

УДК 544.473-039.63

Разработка каскадного процесса превращения пентановой кислоты в *n*-нонан в присутствии палладия, нанесённого на оксид циркония

**М.Н. Симонов, Ю.А. Гуляева,
И.П. Просвирин, И.А. Четырин, И.Л. Симакова***
*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Россия 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5*

Received 14.09.2013, received in revised form 28.10.2013, accepted 05.11.2013

*Исследована реакция каталитического парофазного гидрирования дибутилкетона (ДБК) в *n*-нонан в диапазоне температур 270÷355 °С и давления водорода 0,6÷1,2 МПа в присутствии катализатора 2 вес. % Pd/ZrO₂ с различной дисперсностью. Найдено, что конверсия ДБК и селективность образования *n*-нонана увеличиваются с ростом температуры и уменьшением размера частиц металла. Исследовано влияние паров воды и СО₂ на выход *n*-нонана во всем диапазоне температур. Изучены кинетические закономерности реакции, показано, что скорость реакции имеет первый порядок по ДБК, определена величина энергии активации реакции 45,7 кДж/моль. Найдены оптимальные условия проведения реакции гидрирования, обеспечивающие селективность образования *n*-нонана 80 % при полной конверсии ДБК. Показана высокая активность и стабильность Pd-катализаторов в атмосфере паров воды и СО₂. Предложено проведение одnoreакторного синтеза *n*-нонана, включающего кетонизацию пентановой кислоты с последующим гидрированием образовавшегося ДБК без его промежуточного выделения. Показана стабильность катализатора Pd/ZrO₂ в течение 9 часов реакции.*

*Ключевые слова: дибутилкетон, парофазное гидрирование, *n*-нонан, каскадный синтез, пентановая кислота.*

1. Введение

Переработка компонентов биомассы с целью получения ценных химических веществ и альтернативного топлива, традиционно производимых на базе нефтепродуктов, является одной из важнейших областей современных исследований как с научной, так и практической

точек зрения [1-3]. Согласно мировым прогнозам использование возобновляемых ресурсов будет постоянно расти и к 2020 году составит около 13 %, а к 2025-му – около 30 % [1-3].

Кетонизация карбоновых кислот, полученных из биомассы, – это чрезвычайно перспективный способ получения ценных химических соединений, которые могут быть использованы в дальнейших превращениях, например для получения парафинов для биотоплива. Так, пентановая кислота (ПК), которая может быть синтезирована из левулиновой кислоты – промышленного продукта, получаемого кислотным гидролизом целлюлозы, представляет собой перспективный стартовый материал для синтеза линейного симметричного кетона. В результате реакции каталитической кетонизации ПК [4] на одну молекулу продукта дибутылкетона выделяется по одной молекуле воды и диоксида углерода, поэтому данный процесс является экологически безопасным. Согласно литературным данным для реакций кетонизации карбоновых кислот используются катализаторы, представляющие собой кислотные, основные и амфотерные оксиды [5-14]. Полученные в ходе димеризации карбоновых кислот кетоны могут быть восстановлены до неразветвленных углеводородов с тем же числом атомов углерода. Дезоксигенацию кетонов можно осуществить либо путем химических превращений, таких как восстановление по Клемменсену [4] или по Кижнеру–Вольфу [5], либо с использованием гетерогенных катализаторов. Второй путь, безусловно, предпочтительнее, так как при каталитических превращениях исчезает необходимость утилизации побочных продуктов, образующихся в стехиометрических количествах. Известно, что на катализаторах Ru, Pd и Pt, нанесенных на цеолиты (BETA, ZSM-5, MCM-41), уголь, оксиды алюминия и магния, или глины (монтмориллонит) при температуре реакции до 400 °С и давлении водорода до 50 атм, происходит превращение ряда кетонов в соответствующие углеводороды с выходом до 98 % [17-20]. Однако более перспективным и привлекательным с экономической точки зрения методом синтеза парафинов из карбоновых кислот представляется объединение двух последовательных стадий кетонизации карбоновых кислот и гидрирования образовавшегося кетона в одном сопряженном каскадном процессе с использованием одного реактора в присутствии одного бифункционального катализатора (рис. 1). В настоящее время в литературе практически отсутствуют данные о возможности реализации такого процесса в парофазном режиме в одном проточном реакторе.

Ранее нами было показано, что образцы ZrO_2 тетрагональной и моноклинной модификаций характеризуются достаточно высокой активностью и селективностью образования ДБК в реакции кетонизации ПК в интервале температур от 270 до 350 °С [10]. Кроме того, модифицирование оксида циркония оксидом церия приводит к увеличению активности катализатора при сохранении высокой селективности по целевому продукту [11, 12]. Настоящая работа является продолжением проведенных ранее исследований и направлена на разработку каталитической системы Pd, нанесенного на ZrO_2 для селективного гидрирования ДБК в н-нонан, исследова-

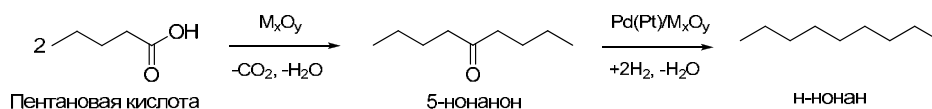


Рис. 1. Каскадный процесс, совмещающий кетонизацию пентановой кислоты и гидрирование дибутылкетона в присутствии многофункционального катализатора

ние общих закономерностей реакции гидрирования ДБК, а также на изучение возможности реализации каскадного процесса превращения ПК в *n*-нонан в одном реакторе в присутствии бифункционального катализатора оптимального состава (рис. 1).

2. Материалы и методы

Нанесенные катализаторы 2 %Pd/ZrO₂ были приготовлены методом пропитки по влагоемкости. Носитель ZrO₂ ($S_{\text{ВЕТ}} = 96 \text{ м}^2/\text{г}$; фракция 0,25–0,50 мм) был предварительно прокален при соответствующей температуре. В качестве предшественника для 2 %Pd/ZrO₂ (размер частиц = 1,1–2,1 нм) использовали раствор ацетата палладия в толуоле (обозначен как Pd/ZrO₂-А), для 2 %Pd/ZrO₂ (размер частиц = 2,9 нм) использовали водный раствор H₂PdCl₄ (C=0,1 моль/л). После нанесения расчетного количества предшественника образец сушили в сушильном шкафу при 120 °С в течение 12 часов, затем образец катализатора загружали в проточный реактор, продували азотом и восстанавливали водородом при постепенном нагреве 1,5 °С/мин до температуры 350 °С, затем выдерживали один час. По окончании восстановления реактор продували азотом и охлаждали до комнатной температуры. Для синтеза Pd-катализаторов со средним размером частиц 1,1, 1,7 и 2,1 нм исходный образец Pd/ZrO₂-А прокаливали в реакторе до температуры 350, 450 и 600 °С соответственно.

Средний размер частиц металла и распределение частиц по размерам определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM 2010 (Jeol, Япония) с разрешением 1,4 Å и ускоряющим напряжением 200 кВ. Элементный анализ образцов (EDX) проводили с помощью микроаналитической приставки с энергодисперсионным рентгеновским детектором EDAX DX-4 (Ametek Inc., США). Площадь анализируемой области составляла 100–300 нм².

Содержание металлов в образцах катализаторов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА).

Исследование катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили на фотоэлектронном спектрометре SPECS с использованием немонахроматизированного излучения AlK_α ($h\nu = 1486.61 \text{ эВ}$, 180 Вт). Шкала энергий связи ($E_{\text{св}}$) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней металлического золота и меди: Au4f_{7/2} (84.0 эВ) и Cu2p_{3/2} (932.67 эВ). Образцы наносились на двухсторонний проводящий скотч. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывался с помощью метода внутреннего стандарта, в качестве которого использовалась Zr3d_{5/2} линия циркония ($E_{\text{св}} = 182.3 \text{ эВ}$) в составе оксида – ZrO₂. Спектры записывались при энергии пропускания анализатора 20 эВ. Определение относительного содержания элементов на поверхности катализаторов и соотношение атомных концентраций осуществлялось по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности: Zr3d – 7.04, Cls – 1.0, O1s – 2.93, Pd3d – 16.0 [13].

Исследование каталитической активности образцов в реакции восстановления дибутылкетона (Acros Organics, 98 %) в *n*-нонан проводили в проточном трубчатом реакторе, пропуская реакционную смесь, содержащую 1,4 об. % дибутылкетона, 16,3 об. % гексана (КРИОХРОМ) и 82,3 об. % H₂, через слой катализатора навеской 3,4 г (фракция 0,25–0,50 мм), смешанного с кварцем (фракция 1,00–1,25 мм) в интервале температур 270–355 °С при давлении от 6 до 12 атм. Реакционную парогазовую смесь количественно анализировали

при помощи газового хроматографа «Хромос GX-1000», оснащенного кварцевой капиллярной колонкой Stabilwax-DA (50 м×0.32 мм×0.5 мкм) и пламенно-ионизационным детектором. Конденсированные продукты реакции собирали в пробоотборник, охлаждаемый проточной водой. Идентификацию жидких компонентов реакционной смеси осуществляли методом ГХ/МС с использованием прибора Agilent 7890A, оснащенного капиллярной колонкой HP-5ms (30 м×0.25 мм×0.25 мкм). Каскадный процесс кетонизации-восстановления проводили аналогично, с тем исключением, что в качестве субстрата была использована пентановая кислота (Acros Organics, 99 %).

3. Результаты и обсуждение

Для выбора оптимальной каталитической системы в реакции гидрирования ДБК в н-нонан в условиях, соответствующих кинетической области протекания реакции, было изучено влияние природы предшественника активного металла на примере Pd-катализатора, полученного из PdAc₂ и PdCl₂, размерный эффект, а также исследовано методом РФЭС электронное состояние активного компонента. Выбор ZrO₂ в качестве носителя был основан на наших недавних исследованиях [21], где нами было показано, что наибольшей активностью в реакции кетонизации пентановой кислоты в атмосфере H₂ обладают оксидные катализаторы с развитой удельной поверхностью на основе оксида циркония.

Кроме того, изучено влияние основных параметров реакции – температуры, давления водорода, времени контакта на конверсию ДБК и селективность образования н-нонана. Исследована активность выбранных катализаторов в присутствии CO₂ и паров воды, генерируемых на первой стадии кетонизации, стабильность в реакции гидрирования ДБК. Наконец, активность и стабильность Pd/ZrO₂-X были исследованы в сопоставимых условиях в каскадной реакции синтеза н-нонана из пентановой кислоты.

3.1. Исследование катализаторов Pd/ZrO₂ физико-химическими методами

Методом рентгенофлуоресцентного анализа было показано, что образцы Pd/ZrO₂, полученные из PdAc₂ и PdCl₂ с различной дисперсностью, характеризуются одинаковым содержанием металла 2 вес. %.

Анализ обзорных спектров РФЭС показал, что на поверхности образцов (в соответствии с их химическим составом) присутствуют цирконий, кислород и палладий. Следует отметить, что дополнительных примесей в пределах чувствительности метода РФЭС обнаружено не было.

Анализ зарядового состояния палладия в образцах Pd/ZrO₂ значительно затруднен вследствие перекрытия низкоинтенсивной линии Pd3d с линией Zr3p от циркония в составе носителя. В этой связи была применена методика разностных спектров, т.е. из суммарного спектра Pd3d+Zr3p была вычтена линия от носителя Zr3p (рис. 2). Полученная таким образом спектральная информация позволяет сделать вывод, что в образце Pd/ZrO₂ (до реакции) значение энергии связи пика Pd3d составляет 336.0 эВ, что может соответствовать, например, частично окисленному мелкодисперсному палладию. Следует отметить, что типичное значение энергии связи для PdO составляет 336.6-336.9 эВ. В образце Pd/ZrO₂ (после реакции) палладий находит-

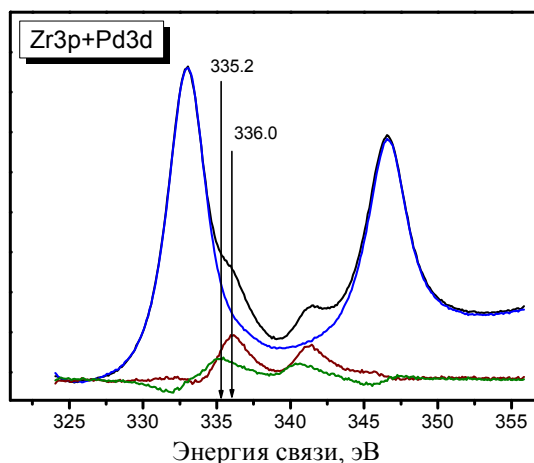


Рис. 2. Исходные спектры уровня Zr3p+Pd3d и разностные спектры Pd3d после вычитания носителя.

ся на поверхности в виде металла ($E_{св}=335.2$ эВ). Что касается состояния кислорода в образце 2 %Pd/ZrO₂, то значение энергии связи основного пика 530.3 O1s РФЭ-спектров измеренных образцов соответствует решеточному кислороду в составе оксида циркония.

3.2. Активность катализаторов в реакции восстановления дибутилкетона

По данным ГЖХ анализа, основным продуктом реакции гидрирования ДБК в присутствии Pd-катализаторов является н-нонан, при этом наблюдается образование незначительных количеств 5-нонанола и более тяжелых насыщенных углеводородов в соответствии со схемой реакции гидрирования ДБК, представленной на рис. 3.

Результаты экспериментов показали, что для катализаторов Pd/ZrO₂-А с уменьшением среднего размера частиц Pd 1,1; 1,7; 2,9 нм (рис. 4) и ростом температуры реакции от 270 до 350 °С происходит увеличение конверсии 5-нонанола и селективности образования н-нонана во всем исследуемом диапазоне температур.

Изучение влияния давления водорода на конверсию ДБК и селективность образования н-нонана проводили при температуре от 270 до 330 °С в присутствии Pd/ZrO₂-Х, приготовленного из хлорида палладия со средним размером частиц 2.9 нм. При повышении давления водорода от 6 до 10 атм конверсия менялась от 65 до 75 %, тогда как селективность образования н-нонана с ростом давления оставалась практически постоянной. Подобную зависимость наблюдали в реакции гидрирования ацетона в присутствии катализаторов 1.9 %Pt/TiO₂ и 5 %Pt/SiO₂ в работе [14].

Анализ конверсии ДБК в присутствии катализаторов Pd/ZrO₂-А со средним размером частиц Pd 1,1; 1,7; 2,9 нм (рис. 4) при температуре 270 °С свидетельствует о явной зависимости каталитической активности от размера частиц Pd. Однако расчеты числа оборотов реакции показывают, что удельная каталитическая активность в расчете на количество доступных поверхностных атомов металла практически не зависит от размера частиц металла (табл. 1). Следует отметить, что полученные нами экспериментальные данные хорошо согласуются с

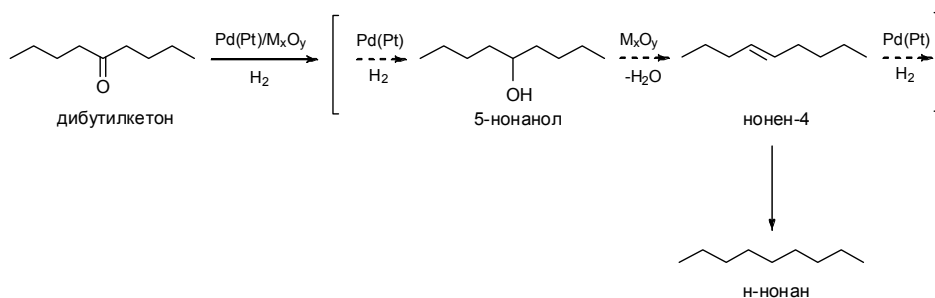


Рис. 3. Схема превращения ДБК в н-нонан через образование промежуточного продукта 5-нонанола

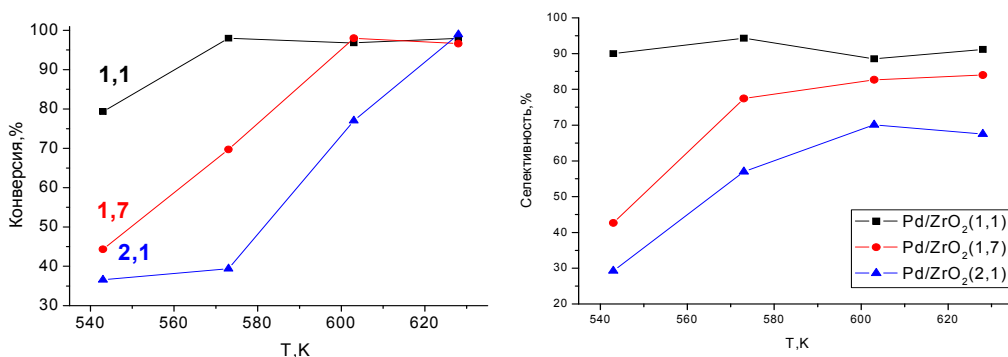


Рис. 4. Зависимости конверсии дибутилкетона (слева) и селективности образования н-нонана (справа) от температуры для катализаторов Pd/ZrO₂-А с размером Pd 1,1; 1,7; 2,1 нм при P_{H₂} = 6 атм, τ = 1,25 с

Таблица 1. Зависимость удельной активности Pd/ZrO₂-А от среднего размера частиц нанесенного металла

Диаметр частиц Pd, нм	Число оборотов реакции, моль ДБК/моль Me ⁻¹ с ⁻¹
1.1	1.1*10 ⁻²
1.7	9.7*10 ⁻³
2.1	9.7*10 ⁻³

классическими представлениями о структурной нечувствительности реакций гидрирования [26, 27] и находят экспериментальное подтверждение при исследовании размерного эффекта в реакциях гидрирования кетонов. Так, при гидрировании 1-фенил-1,2-пропандиона в присутствии Pt/Al₂O₃ наблюдалась слабая зависимость скорости реакции от дисперсности металла, в то время как энантиоселективность и региоселективность менялись в значительной степени [28]. Структурная нечувствительность реакции была установлена при исследовании реакции энантиоселективного гидрирования этилпирувата на Pt наночастицах [29]. Аналогичная структурная нечувствительность была обнаружена для реакции гидрирования двойной связи 2-циклогексена в присутствии Rh/SiO₂ [30]. В то же время для некоторых карбонильных

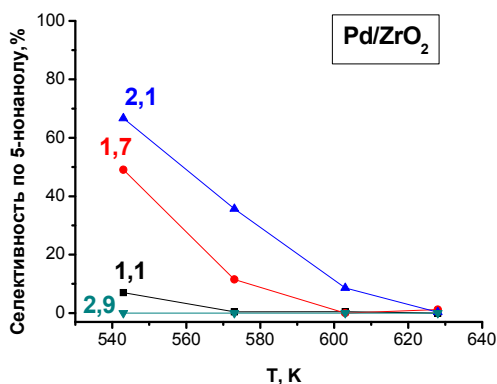


Рис. 5. Зависимость селективности образования 5-нонанолу от температуры для катализаторов Pd/ZrO₂-A (1,1, 1,7 и 2,1 нм) и Pd/ZrO₂-X (2,9 нм) при P_{H₂} = 6 атм, τ = 1,25 с

соединений была показана противоположная тенденция изменения активности, например для гидрирования метилизобутилкетона до 2-метилпентана на катализаторе 0,5 %Pt/HZSM [18] или для реакции гидрирования циклогексенона в присутствии коллоидных частиц платины [31] активность возрастала с ростом дисперсности металла. По-видимому, присутствие различных функциональных групп, а также наличие стерически объемных заместителей оказывает существенное влияние на реакционную способность субстратов, осложняя установление единой корреляции между активностью и дисперсностью активного металла при гидрировании карбонильной группы различных соединений.

Исследование влияния температуры реакции и давления водорода на селективность образования нежелательного продукта, 5-нонанолу, показало, что содержание данного вещества увеличивается с уменьшением температуры и с ростом размера частиц нанесенного металла. В присутствии Pd/ZrO₂-X с размером частиц 1,7 нм образование 5-нонанолу не наблюдалось (рис. 5).

При повышении давления водорода для всех образцов содержание 5-нонанолу практически не изменялось.

Согласно проведенным исследованиям наиболее активным катализатором, отличающимся минимальной селективностью образования промежуточного 5-нонанолу в исследованных условиях, является Pd/ZrO₂-X (2,9 нм).

Результаты проведенных нами экспериментов согласуются с закономерностями, полученными ранее в работах [32, 33], в которых восстановление карбонильной группы рассматривали как сложный процесс, в ходе которого происходит последовательное гидрирование связи C=O, затем дегидратация с участием кислотных центров носителя с последующим гидрированием C=C связи. Таким образом, необходимым требованием к катализатору является наличие активных частиц металла и кислотных центров на поверхности носителя. Образование 5-нонанолу в реакционной смеси в ходе гидрирования ДБК на Pd/ZrO₂-A, зафиксированное в заметных количествах как при низких временах контакта, так и при пониженных температурах реакции, свидетельствует о том, что реакция восстановления дибутылкетона протекает через гидрирование карбонильной группы до спиртовой (рис. 2). Зависимость селективностей образования

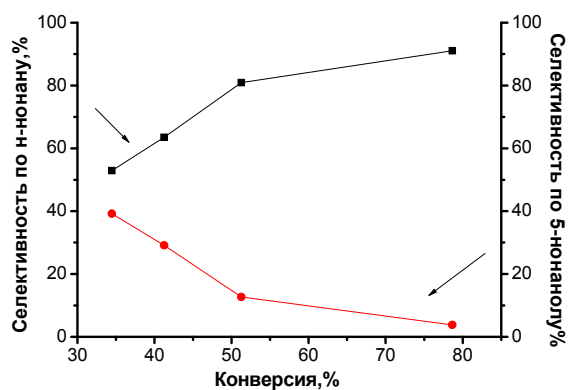


Рис. 6. Зависимость селективности образования н-нонана и 5-нонанолола от конверсии 5-нонанона. Условия реакции: $P_{H_2}=6$ атм, $T=573$ К, $\tau=0,1-0,3$ с, катализатор Pd/ZrO₂-X

н-нонана и 5-нонанолола от конверсии ДБК указывает на поэтапное протекание реакций, где 5-нонанол является промежуточным продуктом (рис. 6).

3.3. Влияние реакционной среды

В условиях каскадного превращения ПК в н-нонан наряду с образованием ДБК протекают реакции декарбоксилирования и дегидратации с образованием стехиометрических количеств CO₂ и воды. Для исследования влияния состава реакционной среды на активность Pd-катализаторов гидрирования, диоксид углерода и пары воды дозировали в реакционную смесь, подаваемую на слой катализатора с постоянной скоростью, в количествах 0,012 моль/с CO₂ и 0,014 моль/с H₂O, сопоставимых с количествами, образующимися по стехиометрии реакции кетонизации ПК.

Результаты экспериментов показали, что при изменении состава реакционной смеси каталитическая активность Pd/ZrO₂-X изменялась незначительно, не оказывая существенного влияния на выход н-нонана. При этом катализатор Pd/ZrO₂-X обеспечивал наибольший выход н-нонана по сравнению с другими образцами, несмотря на несколько более низкую дисперсность. Более высокая селективность Pd/ZrO₂, полученного из хлоридного предшественника, может быть связана с образованием более слабосвязанного водорода на атоме Pd, обеспечивающего более высокую скорость гидрирования по сравнению с Pd/ZrO₂, полученным из ацетатного предшественника. Аналогичную более высокую активность в гидрировании двойной связи 2-циклогексенона в присутствии Rh/SiO₂, полученного из хлорида родия по сравнению с Rh/SiO₂ из ацетилацетоната родия, наблюдали в работе [30]. Важно отметить, что после прекращения подачи CO₂ или паров H₂O каталитическая активность исследованного образца полностью восстанавливалась.

3.4. Изучение кинетических закономерностей

Изучение кинетических закономерностей реакции гидрирования ДБК в н-нонан проводили в присутствии наиболее селективного по отношению к н-нонану катализатора Pd/ZrO₂-X.

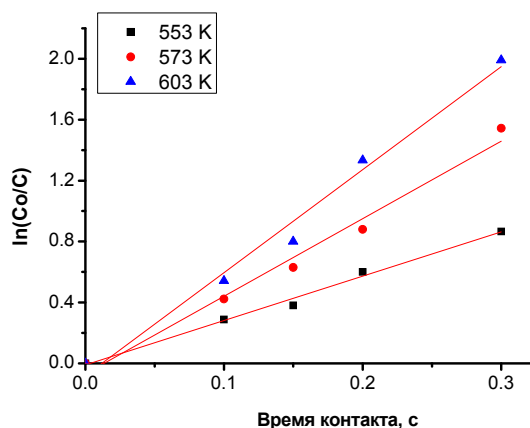


Рис. 7. Зависимость изменения концентрации ДБК от времени контакта в реакции гидрирования в присутствии Pd/ZrO₂-X. Условия реакции: T=280-330 °С, P_{H₂}=6 атм, τ=0,1-0,3 с

Для определения значений констант скорости реакции и энергии активации реакции гидрирования 5-нонанона в н-нонан были исследованы зависимости концентрации ДБК (С) от времени контакта (τ) при температурах реакции 280, 300 и 330 °С (рис. 7).

Поскольку реакцию гидрирования проводили в большом избытке водорода (82,3 об. %) и изменением его объема в ходе реакции можно пренебречь, то можно принять, что кажущаяся константа скорости реакции (*k*) включает в себя зависимость от давления водорода.

Полученные зависимости, как видно из рис. 7, хорошо описываются кинетическим уравнением, характерным для реакции первого порядка по концентрации 5-нонанона:

$$\ln(C_0/C) = k\tau, \quad (1)$$

где C_0 , C – начальная и текущая концентрации 5-нонанона, *k* – кажущаяся константа скорости реакции, τ – время контакта.

В отдельных экспериментах была исследована также зависимость скорости реакции от концентрации водорода при температуре 330 °С. Результаты показали, что скорость реакции имеет порядок по концентрации водорода, близкий к 0,4. Аналогичные порядки по концентрациям субстратов: порядок по концентрации циклогексанона 0,8 и по водороду 0,3 были обнаружены при исследовании кинетических закономерностей реакции гидрирования циклогексанона в присутствии наночастиц Pt, рассматриваемой в рамках механизма Лэнгмюра-Хиншельвуда, в соответствии с которым обе взаимодействующие молекулы обладают средней силой адсорбции и одна из молекул (водород) адсорбируется диссоциативно [34].

На основании полученных экспериментальных данных согласно кинетическому уравнению (1) были найдены значения констант скорости реакции гидрирования ДБК при соответствующих температурах 280, 300 и 330 °С (табл. 2).

Температурная зависимость константы скорости реакции в координатах Аррениуса имеет линейный вид. Найденное значение энергии активации реакции 45,7 кДж/моль хорошо согласуется с литературными данными для гидрирования ацетона в пропан в присутствии механической смеси 66 % Pt и TiO₂ ($E_a = 49,2$ кДж/моль) и метилизобутилкетона в метилпентан в

Таблица 2. Значения констант скоростей реакции гидрирования 5-нонанона при $P_{H_2}=6$ атм, $\tau=0,1-0,3$ с

T, °C	k, с ⁻¹
280	2,9 ± 0,1
300	5,1 ± 0,1
330	6,8 ± 0,1

присутствии 0,5 % Pt/CsPW ($E_a = 50$ кДж/моль) [18, 25]. Значение предэкспоненциального множителя константы скорости (k_0), найденное из уравнения Аррениуса, составляет $2,1 \cdot 10^5$ с⁻¹.

3.5. Исследование каталитических свойств Pd/ZrO₂ в каскадном процессе кетонизации-восстановления

На основании ранее установленных особенностей протекания реакции кетонизации пентановой кислоты в ДБК в присутствии ZrO₂ в атмосфере водорода [22] и найденных закономерностей гидрирования ДБК в *n*-нонан, Pd/ZrO₂-X был выбран в качестве наиболее оптимального катализатора для осуществления каскадного процесса превращения ПК в *n*-нонан.

Исследование активности бифункционального катализатора Pd/ZrO₂-X в каскадном превращении ПК в диапазоне температур 270–355 °C показало, что наиболее высокая активность катализатора достигалась при температуре 355 °C. При увеличении давления водорода от 6 до 10 атм при постоянной температуре 355 °C наблюдалось небольшое постепенное увеличение выхода *n*-нонана с 90 до 98 %.

Исследование стабильности катализатора при температуре 355 °C и давлении водорода 6 атм обнаружило его высокую стабильность. Выход целевого продукта при этих условиях и $\tau=1,44$ с составлял 80 % на протяжении всего эксперимента (9 часов).

Выводы

В результате проведенного исследования была изучена активность гетерогенных бифункциональных Pd-катализаторов, нанесенных на ZrO₂ в реакции восстановления дибутылкетона в *n*-нонан. Изучено влияние температуры и давления водорода на выход *n*-нонана. Установлено, что с увеличением температуры от 270 до 350 °C конверсия ДБК и селективность образования *n*-нонана увеличиваются для всех исследуемых образцов. При этом увеличение давления водорода не приводит к значительному росту каталитической активности.

Изучена селективность образования 5-нонанола, промежуточного продукта гидрирования 5-нонанона, в присутствии Pd-катализаторов на основе оксида циркония. Показано, что катализатор Pd/ZrO₂-X с размером частиц нанесенного металла 2,9 нм характеризуется минимальной селективностью образования 5-нонанола.

Исследована каталитическая активность Pd/ZrO₂-X в реакции гидрировании 5-нонанона в присутствии паров воды и CO₂. Показано, что изменение состава реакционной среды не оказывает существенного влияния на выход *n*-нонана.

Изучены кинетические закономерности реакции гидрирования 5-нонанона. Найдено значение энергии активации реакции гидрирования 5-нонанона в н-нонан 45.7 кДж/моль, хорошо согласующееся с литературными данными.

На основании полученных данных предложен бифункциональный катализатор Pd/ZrO₂ оптимального состава, обеспечивающий превращение пентановой кислоты с высоким выходом н-нонана в каскадном процессе. Такой процесс может быть организован в одном реакторе, что позволяет интенсифицировать весь процесс и избежать использования двух реакторов или нескольких отдельных слоев катализаторов кетонизации и гидрирования.

Благодарности

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00754, а также при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект No. 2012-1.5-12-000-1013-002).

Список литературы

1. Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals // *Chemical Reviews*. 2007. V. 107. P. 2411–2502.
2. Clark J.H., Budarin V., Deswarte F.E.I., Hardy J.J.E., Kerton F.M., Hunt A.J., Luque R., Macquarrie D.J., Milkowski K., Rodriguez A., Samuel O., Tavener S.J., White R.J., Wilson A.J. Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future // *Green Chemistry*. 2006 V. 8. P. 853–860.
3. *Biorefineries – Industrial Processes and Products* (Eds.: B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm), Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
4. Serrano-Ruiz J.C., Wang D., Dumesic J.A. Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone // *Green Chemistry*. 2010. V. 12. P. 574–577.
5. Glinski M., Kijenski J., Jakubowski A. Ketones from monocarboxylic acids: Catalytic ketonization over oxide systems // *Applied Catalysis A: General*. 1995. V. 128. P. 209–217.
6. Parida K., Das J. Mg/Al hydrotalcites: preparation, characterisation and ketonisation of acetic acid // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000. V. 151. P. 185–192.
7. Parida K., Mishra H.K. Catalytic ketonisation of acetic acid over modified zirconia: 1. Effect of alkali-metal cations as promoter // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999. V. 139. P. 73–80.
8. Parida K.M., Samal A., Das N.N. Catalytic ketonization of monocarboxylic acids over Indian Ocean manganese nodules // *Applied Catalysis A: General*. 1998. V. 166. P. 201–205.
9. Das J., Parida K. Catalytic ketonization of acetic acid on Zn/Al layered double hydroxides // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2000. V. 69. P. 223–229.
10. Patent 352674 (EP). New method of ketone preparation / Schommer C., Ebel K., Dockner T., Irgang M., Hoelderich W., Rust H. / 25.03.1989.
11. Leung A., Boocock D. G. B., Konar S.C. Pathway for the catalytic conversion of carboxylic acids to hydrocarbons over activated alumina // *Energy & Fuels*. 1995. V. 9. P. 913–920.
12. Glinski M., Kijenski J. Catalytic ketonization of carboxylic acids synthesis of saturated and unsaturated ketones // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2000. V. 69. 123–128.

13. E Mueller-Erlwein E., Rosenberger B. Process for the production of fatty ketones // *Chemie Ingenieur Technik*. 1990. V. 62. P. 512–513.
14. Patent 306873 (US). Preparation of cyclopentanone / M. Decker, H. Wache, W. Franzischka / 25.08.1988.
15. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 409.
16. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 380.
17. Török B., London G., Bartók M.. Reduction of carbonyl compounds to hydrocarbons by catalytic hydrogenation: a novel one-pot method using Pt/K-10 montmorillonite catalyst // *Synlett*. 2000. N 5. P. 631–632.
18. Alotaibi M.A., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. Efficient hydrodeoxygenation of biomass-derived ketones over bifunctional Pt-polyoxometalate catalyst // *Chemical Communication*. 2012. V. 48. P. 7194–7196.
19. Bejblova M., Zamostna P., Cervenya L., Cejka J. Hydrodeoxygenation of benzophenone 011 Pd catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2005. V. 296. P. 169–175.
20. Corma A., Renz M., Schaverien C. Coupling fatty acids by ketonic decarboxylation using solid catalysts for the direct production of diesel, lubricants, and chemicals // *ChemSusChem*. 2008. V. 1. P. 739 – 741.
21. Шутилов А.А., Симонов М.Н., Зайцева Ю.А., Зенковец Г.А., Симакова И.Л. Фазовый состав и каталитические свойства катализаторов ZrO_2 и CeO_2-ZrO_2 в реакции кетонизации пентановой кислоты в 5-нонанон // *Кинетика и катализ*. 2013. 54. С. 193-201.
22. Yu.A. Zaytseva, V.N. Panchenko, M.N. Simonov, A.A. Shutilov, G.N. Zenkovets, M. Renz, I.L. Simakova, V.N. Parmon. Effect of gas atmosphere on catalytic behaviour of zirconia, ceria and ceria-zirconia catalysts in valeric acid ketonization // *Topics in Catalysis*. 2013. V. 56. P. 846-855.
23. 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_2 in hydrogen atmosphere // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. MOLCAA8934, DOI 10.1016/j.molcata.2013.11.012.
24. Scofield J.H.J. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // *Electron Spectrosc. Relat. Phenom*. 1976. V. 8. P. 129–137.
25. Sen B., Vannice M.A. Metal-support effects on acetone hydrogenation over platinum catalysts // *Journal of Catalysis*. 1988. V. 113. P. 52-71.
26. Che M., Bennett C.O. The influence of particle size on the catalytic properties of supported metals // *Advances in Catalysis*. 1989. V. 36. P. 55-172.
27. Bond G.C. The origins of particle size effects in heterogeneous catalysis // *Surface Science*. 1985. V. 156. Part 2. P. 966-981.
28. Murzin D.Yu., Toukoniitty E. Nanocatalysis in asymmetric hydrogenation // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2007. V. 90. P. 19-25.
29. Schmidt E., Vargas A., Mallat T., Baiker A. Shape-selective enantioselective hydrogenation on Pt nanoparticles // *Journal of American Chemical Society*. 2009. V. 131. P. 12358–12367.
30. Ronzo E., Del Angel G. Effect of rhodium precursor and thermal treatment on the hydrogenation of 2-cyclohexenone on Rh/SiO₂ catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999. V. 148. P. 105–115.

31. Musselwhite N.E., Wagner S.B., Manbeck K.A., Kimberly A., Carl L.M., Gross K.M., Marsh A.L., Anderson L. Activity and selectivity of colloidal platinum nanocatalysts for aqueous phase cyclohexenone hydrogenation // *Applied Catalysis A: General*. 2011. V. 402. P. 104-109.
32. Kunkes E.L., Simonetti D.A., West R.M., Serrano-Ruiz J.C., Gärtner C.A., Dumesic J.A. Catalytic conversion of biomass to monofunctional hydrocarbons and targeted liquid-fuel classes // *Science*. 2008. V. 322. P. 417-421.
33. West R.M., Liu Z.Y., Peter M., Dumesic J.A. Liquid alkanes with targeted molecular weights from biomass-derived carbohydrates // *ChemSusChem*. 2008. V. 1. P. 417 – 424.
34. Manbeck K.A., Musselwhite N.E., Carl L.M., Kauffman C.A., Lyons O.D., Navin J.K., Marsh A.L. // *Applied Catalysis A: General*. 2010. V. 384. P. 58–64.

One-Pot Pentanoic Acid into N-Nonane Conversion over Palladium Supported on Zirconia

**Mikhail N. Simonov,
Yulia A. Gulaeva, Igor P. Prosvirin,
Igor A. Chetyrin and Irina L. Simakova**
*Boreskov Institute of Catalysis,
5 Lavrentieva, Novosibirsk, 630090 Russia*

Vapor phase catalytic hydrogenation of dibutylketone (DBK) into n-nonane in the temperature range of 270-355 °C under a hydrogen pressure from 0.6 to 1.2 MPa was studied in the presence of 2 wt. % Pd/ZrO₂ with different metal dispersions. It was found that DBK conversion and selectivity to n-nonane increase with an increase of temperature and a decrease in the size of the metal particles. The effect of water vapor and CO₂ on the n-nonane yields was investigated in the whole temperature range. Reaction kinetics was explored and the reaction rate was found to be first order in DBK with an apparent activation energy of the reaction being estimated as 45.7 kJ/mol. The optimal reaction conditions of the hydrogenation reaction were elaborated providing the selectivity of 80 % towards n-nonane at full conversion of DBK.

High activity and stability of Pd catalysts in the presence of water vapor and CO₂ were observed. One-pot synthesis of n-nonane involving decarboxylative coupling of pentanoic acid followed by hydrogenation of the resulting DBK without its isolation was suggested to be realized over these catalysts. It was shown that Pd/ZrO₂ catalyst demonstrated high stability during 9 hours of time-on-stream.

Keywords: dibutylketone, vapor phase hydrogenation, n-nonane, one-pot synthesis, pentanoic acid.
