

УДК 661.741:66.094.258

## Hydrogenation of Pentanoic Acid into Pentanol Over Ir and Ir-Re Catalysts: Effect of Support and Ir Dispersion

**Irina L. Simakova\***,  
**Yuliya S. Demidova, Sergey A. Prikhodko,**  
**Mikhail N. Simonov and Anton Yu. Shabalin**  
*Boreskov Institute of catalysis*  
*5 Akad. Lavrentieva, Novosibirsk, 630090, Russia*  
*Novosibirsk State University*  
*2 Pirogova Str., Novosibirsk, 630090, Russia*

Received 07.09.2016, received in revised form 27.11.2016, accepted 16.12.2016

*Liquid phase pentanoic acid hydrogenation in decane as a solvent (180 °C, hydrogen pressure 25 bar) was studied over monometallic Ir and bimetallic Ir-Re catalysts supported on alumina, ceria and zirconia, as well as carbon support Sibunit. Before catalytic test all catalysts were preliminary treated in H<sub>2</sub> at 415 °C during 5 h. An XPS study revealed predominant metallic state for Ir in studied catalysts while Re was partially oxidized. Conversion of pentanoic acid changed in the row Ir/CeO<sub>2</sub> < Ir/ZrO<sub>2</sub> < IrRe/ZrO<sub>2</sub> < IrRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ IrRe/C. Selectivity to pentanol was elevated over bimetallic catalysts in the sequence Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Ir/CeO<sub>2</sub> ~ Ir/ZrO<sub>2</sub> < IrRe/ZrO<sub>2</sub> < IrRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ IrRe/C. It was shown that doping of Ir with Re gives a rise of pentanoic acid conversion and selectivity to pentanol in the absence of by-side decarboxylation reaction. A series of the most active catalyst IrRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was prepared varying Ir particle size from 0.8 to 1.7 nm as verified by TEM. Both pentanoic acid conversion and selectivity to pentanol over IrRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst increased with an increase of mean Ir particle size.*

*Keywords: pentanoic acid, hydrogenation, pentanol, pentyl pentanoate, IrRe catalysts, alumina, ceria, zirconia, size effect.*

DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-4-443-453.

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: [simakova@catalysis.nsk.su](mailto:simakova@catalysis.nsk.su)

## **Гидрирование пентановой кислоты в пентанол на Ir и Ir-Re катализаторах: влияние природы носителя и дисперсности Ir**

**И.Л. Симакова, Ю.С. Демидова,  
С.А. Приходько, М.Н. Симонов, А.Ю. Шабалин**  
*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5  
Новосибирский государственный университет  
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

*Изучен процесс жидкофазного гидрирования пентановой кислоты (ПК) в декане (180 °С, давление водорода 25 атм) на монометаллических Ir и биметаллических катализаторах IrRe, нанесенных на оксид алюминия, оксид церия, оксид циркония, а также на углеродный носитель сибунит. Показано, что введение Re приводит к значительному увеличению активности в реакции гидрирования ПК, повышению селективности образования пентанола при практически полном отсутствии побочной реакции декарбоксилирования ПК. Катализаторы предварительно активировали в H<sub>2</sub> при 415 °С в течение 5 ч. Методом РФЭС установлено, что после активации наноразмерные частицы Ir находятся преимущественно в восстановленном состоянии, в то время как Re – в частично окисленном состоянии. Конверсия пентановой кислоты увеличивается в ряду Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Ir/CeO<sub>2</sub> < Ir/ZrO<sub>2</sub> < Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < IrRe/ZrO<sub>2</sub> < IrRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ IrRe/C. Селективность образования пентанола увеличивается в ряду Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Ir/CeO<sub>2</sub> ~ Ir/ZrO<sub>2</sub> < IrRe/ZrO<sub>2</sub> < Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ IrRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ IrRe/C. Синтезирована серия IrRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, средний размер кластеров Ir которых, согласно данным ПЭМ, варьируется от 0,8 до 1,7 нм. Показан рост конверсии и селективности образования пентанола с увеличением размера частиц Ir до 1,7 нм.*

*Ключевые слова: пентановая кислота, гидрирование, пентанол, пентилпентаноат, оксид алюминия, оксид церия, оксид циркония, IrRe, размерный эффект.*

### **Введение**

В последнее десятилетие исследования в области конверсии биомассы в ценные химические соединения приобрели особую актуальность. Первичными продуктами переработки биомассы путем газификации, пиролиза, гидролиза и ферментации являются соединения, значительно обогащенные кислородом, например карбоновые кислоты, содержащие от 2 до 6 атомов углерода.

Одним из способов снижения содержания кислорода выступает гидроконверсия соответствующих кислот в спирты [1]. Спирты находят широкое применение в промышленности, например, в качестве неионных поверхностно-активных веществ, эмульгаторов, смягчающих средств, загустителей в пищевой и косметической промышленности [2]. Кроме того, они выступают исходными интермедиатами для синтеза разнообразных соединений, например ал-

киламинов и алкилсульфатов, а также используются в реакциях кросс-сочетания, таких как реакция Гербе-Марковникова, для синтеза разветвленных алканов. Традиционно применяют медно-хромовые катализаторы, однако гидрирование карбоновых кислот в их присутствии требует относительно высоких температур (200-300 °С) и давлений 20-30 МПа [3]. Кроме того, активный компонент катализатора хром представляет собой опасное вещество с точки зрения экологии, что затрудняет утилизацию отработанных катализаторов. В то же время было показано, что гидрирование карбоксильной группы молочной кислоты с образованием пропиленгликоля возможно осуществить в довольно мягких условиях в присутствии Cu/SiO<sub>2</sub> [4-6]. С другой стороны, известно, что благородные металлы, такие как Ru, Rh, Pt и Pd, активны в гидрировании карбоновых кислот. Различные типы рутениевых катализаторов проявляют активность в гидрировании карбоксильной группы при достаточно жестких условиях реакции, среди которых наибольшая селективность образования спиртов из метиллауриата была достигнута на Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (250 °С, 5–6 МПа) [7, 8]. В связи с этим разработка более эффективных катализаторов для осуществления селективного синтеза спиртов в приемлемых условиях реакции весьма актуальна.

Исследования последних лет свидетельствуют о существенно возросшем интересе к применению в качестве носителей восстанавливаемых оксидов, таких как CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub>, а также промоторов (Sn, Ge, Fe), для повышения гидрирующей активности металлов платиновой группы [9]. Ранее нами была показана активность Pt металлов, модифицированных рением, в гидрировании –COOH-группы в –OH-группу [10]. Активность катализаторов на основе Ir до сих пор не была исследована в данной реакции. Вместе с тем недавно выяснилось, что среди металлов VIII группы Ir проявляет наименьшую активность в последующем превращении пентанола, например по реакции межмолекулярной конденсации [11], что позволяет предположить его возможную низкую активность в реакции образования сложного эфира с ПК. По своей стоимости Ir значительно доступнее Pt, Rh и Pd [12], что немаловажно для практического применения в качестве активного компонента катализаторов в этих реакциях. Кроме того, для определения оптимального размера активного компонента в составе наиболее эффективных катализаторов необходимо изучить влияние размера частиц на скорость и селективность реакции.

Цель настоящей работы – выяснение влияния природы металла (Ir, Re) и носителя (CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также размера наночастиц иридия на активность и селективность образования спирта в процессе жидкофазного гидрирования пентановой кислоты в пентанол.

### Экспериментальная часть

**Реагенты.** В работе использовали пентановую кислоту (ПК) (99 % основного вещества, Acros Organics, Belgium), декан (ТУ 6-09-659-73 ХЧ), водород технический марки Б (СОВ не менее 99,95 %, ГОСТ 3022-80) без дополнительной очистки. Для синтеза катализаторов применяли Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S<sub>уд</sub> = 129 м<sup>2</sup>/г), оксид циркония ZrO<sub>2</sub> (Acros Organics, S<sub>уд</sub> = 106 м<sup>2</sup>/г), оксид церия CeO<sub>2</sub> (S<sub>уд</sub> = 29 м<sup>2</sup>/г). В качестве прекурсоров активного компонента использовали следующие реагенты: гидрат хлорида иридия IrCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (ТУ 2625-067-00196533-2002 ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова», г. Красноярск), рениевая кислота HReO<sub>4</sub> (ТУ 38-301-41-137-90 «Реахим», г. Москва).

**Синтез катализаторов гидрирования.** Катализатор 4 % ReO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получали нанесением раствора HReO<sub>4</sub> на оксид алюминия с последующей сушкой и восстановлением в соответствии с данными ТПВ. Синтез биметаллических катализаторов 4 %Ir/CeO<sub>2</sub>, 4 %Ir/ZrO<sub>2</sub>, 4 %Ir<sub>4</sub> %Re/CeO<sub>2</sub>, 4 %Ir<sub>4</sub> %Re/ZrO<sub>2</sub>, 4 %Ir<sub>4</sub> %Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 %Ir<sub>4</sub> %Re/C с атомным соотношением металл VIII группы/рений = 1:1 проводили последовательным нанесением металлов из соответствующих прекурсоров. В качестве углеродного носителя использован мезопористый углеродный носитель Сибунит (Суд. = 358 м<sup>2</sup>/г, фракция 40-70 мкм). Высушенные при 110 °С в течение 17 ч катализаторы восстанавливали водородом, поднимая рабочую температуру до температуры не ниже определенной при исследовании соответствующих катализаторов методом ТПВ. Катализатор перед выгрузкой из реактора пассивировали газообразным азотом, содержащим ~0,002 вес. % кислорода. Для получения образцов катализатора 4 %Ir<sub>4</sub> %Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с разным размером частиц иридия предварительно была подготовлена серия образцов с разным размером кластеров иридия, на которые затем наносили прекурсор рения, после чего образцы сушили и восстанавливали в соответствии с методикой синтеза пропиточных катализаторов. Синтез кластеров иридия осуществляли методом нанесения-осаждения из водных растворов предшественника взаимодействием с раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с последующим восстановлением формиатом натрия при температуре 60-80 °С. Размер кластеров Ir контролировали временем осаждения и температурой синтеза.

**Физико-химические методы анализа.** Определение процентного содержания металла проводили рентгеноспектральным методом на флуоресцентном анализаторе VRA-30 с Сr-анодом рентгеновской трубки.

Спектры РФЭС были записаны на фотоэлектронном спектрометре SPECS с использованием монохроматизированного излучения AlK $\alpha$  ( $h\nu = 1486,61$  эВ, 205 Вт). Шкала энергий связи ( $E_{св}$ ) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней металлического золота и меди: Au4f<sub>7/2</sub> (84,0 эВ) и Cu2p<sub>3/2</sub> (932,67 эВ). Обзорные спектры записывали при энергии пропускания анализатора – 50 эВ, отдельные спектральные районы – 10 и 20 эВ.

Анализ методом ПЭМ проводили на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения «JEM-2010» (Япония) с разрешением по решетке 0,14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Средний диаметр частиц (не менее 250 частиц) рассчитывали по следующей формуле:

$$d_m = \frac{\sum_i (x_i d_i)}{\sum_i x_i}, \quad (1)$$

где  $x_i$  – число частиц с диаметром  $d_i$ .

Элементный анализ поверхности образцов (EDX) проводили с энергодисперсионным рентгеновским детектором «EDAX DX-4» фирмы Ametek Inc., США. Площадь анализируемой поверхности составляла 150-300 нм<sup>2</sup>.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре D8 фирмы Bruker, Германия, с монохроматизированным CuK $\alpha$ -излучением методом сканирования по точкам (шаг 0,05 град, время накопления 5 с в точке) в интервале  $2\theta = 15^\circ - 90^\circ$ . Размер областей когерентного рассеивания ( $D_{окр.}$ ) определяли по формуле Селякова–Шерера с использованием полуширины дифракционных пиков (111).

**Гидрирование пентановой кислоты.** Эксперименты по жидкофазному гидрированию пентановой кислоты в декане проводили в автоклаве (150 мл) из нержавеющей стали с перемешиванием под давлением водорода 25 атм при 180 °С с автоматическим контролем за объемом поглощенного газа. Загрузка пентановой кислоты 0,875 ммоль, декана – 25 мл. Масса катализатора и продолжительность эксперимента указаны далее по тексту.

Идентификацию конденсированных продуктов проводили методом хромато-масс-спектрологии на приборах VG-7070 GC/MS (колонка 30 м x 0,2 мм Silicone SE-30) и Agilent 5973N EI/PCI (колонка 30мм x 0,25мм HP-5ms). Количественный анализ состава продуктов реакции определяли методом ГЖХ на хроматографе «Хромос ГХ-1000» с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой BP20 60 м/0,25 мм/0,25 мкм при температуре 50–200 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин для анализа жидкой фазы, температура детектора и испарителя составляла 250 °С соответственно, газ-носитель – водород, скорость потока 20 см<sup>3</sup>/мин.

## Результаты и обсуждение

### *Физико-химические свойства Ir-содержащих катализаторов*

Гидрирование пентановой кислоты проводили в присутствии катализаторов после их предварительного восстановления, как это осуществляли ранее [10]. Методом РФЭС было установлено, что активный компонент представляет собой металлические частицы иридия с незначительной долей окисленного металла (рис. 1а), за исключением образцов биметаллического катализатора IrRe, в которых рений находился преимущественно в окисленном состоянии (рис. 1б-г), что обусловлено, по-видимому, легкостью его реокисления. Согласно спектральным данным значение энергии связи пика Ir4f составляет 61,5 эВ, что может соответствовать, например, частично окисленному мелкодисперсному иридию. Типичные значения энергии связи для металлического иридия (иридиевая чернь) 60,7 эВ [13], для IrO<sub>2</sub> (Ir(IV)) – 62,2 эВ [13] и для Ir(III) на угле составляет 62,0 эВ [14]. Специальными экспериментами по дополнительному восстановлению рения при 313, 318 и 372 °С с последующими исследованиями методом РФЭС и РФА было установлено неполное восстановление рения в условиях реакции в атмосфере водорода. Так, на рис. 1б показан РФЭС-спектр нанесенного на углеродную матрицу образца HReO<sub>4</sub>, заведомо не содержащего металлической фазы. Ниже приведены РФЭС-спектры для этого же образца, восстановленного при 313 и 318 °С (рис. 1в, г). В восстановленных образцах наблюдается снижение интенсивности сигнала, соответствующего окисленному состоянию рения в HReO<sub>4</sub>, и появление сигнала, соответствующего Re<sup>0</sup>.

Образование металлической фазы рения при температурах восстановления, начиная с 313 °С, было подтверждено дополнительными исследованиями методом РФА предварительно восстановленных образцов (рис. 2). Характерные для металлической фазы рения РФА-рефлексы обнаружены как для образца, восстановленного при 318 °С, так и для образца, восстановленного при 372 °С при атмосферном давлении водорода, что свидетельствует о том, что образование металлического рения из HReO<sub>4</sub> происходит уже при 318 °С. Отсутствие рефлексов окисленной фазы на рентгенограммах образцов Re/C может свидетельствовать о ее незначительной доле или высокой дисперсности, обусловленной сильным взаимодействием металл-носитель. Можно предположить, что в восстановительных условиях реакции (180 °С, 25 атм. водорода) катио-

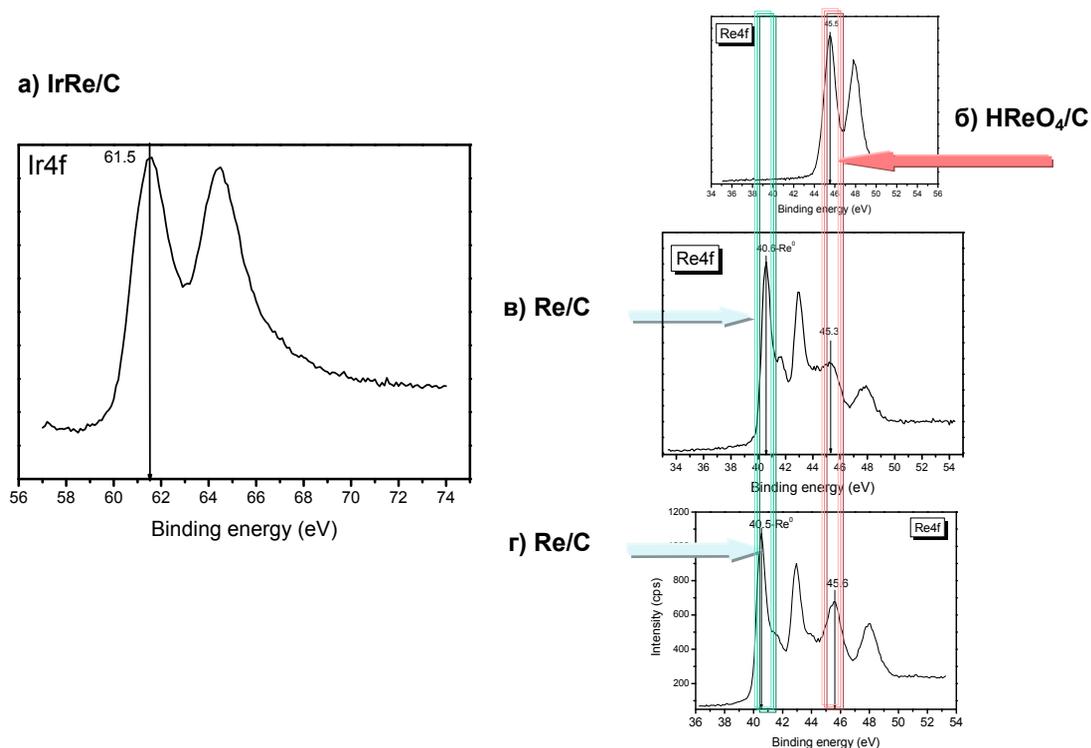


Рис. 1. РФЭ-спектры области Ir4f (а) IrRe/C и Re4f б) HReO<sub>4</sub>/C, в) Re/C, восстановленного при 318 °C, г) Re/C, восстановленного при 313 °C

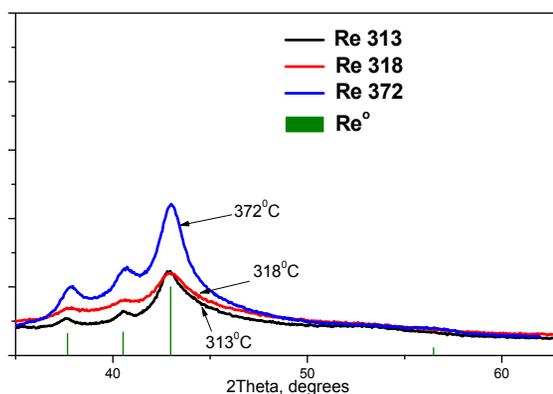


Рис. 2. Рентгенограммы образцов Re/C, восстановленных при 313, 318 и 372 °C соответственно

ны рения, предварительно восстановленные при 415 °C и частично реокисленные в результате контакта с воздухом, полностью восстанавливаются.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, катализаторы Ir/CeO<sub>2</sub>, Ir/ZrO<sub>2</sub>, Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, IrRe/C, IrRe/ZrO<sub>2</sub>, IrRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представляют собой нанодисперсные частицы активного металла сферической формы, равномерно распределенные по поверхности оксидов металлов. Средний размер частиц активного компонента варьирует от 1,0

до 1,7 нм. Учитывая примерно одинаковое атомное содержание металла в монометаллических (4 мас. % Ir) и биметаллических (4 мас. % Ir и 4 мас. % Re) катализаторах, что было подтверждено результатами рентгенофлуоресцентного метода анализа, можно считать, что удельные поверхности активного компонента в навесках катализаторов одинаковой массы в рамках приготовленных серий катализаторов имеют сопоставимые значения.

#### *Каталитические свойства Ir-содержащих катализаторов*

В табл. 1 представлены результаты гидрирования пентановой кислоты в декане на монометаллических иридиевых катализаторах и катализаторах, модифицированных Re, нанесенных на оксиды металлов различной основности и углеродный носитель. Интересно отметить, что 4 %Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризуется невысокой каталитической активностью в данной реакции (табл. 1), демонстрируя очень высокую селективность. Для серии монометаллических Ir-катализаторов показано, что через 0,5 ч реакции конверсия ПК существенно возрастает при переходе от основного носителя CeO<sub>2</sub> (2,3 %) к амфотерному ZrO<sub>2</sub> (4,1 %) и далее к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6,1 %). При этом селективность через 0,5 ч реакции составляет около 91 % для всех катализаторов, кроме Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, для которого селективность образования пентанола составляет ~ 23 %, что указывает на интенсивное образование побочных продуктов на этом катализаторе. Согласно данным ГЖХ анализа, основным побочным продуктом в реакции гидрирования ПК на катализаторе Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является пентилпентаноат, образующийся по реакции этерификации ПК с получающимся в ходе гидрирования пентанолом (рис. 3).

При модификации наиболее активных катализаторов Ir/ZrO<sub>2</sub> и Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сопоставимым количеством рения происходит заметное увеличение конверсии (в 4-5 раз) ПК с 4,1 до 14,7 и с 6,1 до 32 %, соответственно. При этом возрастает и селективность образования пентанола. Роль катионов рения, по-видимому, связана с увеличением оксифильности поверхности по отношению к карбонильным соединениям за счет взаимодействия Re<sup>δ+</sup> с неподелённой электронной парой карбонильного кислорода, что обеспечивает более интенсивное протекание реакции.

Интересно отметить, что катализаторы IrRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и IrRe/C, существенно отличающиеся природой носителя, проявляют сопоставимую скорость превращения ПК и селективность об-

Таблица 1. Влияние катализатора на выход продуктов гидрирования пентановой кислоты. Условия процесса: 0,34 г (0,875 ммоль) пентановой кислоты, 25 мл декана, 480 мг катализатора, температура 180 °С, парциальное давление водорода 2,5 МПа (постоянное)

Катализатор	Конверсия ПК, %		Селективность образования пентанола, %	
	через 0,5 ч	через 1,5 ч	через 0,5 ч	через 1,5 ч
Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	8,4	99,9	96,4
Ir/CeO <sub>2</sub>	2,3	5,9	91,0	74,3
Ir/ZrO <sub>2</sub>	4,1	6,8	91,3	82,8
Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,2	12,2	22,9	34,1
IrRe/ZrO <sub>2</sub>	14,7	42,9	93,6	89,8
IrRe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32	74	98,9	95,9
IrRe/C	32	75	96,9	96,0

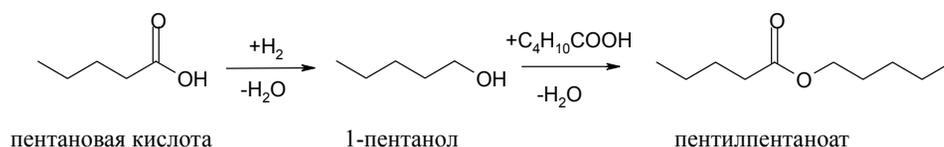


Рис. 3. Схема последовательного превращения пентановой кислоты в пентанол и пентилпентаноат

разования пентанола. Это может указывать на реализацию схожего механизма реакции гидрирования пентановой кислоты в пентанол и на определяющий вклад IrRe в каталитические свойства данных систем, а также на схожую микроструктуру активного компонента, несмотря на различную природу и силу взаимодействия носителя с активным компонентом. По-видимому, баланс кислотно-основных центров этих носителей после введения Re соответствует оптимальному для данной реакции, существенно не влияя на адсорбционные и реакционные свойства компонентов реакции гидрирования ПК.

Показано, что в присутствии водорода все каталитические системы вполне стабильны в условиях реакции, однако при увеличении времени реакции происходит небольшое уменьшение селективности, что указывает на дополнительное образование побочных продуктов. Действительно, согласно данным ГЖХ-анализа, в растворе помимо эфира пентановой кислоты образуется также пентан, продукт полного гидрирования ПК. Конверсия пентановой кислоты увеличивается в ряду  $Re/Al_2O_3 < Ir/CeO_2 < Ir/ZrO_2 < IrRe/ZrO_2 < IrRe/Al_2O_3 \sim IrRe/C$ . При этом селективность образования пентанола увеличивается в ряду  $Ir/Al_2O_3 < Ir/CeO_2 \sim Ir/ZrO_2 < IrRe/ZrO_2 < IrRe/Al_2O_3 \sim Re/Al_2O_3 \sim IrRe/C$ .

В результате проведенных исследований установлено, что IrRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор является наиболее активным и селективным среди катализаторов на основе оксидов металлов в реакции гидрирования пентановой кислоты в пентанол. Для определения оптимального размера активного компонента в составе наиболее эффективного катализатора IrRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучено влияние размера частиц на скорость и селективность реакции. Была синтезирована серия IrRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с разным размером кластеров иридия. Согласно полученным данным ПЭМ среднеповерхностный ( $d_s$ ) размер наночастиц иридия в синтезированных катализаторах составляет 0,8, 1,0 и 1,7 нм при одинаковой удельной поверхности носителя (рис. 4), в то время как размер рения практически не меняется и составляет 0,7 нм (не показано).

В табл. 2 представлены результаты каталитической активности синтезированных образцов в реакции гидрирования ПК.

Согласно экспериментальным данным, для образцов IrRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается заметная зависимость конверсии ПК и селективности образования пентанола от дисперсности Ir катализаторов. С увеличением размера частиц металла наблюдается увеличение конверсии ПК, при этом селективность образования пентанола изменялась незначительно, от 91 до 93 % (табл. 2). Однако установить оптимальный размер частиц Ir на данной серии катализаторов не представляется возможным. Для получения традиционной вулканообразной зависимости активности IrRe катализаторов от размера частиц Ir, по-видимому, необходимо синтезировать дополнительные образцы катализаторов с более крупными частицами Ir и исследовать их активность, что и планируется сделать в дальнейших исследованиях.

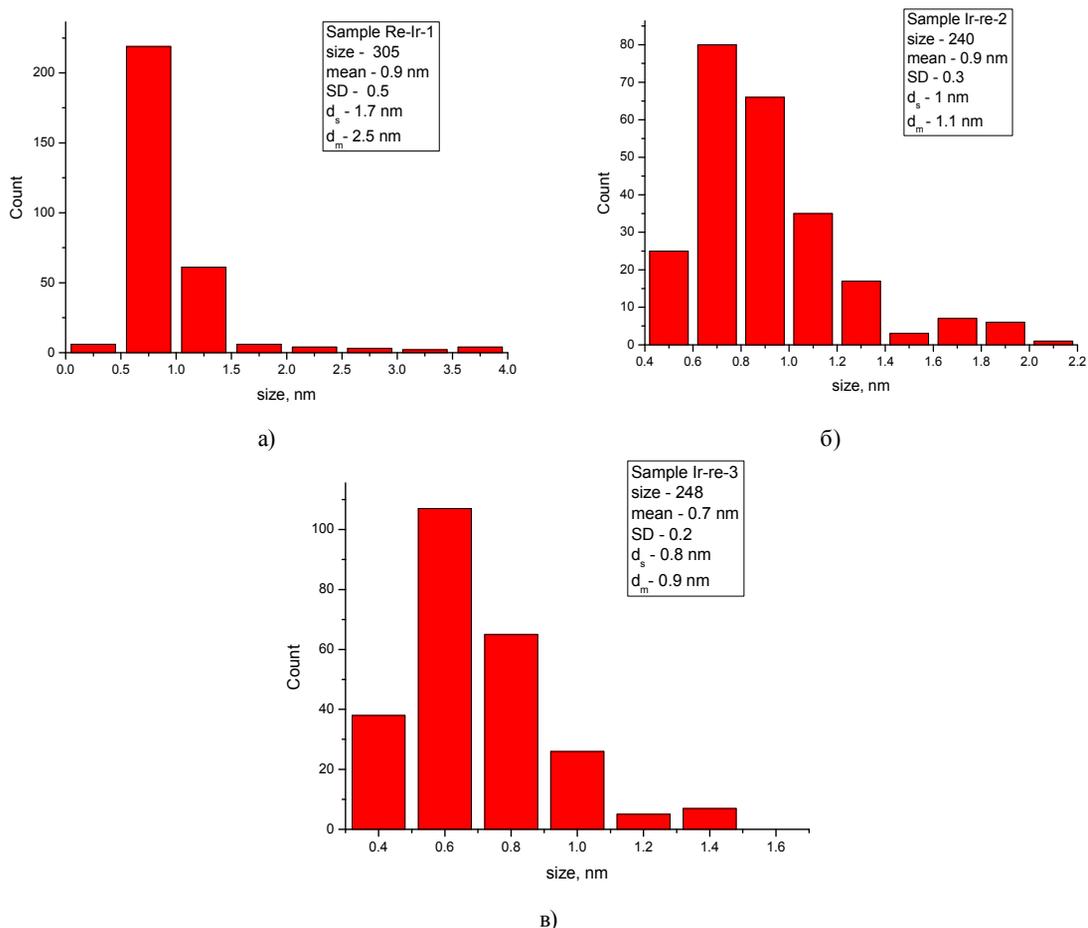


Рис. 4. Гистограммы распределения частиц по размерам, полученные на основе микрофотографий ПЭМ, для образцов катализатора IrRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: а – № 1, б – № 2, в – № 3

Таблица 2. Влияние среднеповерхностного (d<sub>s</sub>) размера частиц Ir на выход продуктов гидрирования пентановой кислоты. Условия процесса: 0,34 г (0,875 ммоль) пентановой кислоты, 25 мл декана, 480 мг катализатора IrRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, температура 180 °С, парциальное давление водорода 2,5 МПа (постоянное)

Номер	d <sub>s</sub> , нм	Конверсия ПК, %		Селективность образования пентанола, %	
		через 0,5 ч	через 1,5 ч	через 0,5 ч	через 1,5 ч
1	1,7	47,1	84,0	93,0	93,3
2	1,0	18,1	38,1	91,0	91,3
3	0,8	15,5	37,4	90,8	91,1

Таким образом, мы выяснили, что гидрирование пентановой кислоты в неполярных средах на IrRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе является наиболее эффективным методом получения пентанола. Показано, что в ходе гидрирования ПК образующийся пентанол взаимодействует с непрореагировавшей ПК с образованием соответствующего сложного эфира, а при более глубоком

гидрировании образуется пентан. Данную реакцию следует рассматривать как модельную, которая вместе с тем имеет несомненное практическое приложение для получения компонентов моторного топлива, если в качестве исходного субстрата использовать более длинные кислоты, например, жирные кислоты (C16, C18 и др.).

*Авторы благодарны сотрудникам ИК СО РАН к.ф.-м.н. С.В. Черепановой за исследование образцов методом РФА, к.ф.-м.н. Е.Ю. Герасимову за исследование образцов методом ПЭМ, к.х.н. И.П. Просвируну за исследование образцов методом РФЭС и И.Л. Краевской за исследование образцов рентгенофлуоресцентным методом анализа, а также проф. Д.Ю. Мурзину (Университет Або Академи, Турку, Финляндия) и проф. А.В. Симакову (Национальный Автономный Университет Мексики, Энсенада, Мексика) за обсуждение полученных результатов.*

*Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований, грант № 15-03-09329, за финансовую поддержку работы.*

#### Список литературы

1. Harnos S., Onyestyak G., Klebert S., Stolcova M., Kaszonyi A., Valyon J. A study of the selective hydroconversion of biocarboxylic acids to bioalcohols over novel indium–nickel/zeolite catalysts using octanoic acid as model reactant. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* 2013. Vol. 110, P. 53–62.
2. Myers D. Surfactant science and technology. New York: John Wiley & Sons, 2005. 393 p.
3. Turek T., Trimm D.L., Cant N.W. The catalytic hydrogenolysis of esters to alcohols. *Catalysis Reviews* 1994. Vol. 36, P. 645–683.
4. Simonov M.N., Simakova I.L., Parmon V.N. Hydrogenation of lactic acid to propylene glycol over copper-containing catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 2009. Vol. 97(1), P 157-162.
5. Simonov M.N., Simakova I.L., Minyukova T.P., Khassin A.A. Hydrogenation of lactic acid to propylene glycol over reduced copper-containing catalysts. *Russian Chemical Bulletin* 2009. Vol. 6, P. 1086-1090.
6. Simonov M., Zaikin P., Simakova I. Highly selective catalytic propylene glycol synthesis from alkyl lactate over copper on silica: performance and mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental* 2012. Vol. 119–120, P. 340–347.
7. Toba M., Tanaka S., Niwa S., Mizukkami F., Koppany Z., Guczi L., Cheah K.-Y., Tang T.-S. *Applied Catalysis A: General* 1999. Vol. 189, P. 243–250.
8. Manyar H.G., Paun C., Pilus R., Rooney D.W., Thompson J.M., Hardacre C. Highly selective and efficient hydrogenation of carboxylic acids to alcohols using titania supported Pt catalysts. *Chemical Communications* 2010. Vol. 46, P. 6279–6281.
9. Panchenko V.N., Zaytseva Yu.A., Simonov M.N., Simakova I.L., Paukshtis E.A. DRIFTS and UV-Vis DRS study of valeric acid ketonization mechanism over ZrO<sub>2</sub> in hydrogen atmosphere. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2014. Vol. 388–389, P. 133–140.
10. Симакова И.Л., Демидова Ю.С., Приходько С.А., Симонов М.Н., Шабалин А.Ю. Каталитическое гидрирование пентановой кислоты на металлах VIII группы. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2015. Т. 8(3), С. 439-449. [Simakova I.L., Demidova

Yu.S., Prikhod'ko S.A., Simonov M.N., Shabalin A.Yu. Catalytic hydrogenation of pentanoic acid over VIII group metals. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2015. Vol. 8(3), P. 439-449. (In Russ.)]

11. Симакова И.Л., Демидова Ю.С., Приходько С.А., Симонов М.Н., Шабалин А.Ю. Изучение жидкофазной конденсации пентанола по реакции Гербе-Марковникова на металлах VIII группы. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2016. Т. 9(2), С. 201-211. [Simakova I.L., Demidova Yu.S., Prikhod'ko S.A., Simonov M.N., Shabalin A.Yu. Liquid phase pentanol Guerbet-Markovnikov condensation over VIII group metals. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2016. Vol. 9 (2), P. 201-211. (In Russ.)]

12. <http://topmira.com/things/item/179-samye-dorogie-metally>.

13. Salnikov O.G., Burueva D.B., Gerasimov E.Yu, Bukhtiyarov A.V., Khudorozhkov A.K., Prosvirin I.P., Kovtunova L.M., Barskiy D.A., Bukhtiyarov V.I., Kovtunov K.V., Koptuyug I.V. The effect of oxidative and reductive treatments of titania-supported metal catalysts on the pairwise hydrogen addition to unsaturated hydrocarbons. *Catalysis Today* 2017. Vol. 283, P. 82–88.

14. Bernas H., Simakova I., Mäki-Arvela P., Prosvirin I.P., Leino R., Murzin D.Yu. Hydrogenation of citral over carbon supported iridium catalysts. *Catalysis Letters* 2012. Vol. 142, P. 690-697.