer Oil Chem Soc*, 1988, **65**(11): 1781-1786.
- [9] WIGGERS V R, WISNIEWSKI A Jr, MADUREIRA L A S, CHIVANGA BARROS A A, MEIER H F. Biofuels from waste fish oil pyrolysis: continuous production in a pilot plant[J]. *Fuel*, 2009, **88**(11): 2135-2141.
- [10] WIGGERS V R, MEIER H F, WISNIEWSKI A Jr, CHIVANGA BARROS A A, WOLF MACIEL M R. Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: a pilot plant study[J]. *Bioresour Technol*, 2009, **100**(24): 6570-6577.
- [11] SNÄRE M, KUBICKOVA I, MAKI-ARVELA P, ERÄNEN K, MURZIN D Y. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, **45**(16): 5708-5715.
- [12] LESTARI S, MÄKI-ARVELA P, ERÄNEN K, BELTRAMINI J, MAX LU G Q, MURZIN D Y. Diesel-like hydrocarbons from catalytic deoxygenation of stearic acid over supported Pd nanoparticles on SBA-15 catalysts[J]. *Catal Lett*, 2010, **134**(3/4): 250-257.
- [13] WATANABE M, IIDA T, INOMATA H. Decomposition of a long chain saturated fatty acid with some additives in hot compressed water[J]. *Energy Conv Manag*, 2006, **47**(18/19): 3344-3350.
- [14] FU J, LU X Y, SAVAGE P E. Catalytic hydrothermal deoxygenation of palmitic acid[J]. *Energy Environ Sci*, 2010, **3**(3): 311-317.
- [15] 苗兴芬, 朱命喜, 徐文平, 申宏波, 杜升伟, 裴宇峰, 陈庆山, 胡国华. 大豆脂肪酸组分的快速气相色谱分析[J]. *大豆科学*, 2010, **29**(2): 358-360.  
(MIAO Xing-fen, ZHU Ming-xi, XU Wen-ping, SHEN Hong-bo, DU Sheng-wei, PEI Yu-feng, CHEN Qing-shan, HU Guo-hua. Rapid determination on fatty acid content by gas chromatography in soybean[J]. *Soybean Science*, 2010, **29**(2): 358-360.)
- [16] MARCHIONNI G, PETRICCI S, SPATARO G, PEZZIN G. A study of the thermal decarboxylation of three perfluoropolyether salts[J]. *J Flour Chem*, 2003, **124**(2): 123-130.
- [17] LI J, BRILL T B. Spectroscopy of hydrothermal reactions 23: The effect of OH substitution on the rates and mechanisms of decarboxylation of benzoic acid[J]. *J Phys Chem A*, 2003, **107**(15): 2667-2673.
- [18] LAMB H. H, SREMANIAK L, WHITTEN J L. Reaction pathways for butanoic acid decarboxylation on the (111) surface of a Pd nanoparticle[J]. *Surf Sci*, 2013, **607**(25): 130-137.
- [19] MAIER W F, ROTH W, THIES I, RAGUÉ SCHLEYER P V. Gas phase decarboxylation of carboxylic acids[J]. *Chem Ber*, 1982, **115**(2): 808-812.
- [20] GEATCHES D L, CLARK S J, GREENWELL H C. Role of clay minerals in oil-forming reactions[J]. *J Phys Chem A*, 2010, **114**(10): 3569-3575.