

На правах рукописи



Маколкин Никита Вячеславович

Гидрирование карбоновых кислот на Pt-ReO_x нанесенных катализаторах: каталитические свойства и ключевые стадии реакции

1.4.14 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: доктор химических наук, старший научный
сотрудник Паукштис Евгений Александрович

Официальные оппоненты: Кустов Леонид Модестович
доктор химических наук, профессор
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского Российской академии
наук, заведующий лабораторией

Волчо Константин Петрович
доктор химических наук, профессор РАН
Институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения
Российской академии наук, главный научный
сотрудник

Ведущая организация: Институт химии и химической технологии СО
РАН – обособленное подразделение ФГБНУ
«Федеральный исследовательский центр
«Красноярский научный центр Сибирского
отделения Российской академии наук»

Защита состоится 7 февраля 2024 г. в 16-00 на заседании диссертационного совета
24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный
исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева,
д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,
адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"7" декабря 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время большее внимание приковано к получению ценных химических продуктов из возобновляемого сырья, в частности, из биомассы. Это происходит ввиду стремления расширить выбор химических соединений, не связанных с нефтепереработкой. Большой класс веществ, образующихся при переработке биомассы – карбоновые кислоты. Эти соединения являются так называемыми «молекулами-платформами» ввиду их широкого использования в качестве реагентов в органическом синтезе и в фармацевтике. Из них, с помощью селективного гидрирования, можно получать спирты и лактоны – ценные химические вещества. Спирты являются важными химическими соединениями и промежуточными продуктами для производства растворителей, смазочных материалов, ароматизаторов, моющих средств. Ряд карбоновых кислот, производных биомассы, являются оптически активными, что позволяет получать оптически чистые продукты. Оптическая чистота критически важна для фармацевтической промышленности, так как получаемые спирты и лактоны могут применяться для синтеза многих лекарственных препаратов, действие которых особо чувствительно к природе изомера, тогда как рацематы, в лучшем случае, не обладают лекарственными свойствами, а иногда приносят вред.

Одной из перспективных оптически активных карбоновых кислот является яблочная кислота, которую ежегодно производят (по данным 2012 года) в объеме 60000 тонн, и её производство растет на 4% в год. Она может быть синтезирована химическими способами, например, гидратацией фумаровой кислоты, которая является продуктом нефтепереработки. Данный процесс проводят при высоких температурах и давлениях с получением рацемической смеси D- и L-яблочной кислоты. Существуют также ферментативные способы превращения фумаровой кислоты в L-яблочную кислоту с использованием фумаразы или микробных клеток, содержащих фумаразу. Однако, в последние годы возрастает интерес к производству L-

яблочной кислоты из глюкозы путем одностадийного брожения. Так, было обнаружено, что многие микроорганизмы способны производить L-яблочную кислоту, поэтому она может быть получена из устойчивых и экологически чистых сахаров, а не из нефтяного сырья. Также немаловажно, что из биомассы образуется оптически чистая L-кислота в отличие от гидратации фумаровой кислоты, где получается рацемическая смесь. Это может оказаться существенным фактором при производстве лекарственных веществ, в которых применяются только вещества, полученные из L-изомера яблочной кислоты.

К сожалению, способы дальнейшего превращения яблочной кислоты в ценные химические продукты с высокой добавленной стоимостью развиты весьма слабо. В частности, путем селективного гидрирования L-яблочной кислоты можно получать такие вещества, как (S)-3-гидрокси- γ -бутиролактон (3-ГБЛ) и (S)-1,2,4-бутантриол (1,2,4-БТ), являющиеся ценными хиральными соединениями для производства холестерин понижающих веществ, таких как, например, аторвастатин и симвастатин. Несмотря на перспективность проведения этого процесса, в литературе практически отсутствуют исследования, посвященные селективному каталитическому гидрированию яблочной кислоты.

Гидрирование карбоновых кислот осложнено низкой реакционной способностью карбоксильной группы, что приводит к особым требованиям при разработке катализаторов. На данный момент в промышленности каталитическое жидкофазное гидрирование карбоновых кислот требует достаточно жестких условий (высокие температуры, 200-300 °С, и давления, 200-300 атм) для достижения высоких конверсий. Проводя гидрирование при таких высоких температурах, трудно достичь высоких селективностей по спиртам из-за их дальнейшего гидрирования до алканов, а также нежелательного процесса декарбоксилирования. Поэтому в настоящее время ведется интенсивный поиск более эффективных гомогенных и гетерогенных катализаторов гидрирования карбоновых кислот. Из гетерогенных катализаторов можно выделить нанесенные биметаллические Me_1-Me_2Ox

катализаторы, где Me1 – Pt, Pd, Ir, Ru, Me₂Ox – ReOx, MoOx, WOx, которые были открыты в последнем десятилетии и показали более высокую селективность в образовании спиртов относительно монометаллических нанесенных катализаторов. Ранее было показано, что Pt-ReOx/TiO₂ катализатор позволяет проводить жидкофазное гидрирование ряда карбоновых кислот с высокой селективностью и с хорошей скоростью до спиртов без декарбоксилирования.

По природе своего действия металл – металлоксидные нанесенные катализаторы, по-видимому, аналогичны гомогенным катализаторам гидрогенолиза эфиров, разработанных Нойори. Эти гомогенные катализаторы с бифункциональными кислотно-основными свойствами обеспечивают эффективную гетеролитическую диссоциацию связи H-H в молекуле водорода. В результате гидрирование/гидрогенолиз карбоновых кислот/эфиров в спирты протекает с высокой скоростью, практически количественно и при очень мягких условиях реакции (T = 50 °C, P_{H₂} = 25 атм). Единственным недостатком остается проблема отделения катализаторов от продуктов.

Степень разработанности темы исследования

Необходимо отметить, что на текущий момент имеется очень мало данных о механизме гидрирования карбоновых кислот на гетерогенных металл – металлоксидных нанесенных катализаторах. Неизвестен механизм активации молекулярного водорода, и как следствие, непонятно, каким образом происходит гидрирование карбоксильной группы. Трудность изучения механизма реакции гидрирования карбоновых кислот на поверхности твердых катализаторов связана с тем, что промышленно важные реакции проводятся в жидкой фазе с использованием растворителей, главным образом воды. Это не позволяет применять ряд физико-химических методов изучения механизма, в частности, метод *in situ* ИК-Фурье спектроскопии. Обойти это ограничение можно, проведя исследование в газовой фазе с

использованием модельной карбоновой кислоты – уксусной – благодаря относительно высокому давлению ее насыщенных паров.

В связи с вышесказанным **целью** данной работы является установление закономерностей каталитического гидрирования многоосновной L-яблочной кислоты на Pt-ReOx нанесенных катализаторах для получения оптически чистых спиртов и лактонов, а также выявление ключевых стадий механизма гидрирования карбоксильной группы на примере уксусной кислоты, включая исследование природы промежуточных соединений и их реакционной способности.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- 1) приготовление и охарактеризование физико-химическими методами Pt-ReOx/C и Pt-ReOx/TiO₂ катализаторов гидрирования карбоновых кислот;
- 2) исследование закономерностей гидрирования L-яблочной кислоты в лактоны и спирты в водных растворах для получения химически и оптически чистых продуктов реакции;
- 3) выявление ключевых промежуточных соединений гидрирования карбоновых кислот на примере уксусной кислоты, и их реакционной способности методами *in situ* ИК-Фурье спектроскопии и теории функционала плотности;
- 4) выявления способа диссоциации молекулы H₂ на Pt-ReOx центрах методом дейтериевого обмена;
- 5) сопоставление скоростей гидрирования и *in situ* измеренных скоростей превращения поверхностных соединений;

Методология и методы исследования

Методология исследования включала в себя приготовление катализаторов, изучение состава нанесенных частиц, их структурных и зарядовых характеристик с помощью физико-химических методов анализа, исследование каталитической активности полученных катализаторов в гидрировании

карбоновых кислот, а также изучение ключевых стадий механизма реакции методом *in situ* ИК-Фурье спектроскопии и квантово-химическими расчетами.

Методы исследования, использовавшиеся в работе:

1. Pt-ReOx катализаторы были синтезированы двумя методами: пропиткой по влагоемкости, и методикой *in situ* каталитического восстановления водородом NH₄ReO₄, предварительно адсорбированного на поверхности Pt/TiO₂.
2. Состав и структура поверхности катализаторов исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), *in situ* околопороговой тонкой структурой рентгеновского спектра поглощения (XANES) и дальней тонкой структурой рентгеновского спектра поглощения (EXAFS).
3. Каталитическое жидкофазное гидрирование яблочной кислоты проводилось в статическом реакторе при постоянном давлении водорода, а газофазное гидрирование уксусной кислоты – в проточном реакторе. Анализ реагентов и продуктов реакции производился методами газовой хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрией.
4. Исследование интермедиатов на поверхности Pt-ReOx катализаторов в процессе гидрирования уксусной кислоты было проведено методом *in situ* ИК-Фурье спектроскопии.
5. Квантово-химические расчёты структуры и зарядового состояния активных центров катализатора, а также частоты колебаний поверхностных интермедиатов были выполнены методом теории функционала плотности с использованием программного пакета VASP 4.5.5.

Научная новизна

1. Приготовлены и охарактеризованы активные, селективные и стабильные Pt-ReOx/C и Pt-ReOx/TiO₂ гетерогенные катализаторы гидрирования карбоновых кислот. Катализаторы охарактеризованы рядом

современных физико-химических методов, в том числе: просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, *in situ* XANES и EXAFS. Впервые доказано, что рений в таких катализаторах находится в низковалентном состоянии Re^{2+} .

2. Впервые проведено жидкофазное каталитическое гидрирование яблочной кислоты на биметаллических гетерогенных катализаторах, а также исследована кинетика этой реакции в широком диапазоне температур и концентраций кислоты. Показано, что яблочная кислота гидрируется в спирты (в основном, 1,2,4-бутантриол и 1,4-бутандиол) через промежуточное образование циклических эфиров – лактонов (в основном, 3-гидрокси- γ -бутиролактон). Установлено, что при низких температурах (90 – 110 °С) и высоких концентрациях (5 – 15 мас.%) яблочная кислота с высокой селективностью (до 98%) гидрируется в лактоны, а при высоких температурах (130 – 150 °С) и низких концентрациях (0,5 – 2 мас.%) она гидрируется преимущественно в спирты.

3. Исследован процесс рацемизации яблочной кислоты и продуктов во всем диапазоне температур реакции. Были подобраны условия для получения не только химически, но и оптически чистых ($ee > 99\%$) 3-гидрокси- γ -бутиролактона и 1,2,4-бутантриола.

4. Впервые, с помощью метода *in situ* ИК-Фурье спектроскопии, обнаружено, что при взаимодействии H_2 с Pt-ReOx образуются гидриды платины. Это следует из наблюдения полосы поглощения, относящейся к этим гидридам. Доказано, что гидриды платины участвуют в гидрировании уксусной кислоты.

5. При взаимодействии уксусной кислоты с катализатором Pt-ReOx/TiO₂ показано образование двух основных типов соединений: бидентатно координированных мостиковых ацетатов и молекулярно адсорбированной уксусной кислоты. На основе кинетического анализа был сделан вывод о том, что именно формы молекулярно адсорбированной

уксусной кислоты являются ключевыми промежуточными соединениями в гидрировании уксусной кислоты на катализаторе Pt-ReOx/TiO₂.

Теоретическая и практическая значимость

Изучены ключевые стадии протекания гидрирования карбоновых кислот на исследуемых нанесенных Pt-ReOx катализаторах, что очень важно, как для фундаментального катализа, так и с практической точки зрения. Были определены ключевые промежуточные соединения этого процесса на исследуемых катализаторах, что позволяет объяснить их высокую селективность в гидрировании карбоновых кислот. Изучено жидкофазное гидрирование яблочной кислоты и определены условия для селективного получения ценных химических продуктов, таких как (S)-3-гидрокси-γ-бутиролактон и (S)-1,2,4-бутантриол. Полученные вещества обладают высокой оптической чистотой, что критически важно, так как эти вещества являются прекурсорами в синтезе лекарственных препаратов, в том числе, холестерин понижающих.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты охарактеризования высокодисперсных активных Pt-ReOx/C и Pt-ReOx/TiO₂ катализаторов методами ПЭМ, РФЭС, *in situ* XANES и EXAFS.

2. Найденные условия получения гидрокси-γ-бутиролактонов, а также 1,2,4-бутантриола с селективностью до 98% и энантиомерным избытком более 99% при гидрировании L-яблочной кислоты на Pt-ReOx/C катализаторе.

3. Результаты идентификации интермедиатов при адсорбции H₂ и уксусной кислоты на Pt-ReOx/TiO₂ катализаторах методом *in situ* ИК-Фурье спектроскопии и теории функционала плотности.

4. Результаты определения реакционной способности интермедиатов гидрирования карбоновых кислот на Pt-ReOx/TiO₂ катализаторах методом *in situ* ИК-Фурье спектроскопии.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных подходов и методик для исследования физико-химических и каталитических свойств катализаторов, а также состава получаемых продуктов. Полученные результаты проверялись на воспроизводимость и сопоставлялись с имеющимися литературными данными.

Основные результаты работы доложены на шести международных и российских научных конференциях: 55-я Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2017); III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, 2017); Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level. 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (Novosibirsk, 2021); IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021); Современная химическая физика: XXXIII симпозиум (Туапсе, 2021), Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии. VII Всероссийская научная молодёжная школа-конференция (Омск, 2023).

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 3-ех статьях в рецензируемых журналах, которые входят в перечень международных систем научного цитирования Scopus и Web of Science. В материалах российских и зарубежных конференций опубликовано 6 тезисов докладов.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Диссертантом были приготовлены образцы катализаторов, проведены каталитические испытания в реакции гидрирования карбоновых кислот. Автор непосредственно участвовал в планировании и проведении ИК-спектроскопических экспериментов, а также в их последующей обработке и интерпретации. Все теоретические квантово-химические расчёты, произведённые в рамках диссертационной работы, были выполнены непосредственно автором работы. Подготовка статей и тезисов

докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 116 страницах, содержит 10 таблиц, 58 рисунков. Список литературы состоит из 158 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** отображена актуальность темы диссертационного исследования и значимость полученных результатов, показана степень разработанности темы и научная новизна работы, сформулирована цель и поставлены задачи, указаны методы исследования, использовавшиеся в работе, обозначены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы и описана структура диссертации.

В **Главе 1** представлен обзор научных исследований, посвященных каталитическому гидрированию карбоновых кислот. Приведен обзор работ, направленных на изучение основных каталитических систем, использующихся для проведения гидрирования различных карбоновых кислот. Обсуждаются как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы, начиная от монометаллических и заканчивая сложными многокомпонентными нанесенными катализаторами. Проведен литературный анализ текущих точек зрения на механизм протекания каталитического гидрирования.

В **Главе 2** (методическая часть) приведены характеристики всех исходных веществ и материалов, использованных в работе. Детально описаны методики приготовления Pt-ReO_x/C и Pt-ReO_x/TiO₂ катализаторов гидрирования карбоновых кислот. Два носителя были выбраны по следующим соображениям: C (активированный уголь) как более кислотоустойчивый и перспективный в реальном каталитическом процессе, TiO₂ – как подходящий для исследования методом *in situ* ИК-Фурье спектроскопии. Изложено описание экспериментальных установок и методик проведения исследований

методами ПЭМ, РФЭС, *in situ* рентгеновской спектроскопии поглощения, *in situ* ИК-Фурье спектроскопии и масс-спектрометрии. Приведено описание установок и методики проведения каталитических испытаний полученных катализаторов.

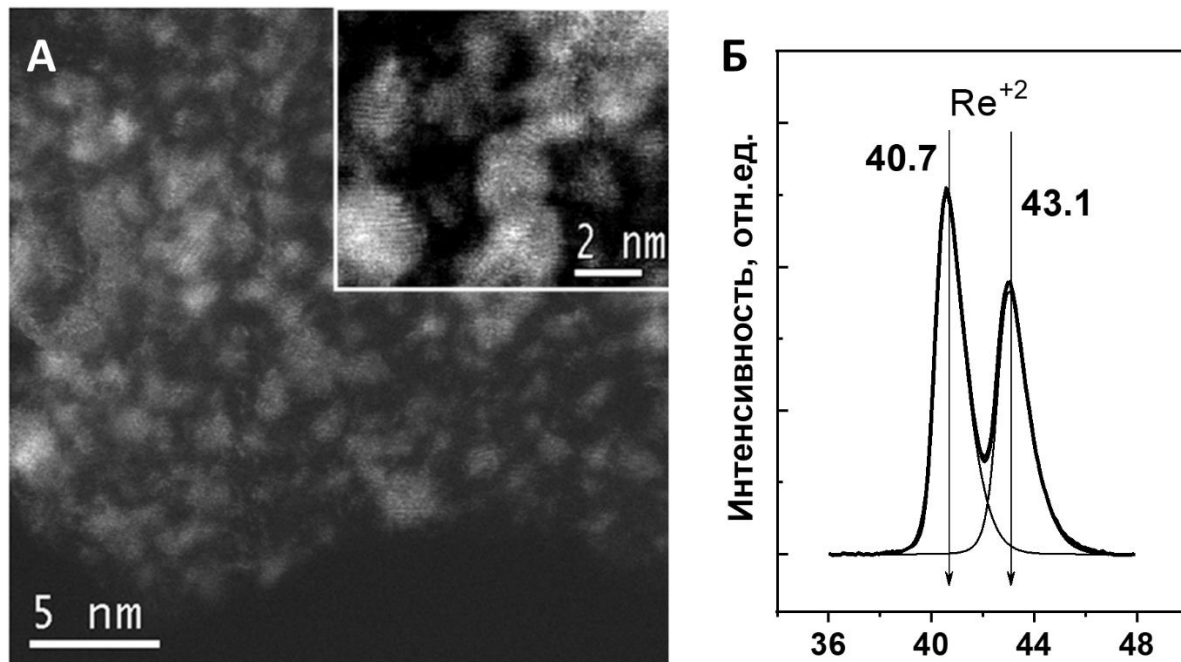


Рисунок 1 – А – снимок ПЭМ; Б – Re_{4f} РФЭС-спектр 10%Pt-20% ReO_x/C катализатора

В **Главе 3** приведено описание полученных в рамках работы результатов каталитического гидрирования яблочной кислоты и их обсуждение. В **разделе 3.1.** описывается подбор Pt- ReO_x катализатора на основе каталитического скрининга для жидкофазного гидрирования яблочной кислоты и обсуждаются результаты его охарактеризования рядом физико-химических методов (ПЭМ, РФЭС, низкотемпературной адсорбцией N_2). Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 1А), на поверхности катализатора Pt- ReO_x/C находятся высокодисперсные частицы размером 1 – 2 нм. Наноразмерные частицы распределены по поверхности достаточно равномерно, и не наблюдаются большие частицы или агломераты частиц. По данным метода РФЭС на поверхности находится платина в металлическом состоянии и рений в зарядовом состоянии 2+ (Рисунок 1Б).

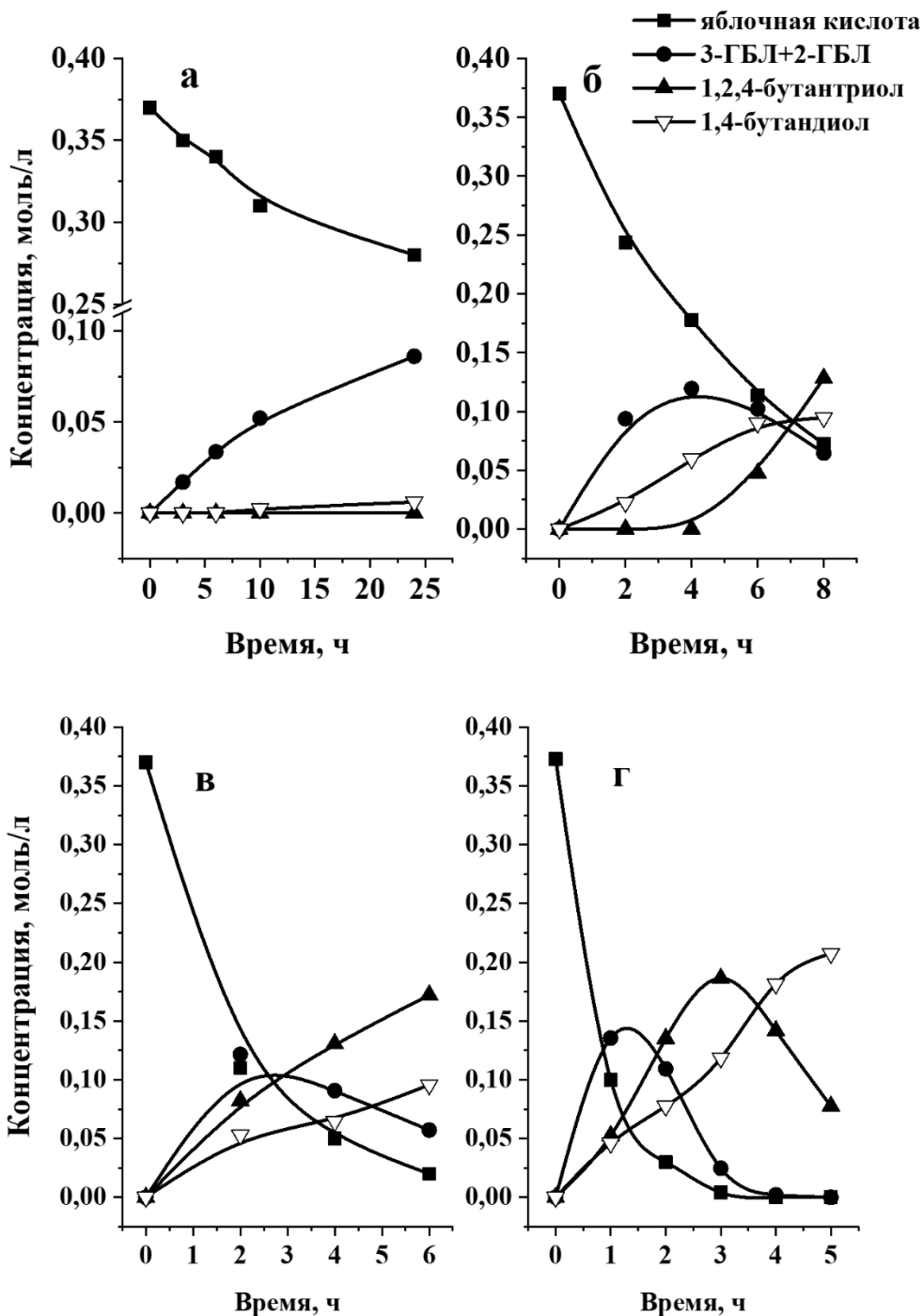


Рисунок 2 – Зависимости концентраций яблочной кислоты и основных продуктов гидрирования на Pt-ReO_x/C катализаторе от времени при разных температурах: а-90 °C, б-110 °C, в-130 °C, г-150 °C (масса катализатора – 2,6 г, C₀ = 5 мас.%, P_{H₂} = 90 атм)

Раздел 3.2. посвящен установлению закономерностей гидрирования яблочной кислоты на Pt-ReO_x/C катализаторе. Было рассмотрено влияние

температуры проведения реакции и начальной концентрации реагентов на кинетические зависимости процесса и селективность по ключевым продуктам реакции. Основными продуктами реакции гидрирования яблочной кислоты были циклические эфиры, такие как 3-гидрокси- γ -бутиролактон и 2-гидрокси- γ -бутиролактон (2-ГБЛ), а также спирты, состоящие главным образом из 1,2,4-бутантриола и 1,4-бутандиола (1,4-БД).

Из рисунка 2 видно, что концентрация яблочной кислоты монотонно убывает в ходе гидрирования, а концентрация 1,4-БД растет. Концентрации же лактонов и 1,2,4-БТ имеют экстремальную зависимость от времени, проходя через максимум.

Было рассмотрено влияние исходной концентрации яблочной кислоты на селективность по продуктам. Также, как и при снижении температуры, рост начальной концентрации яблочной кислоты от 5 до 15 мас.% приводит к появлению задержки в образовании 1,2,4-БТ и получению лактонов с селективностью до 98%.

Мы наблюдали снижение скорости реакции при высоких начальных концентрациях кислоты, что, как мы полагаем, связано с процессом ассоциации кислоты в растворе с образованием связанных водородными связями неактивных/малоактивных димеров или более крупных ассоциатов. Количество этих ассоциатов было определено в **разделе 3.3.** методом ИК-Фурье спектроскопии в зависимости от температуры раствора и концентрации кислоты.

В результате анализа всех полученных кинетических данных, была предложена схема гидрирования яблочной кислоты на Pt-ReO_x/C катализаторе (Рисунок 3).

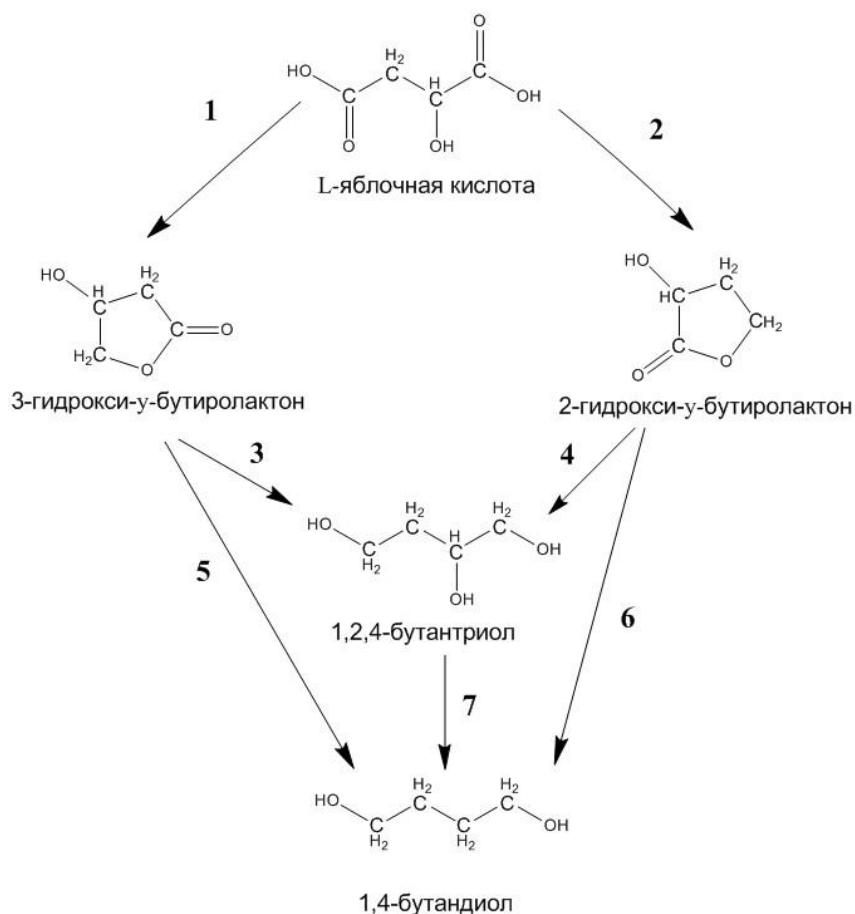


Рисунок 3 – Схема реакции гидрирования яблочной кислоты на Pt-ReO_x/C катализаторе

В разделе 3.4. обсуждается энантиоселективность реакции гидрирования и определение условий проведения реакции для получения оптически чистых продуктов. На основе полученных данных можно предположить, что рацемизация яблочной кислоты происходит без участия катализатора по кето-енольному механизму. Таким образом, чтобы получать оптически чистые продукты, надо максимально исключить вклад рацемизации яблочной кислоты. Способами выполнения этой задачи являются снижение температуры проведения реакции, а также сокращение времени реакции, чтобы кислота не успела рацемизоваться. Таким образом, удалось достичь оптической чистоты получаемых продуктов более 99%.

В Главе 4 приведены результаты исследования ключевых стадий гидрирования карбоновых кислот на Pt-ReO_x катализаторе. Раздел 4.1. посвящен исследованию Pt-ReO_x/TiO₂ катализатора, выбранного для изучения

ключевых стадий, рядом физико-химических методов, таких как: ПЭМ высокого разрешения, РФЭС, XANES, EXAFS. Было показано, что Pt-ReOx/TiO₂ и Pt-ReOx/C катализаторы имеют близкий размер нанесенных частиц, а также практически одинаковую удельную активность и селективность по спиртам. Методом ПЭМ с EDX (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) установлено, что катализатор характеризуется равномерным распределением активного компонента по носителю, высокой дисперсностью рения и платины (Рисунок 4А). Показано, что на поверхности находятся как «крупные» частицы Pt 1 – 2 нм, так и небольшие кластеры Pt-ReOx. Частицы Pt в Pt-ReOx/TiO₂ катализаторе находятся в металлическом состоянии, а Re находится в окисленном состоянии Re²⁺, что было показано как методом РФЭС, так и подтверждено методом *in situ* XANES (Рисунок 4Б).

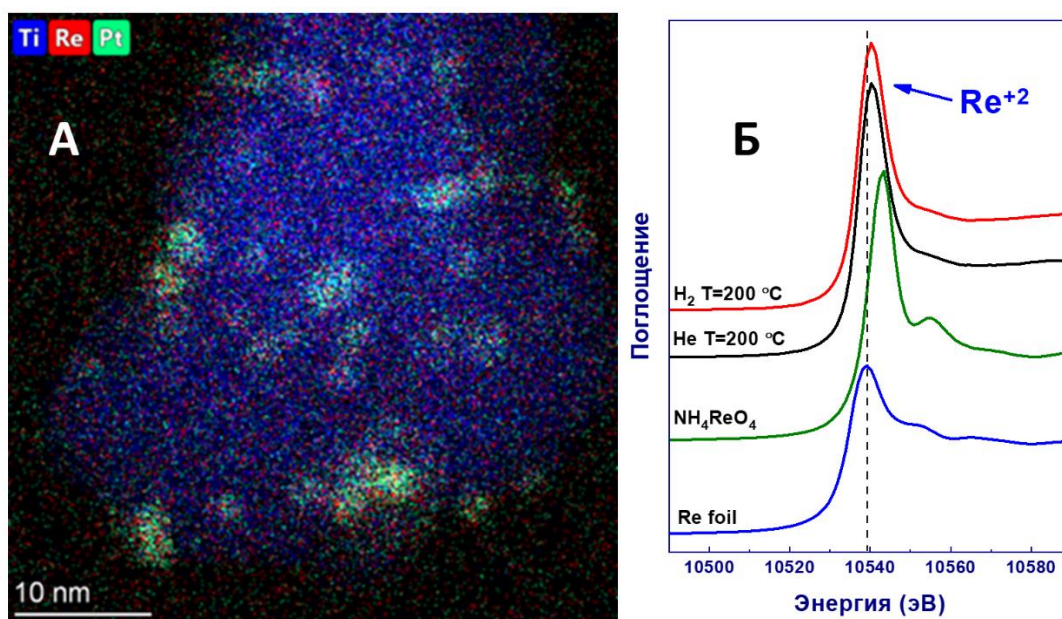


Рисунок 4 – А – снимок ПЭМ с EDX; Б – спектры XANES L₃-края Re 4%Pt-4%ReOx/TiO₂, катализатора

Так как для исследования ключевых стадий механизма гидрирования была выбрана модельная уксусная кислота, были проведены каталитические испытания Pt-ReOx/TiO₂ катализатора в гидрировании уксусной кислоты, что представлено в **разделе 4.2**. Проведенный скрининг показал, что Pt-ReOx/TiO₂ катализатор активен как в газофазном гидрировании уксусной кислоты, так и

в жидкофазном, причем селективность по этанолу в последнем случае достигает 100%. Эти результаты позволяют сделать вывод о корректном использовании уксусной кислоты, как модельного соединения для выявления ключевых стадий реакции гидрирования.

Следующим этапом работы было исследование интермедиатов гидрирования методом *in situ* ИК-Фурье спектроскопии на Pt-ReO_x/TiO₂ катализаторе, представленное в разделе 4.3. Впервые на биметаллических катализаторах гидрирования карбоновых кислот удалось зафиксировать образование полосы Pt-H методом *in situ* ИК-Фурье спектроскопии. Из спектров на рисунке 5 видно, что интенсивность полосы поглощения 2029 см⁻¹ растет со временем, после напуска H₂ в кювету с таблеткой катализатора. Положение данной полосы хорошо согласуется с литературными данными о положении полосы поглощения связи Pt-H.

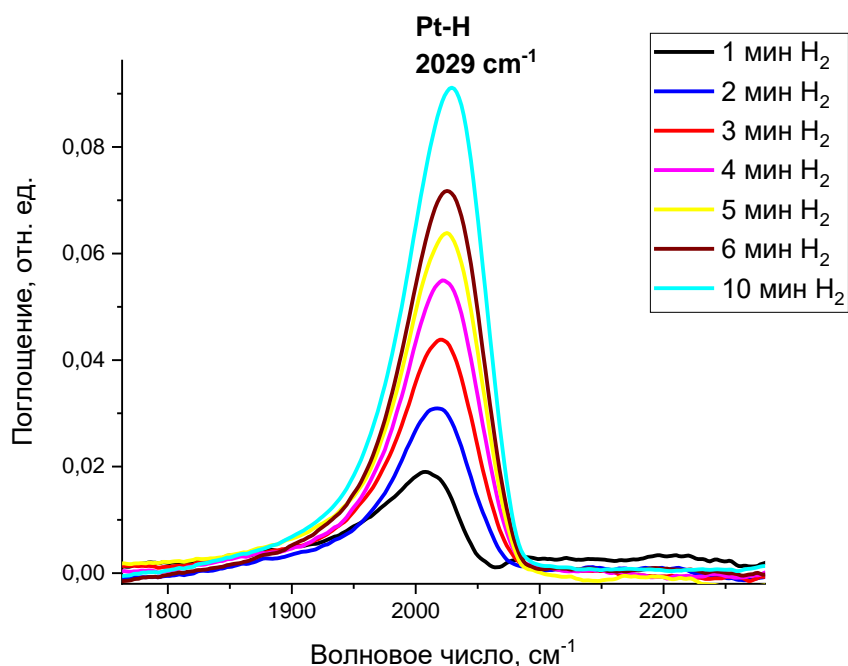


Рисунок 5 – ИК-спектры поверхности катализатора Pt-ReO_x/TiO₂, снятые в режиме на пропускание при T = 200 °C, после обработки катализатора 10 Torr H₂

При адсорбции уксусной кислоты наблюдается образование бидентатно координированных поверхностных ацетатов, которые образуются вследствие диссоциативной адсорбции уксусной кислоты (полосы 1436 и 1523 см^{-1} антисимметричных и симметричных валентных колебаний COO^-) (Рисунок 6А). Кроме того, наблюдается широкая полоса поглощения в области 1650 – 1700 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям C=O связи. Появление этой полосы связано с присутствием на поверхности молекулярно адсорбированной уксусной кислоты.

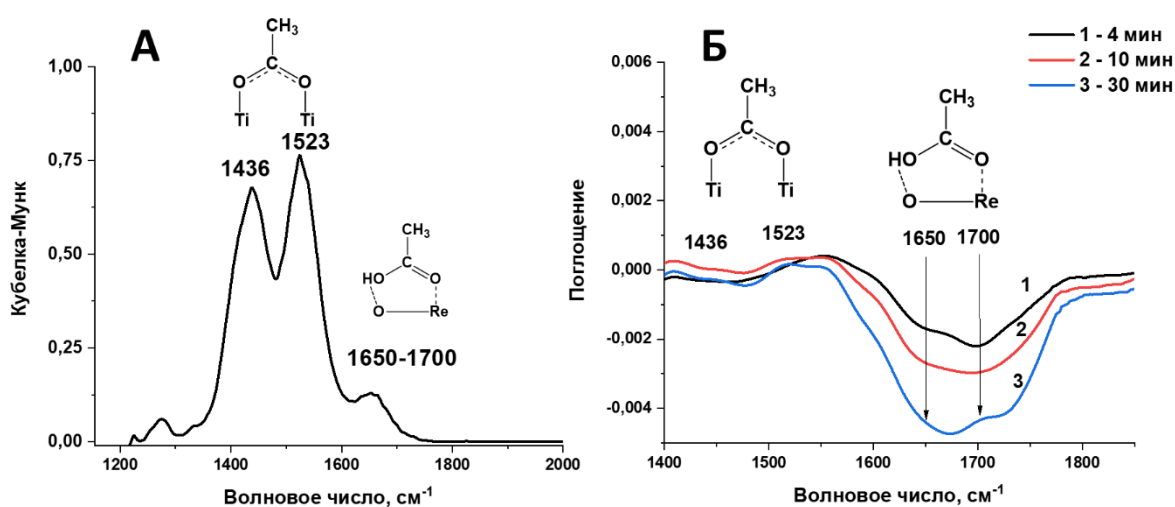


Рисунок 6 – А – ИК-спектры диффузного отражения катализатора Pt-ReOx/TiO₂ при T = 200 °С при взаимодействии с 1% уксусной кислоты в He; Б – Разностные ИК-спектры поверхности катализатора Pt-ReOx/TiO₂ при взаимодействии H₂ с адсорбированной уксусной кислотой при T = 200 °С в зависимости от времени взаимодействия

Для определения реакционной способности интермедиатов уксусной кислоты на предварительно адсорбированную уксусную кислоту на поверхность катализатора был подан H₂, и с течением времени записывались ИК спектры (Рисунок 6Б). В спектрах наблюдается убыль широкой полосы, которую можно описать как сумму двух полос 1645 – 1653 и 1700 см^{-1} , относящихся к двум различным формам молекулярно адсорбированной кислоты. Изменений же интенсивности полос бидентатных ацетатных

структур (область 1436 – 1523 см^{-1}) не наблюдается. Мы сравнили константу газофазного гидрирования уксусной кислоты в проточном реакторе ($0,034 \text{ с}^{-1}$) и константы скорости расходования двух форм молекулярно адсорбированной уксусной кислоты, равных 0,02 и $0,029 \text{ с}^{-1}$. Данные значения констант скорости оказались очень близки, что доказывает, что молекулярно адсорбированные формы кислоты, являются ключевыми интермедиатами в реакции гидрирования уксусной кислоты на Pt-ReOx/TiO₂ катализаторе. Ацетатная форма адсорбированной уксусной кислоты не активна, из-за очень прочной связи с поверхностью катализатора.

Раздел 4.4. посвящен применению метода изотопного обмена для определения пути активации молекулы H₂ на катализаторе Pt-ReOx/TiO₂. Был обнаружен очень быстрый обмен OD/OH-групп на поверхности катализатора, после её взаимодействия с D₂, вследствие диссоциации молекул D₂. Одновременно наблюдалось выделение H₂ и HD в газовую фазу. Одним из основных объяснений быстрого D₂/H₂ и OD/OH обмена является протекающая на активных центрах Pt-ReOx/TiO₂ катализатора гетеролитическая диссоциация водорода.

Для более точной интерпретации экспериментальных данных был проведен ряд квантово-химических расчетов, описанных в **разделе 4.5**. Удалось успешно сопоставить рассчитанные значения частот колебаний поверхностных интермедиатов гидрирования с определенными экспериментально, что подтверждает правильную интерпретацию этих данных. Из данных *in situ* ИК-Фурье спектроскопии было не ясно, на каком центре адсорбируется молекулярная уксусная кислота. Чтобы понять это, были сделаны расчеты оптимизации геометрии комплексов молекулярно адсорбированной уксусной кислоты на поверхности TiO₂ (101) и на Pt-ReOx/TiO₂. Как показали расчеты частота колебания C=O кислоты, адсорбированной на TiO₂ (101), координированной к атому Ti, оказалась равна 1755 см^{-1} , а в случае адсорбции на Pt-ReOx/TiO₂ и координации к атому Re –

1684 cm^{-1} . Экспериментальные значения составляют 1650 и 1700 cm^{-1} , что больше соответствует адсорбции кислоты на центрах Re^{2+} .

В разделе 4.6. на основе результатов работы, представленных в предыдущих разделах главы 4, предлагаются ключевые стадии механизма гидрирования уксусной кислоты на Pt-ReOx/TiO_2 катализаторе (Рисунок 7).

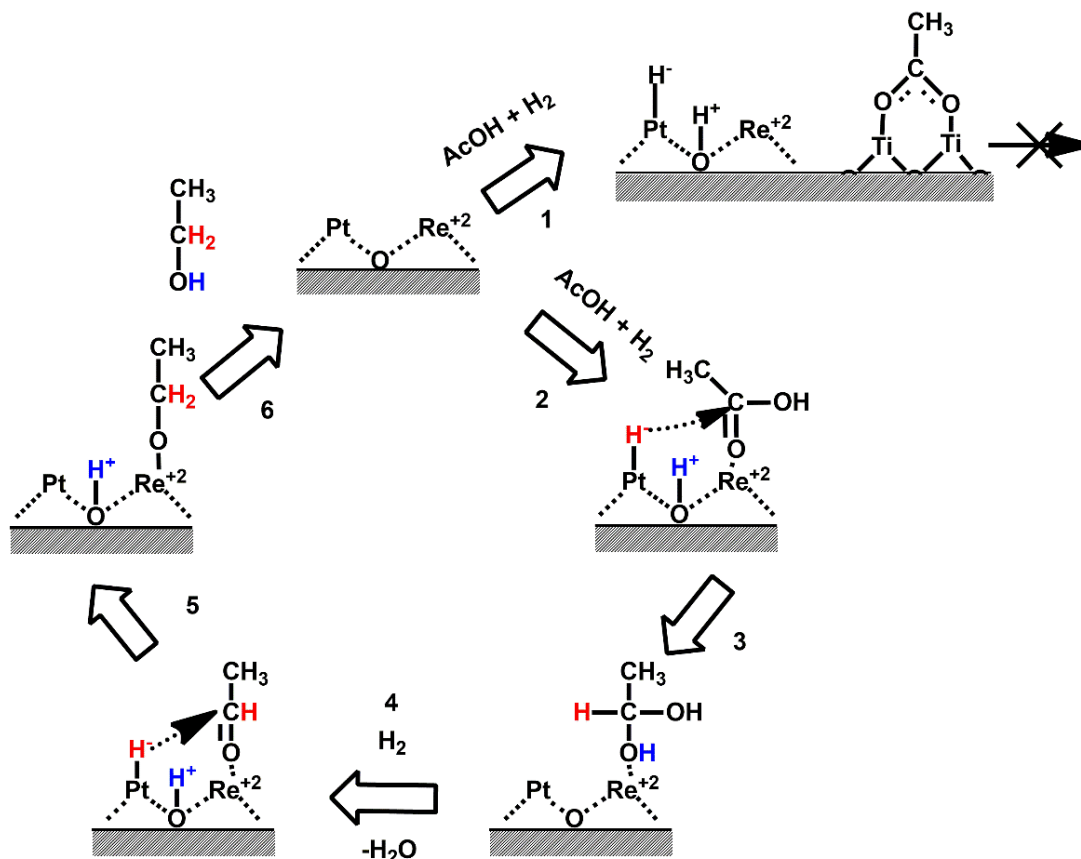


Рисунок 7 – Предполагаемые ключевые стадии гидрирования уксусной кислоты на Pt-ReOx/TiO_2 катализаторе

Как было установлено с помощью метода *in situ* ИК-Фурье спектроскопии, модельная карбоновая кислота – уксусная, при взаимодействии с катализатором образует два основных типа соединений: бидентатно координированные ацетаты (стадия 1) и молекулярно адсорбированную кислоту (стадия 2). При проведении реакции между данными соединениями и водородом удалось установить, что реагируют, в основном, молекулярно адсорбированные формы. Также было показано, что при взаимодействии H_2 с Pt-ReOx/TiO_2 катализатором образуются

поверхностные частицы Pt-H. Согласно данным изотопного обмена, адсорбция H_2 происходит по пути гетеролитической диссоциации (стадии 1-2).

Следующие стадии, по-видимому, представляют собой последовательное присоединение частицы Pt-H к молекулярно адсорбированной кислоте с промежуточным образованием альдегида. Хорошо известно, что альдегиды гидрируются в разы быстрее, чем кислоты, поэтому в продуктах мы его не наблюдали. Альдегиды дальше быстро гидрируются до спиртов, предположительно через алкоксидные частицы (стадии 3 – 5), из которого в дальнейшем образуется этанол (стадия 6).

ВЫВОДЫ

1. Приготовлены активные, селективные и стабильные Pt-ReOx/C и Pt-ReOx/TiO₂ катализаторы гидрирования карбоновых кислот. Установлено, что активный компонент катализатора представляет собой наноразмерные частицы (преимущественно размером 1 – 2 нм), в которых, согласно данным РФЭС и *in situ* XANES, платина находится в металлическом, а рений – в низковалентном оксидном состоянии 2+.

2. Показано, что яблочная кислота гидрируется в спирты (в 1,2,4-бутантриол и 1,4-бутандиол) через промежуточное образование циклических эфиров – лактонов (в основном, 3-гидрокси-γ-бутиролактон) в водных растворах. При низких температурах (90 – 110 °C) и высоких концентрациях (5 – 15 мас.%) яблочная кислота с селективностью до 98% гидрируется в лактоны, а при высоких температурах (130 – 150 °C) и низких концентрациях (0,5 – 2 мас.%) она гидрируется преимущественно в спирты. Были найдены условия для получения не только химически, но и оптически чистых (*ee* > 99%) 3-гидрокси-γ-бутиролактона и 1,2,4-бутантриола.

3. Показано, что при взаимодействии H_2 с Pt-ReOx наблюдается появление поверхностных форм Pt-H, что установлено методом *in situ* ИК-Фурье спектроскопии. При взаимодействии паров уксусной кислоты с

катализатором Pt-ReOx/TiO₂ показано образование двух типов поверхностных соединений: бидентатно координированных ацетатов и молекулярно адсорбированной уксусной кислоты. Рассчитанные методом теории функционала плотности частоты колебаний ключевых интермедиатов хорошо согласуются с частотами, полученными методом *in situ* ИК-Фурье спектроскопии. Показано, что молекулярно адсорбированная кислота локализуется на атомах рения.

4. Данные, полученные при изотопном H/D обмене на Pt-ReOx катализаторах, позволяют сделать вывод о протекании активации молекулы H₂ путем гетеролитической диссоциации.

5. На основе кинетического анализа *in situ* ИК спектров установлено, что именно формы молекулярно адсорбированной уксусной кислоты являются ключевыми промежуточными соединениями в гидрировании уксусной кислоты на катализаторе Pt-ReOx/TiO₂. Показано, что поверхностные формы Pt-H участвуют в гидрировании уксусной кислоты.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Bal'zhinimaev B.S., Paukshtis E.A., Suknev A.P., **Makolkin N. V.** Highly selective/enantioselective Pt-ReOx/C catalyst for hydrogenation of L-malic acid at mild conditions // J. Energy Chem.– Elsevier, 2018.– V. 27.– № 3.– P. 903–912.
2. **Makolkin N. V.**, Kim H.U., Paukshtis E.A., Jae J., Bal'zhinimaev B.S. Reactivity of Platinum Hydrides in the Selective Hydrogenation of Acetic Acid on Pt–ReOx/TiO₂ Catalysts // Catal. Ind.– Pleiades journals, 2020.– V. 12.– № 4.– P. 316–322.

3. **Makolkin N. V.**, Paukshtis E.A., Kaichev V. V., Suknev A.P., Bal'zhinimaev B.S., Kim H.U., Jae J. Key Intermediates in the Hydrogenation of Carboxylic Acids on the Pt–ReOx/TiO2 Catalyst // Catal. Ind.– Pleiades Publishing, 2022.– V. 14.– № 4.– P. 336–342.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н. Паукштису Евгению Александровичу за всестороннюю помощь при выполнении данной диссертационной работы и множество ценных советов.

Особую благодарность автор выражает д.х.н. Бальжинимаеву Баиру Сыдыповичу за постановку темы этой диссертационной работы и научное руководство на первом этапе её выполнения.

Автор выражает благодарность сотрудникам Института катализа СО РАН за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов: к.х.н. Сукневу А. П., к.х.н. Ковалеву Е.В., к.х.н. Деревщикову В.С., к.х.н. Колганову А.А., д.х.н. Каичеву В.В., Аллерборн И.Ф., к.х.н. Юдиной Е.С., к.х.н. Сараеву А.А., к.х.н. Кремневой А. М., к.х.н. Герасимову Е.Ю. Аюпову А.Б., к.х.н. Шашкову М.В. Автор также благодарит сотрудников Пусанского национального университета Ph.D. Jae Jungho и Kim Han Ung за помощь в приготовлении образцов катализаторов.

МАКОЛКИН Никита Вячеславович

**ГИДРИРОВАНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА Pt-ReO_x
НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ: КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И КЛЮЧЕВЫЕ СТАДИИ РЕАКЦИИ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 27.11.2023. Заказ № 65. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5.