

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи

Ван Ячжоу

Исследование каталитических свойств никель-фосфидных катализаторов в
реакциях восстановительного аминирования этиллевулината и карбонильных
соединений в проточном режиме

1.4.14 «Кинетика и катализ»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук
Бухтиярова Галина Александровна

Новосибирск – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Восстановительное аминирование левулиновой кислоты и её эфиров до N-замещённых 5-метил-2-пирролидонов.....	11
1.2. Восстановительное аминирование карбонильных соединений в проточном режиме	25
1.3. Способы приготовления и свойства катализаторов на основе фосфидов никеля	28
1.3.1. Строение фосфидов никеля	28
1.3.2. Приготовление никель-фосфидных катализаторов	32
1.3.3. Применение никель-фосфидных катализаторов в реакциях превращения продуктов переработки биомассы	38
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	44
2.1. Реактивы и материалы	44
2.2. Приготовление катализаторов	45
2.2.1. Нанесённые катализаторы	45
2.2.2. Массивные катализаторы	47
2.3. Методы исследования катализаторов	47
2.4. Исследование каталитических свойств	49
2.5. ^1H и ^{13}C ЯМР спектры N-гексил-5-метил-2-пирролидона	54
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	57
3.1. Физико-химические свойства никель-фосфидных катализаторов	57
3.1.1. Нанесённые катализаторы	57
3.1.2. Массивные катализаторы	71
3.2. Восстановительное аминирование этилового эфира левулиновой кислоты	75
3.2.1. Влияние носителя и способа приготовления на свойства никель-фосфидных катализаторов в реакции восстановительного аминирования этилового эфира левулиновой кислоты.....	75

3.2.2 Влияние условий реакции на свойства катализатора NiP/SiO_2_A600 в реакции восстановительного аминирования ЭЛ первичными аминами	86
3.3. Восстановительное аминирование различных карбонильных соединений на катализаторе оптимального состава.....	96
ВЫВОДЫ	102
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	104
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	105

ВВЕДЕНИЕ

Азотсодержащие соединения являются промышленно важными органическими веществами, которые широко используются в самых разных отраслях промышленности. Так, вторичные амины являются коммерчески важными промежуточными продуктами в производстве широкого спектра лекарственных препаратов, агрохимикатов, продуктов тонкого органического синтеза [1, 2]. N-алкил-5-метил-2-пирролидиноны могут применяться в качестве альтернативы канцерогенному растворителю N-метил-2-пирролидону, а также в качестве исходных соединений для получения поверхностно-активных веществ, агрохимикатов и фармацевтических препаратов [3-5].

Истощение запасов ископаемого топлива и происходящая в процессе его использования эмиссия парниковых газов стимулируют исследования, направленные на использование возобновляемых ресурсов в качестве сырья для химической промышленности [6-8]. Несъедобная лигноцеллюлозная биомасса рассматривается, как потенциально широкодоступный ресурс для производства биотоплив и многих других ценных химических продуктов.

В последние годы особую актуальность приобретает разработка новых процессов переработки полупродуктов превращения биомассы, так называемых «молекул-платформ», такие как фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол, левулиновая кислота и др., которые впоследствии могут послужить заменителями ископаемого сырья при производстве продуктов тонкой химии и биотоплива [7-10]. Левулиновая кислота и её сложные эфиры являются одними из наиболее перспективных соединений, образующихся из лигноцеллюлозной биомассы, так как могут быть преобразованы в широкий спектр ценных продуктов. Одними из таких соединений являются N-алкил-5-метил-2-пирролидиноны [10]. Восстановительное аминирование эфиров левулиновой кислоты (например, этиллевулината, ЭЛ) первичными алифатическими аминами на гетерогенных катализаторах с использованием молекулярного водорода в качестве восстановителя является привлекательным подходом для получения N-алкил-5-метил-2-пирролидонов [11-13]. Данный процесс успешно реализован в присутствии катализаторов, содержащих

платиновые металлы (Pt, Pd и Ru), однако высокая стоимость таких систем стимулировали поиск эффективных катализаторов на основе переходных металлов [11, 13, 14].

Основная масса исследований по вышеописанной тематике проводилась в реакторах периодического действия. Между тем, проточные реактора имеют ряд преимуществ перед традиционными реакторами периодического действия, которые включают более эффективное трехфазное взаимодействие газ-жидкость-катализатор и более точный контроль реакционных параметров, что позволяет повысить производительность и снизить образование побочных продуктов. Кроме того, использование проточных систем облегчает масштабирование и повышает безопасность процесса [15, 16].

Никель-фосфидные катализаторы привлекают большое внимание исследователей и активно исследуются в реакциях гидроочистки (гидрообессеривании) и гидродеоксигенации биомассы (модельных соединений) вследствие наличия в их составе, как металлических, так и кислотных центров [17, 18]. Поскольку процесс восстановительного аминирования эфиров левоулиновой кислоты включает стадии образования имина и внутримолекулярного амидирования, катализируемые кислыми центрами [10, 11], фосфидные катализаторы представляют интерес для использования в этой реакции. Кроме того, представляет интерес исследование каталитических свойств никель-фосфидного катализатора оптимального состава в реакциях восстановительного аминирования других карбонильных соединений, в том числе соединений природного происхождения.

Целью работы являлось исследование каталитических свойств нанесённых никель-фосфидных катализаторов в реакции восстановительного аминирования этиллевулината и ряда других карбонильных соединений в присутствии молекулярного водорода в проточном режиме.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи**:

1. Синтезировать широкий набор никель-фосфидных катализаторов, отличающихся природой носителя (Al_2O_3 , SiO_2) и предшественников активного компонента, условиями формирования фосфидной фазы.

2. Провести сравнительное исследование никель-фосфидных катализаторов, отличающихся составом и условиями приготовления, в реакции восстановительного аминирования этиллевулината гексиламином в проточном реакторе, выбрать оптимальный образец.
3. Исследовать влияние условий проведения реакции (соотношение реагентов, природа растворителя, температура, давление, скорости подачи водорода и реакционной смеси) на свойства катализатора оптимального состава в реакции этиллевулината с гексиламином.
4. Исследовать влияние строения первичного амина и карбонильного соединения на активность и селективность никель-фосфидного катализатора оптимального состава в реакциях восстановительного аминирования.

Научная новизна работы

1. Впервые выполнен синтез N-замещённых 5-метил-2-пирролидонов (ГМП) путем взаимодействия этиллевулината с первичными аминами в присутствии водорода и никель-фосфидных катализаторов.
2. Обнаружено, что выход N-гексил-5-метил-2-пирролидона зависит от используемого носителя и способа приготовления катализатора (температуры восстановления, природы фосфорного прекурсора). Катализатор $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, приготовленный с использованием $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и восстановленный при температуре 600 °С, продемонстрировал наиболее высокий выход ГМП, который достигал 98% при использовании толуола в качестве растворителя и проведении реакции в проточном режиме. Катализаторы $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показали заметно более низкую селективность по ГМП из-за высокой скорости превращения этиллевулината (ЭЛ) в гамма-валеролактон.
3. Установлено, что на селективность образования пирролидонов на катализаторе $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ оказывает влияние природа растворителя и первичного амина. При взаимодействии ЭЛ с алифатическими аминами наблюдается более высокий выход целевого продукта, чем в реакциях с производными анилина. Выход N-гексил-5-метил-2-пирролидона резко снижается при использовании спиртовых

растворителей (изопропанола и метанола), что связано с протеканием побочной реакции алкилирования *n*-гексиламина.

4. Показано, что катализатор $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ также обеспечивает высокий выход вторичных аминов в реакции восстановительного аминирования различных альдегидов и кетонов *n*-гексиламином в проточном реакторе.

Практическая значимость работы

Установленные в работе закономерности могут служить основой для разработки новой, более эффективной технологии получения *N*-алкил-5-метил-2-пирролидонов из ЭЛ и первичных аминов с использованием проточного реактора. Такой подход позволяет минимизировать объемы отходов за счет использования водорода в качестве восстановителя. Сравнительное исследование никель-фосфидных катализаторов в перспективе позволит создать эффективные катализаторы для получения различных *N*-замещённых 5-метил-2-пирролидонов, которые широко используются в промышленности.

Методология и методы исследования

Методология исследования включает в себя приготовление нанесённых Ni_2P -содержащих катализаторов, отличающихся природой носителя (Al_2O_3 , SiO_2), предшественников активного компонента, условиями формирования фосфидной фазы, и сравнение их каталитических свойств в реакциях восстановительного аминирования в присутствии водорода в проточном реакторе. В результате сравнительного исследования образцов в реакции восстановительного аминирования этиллевулината был выбран оптимальный образец и проведено исследование влияния условий реакции, структуры первичного амина на выход целевого продукта в реакции восстановительного аминирования этиллевулината; изучены реакции взаимодействия карбонильных соединений и аминов, отличающихся строением. Приготовленные катализаторы были всесторонне охарактеризованы физико-химическими методами (РФА, ПЭМВР, NH_3 -ТПД и др.) с использованием современного оборудования.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования реакции восстановительного аминирования этиллевулината первичными аминами на нанесённых никель-фосфидных катализаторах в присутствии молекулярного водорода в проточном реакторе.
2. Выводы о влиянии способа приготовления катализатора (температуры восстановления, природы фосфорного прекурсора) и природы носителя на свойства никель-фосфидных катализаторов в реакции этиллевулината с *n*-гексиламином.
3. Вывод о влиянии соотношения реагентов, растворителя и природы заместителя в первичном амине на селективность образования *N*-замещённых 5-метил-2-пирролидонов на катализаторе $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$.
4. Результаты исследования катализатора $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ в синтезе вторичных аминов по реакции восстановительного аминирования различных альдегидов и кетонов *n*-гексиламином в присутствии молекулярного водорода в проточном режиме.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов основана на применении современных подходов при приготовлении и охарактеризовании никель-фосфидных катализаторов, методик исследования каталитических свойств. Результаты работы были опубликованы в рецензируемых научных журналах, ряд выявленных закономерностей хорошо согласуются с литературными данными. Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих научно-практических конференциях: 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (Новосибирск, 2021), IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021), IV Байкальский материаловедческий форум (Республика Бурятия, 2022), VI Школа молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (Красноярск, 2022).

Личный вклад соискателя

Автор диссертации принимал участие в постановке задач и планировании

исследований, самостоятельно синтезировал образцы нанесённых никель-фосфидных катализаторов, проводил каталитические эксперименты, обрабатывал и анализировал результаты экспериментов, принимал участие в интерпретации данных физико-химических методов исследования катализаторов. Наряду с этим, автор активно участвовал в подготовке материалов для публикации в виде статей в научных журналах, докладывал полученные результаты на российских и международных конференциях.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах и 4 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертация включает введение, три главы, выводы и список литературы, состоящий из 145 ссылок на оригинальные работы. Общий объём диссертации составляет 122 страницы текста и содержит 37 рисунков и 12 таблиц.

Первая глава представляет собой литературный обзор, где рассмотрены примеры использования гетерогенных катализаторов в реакциях восстановительного аминирования левоулиновой кислоты и её сложных эфиров, а также методы приготовления никель-фосфидных катализаторов. Основное внимание уделено синтезу N-алкил-5-метил-2-пирролидинонов в присутствии катализаторов, содержащих переходные металлы. Вторая глава содержит описание экспериментальных методик, использованных в работе. Приведены методики приготовления катализаторов, описаны используемые в работе физико-химические методы исследования, методики проведения каталитических экспериментов и анализа продуктов реакции. В третьей главе представлены результаты по исследованию физико-химических свойств никель-фосфидных катализаторов, синтезированных при выполнении работы. Также описаны результаты исследования полученных образцов в реакции получения N-замещённых-5-метил-2-пирролидонов из этиллевулината и первичных аминов в проточном реакторе с использованием

молекулярного водорода в качестве восстановителя. Проанализировано влияние условий приготовления катализатора (природы носителя и прекурсора, температуры восстановления) на каталитические свойства никель-фосфидных катализаторов. Кроме того, было исследовано взаимодействие различных альдегидов и кетонов с первичными аминами на никель-фосфидном катализаторе оптимального состава.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Азотсодержащие соединения различного строения являются промышленно важными органическими веществами, которые широко используются в самых разных отраслях промышленности для производства лекарственных препаратов, агрохимикатов, поверхностно-активных веществ, продуктов тонкого органического синтеза [1-5]. N-алкил-5-метил-2-пирролидиноны могут применяться в качестве альтернативы канцерогенному растворителю N-метил-2-пирролидону, а также в качестве исходных соединений для получения агрохимикатов и фармацевтических препаратов [5]. Растущий интерес к этим продуктам побуждает к постоянным усилиям по разработке более эффективных и экологически чистых методов их синтеза, которые чаще всего основываются на использовании гетерогенных катализаторов для реализации целевых процессов, в которых восстановителем является газообразный водород. Такой подход позволяет сократить число технологических стадий, а также уменьшить количество отходов благодаря использованию экологически безопасного восстановителя [15, 16]. Восстановительное аминирование эфиров левоулиновой кислоты и карбонильных соединений аминами является перспективным подходом для синтеза N-алкил-5-метил-2-пирролидинонов и вторичных аминов.

Актуальными направлениями в этой области исследования является замена активных компонентов катализаторов на основе благородных металлов более дешевыми и доступными системами, а также использование продуктов переработки возобновляемых ресурсов в качестве сырья для проведения реакций [7, 8, 14]. С этой точки зрения особый интерес представляют молекулы-платформы, такие, как левоулиновая кислота и ее эфиры, фурфурол и др.

1.1. Восстановительное аминирование левоулиновой кислоты и её эфиров до N-замещённых 5-метил-2-пирролидонов

N-метил-2-пирролидон (NMP) является универсальным соединением, которое может быть использовано в различных промышленных процессах [19]. К таким процессам относятся нефтехимическая переработка, синтез полимеров и

промежуточных соединений в фармацевтической и агрохимической промышленности, производство литий-ионных батарей [20, 21]. NMP является апротонным диполярным растворителем, полностью растворимым в воде, что объясняет его широкое применение. Однако, его высокая стоимость и нежелательные токсикологические свойства (вызывает рак [22] и снижает репродуктивную функцию [23]) привели к поиску альтернативы этому соединению [5, 24]. N-алкил-5-метил-2-пирролидоны могут быть использованы как заместители N-метил-2-пирролидона [5, 20]. В промышленности N-алкил-5-метил-2-пирролидоны получают с помощью жидко-фазного процесса. Лактоны, получаемые из ископаемых видов топлива, взаимодействуют с водными алкиламинами с последующим гидрированием на Pd или Rh-нанесенных катализаторах при 100 °C и 55 бар в водороде [25]. Недостатками данного процесса являются высокая стоимость лактонов и высокое давление водорода, которое должно быть снижено по экономическим причинам. Для получения N-гетероциклов можно использовать левулиновую кислоту [26-28]. Эта кислота может быть получена прямо из лигноцеллюлозной биомассы путем кислотного гидролиза [29-31]. В структуре левулиновой кислоты присутствует одна карбонильная и одна карбоксильная группа. Они могут взаимодействовать с аминами с образованием иминов и амидов, соответственно. Таким образом, основным путем для производства N-алкил-5-метил-2-пирролидонов является восстановительное аминирование левулиновой кислоты или ее эфиров (метил- или этиллевулинат) [10, 14, 20, 32].

Восстановительное аминирование левулиновой кислоты/этиллевулината аминами проходит в присутствии гомогенных или гетерогенных катализаторов, которые будут описаны ниже. В патенте [33] было показано, что нанесенные катализаторы с гидрирующей функцией способствуют протеканию этой реакции. В качестве активного металла с гидрирующей функцией могут быть использованы благородные металлы (Pt-, Pd-, Ir-, Au-, Ru-) и неблагородные металлы (Ni, Cu). В промышленности предпочтительнее использовать гетерогенные катализаторы ввиду их более легкого отделения от продуктов реакции и возможного повторного использования после регенерации.

В зависимости от используемого катализатора было выделено два механизма восстановительного аминирования этиллевулината. Для Pt-нанесенных катализаторов процесс включает три стадии (Рисунок 1.1) [34]:

- 1) образование соответствующего имина путем катализируемого кислотой аминирования карбонильной группы первичным амином;
- 2) катализируемое металлом гидрирование имина до вторичного амина;
- 3) катализируемая кислотой циклизация с образованием амидной связи.

В результате протекания трех стадий формируется необходимый N-замещенный-5-метил-2-пирролидон с выделением побочного продукта - спирта. Таким образом, присутствие кислотных центров в катализаторе является важной особенностью.

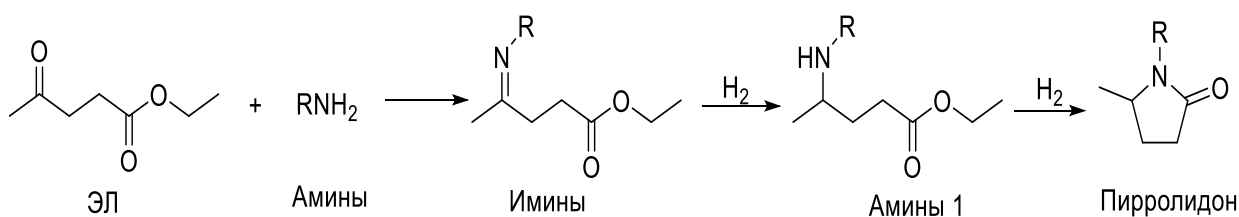


Рисунок 1.1 – Схема восстановительного аминирования левулиновой кислоты аминами на Pt-содержащих катализаторах [34]

В одной из работ для Ni-содержащего нанесенного катализатора была предложена схема, согласно которой процесс формирования пирролидонов идет без образования имина в качестве промежуточного соединения [35]. Процесс, рассмотренный на примере левулиновой кислоты и бензиламина, включает четыре стадии (Рисунок 1.2):

- 1) образование амида;
- 2) внутримолекулярная циклизация с образованием циклического кетоаминоспирта;
- 3) дегидратация кетоаминоспирта с образованием двойной –C=C– связи;
- 4) гидрирование промежуточного соединения до пирролидона.

По мнению авторов, в данном случае скорость-лимитирующей реакцией является гидрирование, которое связывают с адсорбцией алкенового интермедиата и водорода на поверхности никеля. Авторы не обнаружили взаимосвязи между

кислотностью носителя катализатора и выходом пирролидона.

Чаще всего в восстановительном аминировании левулиновой кислоты или алкиллевулинатов аминами используются Pt-нанесенные катализаторы. Это связано с тем, что платина обладает высокой гидрирующей функцией [36, 37], которая необходима для протекания указанной реакции. Кроме того, наличие кислотных центров на поверхности катализатора необходимо для протекания первой (образование имина) и третьей (циклизация с образованием амидной связи) стадий восстановительного аминирования левулиновой кислоты или этиллевулината на Pt-катализаторах. Природа и модификация носителей, различающихся кислотностью, также влияют на активность катализаторов в данной реакции.

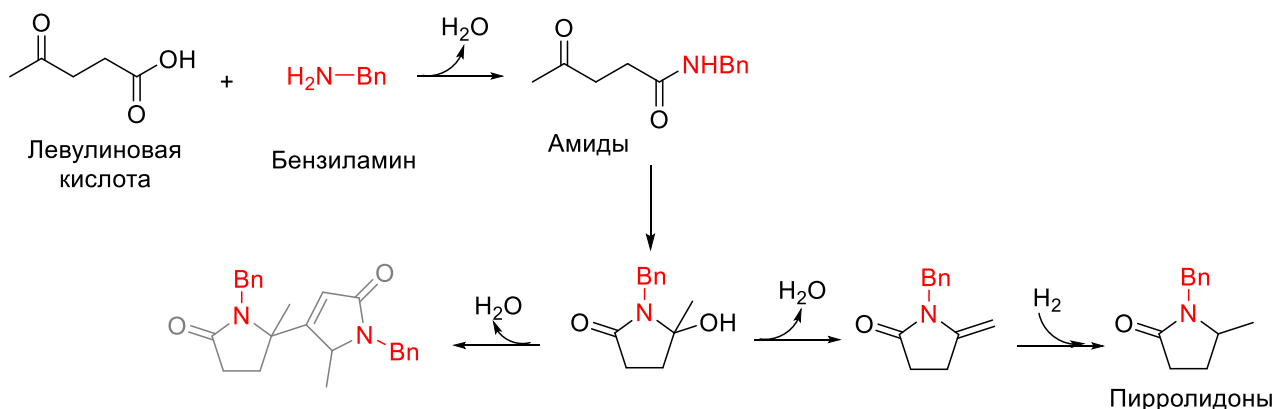


Рисунок 1.2 – Схема восстановительного аминирования левулиновой кислоты аминами на Ni-содержащем катализаторе [35]

В качестве носителя в большом количестве работ использовался TiO_2 [34, 38, 39], который был модифицирован различными методами для повышения выхода пирролидона. Авторами [38] в реакции восстановительного аминирования левулиновой кислоты октиламином в качестве катализаторов была использована серия образцов $5\%\text{Pt}-\text{MO}_x/\text{TiO}_2$ ($\text{M} = 7 \text{ wt } \% \text{ V, Cr, Mo, W, Re}$). Реакция проводилась при температуре 100°C , давлении 3 бара в отсутствии растворителя в течение 20 часов. Известно, что оксиды переходных металлов (MoO_x , NbO_x , and ReO_x) обладают льюисовскими кислотными центрами, что способствует восстановлению $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ связей [40, 41]. Поэтому оксиды в составе катализаторов могут влиять на активность полученных $5\%\text{Pt}-\text{MO}_x/\text{TiO}_2$ катализаторов. В качестве промоторов были выбраны следующие металлы: V, Cr, Mo, W, Re. При этом такой выбор не был обоснован

авторами. Было показано, что выход пирролидона уменьшается в ряду: Mo (99%) > V (74%) > W (69%) > Re (58%) > без промотора (51%) > Cr (42%). Таким образом, наиболее активным катализатором является образец 5%Pt-MoO_x/TiO₂, кислотные центры которого взаимодействуют сильнее с карбоксильным кислородом [38].

Другая попытка улучшить каталитические свойства катализатора Pt/TiO₂ заключалась в декорировании кристаллических граней платины с помощью TiO_x [34]. Это было сделано восстановлением предшественника Pt/TiO₂ при 450 °C в течение 3 часов в токе водорода. Декорирование кристаллов платины с помощью покрытия TiO_x предотвращает выщелачивание частиц платины. Выщелачивание активных частиц с поверхности катализатора в раствор может происходить при проведении реакции в жидкой среде. Это может приводить к необратимой дезактивации катализатора [42]. Сравнение каталитической активности декорированного 0.2%Pt/TiO_{2D} и не декорированного 0.2%Pt/TiO_{2ND} катализаторов проводили в реакции восстановительного аминирования этиллевулината с виниланилином при 120 °C и давлении водорода 10 бар в течение 2 часов в отсутствии растворителя. Было показано [34], что и конверсия этиллевулината (90 и 46%), и выход пирролидона (85 и 28%) выше для декорированного образца. Это связано с тем, что в случае 0.2%Pt/TiO_{2ND} катализатора происходит гидрирование виниловой группы амина, то есть хемоселективность недекорированного образца очень низкая.

Отсутствие выщелачивания активных частиц платины с поверхности катализатора было показано с помощью дополнительного эксперимента [34]. Восстановительное аминирование этиллевулината октиламином в присутствии 0.2%Pt/TiO_{2D} проводили в течение 60 минут. После этого катализатор был отфильтрован, а реакцию проводили в течение последующих 6 часов. Однако, дальнейшее превращение этиллевулината не было зафиксировано. Это говорит о том, что катализатор стабилен, и частиц платины не оказалось в реакционном растворе [34].

Эти же авторы [43] проводили исследования каталитической активности платины, нанесенной на нанотрубки TiO₂ (0.2% Pt/TiO₂-NT), для получения

пирролидона путем восстановительного аминирования этиллевулината анилином при 120 °С и давлении водорода 10 бар. Нанотрубки TiO_2 были выбраны в качестве носителя из-за их высокой удельной поверхности и эффективной дисперсии частиц платины на поверхности катализатора. Удельная поверхность катализатора 0.2% Pt/ TiO_2 -NT выше, чем для образца 0.2% Pt/ TiO_2 -NT (261 и 63 м²/г). Однако, его каталитическая активность ниже по сравнению с образцом, приготовленным с использованием стандартного TiO_2 [43]. Более длительное время эксперимента (48 часов вместо 6 часов) необходимо для получения высокой конверсии этиллевулината (85%) и высокого выхода пирролидона (83%). Хотя при использовании TiO_2 в качестве носителя уже за 6 часов достигаются 98% конверсии и 91% выхода. Это связано с низкой кислотностью нанотрубок TiO_2 . Поэтому для получения высокоактивных Pt-нанесенных катализаторов необходимо учитывать кислотность носителей [43].

Обычно [34, 38, 43, 44] восстановительное аминирование левулиновой кислоты или этиллевулината аминами проводится при высоких температурах (100-150 °С) и высоких давлениях водорода (3-10 бар). Поэтому ряд авторов [13, 39] сделали попытку разработать эффективный катализатор для проведения реакции в условиях окружающей среды.

Было проведено сравнение двух катализаторов (2%Pt/P- TiO_2 [39] и 5%Pt/c-C [13]) в реакции восстановительного аминирования левулиновой кислоты октиламином в метаноле при температуре 25-30 °С и давлении водорода 1 бар в течение 3-4 часов. Метанол был выбран в качестве растворителя, чтобы понизить вязкость реакционного раствора. Протонные полярные растворители позволяют повысить активность катализаторов из-за способности этих растворителей ускорять как конденсацию карбонильных и аминных функциональных групп, так и последующую циклизацию. В отсутствие растворителя у раствора высокая вязкость, что не позволяет проводить реакцию в условиях окружающей среды [39]. В катализаторе 2%Pt/P- TiO_2 в качестве носителя использовались пористые нанолиты TiO_2 [39]. Тогда как в образце 5%Pt/c-C носителем был углерод, полученный из

целлюлозы [13]. Такой носитель может быть перспективным в реакции восстановительного аминирования из-за наличия сильных кислотных центров, которые получают из групп $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$. На обоих вышеуказанных катализаторах выход пирролидона составил 97%. Следует отметить две особенности этих образцов. Углеродный носитель дешевле, более устойчив и экологически чист по сравнению с пористым TiO_2 . Однако, содержание платины в катализаторе 5%Pt/c-S выше, чем в 2%Pt/P- TiO_2 , что может негативно влиять на общую стоимость катализатора.

Небольшое количество экспериментов по восстановительному аминированию леволиновой кислоты/этиллевулината было проведено с использованием других благородных металлов, таких как Pd, Au, Ru и Ir [45-51].

Активность катализаторов на основе наночастиц индивидуальных металлов Au и Pd, а также их сплавов Au_xPd_y ($\text{Au}_{24}\text{Pd}_{76}$, $\text{Au}_{40}\text{Pd}_{60}$, $\text{Au}_{66}\text{Pd}_{34}$ и $\text{Au}_{84}\text{Pd}_{16}$), нанесенных на углерод, была исследована в реакции восстановительного аминирования этиллевулината октиламином при 85 °C и давлении водорода 1 бар [45]. Образец Au/C является неактивным катализатором, а Pd/C обладает умеренной активностью. Сплавы AuPd проявляют более высокую активность по сравнению с монометаллическими катализаторами. Выход пирролидона после 12 часов эксперимента увеличивается в ряду: Au (0%) > Pd (~50%) > $\text{Au}_{84}\text{Pd}_{16}$ (~70%) > $\text{Au}_{24}\text{Pd}_{76}$ (~85%) > $\text{Au}_{40}\text{Pd}_{60}$ (~90%) > $\text{Au}_{66}\text{Pd}_{34}$ (99%). По мнению авторов [45], высокая активность $\text{Au}_{66}\text{Pd}_{34}$ может быть обусловлена образованием «электрон-дефицитного» палладия, способствующего протеканию восстановительных реакций. Также формируется подходящая степень льюисовской кислотности Pd, наличие которой имеет решающее значение для восстановительного аминирования леволиновой кислоты, как было показано раньше [34].

Кислотность катализаторов также может регулироваться выбором носителя. Авторы работы [46] провели исследование каталитических свойств трех образцов Pd/ TiO_2 , Pd/ Al_2O_3 и Pd/ ZrO_2 в реакции восстановительного аминирования леволиновой кислоты октиламином при 90 °C и давлении водорода 5 бар в течение

12 часов. Выход пирролидона составил 22, 66 и 99%, соответственно. Согласно данным ЯМР спектроскопии адсорбированного 2-¹³C-ацетона и ИК спектроскопии ацетона [47], ZrO₂ имеет более сильные Льюисовские кислотные центры, чем оксид алюминия и оксид титана. По мнению авторов, кислотно-основное взаимодействие с центрами Льюиса увеличивает электрофильность группы C=O, что способствует образованию промежуточных иминов и предотвращает гидрирование связи C=O до C-OH. Таким образом, Pd-катализаторы являются перспективными катализаторами в реакции восстановительного аминирования из-за их близкой активности с Pt-катализаторами и их более низкой стоимости [46].

Ru-катализатор, нанесенный на мезопористый допированный азотом углерод, является превосходным катализатором в реакции восстановительного аминирования левулиновой кислоты гексиламином [47]. Проведение реакции при 120 °C и давлении водорода 15 бар в течение 4 часов на катализаторе 0.05 мол.% Ru/NMC позволяет получить пирролидон с выходом 99.8% при полной конверсии левулиновой кислоты. Кроме того, данный катализатор является высокостабильным. Потеря активности не наблюдается даже после проведения 21 циклов реакции. Высокая производительность катализатора может быть связана с вхождением азота в структуру мезопористого углерода. Это улучшает как закрепление наночастиц рутения на поверхности углерода, так и их дисперсность.

Другая группа авторов [48] пыталась получить высокий выход пирролидона с использованием Ir-катализаторов, нанесенных на чистый SiO₂ или SiO₂, модифицированный сульфоновыми группами. Восстановительное аминирование левулиновой кислоты анилином проводили при 100 °C и давлении водорода 34,5 бар в течение 8 часов. Выход пирролидона составил 63% на катализаторе с модифицированным SiO₂, что обусловлено наличием брэнстедовских кислотных центров на его поверхности. Однако, после 4-х циклов экспериментов выход падает до 23% из-за адсорбции амина на сульфоновые группы [48]. Катализатор Ir/SiO₂-SO₃H не обладает достаточной активностью и стабильностью для дальнейших исследований в этой реакции. Кроме того, восстановительное аминирование

возможно проводить только в жестких условиях при высоком давлении водорода, что экономически и энергетически невыгодно.

Таким образом, наиболее активными катализаторами являются материалы на основе платины. Их использование позволяет получить более высокий выход пирролидона при более низких давлении H_2 , температуре и времени реакции по сравнению с катализаторами на основе Pd, Au и Ir. Из-за высокой стоимости благородных металлов катализаторы на основе неблагородных металлов привлекли особое внимание для синтеза пирролидонов с помощью восстановительного аминирования левулиновой кислоты или ее эфиров.

Существует всего несколько работ [35, 52, 53], в которых изучали свойства катализаторов на основе неблагородных металлов в реакции восстановительного аминирования левулиновой кислоты аминами.

Нанесенные Cu-содержащие катализаторы, промотированные празеодимом, Cu-Pr/ Al_2O_3 , были исследованы в реакции взаимодействия левулиновой кислоты с бутиламином [52]. Поскольку раньше было показано [53], что катализаторы Cu/ Al_2O_3 проявляют хорошую активность в восстановительном аминировании карбонильных групп. Реакция проводилась в 50% избытке амина при 175 °C, давлении водорода 50 бар в течение 20 часов. Были испытаны катализаторы Cu/ Al_2O_3 , отличающиеся количеством меди от 5 до 25 вес.%. Самая большая конверсия левулиновой кислоты в (96,5%) и выход пирролидона (88,4%) достигались на образце, содержащем 15 вес.% меди. Этот образец был выбран для допирования празеодимом, количество которого варьировалась в пределах 1-4 вес.%. Катализатор $Cu_{15}Pr_3/Al_2O_3$ показывает максимальный выход пирролидона, который составляет 94,2%. Это означает, что существует синергетический эффект между двумя металлами.

Такое явление согласуется с ранее полученными данными [54, 55], согласно которым допирование катализаторов лантанидами имеет положительный эффект на каталитическую активность. Добавление празеодима способствует уменьшению размеров частиц металлической меди [52]. Таким образом, Pr предотвращает агрегацию частиц меди. Кроме того, указанный катализатор обладает наибольшей концентрацией кислотных центров подходящей силы. Однако существует ряд

недостатков в использовании этих катализаторов: необходимы более жесткие условия реакции по сравнению с использованием Pt-содержащих катализаторов. В качестве растворителя использовался 1,4-диоксан, который является не подходящим соединением с точки зрения безопасности. Необходимо проводить дальнейшие исследования по поиску активных катализаторов, не содержащих благородных металлов, для проведения реакции в мягких условиях.

V. Voosa и др. [56] исследовали каталитические характеристики катализатора Cu/H-ZSM-5 при восстановительном аминировании левоулиновой кислоты с использованием $\text{NH}_3\text{-BH}_3$ в качестве источника водорода и H_2O в качестве растворителя при 100 °C в течение 12 часов. Синтезированный невосстановленный катализатор 5 мас.%Cu/H-ZSM-5 дает очень низкий выход ~ 4%, после восстановления выход желаемого продукта увеличивается до 90%. Полученные результаты указывают на важную роль металлической меди. Восстановительное аминирование ЛК в присутствии Cu (5 мас.%), нанесенной на SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и Mg-LaO, протекало с более низкими выходами (20, 30, 35, 40 и 8 %), соответственно. Носитель Mg-LaO, обладающий основностью, показал очень низкую активность.

Чтобы подтвердить роль кислотности поверхности, было проведено сравнение медных катализаторов, нанесенных на H-форму и Na-форму цеолита ZSM-5. Использование Na-формы цеолита ZSM-5 вместо H-формы показало снижение выхода целевого продукта от 90 до ~50%. Этот результат, таким образом, подтверждает, что кислотность Бренстеда играет важную роль в восстановительном аминировании ЛК.

Авторы работы [53] исследовали каталитическую активность никеля Ренея в этой реакции с использованием формиата аммония в качестве источников водорода и азота для синтеза 5-метил-2-пирролидона (МП). Конверсия кислоты и выход МП зависят от соотношения кислоты и формиата аммония. При соотношении 1:1 и 1:2 при температуре 120 °C конверсия достигает 40 и 63% после 20 часов эксперимента [53]. Повышение соотношения кислота/формиат аммония до 1:4 и температуры до 160 °C позволяет получить 100%-ную конверсию после трех часов реакции. Наряду

с МП в продуктах реакции присутствует γ -валеролактон. Его формирования можно избежать при повышении температуры до 180 °С. При этом выход МП составлял 94%. В ходе реакции формиат аммония разлагается на H_2 , NH_3 и CO_2 . Аммиак взаимодействует с левулиновой кислотой с образованием аммонийной соли. Ее дегидрирование приводит к формированию амида с последующей циклизацией. Следует отметить, что концентрация образующегося CO_2 должна быть снижена из-за проблем охраны окружающей среды [57].

В восстановительном аминировании левулиновой кислоты бензиламином были исследованы Ni-катализаторы, покрытые пористым углеродом [35]. Такое покрытие может способствовать повышению стабильности катализатора из-за отсутствия выщелачивания никеля в реакционный раствор. В случае Ni-содержащих катализаторов в качестве носителя использовались углеродные нанотрубки, поскольку оксидные носители обладают кислотностью. По мнению авторов [35], наличие кислотных центров оказывает отрицательный эффект на выход пирролидона. Катализаторы $CNF_x@Ni@CNTs$ (x – количество циклов покрытия никеля полиимидной пленкой) были приготовлены методом осаждения атомарного слоя. Реакцию проводили при 130 °С, давлении водорода 30 бар в течение 6 часов в присутствии γ -валеролактона в качестве растворителя. Выход пирролидона составлял 99% для образцов с количеством циклов до 30. Последующее нанесение полиимидной пленки приводит к снижению выхода до 70%.

Стабильность катализаторов была исследована путем их повторного использования в реакции в течении 4 часов. Катализатор $Ni@CNTs$ без углеродного покрытия может быть использован повторно только 7 раз из-за выщелачивания никеля. Выход пирролидона снижается с 65 до 40%. Наиболее стабильным катализатором является образец $CNF30@Ni@CNTs$. Выход пирролидина составляет 65% после 20 циклов эксперимента. Средний размер частиц никеля остается неизменным для свежего и испытанного катализатора, что подтверждает отсутствие выщелачивания. Покрытие никеля углеродной оболочкой способствует повышению стабильности катализатора [35].

Никелевые катализаторы являются многообещающими катализаторами для восстановительного аминирования левулинов, поскольку выход пирролидинов сравним с выходами, получаемыми на Pt-катализаторах. Однако необходимо проводить дальнейшие исследования для снижения температуры реакции и давления водорода, предотвращения выщелачивания активного компонента.

Во всех вышеперечисленных работах восстановительное аминирование левулиновой кислоты и ее эфиров проводилось в реакторах периодического действия. Эти реакторы имеют ряд недостатков: недостаточные скорости тепло- и массопереносов, низкие величины межфазной поверхности, проблемы с отделением катализатора, масштабирование процесса [16, 17]. В открытых источниках представлено несколько работ по проведению восстановительного аминирования в проточных реакторах [34, 58-60]. Таким образом, улучшенный тепло- и массообмен, лучший контроль параметров реакции (температура, давление, время контакта), онлайн-анализ продуктов реакции обеспечивают воспроизводимость результатов, ускоряют оптимизацию условий реакции и облегчают процедуру масштабирования. Использование гетерогенного катализатора в проточном режиме делает процедуру синтеза более безопасной и экологичной, уменьшая контакт рабочего персонала с вредными органическими веществами или пиррофорным катализатором [61, 62].

Катализатор 0,2% Pt/TiO₂, изученный в реакторе периодического действия, был испытан в восстановительном аминировании этиллевулината анилином в трубчатом реакторе (длина 400 мм, внутренний диаметр 4,25 мм) [34]. Количество катализатора составило 1,5 грамма. Самый большой выход пирролидона ~80%, был получен при 150 °C, 5 бар и времени контакта 4,5 часа. Выход не изменялся при проведении реакции в течение 10 часов. Использование более низкого времени контакта сопровождается снижением выхода пирролидона до ~25%. Это значение существенно меньше величин, полученных в реакторе периодического действия (97%) [34].

Были сделаны другие попытки провести восстановительное аминирование в проточном режиме [58-60]. Для этого авторы использовали реактор H-Cube Pro™

(длина 24 мм, внутренний диаметр 4 мм). В качестве катализаторов были использованы следующие системы: $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Pt}$ [58], Ru/TiO_2 [59] и нанесенный сплав FeNi на карбонизированную фильтровальную бумагу [60].

В случае композитов $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Pt}$ в реакции восстановительного аминирования леволиновой кислоты в качестве источника амина использовался ацетонитрил, который также выполнял функцию растворителя [58]. Предварительно ацетонитрил должен быть восстановлен до этиламина. Реакция проводилась при температурах 80-100 °C и давлении водорода 40-60 бар. Такое давление существенно выше по сравнению с давлением, использованным для других систем в реакторах периодического действия. Следует отметить, что выход пирролидона составил всего 23-28%. Это недостаточно для промышленного использования этого катализатора. Низкий выход может быть обусловлен гидрированием ацетонитрила до этанимина, который далее реагирует с пирролидоном, образуя сложный спирт [58].

Также были испытаны катализаторы $3\%\text{Ru}/\text{TiO}_2$ в указанной реакции при 90 °C и давлении 50 бар в течение 90 минут в присутствии ацетонитрила [59]. Выход пирролидона после 50 минут эксперимента составил 86%, более длительное время проведения реакции приводит к резкому снижению выхода до 11%. Это может быть связано с выщелачиванием рутения в ходе реакции из-за слабой связи рутения с поверхностью носителя. Использование напрямую этиламина вместо ацетонитрила позволяет повысить выход пирролидона до 76% [59].

Другая группа авторов [60] проводила реакцию восстановительного аминирования леволиновой кислоты с фенилэтиламином (мольное соотношение реагентов - 2) на сплаве FeNi , который был нанесен на карбонизированную фильтровальную бумагу. Реакцию проводили при температуре 150 °C и давлении H_2 25-85 бар. В качестве растворителей использовались этанол, метилфуран и их смесь. Выход пирролидона смогли повысить от 67 до 84% при увеличении давления водорода от 25 до 50 бар. В качестве растворителя использовали этанол.

Авторы [60] заявили, что использование смеси этанола с 2-метилфураном в качестве растворителя улучшает выход пирролидона, но всего до 86%. Однако, в

этом случае давление водорода повышали до 85 бар. Использование только метилфурана способствует повышению выхода до 90%. Эти различия незначительны при высоком значении давления водорода. При этом давление водорода, которое применяют в проточных реакторах существенно выше по сравнению с давлением, которое применяется в реакторах периодического действия. Из-за этого потребление энергии значительно выше в первом случае. Необходимы дальнейшие исследования в поиске активных катализаторов в реакции восстановительного аминирования в проточных реакторах при умеренных температурах и низком давлении водорода.

Фосфиды никеля являются перспективными бифункциональными катализаторами в реакции восстановительного аминирования этиллевулината из-за присутствия металла, выполняющего гидрирующую функцию, и кислотных центров.

По мнению авторов [34, 46, 56], наличие кислотных центров необходимо для повышения выхода пирролидона, который связан с ускорением стадий аминирования этиллевулината и циклизации. Известно, что фосфиды никеля содержат слабые Бренстедовские и Льюисовские кислотные центры, которые обусловлены наличием Р-ОН групп и координационно ненасыщенных центров $Ni^{\delta+}$, соответственно. Кислотность катализаторов на основе фосфида никеля зависит от температуры восстановления, предшественника фосфора, природы носителя и соотношения Ni:P. Все эти параметры необходимо исследовать для оптимизации состава и способа катализатора, активного в реакции восстановительного аминирования эфиров левулиновой кислоты.

Проведение реакции восстановительного аминирования этиллевулината аминами в проточном реакторе в присутствии гетерогенных катализаторов позволит улучшить тепло- и массообмен, обеспечит воспроизводимость результатов ввиду лучшего контроля за температурой, давлением и временем контакта во всем объеме реактора, облегчит процедуру масштабирования процесса при получении эффективного катализатора.

Необходимы систематические исследования для выбора подходящих условий для восстановительного аминирования левулиновой кислоты или ее эфиров аминами,

а также активного и селективного катализатора, который будет недорогим и стабильно работать в течение длительного времени.

1.2. Восстановительное аминирование карбонильных соединений в проточном режиме

Вторичные амины является важным классом органических соединений, которые находят широкое применение в промышленном производстве медицинских препаратов, агрохимикатов и других продуктов тонкого органического синтеза [1]. Традиционным способом синтеза этих соединений является реакция амина с алкил галогенидами, при этом образуется большое количество отходов. В последние годы предложены каталитические способы получения вторичных аминов, в том числе восстановительное аминирование карбонильных соединений аминами в присутствии гетерогенных катализаторов [63]. Реакция аминов с альдегидами или кетонами может происходить в присутствии доноров водорода или восстановителей совместно с катализаторами. Вторичные амины получают присоединением первичного амина к карбонильному соединению с последующим восстановлением либо продукта нуклеофильного присоединения (аминоспирта), либо продукта дегидратации (имина) до вторичного амина (Рисунок 1.3).

Реакции восстановительного аминирования альдегидов и кетонов в проточном режиме на гетерогенных металлических катализатора – один из наиболее привлекательных подходов, поскольку использует в качестве восстановителя дешевый и экологически безопасный молекулярный водород [60, 64-71]. Кроме того, применение проточных систем в сравнении с автоклавными реакторами обеспечивает более точный контроль реакционных параметров, способствует повышению эффективности реакции благодаря значительному увеличению скорости тепло- и массопереноса, что положительно влияет на селективность образования или выход целевого продукта [15, 16].

На сегодняшний день большинство работ было реализовано с использованием катализаторов, содержащих благородные металлы, такие как Pd [67-69, 72], Pt [67, 69] и Au [70]. Например, коммерчески доступный катализатор Pt/C в смеси с активированным углем использовался для синтеза широкого круга вторичных

аминов по реакции восстановительного аминирования карбонильных соединений в трубчатом реакторе ($100 \times 4,8$ мм) при мягких условиях (Таблица 1.1). Вне зависимости от природы субстратов целевые продукты были выделены с высоким выходом (до 90-100%) при оптимальных условиях реакции [67].

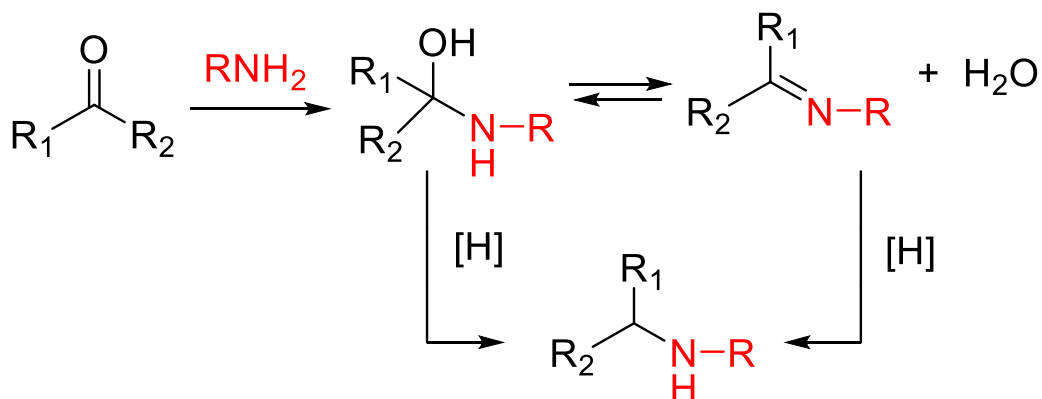
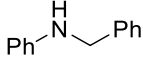
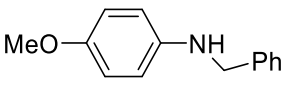
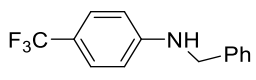
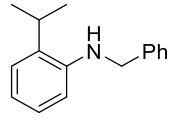
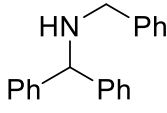
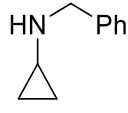
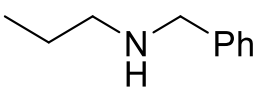
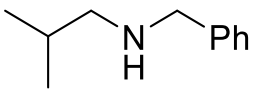
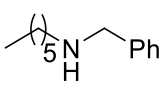
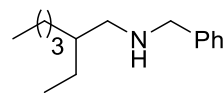


Рисунок 1.3 – Схема восстановительного аминирования карбонильных соединений первичными аминами

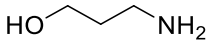
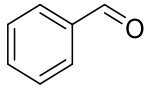
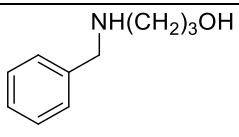
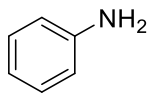
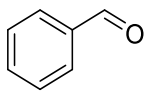
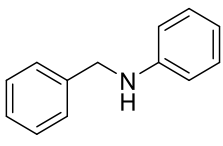
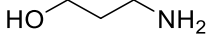
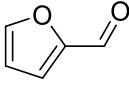
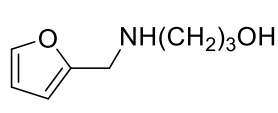
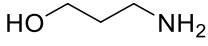
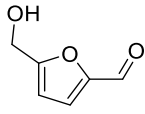
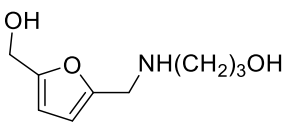
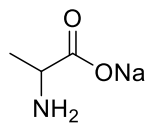
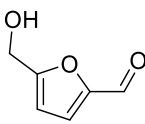
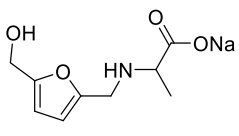
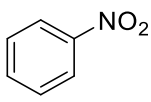
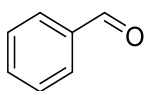
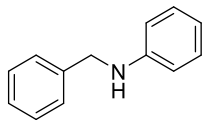
Таблица 1.1 – Восстановительное аминирование карбонильных соединений первичными аминами на катализаторе 5%Pt/C [67]

$\text{R}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_2 + \text{RNH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{R}_1-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{R}$			
 Выход: 100%	 Выход: 99-100%	 Выход: 100%	 Выход: 100% [a]
 Выход: 100%	 Выход: 88-90%	 Выход: 88-94%	 Выход: 94-95%
 Выход: 97-99%	 Выход: 94-95%		

Условия реакции: $[\text{R}_1\text{COR}_2] = 0,12$ М, $[\text{RNH}_2] = 0,1$ М, 40°C , толуол, атмосферное давление, скорость подачи реакционной смеси 0,1 мл/мин, скорость подачи H_2 15 мл/мин. [a] 60°C .

В связи с высокой стоимостью благородных металлов, гетерогенные катализаторы на основе переходных элементов (Ni, Co, Cu, Fe) представляют значительный интерес для проведения восстановительного аминирования. По этой причине G. Chieffi и др. [60] исследовали реакцию восстановительного аминирования бензальдегида, фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола (ГМФ) на Fe-Ni катализаторе на углеродном носителе в проточном режиме. Авторы установили, что восстановительное аминирование бензальдегида и фурфурола с использованием аминпропанола и анилина приводит к образованию вторичных аминов с высоким выходом (Таблица 1.2, строки 1-3).

Таблица 1.2 – Реакции восстановительного аминирования с использованием сплава Fe-Ni катализатора на углеродном носителе [60]

№	Амин/нитро соединение	Альдегид	T, °C	Продукт	Выход, %
1			150		96
2			100		89
3			125		89
4			100		77
5			125		77
6			125		82

Условия реакции: весовая скорость подачи сырья 24 ч⁻¹, скорость подачи H₂ 0,3 мл/мин, 10 бар H₂.

В случае же ГМФ, реакции с аминопропанолом и натриевой солью аланина протекают с более низким выходом соответствующих производных аминометилгидроксиметилфурана (Таблица 1.2, строки 4 и 5). Кроме того, продемонстрирована возможность использования нитробензола вместо анилина для восстановительного аминирования бензальдегида (Таблица 1.2, строка 6). В этом случае реакция начинается с гидрирования нитроарена до анилина с последующим взаимодействием с альдегидом, что приводит к образованию имина, который затем гидрируется до вторичного амина [73, 74].

Таким образом, в литературе присутствует значительное количество работ, посвящённых восстановительному аминированию карбонильных соединений в проточном режиме с использованием катализаторов на основе благородных металлов и молекулярного водорода. В то же время, было обнаружено лишь одно исследование по проведению этой реакции на катализаторе на основе переходных металлов.

1.3. Способы приготовления и свойства катализаторов на основе фосфидов никеля

1.3.1. Строение фосфидов никеля

Фосфор вступает в реакцию с большинством элементов периодической таблицы с образованием большого класса соединений, известных как фосфиды (например, WP, MoP, FeP, Ni₂P). В основном, фосфиды с высоким содержанием металлов имеют физические свойства, аналогичные свойствам таких соединений как карбиды, нитриды, бориды и силициды. Они сочетают в себе свойства металлов и керамики и, таким образом, являются хорошими проводниками тепла и электричества, являются твердыми и прочными, а также обладают высокой термической и химической стабильностью [75].

Хотя физико-химические свойства фосфидов напоминают свойства карбидов и нитридов, они существенно различаются по своей кристаллической структуре. В карбидах и нитридах атомы углерода и азота располагаются в межузельных пространствах между металлическими атомами-хозяевами, образуя относительно простые решетки. Однако для фосфидов атомный радиус фосфора (0,109 нм)

существенно больше, чем у углерода (0,071 нм) или азота (0,065 нм), и атом фосфора не вписывается в обычные октаэдрические отверстия, образованные плотно упакованными атомами металла. По этой причине в кристаллических структурах фосфидов (также боридов, сульфидов и силицидов) атомы металлов образуют треугольные призмы (Рисунок 1.4), где атомы металла (синие круги) окружают атом неметалла (зеленые круги) [17].

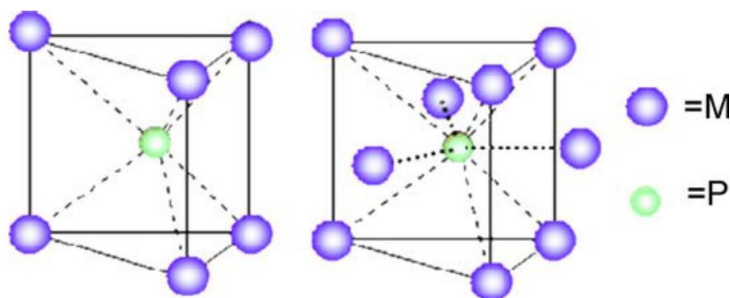


Рисунок 1.4 – Треугольная призма и тетракайдекаэдрические структуры в фосфидах

Для композиций, богатых металлами, количество ближайших соседей увеличивается с образованием 9-кратной тетракайдекаэдрической координации с дополнительными атомами металла, расположенными вблизи центров вертикальных граней призмы (Рисунок 1.4).

Важно отметить, что фосфиды, в отличие от сульфидов, не образуют слоистых структур и, таким образом, потенциально обеспечивают больший доступ к активным угловым и краевым участкам на поверхности кристаллитов. Глобулярная морфология Ni_2P была хорошо продемонстрирована электронной микроскопией в работе М. Е. Bussell с соавторами [76].

Определены структуры девяти фосфидов никеля: NiP_3 , NiP_2 , NiP , Ni_5P_4 , Ni_2P , Ni_{12}P_5 , Ni_5P_2 , $\alpha\text{-Ni}_8\text{P}_3$ и Ni_3P [77, 78]. Композиции, богатые фосфором (NiP_3 и NiP_2), являются полупроводниками и значительно менее стабильны, чем соединения, богатые металлами. При нагревании богатые фосфором фазы разлагаются с образованием NiP , или богатых никелем фаз фосфидов. Ni_2P , Ni_{12}P_5 и Ni_3P – наиболее часто встречающиеся фазы при изучении никель-фосфидных катализаторов [79-81].

Структуры Ni_3P и Ni_{12}P_5 очень похожи (Рисунок 1.5). Оба фосфида кристаллизуются в тетрагональной структуре с близкими постоянными решетки

(Таблица 1.3). Сравнивая Ni_{12}P_5 и Ni_3P , Ni_{12}P_5 имеет дополнительный атом Р, расположенный в кубической позиции. Сравнение структур Ni_3P с Ni_{12}P_5 показывает пустые каналы в Ni_3P , тогда как в Ni_{12}P_5 они заполнены кубическими позициями Р (Рисунок 1.5б). Каналы в Ni_3P довольно узкие, но могут быть расширены небольшими смещениями некоторых атомов Ni, так что образуются кубические узлы структуры Ni_{12}P_5 . Хотя Ni_3P и Ni_{12}P_5 не имеют прямой границы на фазовой диаграмме, кинетически контролируемое превращение Ni_3P в Ni_{12}P_5 происходит, когда атомы Р диффундируют в пустые каналы структуры Ni_3P .

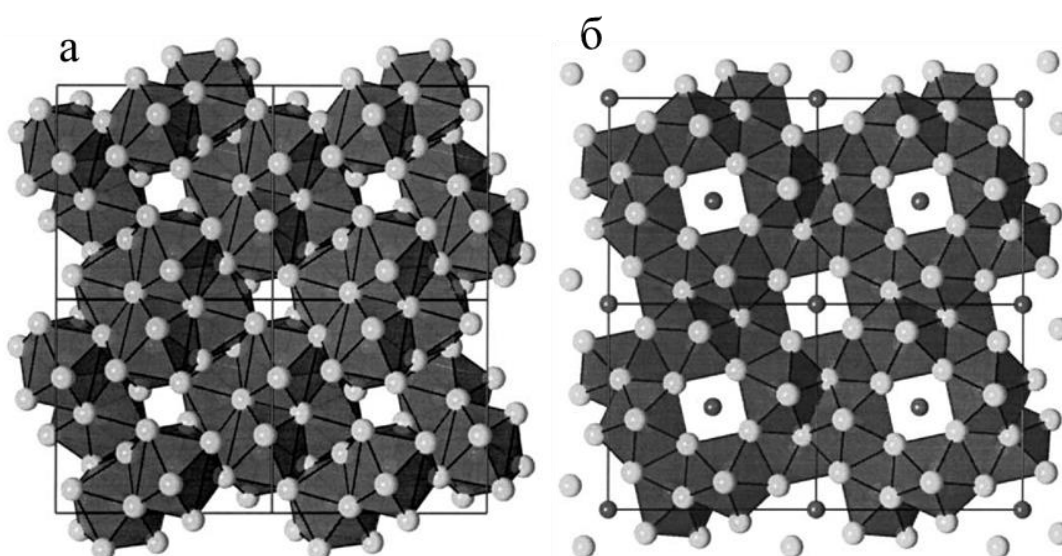


Рисунок 1.5 – Проекция структуры Ni_3P и Ni_{12}P_5 вдоль оси с (элементарные ячейки 2×2). а) Ni_3P , б) Ni_{12}P_5

Ni_2P [78] принимает гексагональную структуру Fe_2P с параметрами решетки $a = b = 0,5859$ нм, $c = 0,3382$ нм (Таблица 1.3). Структура богатых металлами фосфидов основана на тригональных призмах, которые могут хорошо вмещать относительно крупные атомы фосфора. Призмы похожи на призмы в сульфидах, но фосфиды не имеют слоистой структуры и являются металлическими проводниками, а не изоляторами или полупроводниками. Отсутствие слоев приводит к более изотропной морфологии кристаллов и потенциально лучшему контакту атомов металла и реагентов жидкой фазы. Как обсуждалось С. Stinner и др. [82], короткое расстояние Ni–Ni в Ni_2P указывает на сильную связь металла, и этот материал действительно проявляет металлический характер.

В Ni_2P , фосфор обладает ансамблевыми и лигандными эффектами [83], и существует два типа позиций атомов никеля (обозначенных как $\text{Ni}(1)$, $\text{Ni}(2)$) и фосфора (обозначенных как $\text{P}(1)$, $\text{P}(2)$) (Рисунок 1.6) [84]. Связь $\text{P}-\text{Ni}$ является ковалентной по своей природе, и существует небольшая передача заряда от Ni к P [83]. То есть Ni_2P проявляет металлический характер [82]. Лигандные и ансамблевые эффекты P могут отвечать за особые каталитические характеристики Ni_2P [83, 85].

Таблица 1.3 – Кристаллографические данные фосфидов никеля

Соединение	Тип структуры	Пространственная группа	Параметры решетки ($\text{\AA}$) ^a
Ni_2P	Fe_2P	189($P6_2m$)	$a=b=5.859$, $c=3.382$; $\gamma=120^\circ$
Ni_{12}P_5	Ni_{12}P_5	87($I4/m$)	$a=b=8.646$, $c=5.070$
Ni_3P	Fe_3P	82($I4$)	$a=b=8.954$, $c=4.386$

^a Углы даются только при отклонении от 90° .

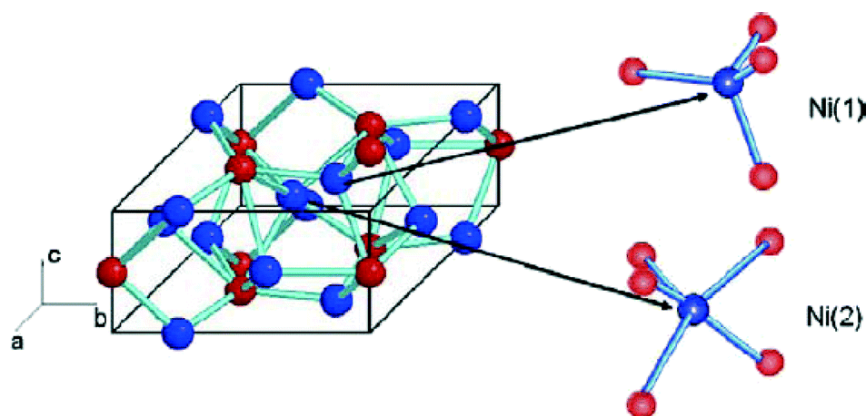


Рисунок 1.6 – Позиции $\text{Ni}(1)$ и $\text{Ni}(2)$ в Ni_2P

Этот метод классификации активных центров учитывает только атомный тип кристаллической структуры и не учитывает поверхностный координационно-ненасыщенный центр. Хотя в литературе нет критики этого метода, все больше и больше исследователей отмечают присутствие металлических и кислотных центров при описании фосфидных катализаторов [79, 80].

На рисунке 1.7 изображена модель поверхности катализатора $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, предложенная J. Chen и др. [86]. Поверхность носителя содержит наночастицы Ni_2P , в которых атомы Ni являются металлическими центрами для гидрирования и

гидрогенолиза. Частицы Ni_2P также имеют кислые центры $\text{P}-\text{OH}$ на поверхности; однако основной вклад концентрации кислотных центров $\text{P}-\text{OH}$ составляет невосстановленные группы PO_x и элементарный фосфор на поверхности носителя [82].

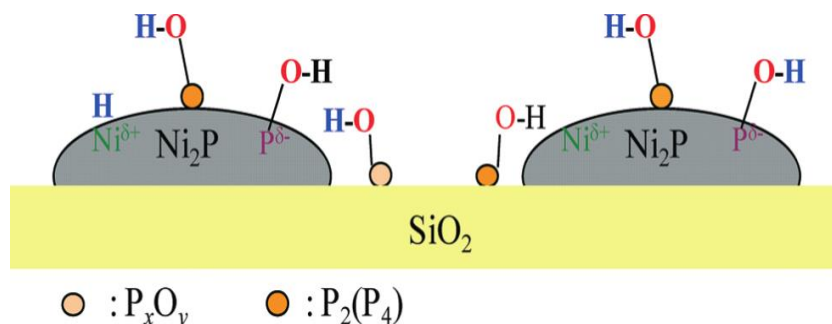


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение поверхности $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ [86]

Кислотные центры Ni-фосфидных катализаторов могут влиять на каталитические характеристики, способны ускорять отдельные стадии или становиться центром адсорбции молекул. В свою очередь, предшественники активной фазы, способ приготовления и условия приготовления никель-фосфидного катализатора влияют на состав и структуру активного компонента, а также на его каталитические характеристики.

1.3.2. Приготовление никель-фосфидных катализаторов

До сих пор в литературе сообщалось о многих методах получения фосфида никеля. Например: тиофосфаты металлов [87] и аморфные сплавы [88] в качестве предшественников, модификация лимонной кислоты [89], синтез с использованием полимерных поверхностно-активных веществ [90], плазменное восстановление NiCl_2 и гипофосфита [91], метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ), в котором в качестве основы используются фосфаты и гипофосфиты [92], метод сольвотермического синтеза [93], метод микроволнового нагрева [94], термическое разложение металлоорганических прекурсоров [95], жидкофазный метод [96] и так далее. Ниже рассмотрим основные методы, которые использовались при приготовлении никель-фосфидных катализаторов:

- Температурно-программируемое восстановление (метод H_2 -ТПВ) предшественников, полученных пропиткой носителя растворами, приготовленными с использованием соли никеля и гидрофосфата аммония (условно называется “фосфатный” метод) или гидроксида никеля и фосфористой кислоты (“фосфитный” метод) или гипофосфитов,
- взаимодействие предшественника Ni с PH_3 ,
- взаимодействие предшественника Ni с фосфорорганическими соединениями (трифенилфосфин, триоктилфосфин) при повышенной температуре в среде водорода и органического растворителя.

Метод ТПВ основан на том, что фосфид металла образуется, когда соль или оксид металла и соединение фосфора, нанесенные на носитель, восстанавливают в потоке H_2 [17, 18, 82, 83, 97-114] до 300–350 °С нагрев ведут со скоростью 2–3 °С/мин, далее скорость нагрева снижают до 1 °С/мин. После достижения заданной температуры нагрев прекращают и выдерживают образец несколько часов при 500–900 °С. Показано, что необходимо использовать большие скорости потока водорода ($>100 \text{ см}^3/\text{мин}$) и медленный нагрев ($<2,5 \text{ °С/мин}$) для получения наиболее активных катализаторов [97-114]. Согласно С. Stinner и др. [82], при восстановлении оксидных частиц никеля и фосфора образуется вода. Диффузия воды замедляется за счёт пористой структуры носителя и восстановление может замедляться.

После ТПВ никель-фосфидный катализатор охлаждают до комнатной температуры (в токе водорода, гелия или азота), и затем проводят пассивацию в потоке 0,1–2,0 % O_2/He в течение 1-4 часов. Такая обработка защищает пирофорные частицы фосфидов на воздухе. Для проведения каталитических экспериментов образец переносят в каталитический реактор и проводят ре-восстановление при $T_{\text{рев}} = 377\text{--}500 \text{ °С}$ в течение 1–2 часов. (*ex situ* метод). В ряде работ было показано, что никель-фосфидные катализаторы, приготовленные методом *ex situ*, уступают по активности образцам, восстановленным непосредственно в каталитическом реакторе [97, 100, 101].

Температура восстановления, необходимая для получения Ni_2P методом ТПВ,

зависит от типа предшественника (фосфатный или фосфитный), природы носителя, соотношения Ni/P [17, 18, 82, 83, 97-114].

При приготовлении никель-фосфидных катализаторов из «фосфатного» предшественника, используют соли никеля (нитрат или ацетат никеля), гидрофосфат аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), или также ортофосфорную кислоту [17, 102]. При смешении растворов солей никеля и фосфора выпадает осадок ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ или NiNH_4PO_4). Осадок растворяют добавлением концентрированной HNO_3 , полученный прозрачный раствор используют для пропитки носителя. Предшественник сушат при температуре 110–120 °С, потом прокаливают при $T_{\text{п}} = 500$ °С (для удаления соединений азота и других соединений, в зависимости от выбранной соли металла).

Связь Р-О в фосфате прочная, и для ее восстановления требуется высокая температура, даже с помощью элементного водорода. Скорее всего, как только частицы никеля сформировались, они могут диссоциировать молекулы водорода на атомы водорода, которые реагируют с фосфатом и восстанавливают его до фосфора или фосфина. Затем эти разновидности соединений фосфора реагируют с никелем с образованием фосфида никеля.

Предполагают, что реакция Р и Ni начинается с образования Ni_3P , потому что это фосфид Ni с самым низким содержанием фосфора; затем образуется Ni_{12}P_5 , немного более насыщенный фосфором фосфид никеля [82]. Чем больше избыток фосфора в растворе, тем легче получить фазу Ni_2P . Температурно-программируемое восстановление предшественника Ni-P, нанесенного на SiO_2 , с $\text{P/Ni} = 0,6$ приводит к образованию смеси частиц Ni_{12}P_5 и Ni_2P , тогда как предшественник с $\text{P/Ni} = 0,65$ показывает только Ni_2P после восстановления [82]. При ТПВ смеси NiO и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ на носителе SiO_2 при температуре около 400 °С получается металлический Ni, Ni_{12}P_5 при более высоких температурах, и наконец, Ni_2P образуется при температуре выше 550 °С. Высокие температуры, необходимые для разрыва прочных связей Р-О в фосфате, приводят к более крупным частицам фосфида металла и, следовательно, к относительно низкой каталитической активности. J. Chen и др. [103] использовали золь-гель метод и промежуточное

прокаливание для первой стадии - приготовления NiO/SiO_2 . Затем NiO/SiO_2 пропитывали $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, прокаливали и восстанавливали в H_2 при $650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Частицы NiO (3 нм) и последующие частицы Ni_2P (4 нм) намного меньше, чем частицы Ni_2P , полученные пропиткой технического кремнезема $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (12 нм) с последующим восстановлением.

Относительно легко приготовить фосфатные материалы на носителе, что делает метод восстановления фосфатов очень подходящим для приготовления катализаторов. Однако высокая температура восстановления фосфатных предшественников приводит к спеканию активного компонента и носителя. Кроме того, фосфат взаимодействует с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с образованием AlPO_4 при высоких температурах [18]. Вследствие этого, многие исследователи стремятся разработать новые методы синтеза фосфидных катализаторов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и других носителях при более низкой температуре.

Показано, что использование фосфористой кислоты (H_3PO_3) в качестве предшественника фосфора (“фосфитный” метод), приводит к снижению температуры ТПВ (до $450\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$) [18, 106, 108,]. Атом фосфора в H_3PO_3 имеет более низкую степень окисления (+3), по сравнению с фосфатами (+5), и связь $\text{P}\text{--}\text{O}$ является более слабой, чем в фосфатах [105]. Кроме того, фосфористая кислота и фосфиты обладают свойствами восстановителей за счёт наличия связи $\text{P}\text{--}\text{H}$ [18, 104].

Для приготовления предшественника по “фосфитному” методу носитель пропитывают водным раствором, полученным с использованием $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и H_3PO_3 . Затем носитель сушат при температуре $40\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$. После сушки проводят ТПВ в токе водорода (скорость нагрева $1\text{--}2\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, $T_{\text{в}} = 400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$). При этом используют стехиометрическое количество $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и H_3PO_3 – $\text{Ni}:\text{P} = 1:1$ [104, 106], или избыток фосфора [107, 108]. Используя H_3PO_3 в качестве источника фосфора, А. J. López успешно приготовил катализатор $\text{Ni}_2\text{P/MCM-41}$ при $375\text{ }^\circ\text{C}$ и синтезировал катализатор $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ при $500\text{ }^\circ\text{C}$ [104]. Кроме фосфористой, в литературе приведены примеры использования с гипофосфористой кислота (H_3PO_2), гипофосфита аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$) и натрия (NaH_2PO_2) [109, 110], но недостатком этого подхода является образование побочных продуктов и высокая стоимость

гипофосфита.

Непосредственное влияние на формирование фазы фосфида никеля методом ТПВ оказывает природа носителя и мольное соотношение Ni/P. S.J. Sawhill и др. [111] показали, что для формирования фазы Ni_2P из «фосфатного» предшественника на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ необходимо соотношение $\text{Ni/P} \leq 0,5$. При соотношении Ni/P $0,67 \leq \text{Ni/P} \leq 1$ формируется смесь фаз Ni_2P и Ni_{12}P_5 , а при соотношении $\text{Ni/P} = 1,25$ и 2 формируется только фаза Ni_{12}P_5 . Методом РФЭС авторы [112] доказали образование AlPO_4 на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что объясняет необходимость наличия избытка фосфора при использовании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве носителя по сравнению с SiO_2 (Ni_2P на SiO_2 формируется при $\text{Ni/P} \leq 1$). В работе [113] в зависимости от температуры восстановления образовывались различные составы: при 550°C – Ni и Ni_3P , при 600°C – Ni, Ni_3P и Ni_{12}P_5 , а при 650°C – Ni_3P и Ni_{12}P_5 . Тем не менее, методом ^{27}Al MAS ЯМР тоже подтверждено сильное взаимодействие предшественника фосфора с носителем с образованием AlPO_4 , и лишь дальнейшее повышение содержания P до соотношения $\text{Ni/P} = 0,4$ позволяет получить фазу Ni_2P [114].

По результатам исследования образцов методами РФА, ПЭМВР и ЯМР, авторы [107], показали, что при использовании фосфатного прекурсора после восстановления при температуре 600°C на поверхности Al_2O_3 формируются частицы Ni_3P и Ni_{12}P_5 . Методом ЯМР ^{31}P and ^{27}Al было показано, что независимо от природы предшественника (фосфатный или фосфитный) на поверхности катализатора образуется фосфат алюминия.

Для формирования фазы Ni_2P на оксиде алюминия из фосфатных предшественников необходим большой избыток фосфора, а удельная поверхность катализатора заметно снижается в результате спекания AlPO_4 при высоких температурах [114]. В случае «фосфитного» метода также не удаётся избежать взаимодействия соединений фосфора с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и образования аморфного AlPO_4 [106, 107].

Методы приготовления никель-фосфидных катализаторов, основанные на взаимодействии соединений металлов с фосфином, позволяют избежать образования

фосфатов алюминия на оксиде алюминия.

Восстановление соединений Ni фосфином. E. Muetterties и J. Sauer были первыми, кто приготовил фосфиды металлов на носителе с использованием фосфина, PH_3 , в качестве источника фосфора [115]. Они проводили реакцию смеси 25 мол.% PH_3/H_2 с металлическими прекурсорами (карбонилы Fe, Co, Ni, Ru, Mo, W и хлориды Rh, Pd, Pt), нанесенными на оксид алюминия, при 250–300 °C. Большинство продуктов были аморфными, только образец с Ni показал линии РФА фосфидов Ni. Недавно были получены высокодисперсные металл-фосфидные частицы на носителе нагреванием нанесенных частиц металла и оксидов металлов в смеси 10 мол.% PH_3/H_2 [115]. На кривых РФА после нагревания металлического Ni/SiO₂ при 100 °C появлялись пики Ni₂P и слабые пики Ni₃P, после нагревания при 150 °C присутствовали только пики Ni₂P. Ni₂P/SiO₂ был также получен при нагревании оксидного образца NiO/SiO₂ до 350 °C в 10 мол.% PH_3/H_2 [115]. Преимущество фосфинового метода перед традиционным методом ТПВ состоит в том, что также могут быть получены металлофосфидные катализаторы на носителе из оксида алюминия. Например, Ni₂P/Al₂O₃ получали при 250 °C из металлического катализатора Ni/Al₂O₃ [116]. L. Song и др. [88] использовали аморфный сплав Ni–B в качестве прекурсора для реакции с фосфином для получения Ni₂P на алюмосиликате (полностью превращается в Ni₂P/SiO₂–Al₂O₃ при 250 °C). Вследствие используемых низких температур фосфиновый метод позволяет получать высокодисперсные частицы фосфида металла. Недостатком использования фосфина является его высокая токсичность, что затрудняет его использование в синтезе катализатора на практике.

Жидкофазный метод. Y. Lu и соавторы [117] синтезировали наночастицы Ni₂P@C ядро/оболочка при 320 °C, используя ацетилацетонат никеля и триоктилфосфин в качестве предшественников, олеиламин и 1-октадецен в качестве растворов. K.-S. Cho и др. [96] использовали ацетилацетонат никеля, триоктилфосфин и оксид триоктилфосфина в качестве предшественников, сначала приготовили наночастицы фосфида никеля при температуре 300 °C, а затем диспергировали осадок в ацетоне и пропитали носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ полученной

дисперсией для получения никель-фосфидного катализатора на носителе из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Поскольку цена на триоктилфосфин и триоктилфосфиноксид относительно высока, некоторые исследователи использовали относительно недорогой трифенилфосфин в качестве предшественника и синтезировали никель-фосфидный катализатор на носителе при более низкой температуре [118, 119]. Хотя этот метод позволяет получать почти монодисперсные наночастицы, его недостатками являются то, что необходимо использовать бескислородные условия, большое количество стоков и побочных продуктов, а также дорогие реагенты, что ограничивает применение этого метода. Жидкофазный метод: раскрыть механизм, прописать про отличие нанесенных на оксид алюминия разными методами, что легче восстанавливается: металл или оксид.

1.3.3. Применение никель-фосфидных катализаторов в реакциях превращения продуктов переработки биомассы

Первые каталитические исследования фосфидов были проведены группой F. Nozaki в 1980 году [120], когда были изучены их гидрогенизирующие свойства. За этим последовало 15 лет спустя сообщение о гидроденитрогенизации, сделанное W. Robinson и соавт [121]. Первое исследование одновременного гидрообессеривания и гидроденитрогенизации показало, что MoP может быть легко синтезирован с помощью метода температурно-программируемого восстановления (ТПВ) предшественника фосфата металла [122], и это было подтверждено для других фосфидов переходных металлов группами V. Zuzaniuk [123], D. C. Phillips [124] и Z. Wu [125]. С 2011 года начинают появляться первые работы S. T. Oyama и др. исследователей, посвящённые получению компонентов моторных топлив в процессе гидродеоксигенации модельных соединений возобновляемого сырья (гваякол, фенолы, фурфурол и т. д.) в присутствии фосфидных катализаторов [79, 126, 127].

К настоящему времени фосфиды переходных металлов стали одними из многообещающих катализаторов реакций гидроочистки. Они широко используются при гидрировании соединений биомассы, гидрировании ароматических соединений, а также в процессах обессеривания и деазотирования нефтяных фракций [17, 79]. Исследования показали, что фосфид никеля является одной из наиболее активных

фосфидных систем при гидрировании биомасла [108, 128]. Фосфид никеля широко используются при гидрировании модельных соединений биомассы, таких как: метилпальмитат [107], бензофуран [123], метилпальмитат [80], 4-метилгваякол [129], фурфурол [79], γ -валерорактон [130] и др, и показали отличные каталитические характеристики.

Было показано, что природа носителя и предшественников никельфосфидных катализаторов влияет на их активность в гидродеоксигенировании метилпальмитата, и что использование H_3PO_3 в качестве предшественника фосфора приводит к получению более активного катализатора [80, 107]. Активность катализатора в гидродеоксигенировании метилпальмитата зависит не только от природы прекурсора, но и от температуры восстановления прекурсора катализатора. Оптимальная температура восстановления прекурсоров NiP_A с точки зрения активности гидродеоксигенирования метилпальмитата составляет 600 °C, в то время как катализатор NiP_I демонстрирует более высокую активность после восстановления при 500 °C [80]. Метилпальмитат может быть превращен в промежуточные кислородсодержащие продукты посредством кислотно-катализируемого гидролиза или металлокатализируемого гидрогенолиза связей C-O. Более высокое содержание P в образцах NiP_I способствует увеличению количества кислотных групп P-OH и, вероятно, обеспечивает более высокую активность в кислотно-катализируемой реакции гидролиза метилпальмитата до пальмитиновой кислоты. При использовании Al_2O_3 в качестве носителя конверсия метилпальмитата может быть значительно улучшена по сравнению с носителем SiO_2 , что объясняется увеличением скорости гидролиза метилпальмитата на кислотных центрах Al_2O_3 [107]. Таким образом, наличие как металлических, так и кислотных центров обеспечивает катализатору NiP_I/ Al_2O_3 высокую эффективность в многостадийном процессе гидродеоксигинации метилового эфира пальмитиновой кислоты, который включает стадии, протекающие на обоих этих центрах.

М. А. Golubeva [130] с соавторами синтезировали массивный катализатор на основе фосфида никеля с использованием ацетата никеля и фосфорноватистой кислоты в качестве прекурсоров и использовали его в реакции

гидродеоксигенирования этиллевулината (Рисунок 1.8). Авторы установили, что γ -валеролактон селективно образуется при 200–250 °С, а этилвалерат – при температурах 300–350 °С. Увеличение времени реакции способствовало образованию этилвалерата, максимальная селективность образования этилвалерата составила 100% при полной конверсии этиллевулината при 350 °С через 6 ч. 100%-ная селективность по γ -валеролактону достигается при низкой конверсии этиллевулината. Наибольший выход γ -валеролактона достигает 41,7% через 6 ч реакции при 250 °С. Выход γ -валеролактона составляет 86,9%, а конверсия этиллевулината составляет 48,0%.

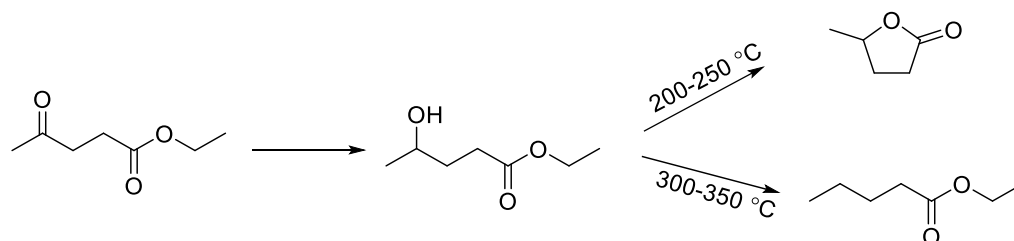


Рисунок 1.8 – Схема превращения этиллевулината на никель-фосфидном катализаторе [130]

Используя бис(трифенилфосфин)дихлорид никеля в качестве предшественника, Y. Wang и др. приготовили серию катализаторов на основе фосфида никеля с настраиваемыми кислотными центрами Бренстеда и кислотными центрами Льюиса жидкофазным методом [79]. Затем были протестированы его каталитические свойства в жидкофазном гидродеоксигенировании фурфурола в 2-метилфуран (Рисунок 1.9). Было обнаружено, что синергия между кислотными центрами Льюиса и кислотными центрами Бренстеда способствует образованию 2-метилфурана. В оптимальных условиях реакции (15 бар H_2 , 260 °С, 3 ч) достигнута полная конверсия фурфурола, селективность образования 2-метилфурана достигает 91,2%, а катализатор может быть рециклирован 5 раз при сохранении его каталитической активности.

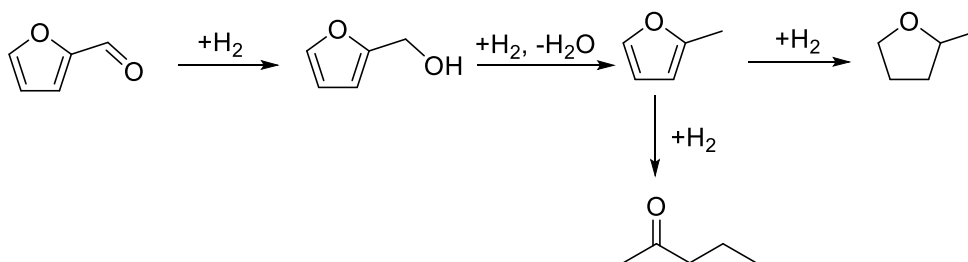


Рисунок 1.9 – Схема гидрогенизационных превращений фурфулола на никель-фосфидном катализаторе [79]

Таким образом, фосфидные катализаторы широко используются в реакциях гидрогенизационных превращений органических молекул. Исследования показали, что фосфиды никеля являются одними из наиболее активных фосфидных систем при гидрировании биомасел, а также различных модельных соединений биомассы. Вследствие наличия в их составе как металлических, так и кислотных центров фосфиды никеля являются перспективными кандидатами для проведения реакций восстановительного аминирования.

Заключение к литературному обзору

В последние десятилетия внимание исследователей привлекает разработка способов синтеза азотсодержащих соединений с применением гетерогенных катализаторов и водорода в качестве восстановителя. Азотсодержащие соединения находят широкое применение в различных отраслях промышленности, а применение каталитических процессов для их получения позволяет снизить количество отходов по сравнению с традиционными методами органической химии. Анализ литературы позволяет выделить следующие современные тенденции.

Во-первых, в качестве исходных соединений в органическом синтезе часто используются молекулы-платформы, которые являются продуктами переработки возобновляемого сырья. Например, для синтеза N-алкилпирролидонов используются левулиновая кислота и эфиры левулиновой кислоты. Во-вторых, большое внимание уделяется проведению реакции в проточных реакторах, которые имеют ряд преимуществ перед традиционными реакторами периодического действия. Так, в проточных реакторах обеспечивается более эффективное

трехфазное взаимодействие газ-жидкость-катализатор, повышается безопасность процесса, снижается выход побочных продуктов, снижаются затраты на очистку оборудования, обеспечивается непрерывность и большую автоматизацию процесса и т.д. Кроме того, актуальным направлением является разработка катализаторов на основе неблагородных металлов взамен катализаторов, содержащих Pt, Pd, Rh и другие благородные металлы.

Вторичные амины являются коммерчески важными промежуточными продуктами в производстве широкого спектра лекарственных препаратов, агрохимикатов, продуктов тонкого органического синтеза. N-алкил-5-метил-2-пирролидиноны могут применяться в качестве альтернативы канцерогенному растворителю N-метил-2-пирролидону, а также в качестве исходных соединений для получения поверхностно-активных веществ, агрохимикатов и фармацевтических препаратов.

Вторичные амины можно синтезировать путем восстановительного аминирования карбонильных соединений, N-алкил-5-метил-2-пирролидиноны можно получить путем восстановительного аминирования метилового эфира левулиновой кислоты. Обе реакции включают стадии, которые протекают на кислотных центрах (конденсация карбонильной группы и амина, циклизация) и на металлических центрах (гидрирование промежуточных соединений). Никель-фосфидные катализаторы представляют интерес для исследования в этих реакциях, так как такие катализаторы содержат как металлические, так и кислотные центры.

Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование каталитических свойств нанесённых никель-фосфидных катализаторов в реакции восстановительного аминирования этиллевулината и ряда других карбонильных соединений в присутствии молекулярного водорода в проточном режиме.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Синтезировать широкий набор никель-фосфидных катализаторов, отличающихся природой носителя (Al_2O_3 , SiO_2) и предшественников активного компонента, условиями формирования фосфидной фазы.
2. Провести сравнительное исследование никель-фосфидных катализаторов,

отличающихся составом и условиями приготовления, в реакции восстановительного аминирования этиллевулината гексиламином в проточном реакторе, выбрать оптимальный образец.

3. Исследовать влияние условий проведения реакции (соотношение реагентов, природа растворителя, температура, давление, скорости подачи водорода и реакционной смеси) на свойства катализатора оптимального состава в реакции этиллевулината с гексиламином.

4. Исследовать влияние строения первичного амина и карбонильного соединения на активность и селективность никель-фосфидного катализатора оптимального состава в реакциях восстановительного аминирования.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы и материалы

Для определения каталитических свойств образцов в работе использовали этиллевулинат (98%), *n*-гексиламин (99%), *n*-бутиламин (>99%), анилин (99.8%), *n*-толуидин (99%), 1-нитропропан (98%), фурфурол (99%), *n*-гептаналь (95%), 2-гептанон (98%), ацетофенон (98%), 3-фенилпропиональ (95%), 4-хлорбензальдегид (>98,5%), 4-метилбензальдегид (99%), 4-метоксибензальдегид (99%) и *n*-декан (>99%) производства Acros Organics (Бельгия). В качестве растворителей применяли толуол (марка "ос.ч.", ЗАО "ЭКОС-1"), метанол (99,8%, J.T. Baker), изопропанол (марка "ос.ч.", АО "Реахим"), тетрадекан и γ -валеролактон (98%, Acros Organics).

Для приготовления катализаторов использовали ацетат никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, "Реахим"), гидроксид никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($\geq 98\%$, Acros Organics), нитрат никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Alfa Aesar, технический), фосфористая кислота H_3PO_3 ($\geq 97\%$, Sigma-Aldrich), HNO_3 ("Реахим", $\sim 70\%$), трифенилфосфин. В качестве носителей использовали силикагель марки "КСКГ" и гранулированный γ -оксид алюминия, производства ООО «Хром-Аналит» и ООО «Промкатализ», соответственно. Основные характеристики носителей приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики носителей

Образец	Форма гранул	Размер гранул, мм	Текстурные характеристики		
			$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, Å
SiO_2	сфера	3-5	300	0,80	106
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	цилиндр с сечением в форме трилистника	1,2 $\pm$ 0,1*	235	0,79	134

* расстояние от основания до высоты треугольника в форме трилистника в поперечном сечении гранул

Перед применением для приготовления катализатора гранулы носителя измельчали, просеивали до фракции 0,25–0,50 мм и сушили при 110 °С в течение 4 часов.

Для разбавления частиц катализатора при проведении каталитических экспериментов использовали карбид кремния черный (марка 53, зернистость F14, ГОСТ 26327-84, «Челябинский завод абразивных материалов»).

2.2. Приготовление катализаторов

2.2.1. Нанесённые катализаторы

Нанесённые катализаторы были приготовлены пропиткой носителя (SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) по влагоёмкости водными растворами предшественников Ni и P. Начальное молярное отношение Ni/P для всех катализаторов составляло 1/2. Катализаторы были обозначены NiP/SiO₂ и NiP/Al₂O₃, соответственно, обозначение NiP/SiO₂ или NiP/Al₂O₃ использовали только для образцов, в которых формирование фазы Ni₁₂P было подтверждено физико-химическими методами. К обозначению катализатора дополнительно добавляли буквы «А» и «I» в зависимости от природы используемого фосфорсодержащего предшественника: гидрофосфата аммония (А) или фосфористой кислоты (I); цифры для обозначения температуры восстановления предшественника (450, 500, 550, 600 °С).

Образцы NiP/SiO₂_A. Для приготовления предшественников катализаторов по этой методике к водному раствору $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (2 экв.) при перемешивании добавляли $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 экв.). После добавления соли никеля образовывался желто-зеленый осадок. Затем добавляли концентрированную HNO_3 для растворения осадка, и полученным раствором пропитывали SiO_2 по влагоёмкости. Пропитанный носитель сушили на воздухе при комнатной температуре в течение ночи, а затем при 110 °С в течение 3 часов и прокаливали при 500 °С в течение 3 часов. Синтезированный оксидный предшественник

восстанавливали в потоке водорода (скорость подачи H_2 : 100 мл/мин). Для этого образец нагревали со скоростью 1 °C/мин до температуры 500, 550 или 600 °C и выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч. Восстановление проводили непосредственно в реакторе перед каталитическим испытанием (*in-situ* метод).

Образцы NiP/SiO_2_I и $NiP/Al_2O_3_I$. Для приготовления предшественников катализаторов в соответствии с этой методикой $Ni(OH)_2$ (1 экв.) добавляли к водному раствору H_3PO_3 (2 экв.) при перемешивании. Полученным раствором пропитывали SiO_2 или Al_2O_3 по влагоёмкости. Пропитанный носитель сушили на воздухе при комнатной температуре в течение ночи и далее при 80 °C в течение 24 часов. Оксидный предшественник восстанавливали *in-situ* в потоке H_2 (100 мл/мин) при температуре 450, 500, 550 или 600 °C, нагревая реактор со скоростью 1 °C/мин и выдерживали реактор при заданной температуре в течение 1 ч.

Образцы $NiP/Al_2O_3_P$ получали методом “жидкофазного фосфидирования”, основанном на обработке металлического Ni/Al_2O_3 предшественника раствором трифенилфосфина при повышенной температуре в среде водорода. Оксидный предшественник получали пропиткой носителя раствором нитрата никеля с последующей сушкой при температуре 110 °C в течение 4-х часов и при температуре 400 °C в течение 3-х часов. Для формирования никель-фосфидного катализатора оксидный предшественник загружали в реактор и восстанавливали *in-situ* в потоке H_2 (100 мл/мин) при температуре 400 °C, нагревали реактор со скоростью 1 °C/мин. Реактор выдерживали при заданной температуре в течение 2 часов (скорость подачи H_2 : 96,5 мл/мин, P_{H_2} = 10 бар). Затем температуру снижали до 100 °C, смачивали катализатор растворителем (тетрадеканом) и подавали фосфидирующую смесь (0,8% PPh_3 /тетрадекан) со скоростью 8 мл/ч и водород со скоростью 80 мл/мин при 10 бар, затем проводили нагрев до 250 °C со скоростью 1 °C/мин и выдержку в течение 2-х часов при температуре 250 °C.

Металлические катализаторы. Катализаторы сравнения Ni/SiO_2 и Ni/Al_2O_3

готовили пропиткой носителя водным раствором $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с последующей сушкой на воздухе при комнатной температуре в течение ночи, при $110\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов и прокаливанием при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Восстановление полученного оксидного предшественника проводили *in-situ* в потоке H_2 (скорость подачи 100 мл/мин) при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов.

2.2.2. Массивные катализаторы

Образец $\text{NiP}_\text{-M}$. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ растворяли в дистиллированной воде, что приводило к выпадению желтого осадка. Осадок отфильтровывали, сушили при $110\text{ }^\circ\text{C}$ в течение ночи и прокаливали при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Прокаленный предшественник восстанавливали в токе H_2 (100 мл/мин) при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч непосредственно перед проведением каталитических испытаний.

Образец NiP@SiO_2 . Поливинилпирролидон растворяли в водном растворе $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при температуре $\sim 0\text{ }^\circ\text{C}$ и перемешивали 30 минут. К свежеприготовленному коллоидному раствору наночастиц NiP_xO_y добавляли этанол и раствор аммиака при перемешивании в течение ещё 30 минут. Затем в смесь добавляли тетраэтоксисилан и перемешивали при комнатной температуре 8 часов. Удаляли растворитель под вакуумом при $60\text{ }^\circ\text{C}$, сушили твердый остаток при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов и далее его прокаливали при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Полученный образец восстанавливали *in-situ* в потоке H_2 (100 мл/мин) при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение часа [131].

2.3. Методы исследования катализаторов

Химический анализ. Для определения содержания никеля и фосфора в образцах использовали атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США).

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) образцов

выполнено на установке Хемосорб (ООО «Неосиб», Россия). 0,1 г тестируемого образца помещали в U-образный реактор, расположенный в печи. Предварительно образцы нагреваются в течение 1 ч в атмосфере аргона при 200 °С. После охлаждения до 100 °С проводили восстановление со скоростью нагрева 10 °С/мин в токе 10 об.%-го водорода в аргоне. Поглощение (или выделение) H_2 регистрировался детектором по теплопроводности (ДТП). Образующуюся воду конденсировали в ловушке (объемом 0,01 дм³) при температуре – 60 °С перед поступлением газа в детектор.

Текстурные характеристики носителей и катализаторов на их основе определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при -196 °С на приборе Micromeritics ASAP-2400 (Micromeritics, США). Для расчета общей удельной поверхности использовали Метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)

Температурно-программируемая десорбция NH_3 (NH_3 -ТПД). На установке «Autosorb-1» («Quantochrome Instruments», США) методом NH_3 -ТПД определяли кислотность и общее число кислотных центров носителя и приготовленного катализатора. Конкретные шаги заключались в следующем: сначала предшественники оксидов восстанавливали в потоке H_2 (носитель предварительно обрабатывали при 500 °С в атмосфере аргона в течение 1 часа для удаления воздуха, воды и т.д., адсорбированных на его поверхности), затем температуру понижали до 120 °С и вводили газообразный аммиак на 30 минут. После этого реактор продували гелием в течение 30 минут при 120 °С для удаления физически адсорбированного NH_3 . Наконец, температуру повышали до 500 °С со скоростью 10 °С/мин, и количество десорбированного NH_3 было измерено с помощью детектора по теплопроводности.

Рентгенофазовый анализ (РФА). Анализ синтезированных образцов катализаторов выполнен на рентгеновском порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Karlsruhe, Германия), используя $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda=1,5418\text{\AA}$). Диапазон

сканирования $2\theta = 5-70^\circ$ с шагом $0,05^\circ$, суммарное время измерения в каждой точки составляло 3 секунды.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Исследование катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) было выполнено на электронном микроскопе JEM-2010 (“JEOL”, Япония) с разрешением по решетке 0,14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Анализ органических соединений. ^1H и ^{13}C ЯМР спектры в растворах органических соединений регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 500 (“Bruker”, Германия) с рабочей частотой 500 и 125 МГц для ядер ^1H и ^{13}C соответственно. В качестве внутреннего стандарта для определения химических сдвигов в ^1H и ^{13}C спектрах использовали сигнал от остаточных протонов растворителя (δ 7,26 CDCl_3) и сигналы от дейтерированного растворителя (δ 77,0 CDCl_3). Для описания спектров ^1H ЯМР применяли следующие аббревиатуры: синглет (s), дублет (d), триплет (t) и мультиплет (m).

Твердотельный ЯМР на ядрах ^{31}P проводили на спектрометре Bruker Avance-400 (“Bruker”, Германия) Спектры вращения под магическим углом были записаны при комнатной температуре с использованием датчика Bruker ЯМР в постоянном магнитном поле 9,4 Тл при резонансной частоте 161,923 МГц, в качестве внешнего стандарта использовали 85%-ный водный раствор фосфорной кислоты. Образцы помещали в ротор из оксида циркония с внешним диаметром 4 мм, который вращался под магическим углом ($54,74^\circ$) с частотой 10 кГц. Образцы после восстановления (или после реакции) помещали в стеклянные ампулы и запаивали, из ампулы в ротор ЯМР-спектрометра образцы переносили в инертной атмосфере.

2.4. Исследование каталитических свойств

Каталитические эксперименты проводили на лабораторной установке в

проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (внутренний диаметр 9 мм и общая длина 265 мм). Схема установки приведена на рисунке 2.1.

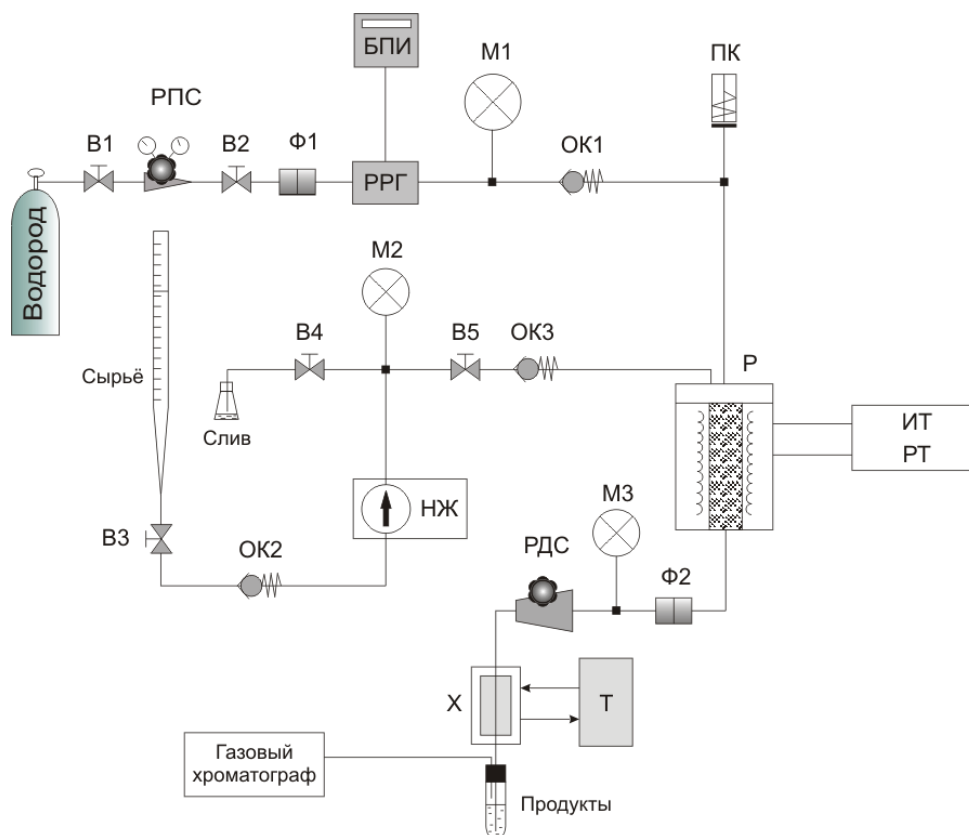


Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки для проведения реакции восстановленного аминирования. В1, В2, В3, В4, В5 – запорные вентили; РПС – регулятор давления газа «после себя»; Ф1, Ф2 – фильтры; БПИ – блок питания и индикации; РРГ – регулятор расхода газа; М1, М2, М3 – манометры; ОК1, ОК2, ОК3 – обратные клапаны; ПК – предохранительный клапан; НЖ – насос жидкостный; ИТ – измеритель температуры; РТ – регулятор температуры; Р – реактор и печь; РДС – регулятор давления газа «до себя»; Х – холодильник; Т – термостат

Сырьё и водород поступали в реактор сверху вниз. Сырьё дозировали с помощью жидкостного хроматографического насоса Gilson 305 (Gilson, Германия), для дозирования водорода использовали автоматический дозатор Bronkhorst (Bronkhorst High Tech, Нидерланды). Давление в системе поддерживается с помощью регулятора давления «до себя» (TESCOM, Германия). Для регулирования

и контроля температуры в ректоре используется регулятор температур (ТЕРМОДАТ©, Россия). Сырье дозируется из измерительной бюретки, водород – из баллона.

Образец катализатора в оксидной форме (750 мг) разбавляли карбидом кремния (фракция 0,2–0,3 мм) в соотношении 1: 3 и размещали в изотермической зоне реактора между двумя слоями SiC. Верхний слой карбида кремния обеспечивает нагрев и перемешивание сырья и водорода. Перед экспериментами предшественники катализаторов NiP/SiO₂_A(I) и NiP/Al₂O₃_I восстанавливали *in situ* в потоке H₂ (100 мл/мин) при атмосферном давлении. Образец нагревали до 450–600 °C (для NiP/SiO₂ и NiP/Al₂O₃) или до 400 °C (для Ni/SiO₂ и Ni/Al₂O₃) со скоростью нагрева 1 °C/мин и выдерживали при температуре восстановления в течение 1 или 2 часов, соответственно. Образец NiP/SiO₂_P готовили по процедуре, описанной в разделе 2.2.1.

После предварительного восстановления катализатора реактор охлаждали до температуры реакции, и в реактор подавали растворитель. Затем растворитель заменяли на реакционную смесь, содержащую этиллевулинат (0,04 М) и н-гексиламин (0,041 М). Этот момент времени был выбран в качестве отправной точки эксперимента. Реакцию обычно проводили при температуре 170 °C, общем давлении 10–20 бар, скорости потока жидкости (V) 20 мл/ч и скорости потока водорода (V_{H₂}) 30 мл/мин с использованием н-декана в качестве внутреннего стандарт. Первая проба жидких продуктов была собрана через 2 ч после подачи субстрата и следующие образцы отбирали каждые 30 мин в течение 2 ч. Каталитические свойства характеризовали результатами, полученными в результате усреднения результатов анализа трех проб, отобранных после установления стационарного состояния (через 3–4 ч после начала эксперимента).

Состав продуктов реакции определяли методом газовой хроматографии, используя хроматограф Agilent 6890N с капиллярной колонкой HP 1-MS (длина

колонки: 30 м, внутренний диаметр: 0,32 мм, толщина пленки: 1,00 мкм). Режим нагрева колонки: 4 °C/мин от 40 до 140 °C, 10 °C/мин от 140 до 280 °C. На рисунке 2.2 представлены типичная хроматограмма исходной реакционной смеси и продуктов реакции.

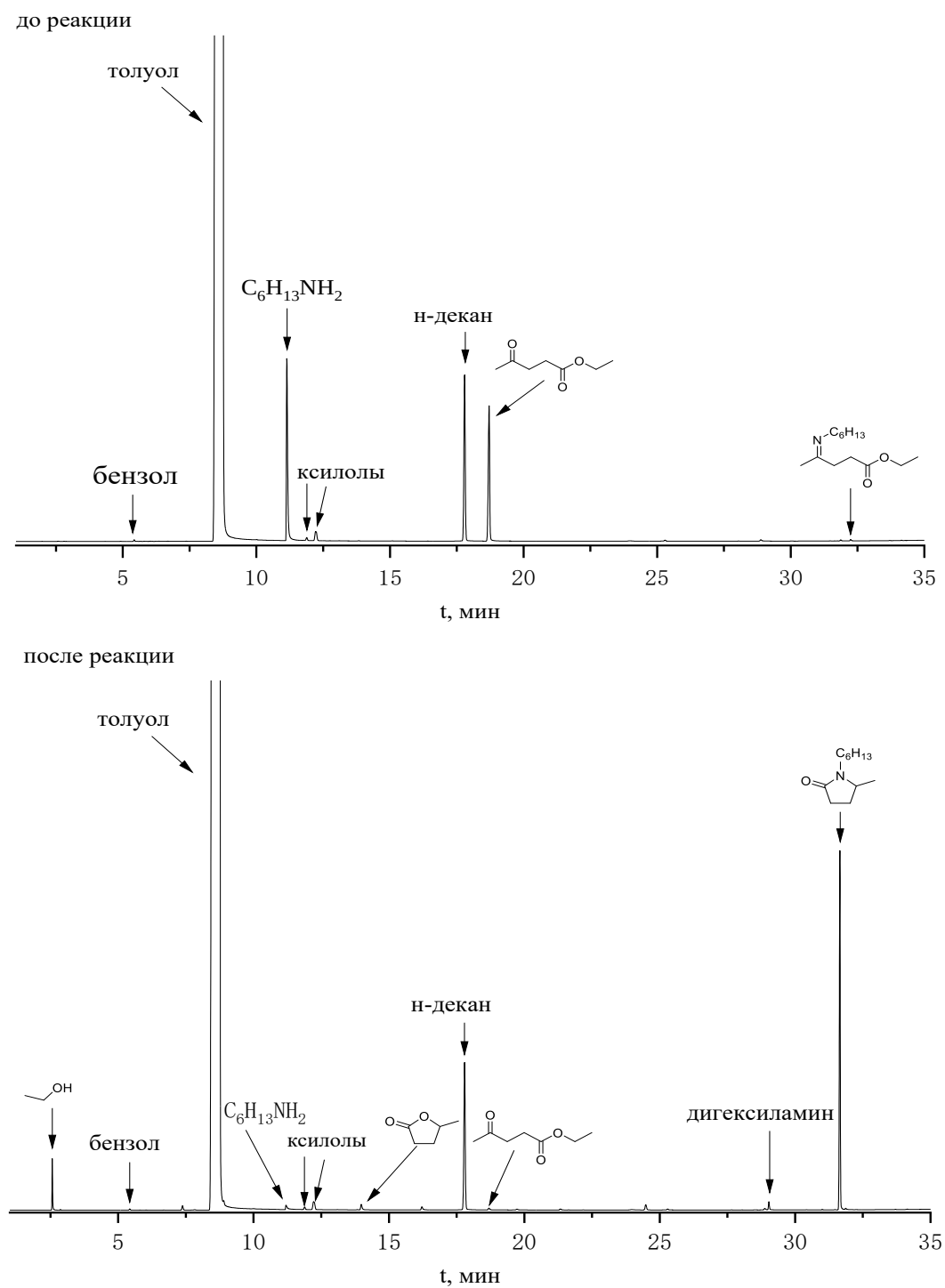


Рисунок 2.2 – Хроматограммы реакционной смеси до (вверху) и после (внизу) реакции

Конверсию субстратов, селективность и выход продуктов рассчитывали по результатам анализа, полученных усреднением трех проб, отобранных в интервале 3-4 часа после начала эксперимента. Идентификацию продуктов проводили с помощью ГХ-МС (хроматограф Agilent 7000B Triple Quad).

Конверсию этиллевулината (X) определяли по внутреннему стандарту (n -декану) по формуле:

$$X = 100\% \times \frac{(C_0 - C)}{C_0};$$

где C_0 – исходная концентрация реагента, C – концентрация реагента в конечной реакционной смеси.

Селективность реакции (S) рассчитывали, как отношение концентрации продукта к общей концентрации всех продуктов:

$$S_i = 100\% \times \frac{C_i}{\sum_{j=1}^n C_j};$$

где $C_{i,j}$ – концентрации продуктов реакции, определённые с помощью ГХ.

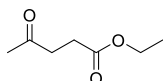
Для оценки материального баланса были рассчитаны коэффициенты чувствительности для реагента (этиллевулинат) и продуктов реакции (ГМП, ГВЛ, ЭПП и ГМДП) по формуле:

$$f_i = \frac{M_i \times z_{st}}{z_i \times M_{st}}$$

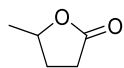
где M_i и M_{st} – молекулярные массы i -ого компонента и стандарта соответственно; z_{st} – количество атомов углерода в молекуле стандарта, связанных с атомом водорода; z_i – количество атомов углерода в i -ом компоненте, связанных с атомом водорода [132].

Поскольку в качестве стандарта использовался n -декан ($M_{st} = 142$ г/моль, $z_{st} = 10$), f_i рассчитывали по следующему уравнению:

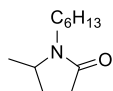
$$f_i = \frac{0,0704 \times M_i}{z_i}$$



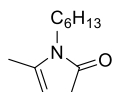
ЭЛ ($M=144$ г/моль, $z=5$), $f_{ЭЛ}=2,03$



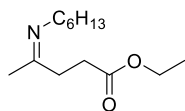
ГВЛ ($M=100$ г/моль, $z=4$), $f_{ГВЛ}=1,76$



ГМП ($M=183$ г/моль, $z=10$), $f_{ГМП}=1,29$



ГМДП ($M=181$ г/моль, $z=9$), $f_{ГМДП}=1,42$



ЭГП ($M=227$ г/моль, $z=11$), $f_{ЭГП}=1,45$

Материальный баланс оценивается путем сравнения величин $n_{вход}$ и $n_{выход}$.

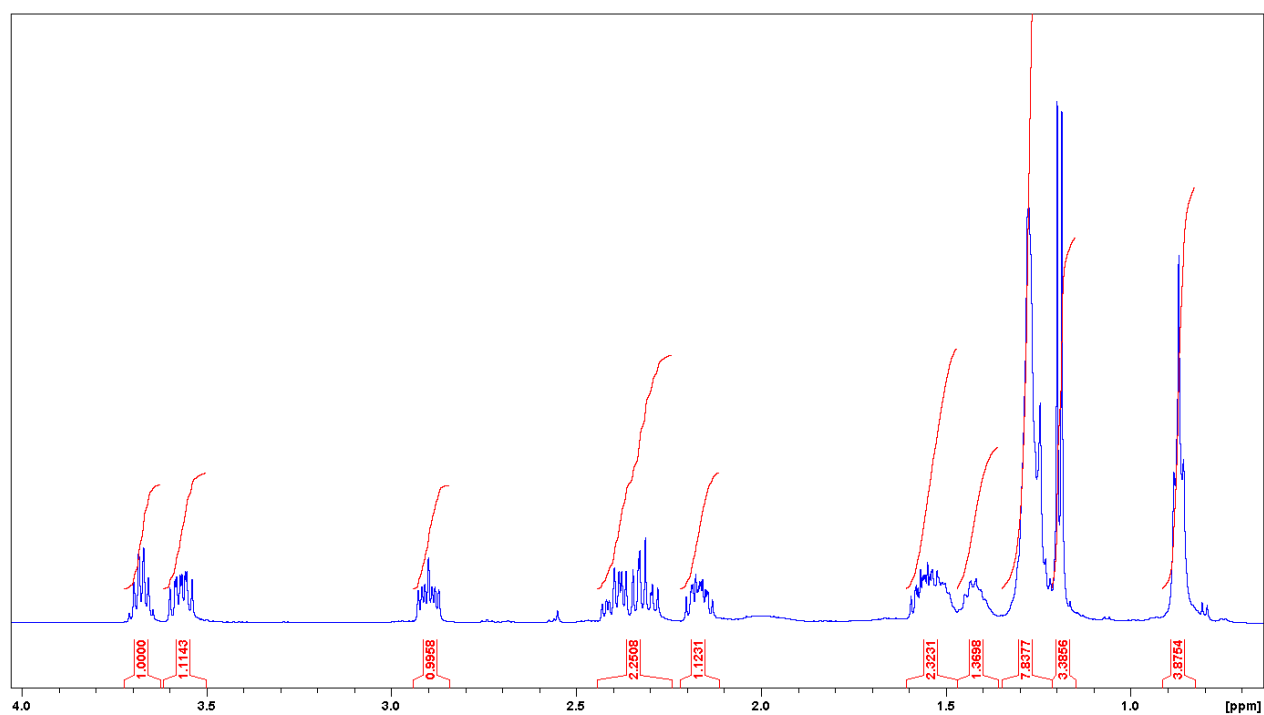
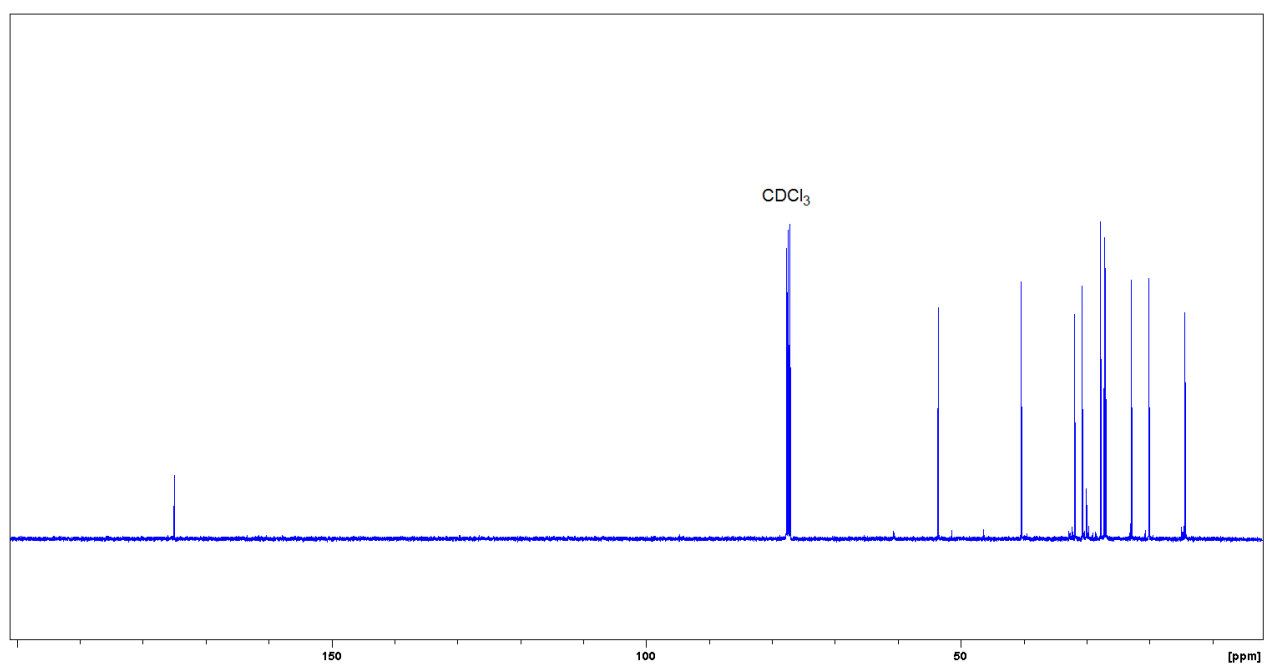
$$n_{вход} = \frac{f_{эл} \times A_{эл}}{M_{эл}}; n_{выход} = \sum_i \frac{f_i \times A_i}{M_i}$$

где $A_{эл}$ и A_i - площади пиков ЭЛ и i -ого компонента реакционной смеси; M_i - молекулярная масса i -ого компонента; f_i - коэффициент чувствительности для i -ого компонента. Внутренний стандарт использовали для корректировки площадей пиков в конечных реакционных смесях относительно исходной смеси.

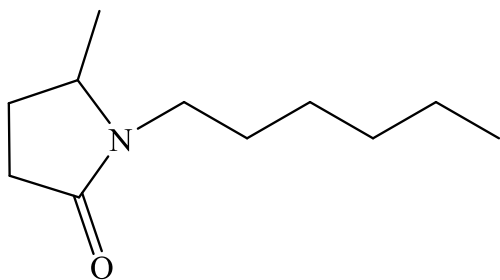
Оценка коэффициентов чувствительности позволила сделать вывод, что материальный баланс между входящим и выходящим потоками превышает 97% во время всех испытаний с использованием толуола в качестве растворителя.

2.5. ^1H и ^{13}C ЯМР спектры N-гексил-5-метил-2-пирролидона

В отдельных экспериментах по синтезу N-гексил-2-метилпирролидона из конечной реакционной смеси удаляли растворитель и далее отделяли продукты реакции на колонке с силикагелем (Merck, тип 9385), элюент – смесь гексана и этилацетата. Состав элюента меняли: вначале отношение гексан/этилацетат = 9:1, а в конце разделения гексан/этилацетат = 5:1. Комбинировали полученные фракции, удаляли растворитель, целевой продукт анализировали методами ЯМР спектроскопии ^1H и ^{13}C (Рисунки 2.3 и 2.4).

Рисунок 2.3 – ^1H ЯМР-спектр *N*-гексил-5-метил-2-пирролидонаРисунок 2.4 – ^{13}C ЯМР-спектр *N*-гексил-5-метил-2-пирролидона

N-гексил-5-метил-2-пирролидон (C₁₁H₂₁NO):



¹H NMR (500 МГц, CDCl₃) δ (м.д.): 3,72-3,63 (m, 1H), 3,61-3,53 (m, 1H), 2,94-2,86 (m, 1H), 2,44-2,27 (m, 2H), 2,21-2,13 (m, 1H), 1,60-1,47 (m, 2H), 1,47-1,38 (m, 1H), 1,32-1,25 (m, 6H), 1,19 (d, J= 6,3Hz, 3H), 0,87 (t, J=6,6Hz, 3H)

¹³C NMR (125 МГц, CDCl₃) δ (м.д.): 175,0, 53,6, 40,4, 31,9, 30,7, 27,8, 27,2, 27,0, 22,9, 10,2, 14,4

Полученные спектры хорошо согласуются с литературными данными [45].

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Катализаторы на основе фосфида никеля широко применялись в реакциях гидродесульфуризация, гидроденитрогенизация, гидродехлорирования и гидродеоксигенации, и показали высокую каталитическую активность [79, 121, 124, 133]. По сравнению с массивными катализаторами, нанесённые катализаторы имеют ряд преимуществ, таких, как большая удельная поверхность, меньший размер частиц. Кроме того, некоторые свойства самого носителя могут улучшить свойства катализатора, например, благодаря наличию кислотных или основных центров. Взаимодействие между носителем и активным компонентом также может оказывать положительное воздействие на активность катализатора и предотвращать спекание активного компонента. Предыдущие исследования показали, что природа предшественника фосфора, температура восстановления и природа носителя влияют на гидрирующие свойства катализатора на основе фосфида никеля [80, 96]. До настоящего времени в литературе отсутствовали данные об использовании нанесённых никель-фосфидных катализаторов в реакции восстановительного аминирования этиллевулината. При этом есть лишь очень ограниченное число работ по изучению этой реакции в проточном режиме [34, 59]. В данной главе приведены результаты исследования физико-химических и каталитических свойств никель-фосфидных катализаторов в реакции восстановительного аминирования этиллевулината и других карбонильных соединений в проточном режиме.

3.1. Физико-химические свойства никель-фосфидных катализаторов

3.1.1. Нанесённые катализаторы

Серия нанесённых катализаторов NiP/SiO₂ приготовлена пропиткой SiO₂ водными растворами, полученными при растворении Ni(CH₃COO)₂ и (NH₄)₂HPO₄ или Ni(OH)₂ и H₃PO₃ с последующим *in situ* температурно-программируемым восстановлением образцов (ТПВ) в потоке водорода [134]. Катализаторы обозначены

буквами «А» и «I» в зависимости от природы использованного Р-содержащего прекурсора: гидрофосфата аммония (А) или фосфористой кислоты (I). Образцы, восстановленные при 450, 500, 550 и 600 °С обозначены, как NiP/SiO₂_A(I)450, NiP/SiO₂_A(I)500, NiP/SiO₂_A(I)550 и NiP/SiO₂_A(I)600 соответственно. Катализаторы NiP/Al₂O₃ были синтезированы с использованием Ni(OH)₂ и H₃PO₃ с последующим восстановлением *in situ* ТПВ при 550 °С (NiP/Al₂O₃_550) и 600 °С (NiP/Al₂O₃_600). При приготовлении никель-фосфидных катализаторов на носителе из оксида алюминия как предшественник фосфора была выбрана фосфористая кислота, так как хорошо известно, что формирование фосфида никеля на поверхности оксида алюминия при использовании “фосфатных” предшественников затруднено из-за сильного взаимодействия фосфатных групп с поверхностью носителя. При приготовлении перечисленных выше образцов исходное отношение Ni/P в пропиточных растворах составляло ~ 1/2.

Образцы NiP/ Al₂O₃_P получали методом “жидкофазного фосфидирования”, путем обработки нанесенных частиц металлического Ni раствором трифенилфосфина в тетрадекане при повышенной температуре (250 °С) в среде водорода. Подробное описание процедуры приведено в разделе 2.2.1. Для приготовления образца 7NiP/ Al₂O₃_P использовали ацетат Ni (Ni(CH₃COO)₂ × 4H₂O), образец 20NiP/ Al₂O₃_P готовили из нитрата Ni (Ni(NO₃)₂ × 6H₂O).

В качестве «образцов сравнения» также были приготовлены нанесённые металлические катализаторы Ni/SiO₂ и Ni/Al₂O₃ пропиткой носителя водным раствором Ni(CH₃COO)₂ с последующей сушкой, прокаливанием и восстановлением в токе H₂ при температуре 400 °С.

Физико-химические свойства катализаторов представлены в таблице 3.1. Приготовленные образцы содержат примерно одинаковое количество никеля (6,2–7,3 мас.%) после восстановления при соответствующей температуре в течение 1 часа. Образцы NiP/SiO₂_I имели большее количество фосфора, чем катализаторы

NiP/SiO₂_A. Увеличение температуры восстановления приводит к снижению содержания Р в образце вследствие образования летучих соединений (РН₃, Р, Р₂ и др.) [80, 107]. В то же время содержание фосфора в образцах NiP/Al₂O₃ оказалось значительно выше, чем в образцах NiP/SiO₂, что, объясняется образованием фосфата алюминия на поверхности катализатора [107]. С увеличением температуры восстановления удельная поверхность (S_{БЕТ}) катализаторов NiP/SiO₂_A, NiP/SiO₂_I и NiP/Al₂O₃ постепенно увеличивалась. Эта закономерность, скорее всего, объясняется разложением фосфатных групп, которое обеспечивает освобождение пор и увеличение удельной поверхности.

Таблица 3.1 – Физико-химические свойства нанесенных никель-фосфидных катализаторов [134]

Катализатор	T _{восс} ^а , °C	Ni, масс. %	P, масс. %	S _{БЕТ} , м ² /г	D _{ПЭМ} , нм	NH ₃ -ТПД, мкмоль/г
NiP/SiO ₂ _A500	500	6,2	5,0	153	н/о	н/о
NiP/SiO ₂ _A550	550	6,3	4,3	157	н/о	н/о
NiP/SiO ₂ _A600	600	6,3	3,8	161	8,9	368
NiP/SiO ₂ _I450	450	6,8	6,5	134	1,8	420
NiP/SiO ₂ _I500	500	6,9	6,4	139	3,0	362
NiP/SiO ₂ _I550	550	7,0	6,1	154	3,2	152
NiP/Al ₂ O ₃ _I550	550	7,3	11,6	115	2,8	477
NiP/Al ₂ O ₃ _I600	600	7,3	11,3	120	3,1	354
7NiP/Al ₂ O ₃ _P	380	6,9 ^б	3,9	н/о	1,3	н/о
20NiP/Al ₂ O ₃ _P	380	19,8 ^б	н/о	н/о	16.0 ^б	н/о
Ni/Al ₂ O ₃	400	6,9 ^б	—	201	2–10	н/о
Ni/SiO ₂	400	6,8 ^б	—	269	5–50	н/о

^а T_{восс} – температура восстановления

^б - размер частиц по данным РФА

^в - содержание Ni в оксидных предшественниках

Для сравнения способности образцов NiP/SiO₂_A, NiP/SiO₂_I и NiP/Al₂O₃ к восстановлению использовали метод ТПВ, кривые поглощения водорода представлены на рисунке 3.1. Кривые H₂-ТПВ предшественников NiP/SiO₂_A и NiP/SiO₂_I сильно отличаются. Кривая ТПВ образца NiP/SiO₂_A содержит только

пики, соответствующие поглощению водорода (направлены вверх), предшественник начинает восстанавливаться при 600 °С, и кривая ТПВ не содержит низкотемпературные пики, соответствующие восстановлению частиц оксида никеля [84]. Действительно, результаты H₂-ТПВ для предшественника катализатора NiP/Al₂O₃_P (носитель Al₂O₃ пропитан ацетатом Ni и прокален при 400 °С) показывают, что восстановление NiO/γ-Al₂O₃ происходит при значительно более низкой температуре: пик поглощения водорода наблюдается при температуре около 420 °С. Температурный пик с низкой интенсивностью скорее всего связан с крупными частицами NiO, сильно взаимодействующими с носителем [135].

Кривая ТПВ предшественника NiP/SiO₂_I содержит пики при ~350 и 550 °С, направленные вниз, которые соответствуют образованию H₂. По-видимому, наряду с восстановлением “фосфитного предшественника” до фосфида никеля, наблюдаются процессы, которые протекают с образованием водорода. Известно, что соли фосфористой кислоты могут вступать в реакции диспропорционирования при температурах 250–275 °С с образованием фосфатов (или фосфата) и PH₃ по реакциям [80]:



PH₃ может разлагаться на элементарный фосфор и водород при более высоких температурах. Поглощение H₂ на кривой ТПВ образца NiP/SiO₂_I наблюдается после 600 °С. Фосфит полностью превращаются в фосфат или фосфид при достижении 600 °С, поэтому поглощение H₂ при высокой температуре обусловлено восстановлением фосфата, образовавшегося по реакции (3.1).

На кривой NiP/Al₂O₃ присутствует пик восстановления, который начинается при температуре 300 °С с процессов образования дополнительного количества водорода, как продукта разложения фосфористой кислоты и фосфита никеля [80, 107]:



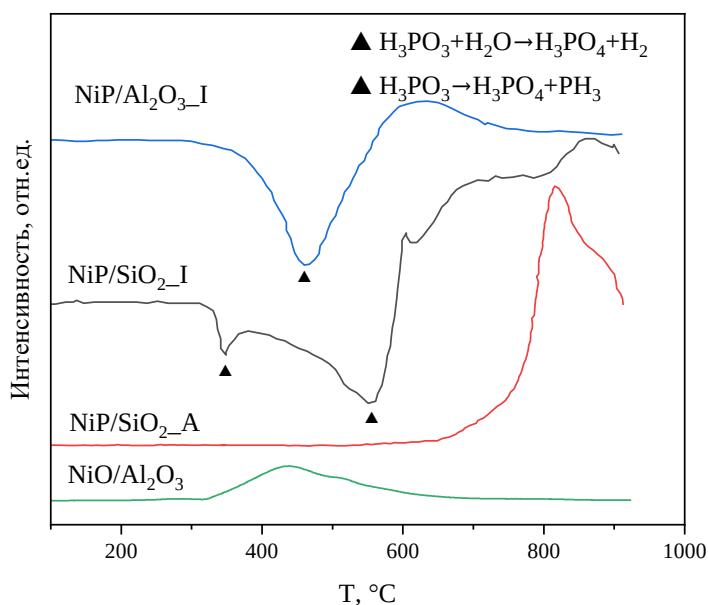
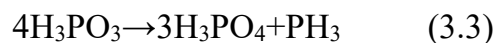


Рисунок 3.1 – Кривые H_2 -ТПВ предшественника образцов NiP/SiO_2_A , NiP/SiO_2_I , $\text{NiP/Al}_2\text{O}_3_I$ и $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$

На рисунках 3.2, 3.3 приведены дифрактограммы образцов NiP/SiO_2_A и NiP/SiO_2_I , отличающихся температурой восстановления. Видно, что на дифрактограмме образца NiP/SiO_2_A500 (при температуре восстановления 500 °C для образца NiP/SiO_2_A , приготовленного из гидрофосфата аммония), не наблюдалось явных рефлексов, приписываемых Ni_2P , что указывает на образование Ni_2P в аморфной фазе. При повышении температуры восстановления до 550 °C, появляются рефлексы при $2\theta = 40,7^\circ, 44,5^\circ, 47,3^\circ, 54,1^\circ$ и $55,0^\circ$ ($a = b = 0,5859$ нм, $c = 0,3382$ нм, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$; JCPDS #03-0953), характерные для фазы Ni_2P (JCPDS # 03-0953), которые становятся более интенсивными при дальнейшем увеличении температуры до 600 °C. Для образцов NiP/SiO_2_I , приготовленных с использованием фосфита в качестве прекурсора и восстановленных при температуре 450 или 500 °C основными продуктами являются оксидные фосфорсодержащие соединения (Рисунок 3.3). При увеличении температуры восстановления образцов на дифрактограммах появляются рефлексы при $2\theta = 40,7^\circ, 44,5^\circ, 47,3^\circ, 54,1^\circ$ и $55,0^\circ$, характерные для фазы Ni_2P (JCPDS # 03-0953). Интенсивность дифракционных

пиков постепенно увеличивалась при повышении температуры восстановления.

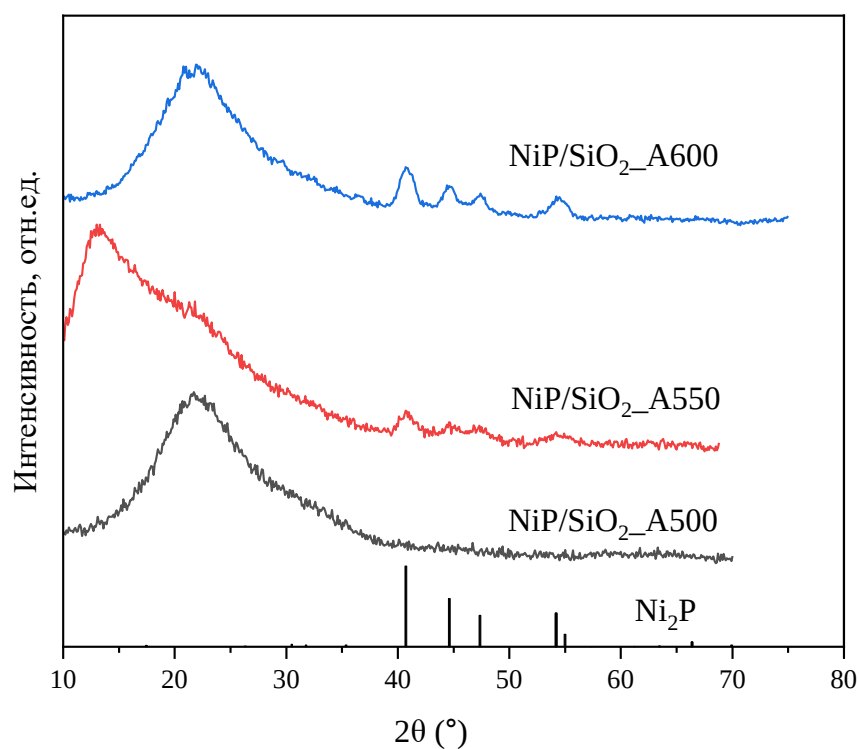


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы катализаторов NiP/SiO₂_A500, NiP/SiO₂_A550 и NiP/SiO₂_A600

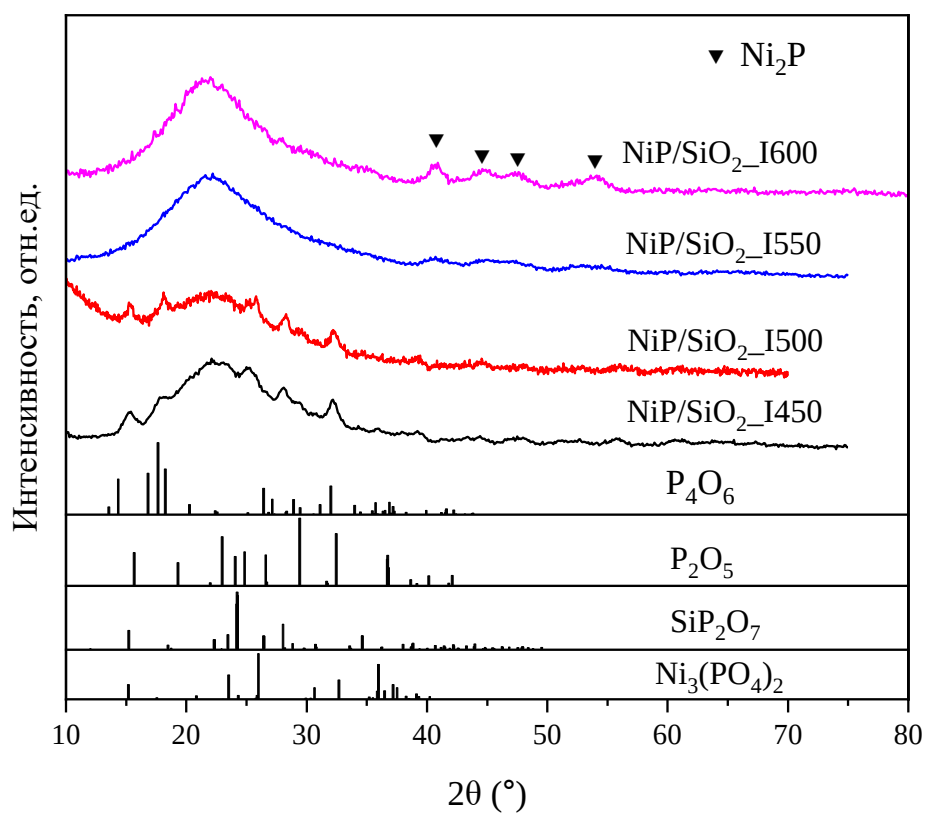


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы катализаторов NiP/SiO₂_I450, NiP/SiO₂_I500, NiP/SiO₂_I550 и NiP/SiO₂_I600

На Рисунке 3.4 приведены рентгенограммы $\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{_I}$ катализаторов, восстановленных при различных температурах. На рентгенограмме образца $\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{_I550}$ и $\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{_I600}$ фиксируются только дифракционные пики, характерные для фазы фосфида никеля состава Ni_2P (JCPDS # 03-0953). Кроме того, образцы нанесенные NiP/SiO_2 и $\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ содержат дифракционные пики носителя: широкая линия при $2\theta \sim 15\text{--}30^\circ$ от аморфного SiO_2 или характерные пики от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS #29-0063).

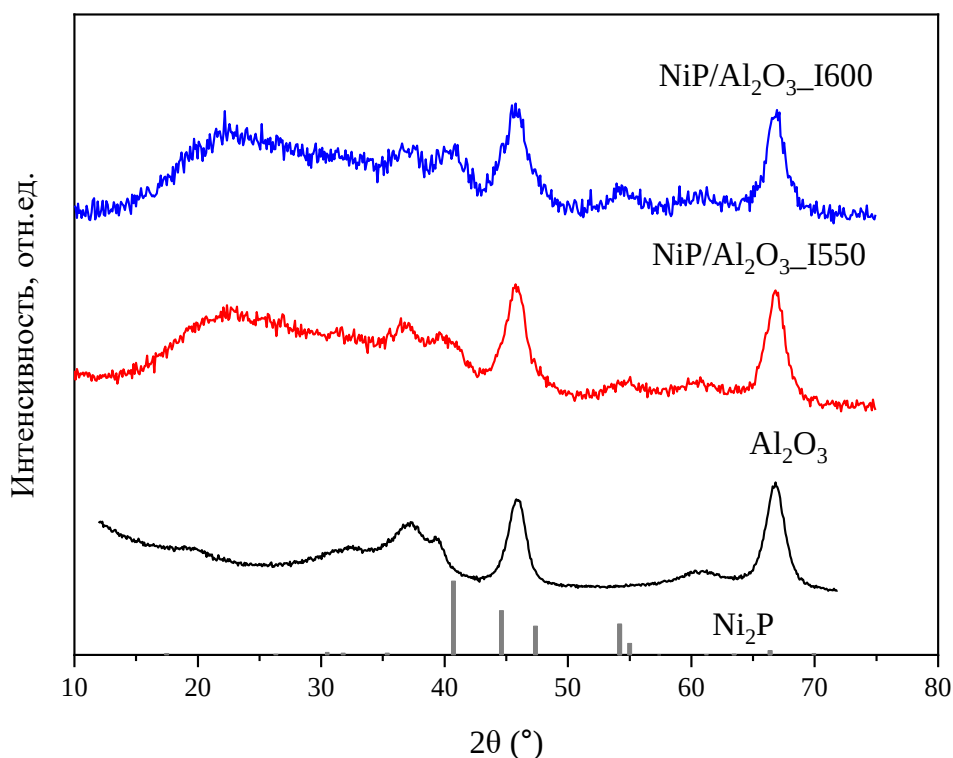


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы алюмооксидного носителя, катализаторов $\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{_I550}$ и $\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{_I600}$

Дифракционная картина оксидного предшественника и фосфидированного образца $20\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{_P}$ представлена на рисунке 3.5. На рентгенограмме оксидного предшественника (Рисунок 3.5а) есть интенсивные рефлексы от фазы оксида никеля NiO (PDF № 047-1049, $a=b=c=4,176 \text{ \AA}$). Определенное значение параметра элементарной кубической ячейки $a=4,180(1) \text{ \AA}$. Средний размер ОКР составил $15,5 \text{ нм}$.

На рентгенограмме образца $\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{_P}$ (Рисунок 3.5б) присутствуют

интенсивные рефлексы от фазы фосфида никеля Ni_2P ($a=b=5.862 \text{ \AA}$, $c=3.372 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$; JCPDS #65-1989). Средний размер ОКР частиц Ni_2P , равный 16,0 нм, хорошо согласуется с размером частиц оксида никеля NiO в оксидном предшественнике.

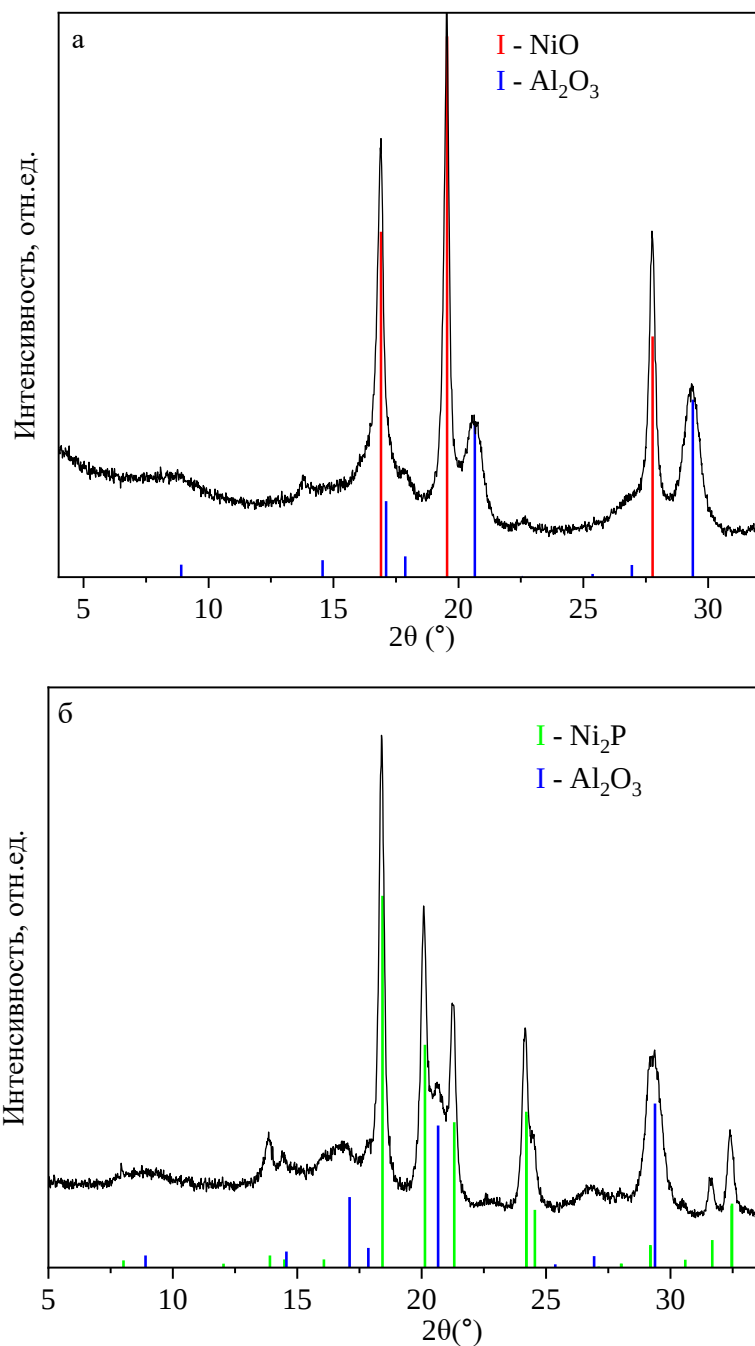


Рисунок 3.5 – Дифракционная картина оксидного предшественника образца 20NiP/ Al_2O_3 _P (а) и образца 20NiP/ Al_2O_3 _P после фосфидирования (б)

На рисунке 3.6 приведена рентгенограмма образца 7NiP/ Al_2O_3 _P (образец после каталитических экспериментов). Методом РФА окристаллизованных

никельсодержащих фаз не обнаружено, возможно, из-за высокой дисперсности. Узкие интенсивные рефлексы могут относиться к фазе карбида кремния SiC Муассанит 6H (PDF # 00-029-1131), карбид кремния используется для разбавления катализатора в каталитических экспериментах.

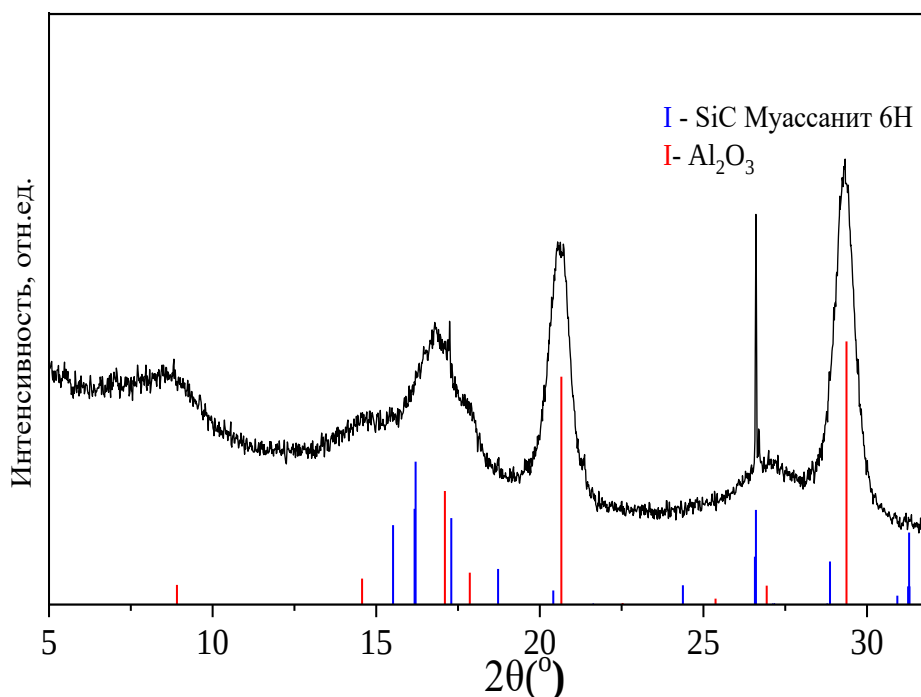


Рисунок 3.6 – Дифракционная картина образца 7NiP/Al₂O₃_P

Результаты исследования образцов NiP/SiO₂_A600, NiP/SiO₂_I450, NiP/SiO₂_I500, NiP/SiO₂_I550, Ni/Al₂O₃ и Ni/SiO₂ методом ПЭМ представлены на рисунке 3.7(а-е). По данным ПЭМ, образец NiP/SiO₂_A600 содержит частицы фосфида никеля с широким распределением частиц по размерам (1-15 нм) и со средним размером частиц ($D_{ПЭМ}$) 8,9 нм. Величина $D_{ПЭМ}$ Ni-содержащих частиц для образцов NiP/SiO₂_I450, NiP/SiO₂_I500 и NiP/SiO₂_I550 составила 1,8, 3,0 и 3,2 нм, соответственно.

Таким образом, использование Н₃РО₃ в качестве фосфорного прекурсора способствует формированию наночастиц Ni₂P меньшего размера, Средний размер частиц в образцах NiP/Al₂O₃_I550 и NiP/Al₂O₃_I600 составил 2,8 и 3,1 нм соответственно.

Нанесённый катализатор $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ содержал наночастицы размером 2–10 нм, образец Ni/SiO_2 содержал значительно более крупные частицы диаметром 5–50 нм. При этом в обоих случаях никель находился в оксидной форме.

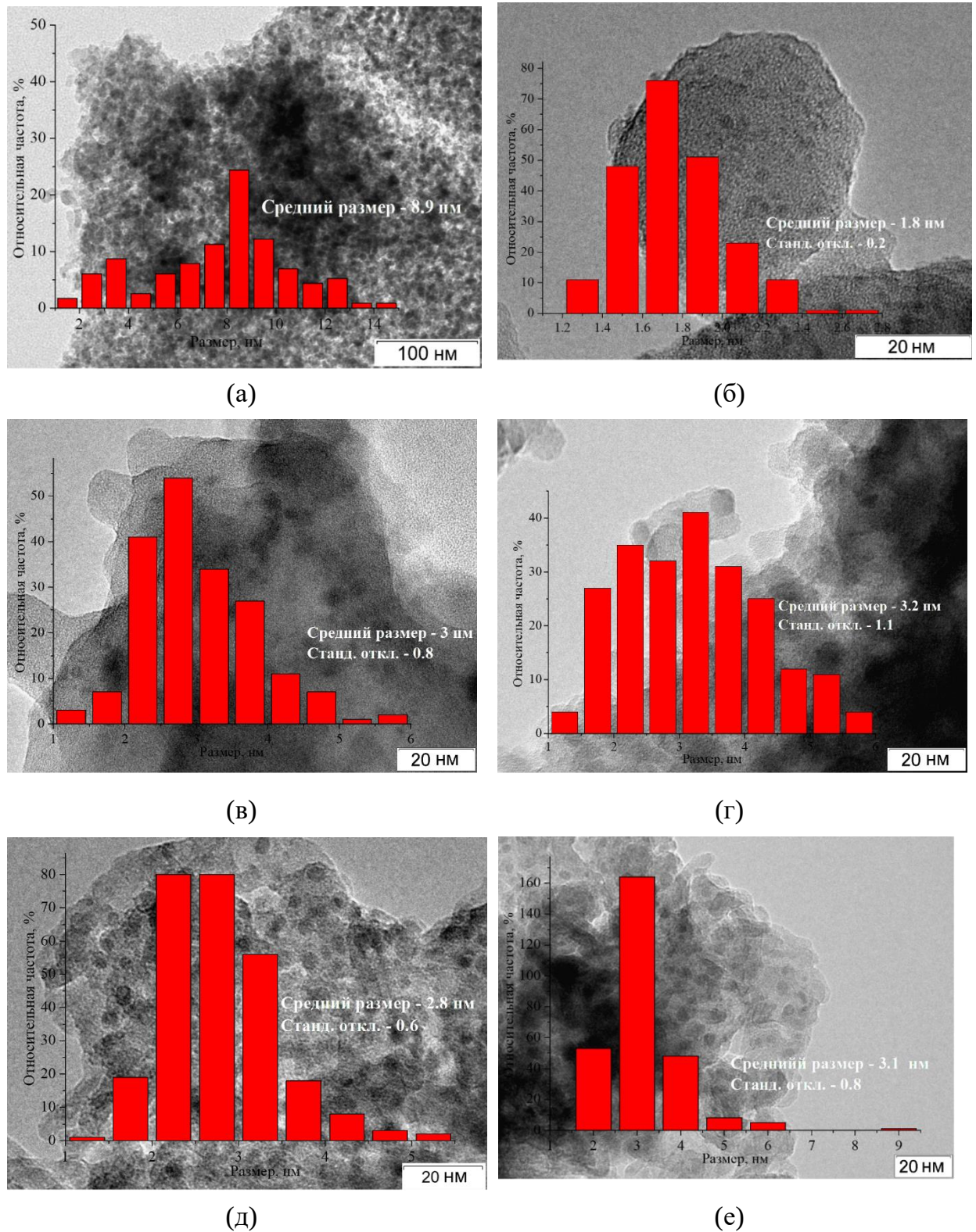
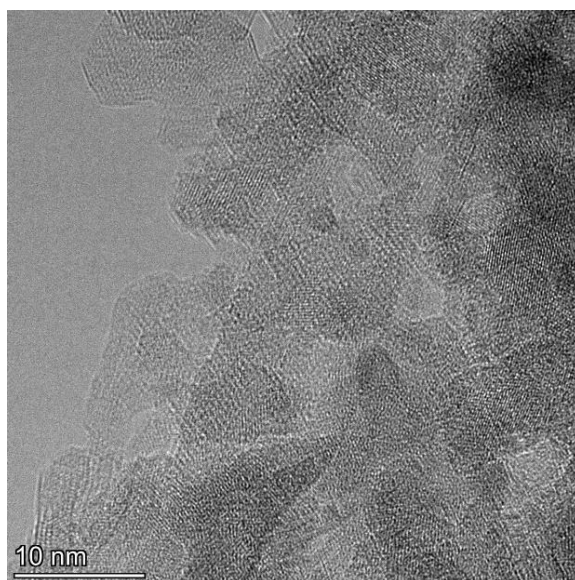
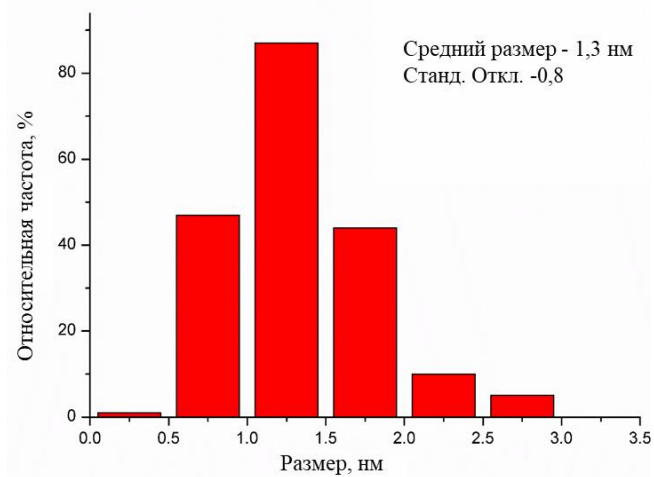


Рисунок 3.7 – Данные ПЭМ катализаторов (а) $\text{NiP}/\text{SiO}_2_{\text{A600}}$, (б) $\text{NiP}/\text{SiO}_2_{\text{I450}}$, (в) $\text{NiP}/\text{SiO}_2_{\text{I500}}$, (г) $\text{NiP}/\text{SiO}_2_{\text{I550}}$, (д) $\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{I550}}$ и (е) $\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{I600}}$

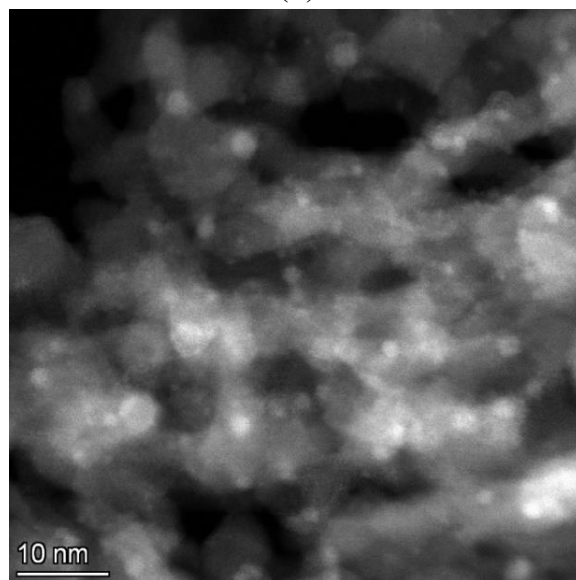
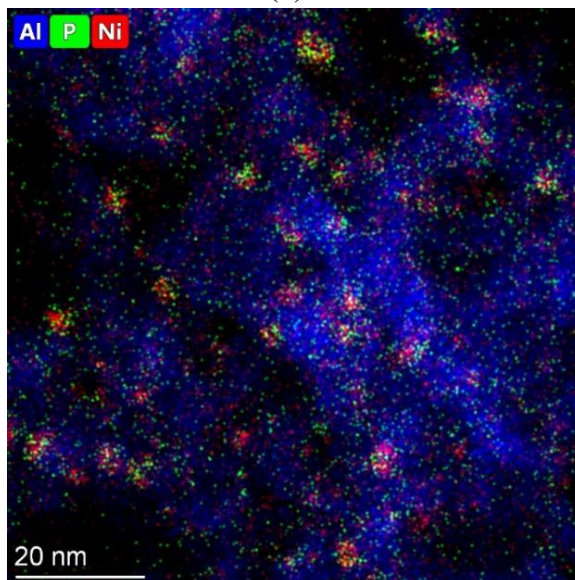
Результаты исследования восстановленного образца $7\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3_P$ методом ПЭМВР (на приборе Themis Z) представлены на рисунке 3.8. Исследование образца $7\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3_P$ методом ПЭМВР показало, что в образце в основном наблюдаются слабоконтрастные округлые частицы, распределенные равномерно по поверхности алюмооксидного носителя (рисунок 3.8а).



(а)



(б)



(в)

Рисунок 3.8 – Результаты исследования катализатора $7\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3_P$ методом ПЭМВР: а) снимки катализатора методом ПЭМВР; б) гистограмма распределения частиц Ni_2P по размерам; в) снимки катализатора методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (HAADF) с картированием методом ЭДС

Исследование межплоскостных расстояний, а также данные ЭДС показывают, что основную фазу можно отнести к Ni_2P . На снимках в режиме HAADF STEM данная фаза наблюдается более четко. По данным ЭДС (Рисунок 3.8в), количество активного компонента в частицах составляет Ni – 5,4 ат. %, P-2,5%, что приблизительно соответствует фазе Ni_2P . Гистограмма распределения частиц по размерам дает среднее значений на уровне 1.3 нм (Рисунок 3.8б).

Результаты комплексного исследования образца $20\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3_P$ на приборе Themis Z методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), просвечивающей сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (HAADF), в том числе с проведением картирования методом ЭДС, приведены на рисунках 3.9-3.11. Исследование методом ПЭМВР (Рисунок 3.9) показало наличие кристаллической решетки в частицах Ni_2P , наблюдаемые dhkl можно отнести к карточке PDF Number: 65-3544. По данным ПЭМВР, размеры наблюдаемых частиц изменяются от 2 нм до 40 нм.

Результаты исследования образца методом сканирующей электронной микроскопии с ЭДС-картированием приведены на рисунке 3.10. Как видно из приведенной ЭДС – карты, на поверхности носителя находятся частицы Ni_2P и Ni-NiO . Атомам Ni на карте соответствует красный цвет, атомам фосфора – желтый. Как видно из приведенного HAADF STEM изображения диапазон размеров наблюдаемых частиц достаточно велик от 2 нм для фосфидных частиц до 40 нм для оксидных и фосфидных частиц.

Изучение элементного состава на высоких увеличениях показало, что фосфидные частицы содержат корочковое покрытие, которое видно на снимках ПЭМВР в виде слоя с пониженной контрастностью. Толщина данного слоя составляет 1-2 нм. По данным ЭДС слоевое покрытие содержит повышенный сигнал от кислорода, что говорит о том, что исходные частицы фосфида никеля проходят процесс окисления при контакте с воздухом (Рисунок 3.11).

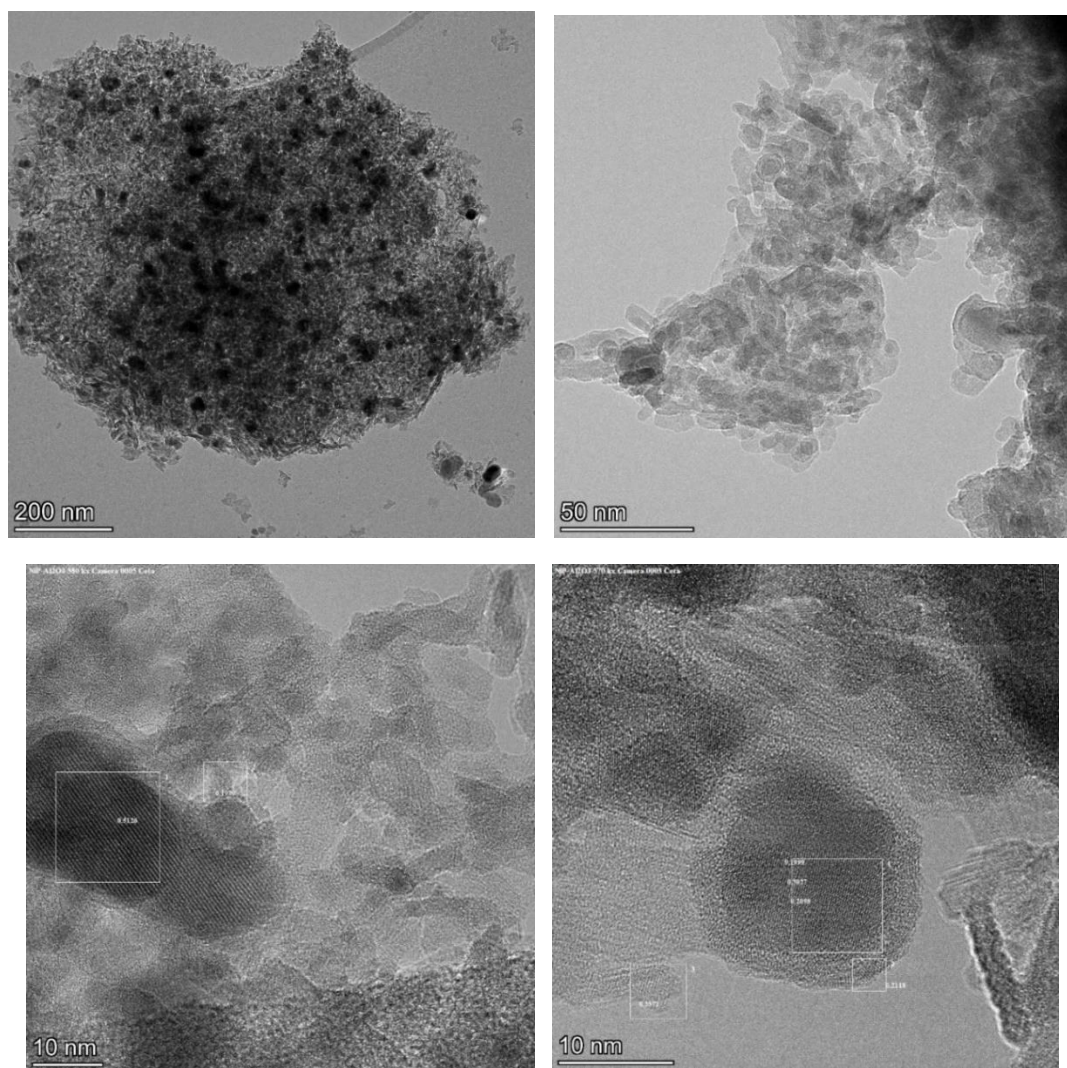


Рисунок 3.9 – Результаты исследования катализатора 20NiP/Al₂O₃_Р методом ПЭМВР

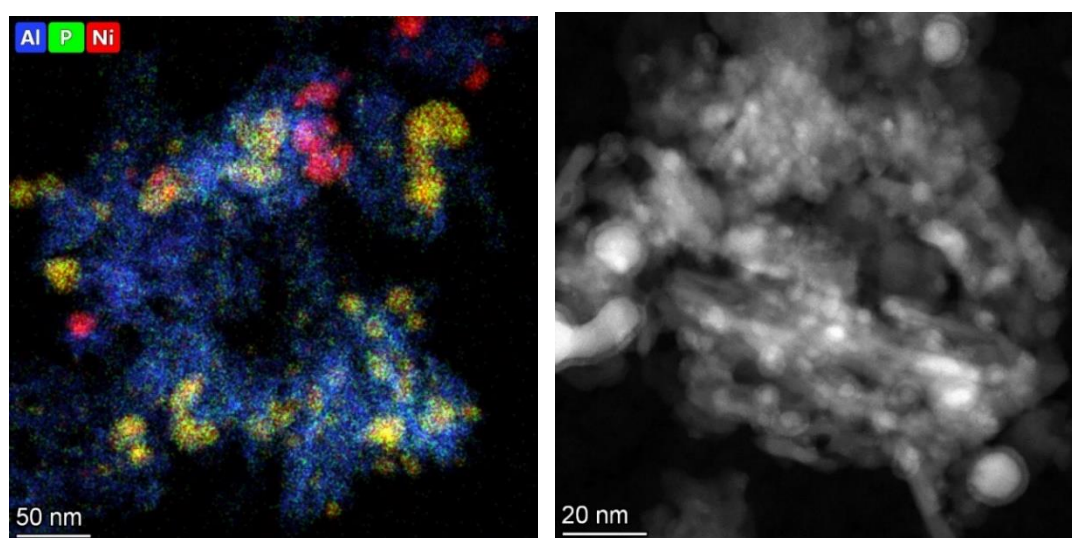


Рисунок 3.10 – Результаты исследования катализатора 20NiP/Al₂O₃_Р методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (HAADF) с картированием методом ЭДС

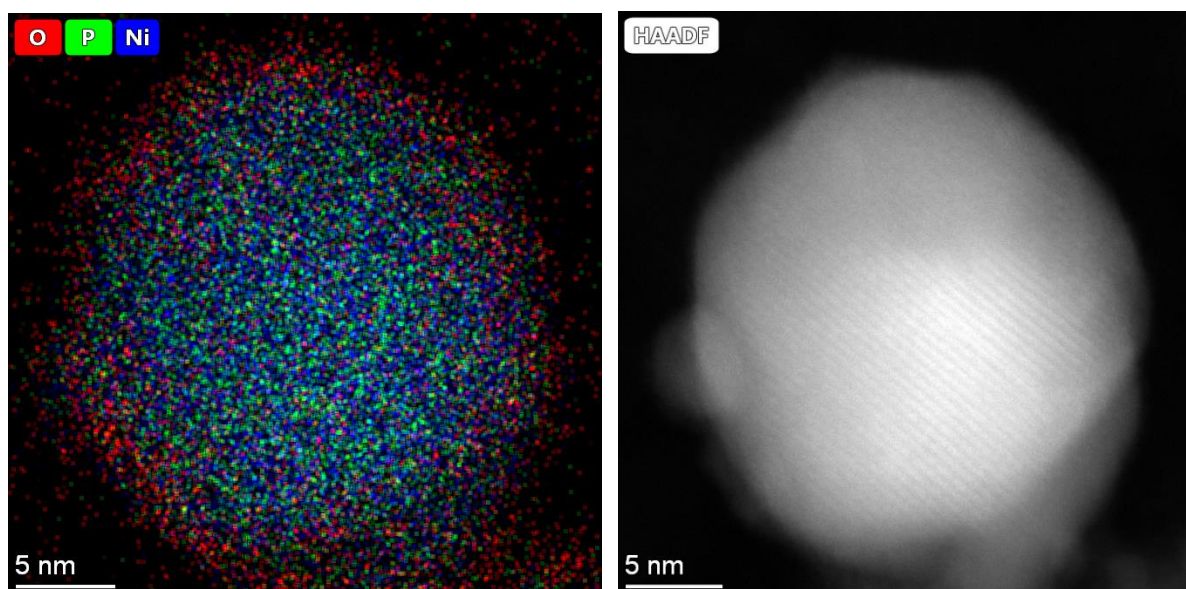


Рисунок 3.11 – Результаты исследования наночастицы Ni_2P на поверхности катализатора $20\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3_P$ методом HAADF с картированием методом ЭДС

Таким образом, по результатам исследования образцов $7\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3_P$ и $20\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3_P$ можно сделать несколько выводов. Образец $7\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3_P$ содержит мелкие частицы Ni_2P , средний размер частиц составляет 1,3 нм. В образце $20\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3_P$ содержатся частицы Ni_2P с широким распределением, от 2 до 40 нм. Кроме того, в этом образце содержатся частицы Ni-NiO . По-видимому, это обусловлено тем, что большие частицы металла труднее восстанавливаются. При контакте с воздухом поверхность частиц Ni_2P окисляется. Об этом свидетельствует повышенное содержание кислорода на снимках HAADF-ЭДС.

Исследование образцов NiP/SiO_2 и исходного силикагеля методом NH_3 -ТПД показало, что данные образцы показывают сигнал с $T_{\text{макс}}$ при 231–250 °C (Рисунок 3.12а), соответствующий слабым кислотным центрам, общее количество которых представлено в таблице 3.1. Образцы $\text{NiP}/\text{SiO}_2_A600$, $\text{NiP}/\text{SiO}_2_I450$ и $\text{NiP}/\text{SiO}_2_I500$ содержат значительно большее количество кислых центров в сравнении с исходным SiO_2 (84 мкмоль/г). Кислотность образцов $\text{NiP}/\text{SiO}_2_I$ снижается при увеличении температуры восстановления от 450 до 550 °C, что совпадает уменьшением количества поверхностных P-OH групп [80].

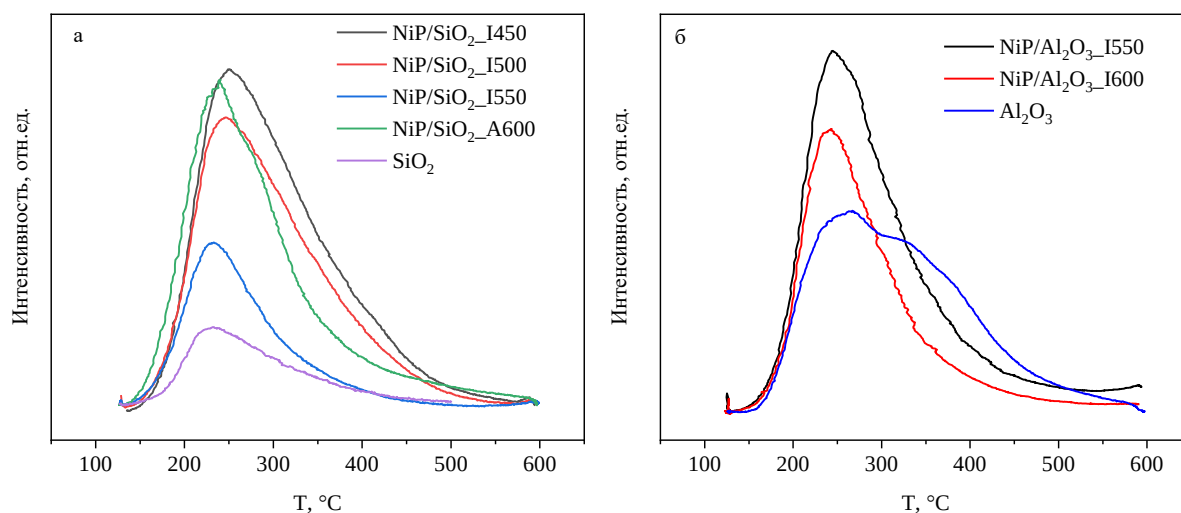


Рисунок 3.12 – Кривые NH_3 -ТПД образцов (а) NiP/SiO_2 , (б) $\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ _I и носителей

Катализаторы $\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ _I содержат, как слабые кислотные центры, так и центры средней силы (Рисунок 3.12б) [107, 134]. С увеличением температуры восстановления от 550 до 600 °С, кислотность образца снижается с 477 до 354 мкмоль/г (общая кислотность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 421 мкмоль/г). Количество слабых кислотных центров в катализаторах превышает их содержание в чистом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В то же время, число кислотных центров средней силы снижается в ходе приготовления катализатора, что можно объяснить экранированием поверхности оксида алюминия избытком фосфорсодержащих соединений [107].

3.1.2. Массивные катализаторы

Физико-химические свойства массивных катализаторов представлены в таблице 3.2. Образцы $\text{NiP}@/\text{SiO}_2$ содержат меньшее количество фосфора, чем нанесённые катализаторы.

Таблица 3.2 – Физико-химические свойства массивных никель-фосфидных катализаторов

Катализатор	$T_{\text{восс}}$ а, °С	Ni, масс. %	P, масс. %	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	$D_{\text{ПЭМ}}$, нм	NH_3 -ТПД, мкмоль/г
$\text{NiP}@/\text{SiO}_2$	600	6,7	1,9	-	28	-
$\text{NiP}_\text{м}$	600	-	-	-	56 ^б	23

^а $T_{\text{восс}}$ – температура восстановления.

^б по данным РФА.

Дифракционные картины образцов представлены на рисунке 3.13. На дифрактограммах NiP@SiO₂ катализатора присутствовали рефлексы при $2\theta = 18,4^\circ$, $20,1^\circ$, $21,3^\circ$, $24,2^\circ$, $24,6^\circ$, $29,2^\circ$, $31,7^\circ$, $32,5^\circ$, и $34,5^\circ$ ($a = b = 5,862 \text{ \AA}$, $c = 3,372 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$; JCPDS # 65-1989), характерные для фазы Ni₂P (JCPDS # 65-1989). На рентгенограмме NiP_м катализатора фиксируются дифракционные пики при $2\theta = 40,8^\circ$, $44,7^\circ$, $47,5^\circ$, $54,4^\circ$, $66,4^\circ$, $72,6^\circ$ и $75,0^\circ$, характерные для фосфида никеля состава Ni₂P (JCPDS # 74-1835).

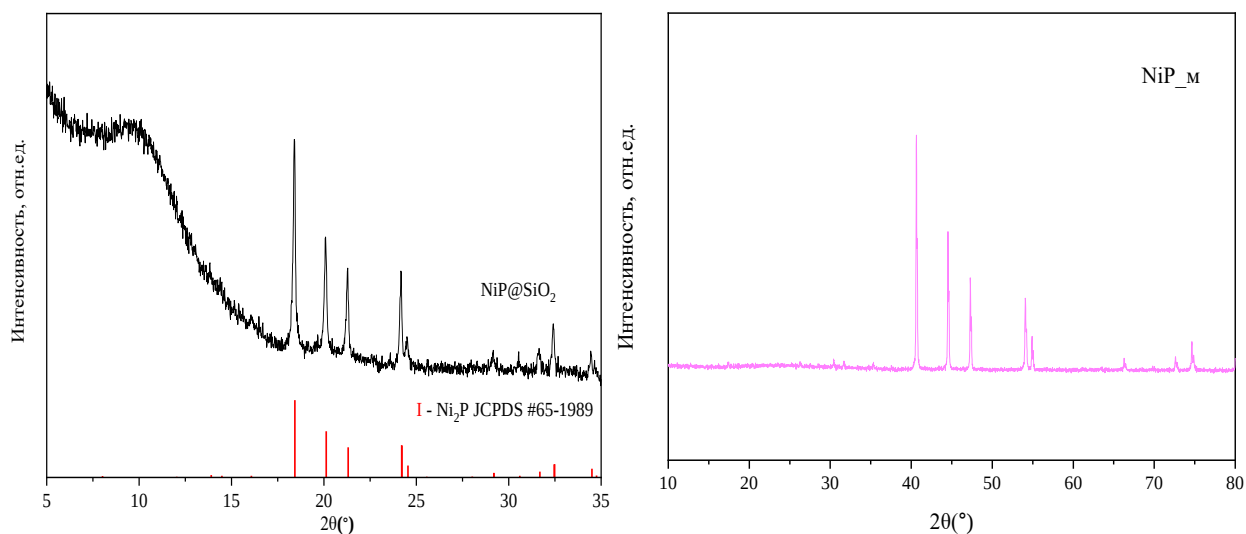


Рисунок 3.13 – Рентгенограммы катализаторов NiP@SiO₂ и NiP_м

По сравнению с РФА, ЯМР твердого тела не ограничивается материалами с дальним порядком и может дать представление о структуре твердых тел и позволяет нам исследовать локальное окружение ядра. На основании результатов РФА были измерены спектры ³¹P ЯМР образцов NiP_м (Рисунок. 3.14). Графики показывают, что изотропные сигналы фосфидов (центральные полосы) были расположены при 1487 м.д. и 4087 м.д., и они были отнесены к Ni₂P [82].

По данным ПЭМВР, образец NiP@SiO₂ содержал частицы фосфида никеля с большим размером частиц (28 нм), чем в нанесённых катализаторах. Анализ элементного картирования ЭДС указывает на равномерное распределение Ni и P по всему фрагменту (Рисунок 3.15).

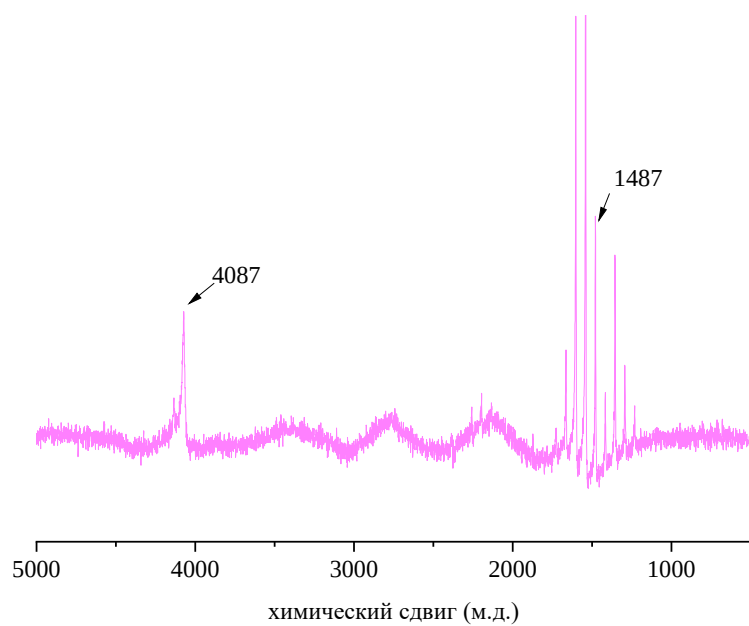


Рисунок 3.14 – Спектр ^{31}P ЯМР катализатора NiP_m

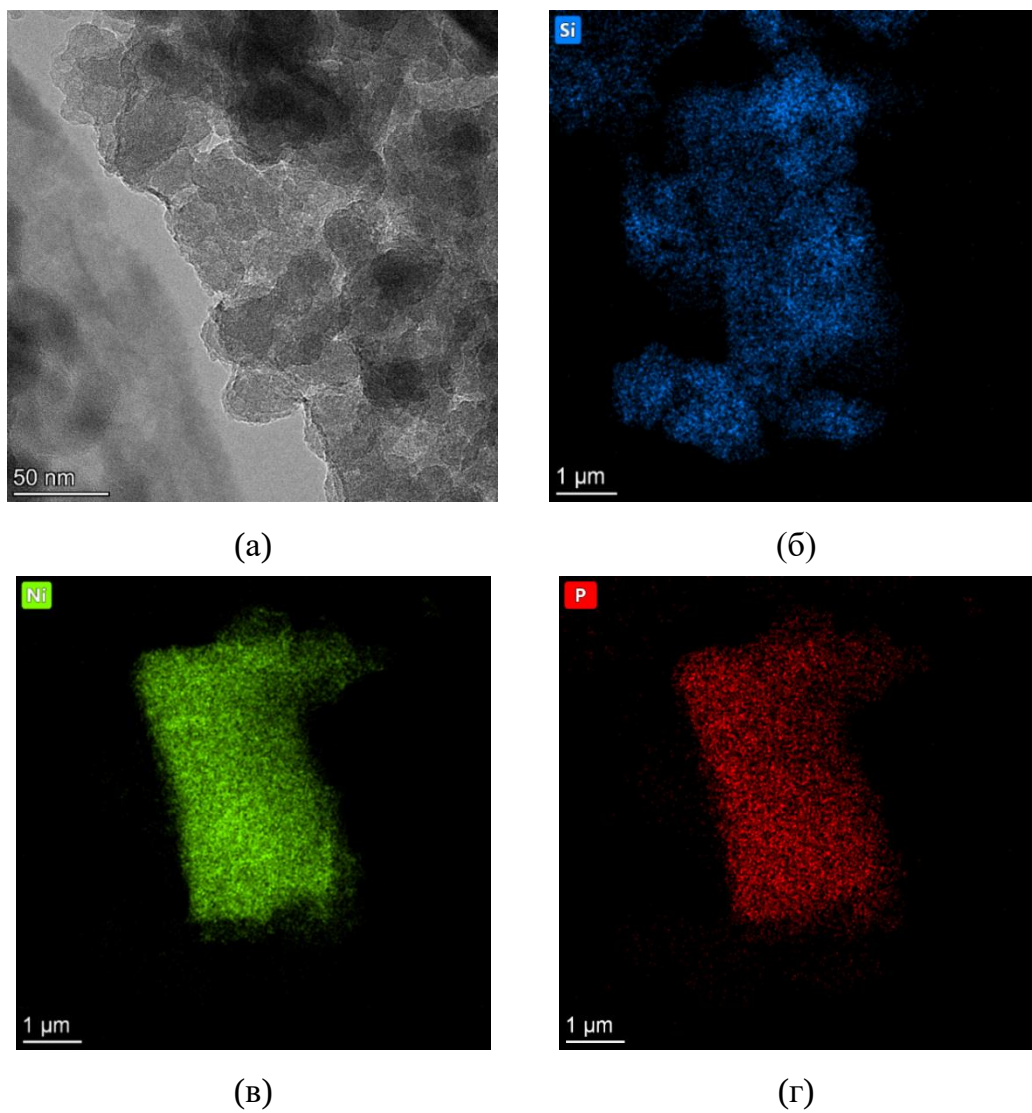


Рисунок 3.15 – Данные ПЭМВР катализатора NiP@SiO₂: (а) структура образца и (б)-(г) ЭДС картирование по Si, Ni, P

ИК-Фурье-спектр адсорбированного пиридина на поверхности NiP_м показан на рисунке 3.16. На спектре наблюдались три основные полосы поглощения около 1450, 1496 и 1560 см^{-1} . Согласно литературным данным [136], полосы 1450 см^{-1} и 1560 см^{-1} соответствуют колебаниям пиридина, адсорбированного на кислотных центрах Льюиса и Бренстеда, соответственно; а полоса 1496 см^{-1} может быть отнесена к вкладам как кислот Льюиса, так и кислотных центров Бренстеда к адсорбционному пиридину. По данным NH_3 -ТПД образец NiP_м содержит меньшее количество кислотных центров в сравнении с нанесёнными фосфидами никеля (Таблицы 3.1. и 3.2).

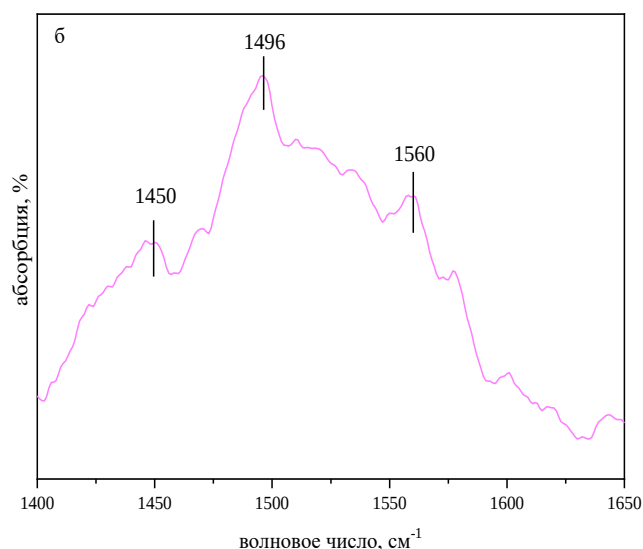


Рисунок 3.16 – ИК-Фурье-спектр адсорбированного пиридина при комнатной температуре на NiP_м

Сравнительное исследование никель-фосфидных катализаторов, отличающихся природой носителя (силикагель, оксид алюминия) и предшественника активного компонента, условиями восстановления показало, что на размер частиц никель-фосфидных катализаторов влияет предшественник активного компонента. Размер частиц образцов NiP/SiO₂_I, приготовленных с использованием Ni(OH)₂ и H₃PO₃ в качестве прекурсоров, был меньше, чем у образцов NiP/SiO₂_A, приготовленных с использованием Ni(CH₃COO)₂ и (NH₄)₂HPO₄ в качестве прекурсоров.

Температура восстановления катализатора влияет на его состав и размер частиц. Для образцов NiP/SiO₂_I температура восстановления ниже 550 °C не даст катализатора, содержащего только фазу Ni₂P. Размер частиц образца увеличивается с повышением температуры восстановления. Природа носителя играет решающую роль в содержании P на поверхности катализатора фосфида никеля, которое значительно выше, чем у NiP/SiO₂_I из-за образования фосфата алюминия на поверхности NiP/Al₂O₃_I. Концентрация кислотных центров и содержание P в никель-фосфидном катализаторе уменьшалось с увеличением температуры восстановления, в то время как S_{БЕТ} показал обратное явление. Нанесённый никель-фосфидный катализатор имеют большую кислотность и меньший размер частиц, чем массивный никель-фосфидный катализатор.

3.2. Восстановительное аминирование этилового эфира левулиновой кислоты

3.2.1. Влияние носителя и способа приготовления на свойства никель-фосфидных катализаторов в реакции восстановительного аминирования этилового эфира левулиновой кислоты

Для сравнительного исследования в реакции восстановительного аминирования этилового эфира левулиновой кислоты использовали никель-фосфидные катализаторы, отличающиеся природой носителя (силикагель или оксид алюминия) и предшественника активного компонента, условиями восстановления. Катализаторы NiP/SiO₂_A500, NiP/SiO₂_A550 и NiP/SiO₂_A600 готовили пропиткой SiO₂ водными растворами, образующимися при растворении Ni(CH₃COO)₂ и (NH₄)₂HPO₄ (“фосфатный” предшественник) с последующим восстановлением образцов в потоке водорода при температуре 500, 550 и 600 °C. Образцы NiP/SiO₂_I450, NiP/SiO₂_I500, NiP/SiO₂_I550 готовили пропиткой водными растворами Ni(OH)₂ и H₃PO₃ (“фосфитный” предшественник) с последующим восстановлением образцов в потоке водорода при температуре 400, 500 и 550 °C.

Никель-фосфидные катализаторы на носителе из оксида алюминия NiP/Al₂O₃

были синтезированы двумя способами. Образцы $\text{NiP/Al}_2\text{O}_3\text{_{I550}}$ и $\text{NiP/Al}_2\text{O}_3\text{_{I600}}$ были приготовлены с использованием Ni(OH)_2 и H_3PO_3 с последующим восстановлением в потоке водорода при 550 и 600 °С. Образцы $7\text{NiP/SiO}_2\text{_{P}}$ и $20\text{NiP/SiO}_2\text{_{P}}$ получали методом “жидкофазного фосфидирования”, путем обработки нанесенных частиц металлического Ni раствором трифенилфосфина в тетрадекане при повышенной температуре (380 °С) в среде водорода. Все использованные катализаторы (кроме катализатора $20\text{NiP/SiO}_2\text{_{P}}$) содержат приблизительно одинаковое количество никеля, отличаются между собой только носителем и условиями приготовления (Таблица 3.1).

Сравнительное исследование каталитических свойств никель-фосфидных катализаторов, отличающихся составом и условиями приготовления, проводили с использованием реакции восстановительного аминирования этилового эфира левулиновой кислоты (ЭЛ) н-гексиламином [134]. Реакцию проводили в проточном реакторе при температуре 150-180 °С и общем давлении 10 бар, используя толуол в качестве растворителя. Непосредственно перед проведением эксперимента катализаторы восстанавливали *in situ* (условия восстановления приведены в разделе 2.2), при этом каждый раз использовали новую порцию катализатора.

Установлено, что в присутствии всех катализаторов в качестве основного продукта образуется N-гексил-5-метил-2-пирролидон (ГМП). Помимо ГМП среди продуктов реакции были обнаружены γ -валеролактон (ГВЛ), ненасыщенные N-гексил-5-метил-2-пирролидоны (ГМДП), имин (этил-4-(гексилимино)пентаноат, ЭГП), этанол и дигексиламин.

Анализ продуктов реакции позволяет предположить, что первой стадией процесса является образование промежуточного имина в результате взаимодействия ЭЛ и н-гексиламина. Согласно литературным данным, образование имина может протекать без участия катализатора, хотя наличие кислых центров способствует ускорению этого процесса [10, 13, 20, 34, 38, 39, 43, 46, 52]. Превращение

промежуточного имина (ЭГП) в ГМП может происходить по двум маршрутам: 1) через гидрирование этил-4-(гексилимино)пентаноата до этил-4-(гексиламино)пентаноата с последующей циклизацией до ГМП или 2) через равновесие имин-енамин с последующим отщеплением EtOH и образованием ГМДП, который затем гидрируется до целевого продукта [26, 34, 44]. Одновременно с этим, гидрирование ЭЛ до этил-4-гидроксипентаноата с последующей его циклизацией приводит к образованию побочного продукта, γ -валеролактона (ГВЛ). Еще одной побочной реакцией является димеризация *n*-гексиламина. Предлагаемая схема превращения ЭЛ в ходе восстановительного аминирования представлена на рисунке 3.17 [137].

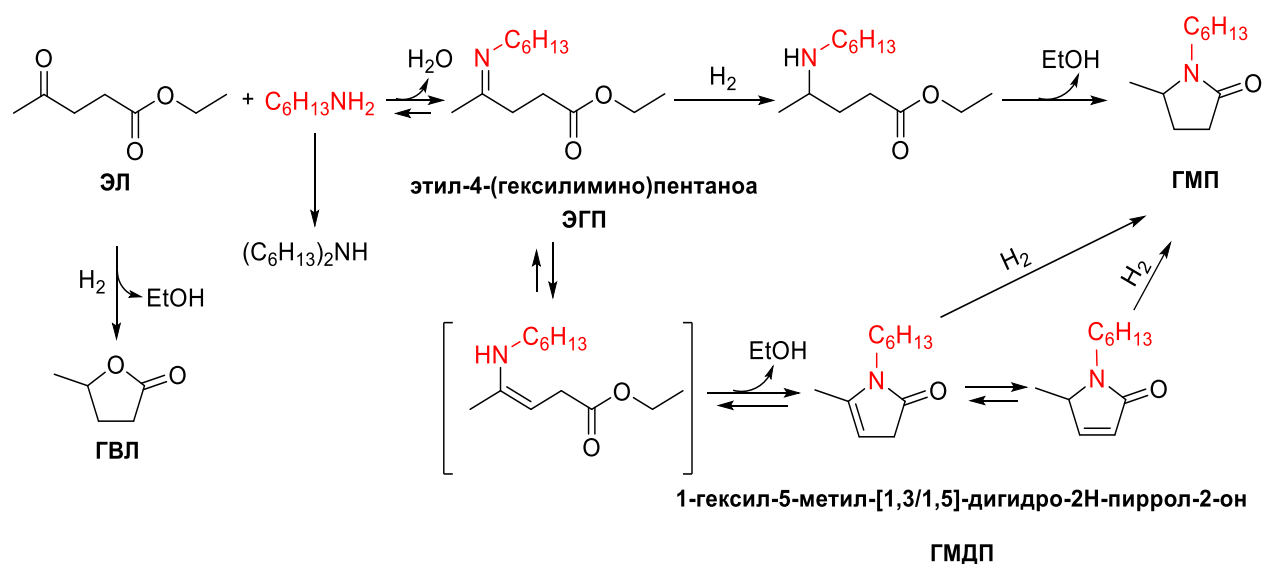


Рисунок 3.17 – Схема реакции восстановительного аминирования ЭЛ на катализаторах NiP/SiO₂

Схема включает в себя реакции, которые протекают с участием как кислотных центров (образование имина, циклизация промежуточных вторичных аминов с образованием ГМП и ГМДП, димеризация *n*-гексиламина и циклизация этил-4-гидроксипентаноата); так и центров, отвечающих за реакции гидрирования (гидрирование этил-4-(гексилимино) пентаноата, ГМДП, ЭЛ). Обнаруженный набор продуктов реакции и предложенная схема согласуется со схемой, предложенной в [34]. В нашей работе не наблюдалось образование амида, предложенного в качестве

промежуточного соединения при синтезе пирролидонов из левулиновой кислоты на Ni-содержащем катализаторе [35].

Результаты сравнительного исследования каталитических свойств никель-фосфидных катализаторов в реакции восстановительного аминирования ЭЛ н-гексиламиноом приведены в таблице 3.3.

Сравнительные эксперименты проводили с навеской катализатора 750 мг, при давлении 10 бар, скорости потока жидкости 20 мл/ч и скорости потока H_2 30 мл/мин. Для сравнения использовались данные, полученные через 6 часов от начала эксперимента.

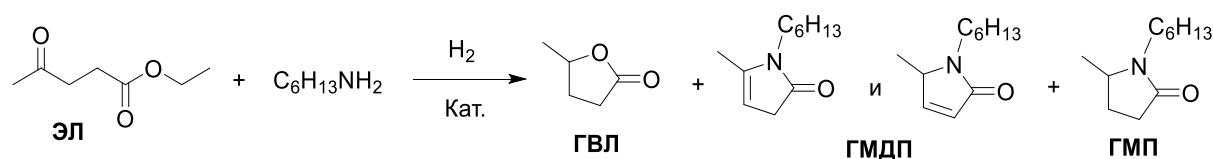
Сравнение результатов исследования катализаторов NiP/SiO₂_A500, NiP/SiO₂_A550 и NiP/SiO₂_A600 в реакции восстановительного аминирования ЭЛ н-гексиламиноом, полученных в одинаковых условиях при температуре 170 °С (Таблица 3.3, строки 1, 3 и 4), показало, что увеличение температуры восстановления “фосфатного” предшественника от 500 до 600 °С приводит к увеличению конверсии ЭЛ (от 90 до 98%) и выхода ГМП (от 66 до 94%).

Вместе с этим наблюдается снижение доли промежуточных продуктов ГМДП от 27 до <0,5 %, то есть можно сделать вывод об увеличении гидрирующей способности катализаторов при увеличении температуры восстановления образцов. Данная закономерность, вероятно, объясняется неполным восстановлением фосфатных групп при температуре ниже 600 °С [80].

Увеличение температуры восстановления в ряду катализаторов NiP/SiO₂_A500, NiP/SiO₂_A550 и NiP/SiO₂_A600 приводит к увеличению доли ГВЛ в продуктах реакции от 0 (температура восстановления 500 °С) до 4% (температура восстановления 600 °С). Следовательно, можно сделать вывод о важной роли гидрирующей способности катализатора в реакции образования ГВЛ.

Катализатор NiP/SiO₂_A600 продемонстрировал образование ГМП с 96 %-ной селективностью при 98% конверсии ЭЛ, выход ГМП составил 94%.

Таблица 3.3 – Результаты сравнительного исследования Ni-содержащих катализаторов в реакции восстановительного аминирования ЭЛ н-гексиламином в проточном реакторе [134]



№	Катализатор	T, °C	X(ЭЛ), %	S, %			Выход, %
				ГВЛ	ГМДП	ГМП	
1	NiP/SiO ₂ _A500	170	90	0	27	73	66
2	NiP/SiO ₂ _A500	180	95	2	14	84	80
3	NiP/SiO ₂ _A550	170	95	2	1	97	92
4	NiP/SiO ₂ _A600	170	98	4	<0,5	96	94
5	NiP/SiO ₂ _I450	170	85	1	4	95	81
6	NiP/SiO ₂ _I450	180	93	1	2	97	90
7 ^a	NiP/SiO ₂ _I450	180	96	3	0	97	93
8	NiP/SiO ₂ _I500	170	91	2	1	97	88
9	NiP/SiO ₂ _I500	180	95	6	<1	93	88
10	NiP/SiO ₂ _I550	170	92	3	<0.5	96	88
11	NiP/SiO ₂ _I550	180	97	13	<0.5	87	84
12	NiP/Al ₂ O ₃ _I550	170	98	10 ^б	0	87	85
13	NiP/Al ₂ O ₃ _I550	160	95	9 ^б	<0.5	87	83
14	NiP/Al ₂ O ₃ _I600	160	99	7 ^б	0	89	88
15	7NiP/Al ₂ O ₃ _P ^г	170	83	0	13	86	69
16	20NiP/Al ₂ O ₃ _P	170	94	8	0	92	87
17	20NiP/Al ₂ O ₃ _P	180	100	16	0	84	84
18 ^б	NiP@SiO ₂	180	80	0	19	79	62
19	NiP_м	170	68	0	8	92	63
20	Ni/Al ₂ O ₃	150	100	28 ^б	0	50	50
21	Ni/SiO ₂	170	97	13	<1	86	83

Условия экспериментов: навеска катализатора - 750 мг; состав смеси: ЭЛ (0,04 М), н-гексиламин (0,041 М), толуол, 10 бар, скорость потока жидкости 20 мл/ч и скорость потока H_2 30 мл/мин; ^a скорость потока жидкости 15 мл/ч и загрузка катализатор 1000 мг; ^б также образуется 1,4-пентандиол. ^в Загрузка катализатора 500 мг. ^г Данные приведены на шестой час испытаний.

Температура восстановления 600 °С является оптимальной для образцов серии NiP/SiO₂_A, так как позволяет получить большее количество частиц Ni₂P (ответственные за реакции гидрирования), сохраняя при этом значительное количество кислотных центров (ответственные за образование имида и внутримолекулярное амидирование).

При увеличении температуры реакции до 180 °С на образце NiP/SiO₂_A500 наблюдается увеличение конверсии ЭЛ от 90 до 95% и увеличение селективности от 73 до 84% за счет снижения доли ГМДП в продуктах (Таблица 3.3, строки 1, 2). Однако, выход ГМП все еще остается значительно ниже, чем на катализаторе NiP/SiO₂_A600 (Таблица 3.3, строки 2, 4).

Сравнение каталитических свойств образцов NiP/SiO₂_I450, NiP/SiO₂_I500, NiP/SiO₂_I550 в тех же условиях при температуре 170 °С (Таблица 3.3, строки 5, 8 и 10) показало, что увеличение температуры восстановления “фосфитного” предшественника также приводит к увеличению конверсии ЭЛ от 85 до 92%, при этом селективность изменяется мало, а выход ГМП увеличивается от 81 до 88%. При этом с увеличением температуры восстановления образцов снижается доля ГМДП и увеличивается доля ГВЛ в продуктах реакции. Более высокая селективность NiP/SiO₂_I450 в сравнении с катализаторами NiP/SiO₂_I500 и NiP/SiO₂_I550, вероятно, связана с большим количеством поверхностных групп Р–ОН, которые катализируют конденсацию ЭЛ с амином, предотвращая образование ГВЛ. Видимо, снижение концентрации кислотных центров при увеличении температуры восстановления катализаторов NiP/SiO₂_I (Таблица 3.1) приводит к снижению скорости конденсации ЭЛ и н-гексиламина и уменьшению выхода пирролидона.

При этом наблюдается снижение селективности образования ГМДП, что свидетельствует об увеличении гидрирующей способности катализаторов, прокаленных при более высокой температуре. Увеличение гидрирующей активности в ряду: NiP/SiO₂_I450 < NiP/SiO₂_I500 < NiP/SiO₂_I550 объясняется образованием

большого количества частиц Ni_2P при увеличении температуры восстановления катализатора. Катализаторы $\text{NiP/SiO}_2\text{_I450}$, $\text{NiP/SiO}_2\text{_I500}$, $\text{NiP/SiO}_2\text{_I550}$ показывают селективность по ГМП, сопоставимую с селективностью катализатора $\text{NiP/SiO}_2\text{_A600}$, на уровне 96-97%. Однако, конверсия ЭЛ на этих катализаторах ниже по сравнению с катализаторами, приготовленными “фосфатным” способом, выход целевого продукта ГМП также оказывается ниже. Самый высокий выход ГМП 90% достигается в присутствии катализатора $\text{NiP/SiO}_2\text{_I450}$. Это значение оказывается ниже, чем значение, полученное в присутствии катализатора $\text{NiP/SiO}_2\text{_A600}$.

При использовании катализаторов $\text{NiP/SiO}_2\text{_I450}$, $\text{NiP/SiO}_2\text{_I500}$, $\text{NiP/SiO}_2\text{_I550}$ увеличение температуры реакции от 170 до 180 °С (Таблица 3.3, строки 6, 9 и 11) приводит к увеличению конверсии ЭЛ. На катализаторах $\text{NiP/SiO}_2\text{_I500}$, $\text{NiP/SiO}_2\text{_I550}$ при увеличении температуры реакции от 170 до 180 °С уменьшается селективность образования ГМП из-за увеличения доли ГВЛ в продуктах реакции. В случае катализатора $\text{NiP/SiO}_2\text{_I500}$ селективность образования ГВЛ увеличивается от 2 до 6%, в случае катализатора $\text{NiP/SiO}_2\text{_I550}$ селективность образования ГВЛ увеличивается от 3 до 13%. В случае образца $\text{NiP/SiO}_2\text{_I450}$, обладающего низкой гидрирующей активностью, увеличение температуры до 180 °С приводило к увеличению выхода ГМП (Таблица 3.3, строки 5, 6) вследствие повышения конверсии ЭЛ и снижения образования ГМДП.

Увеличение конверсии ЭЛ можно достичь повышением времени контакта, для этого снизили скорость подачи реакционной смеси от 20 до 15 мл/ч и увеличили загрузку катализатора от 750 до 1000 мг. Это позволило получить ГМП с выходом 93% (Таблица 3.3, строка 7).

Кроме того, было исследовано влияние природы носителя (SiO_2 или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) на каталитические свойства нанесённых фосфидов никеля в восстановительном аминировании ЭЛ. Для этого использовали образцы $\text{NiP/Al}_2\text{O}_3\text{_I550}$ и $\text{NiP/Al}_2\text{O}_3\text{_I600}$. В случае образцов $\text{NiP/Al}_2\text{O}_3\text{_I550}$ и $\text{NiP/Al}_2\text{O}_3\text{_I600}$, выход ГМП

оказался ниже, чем для катализатора NiP/SiO₂_A600 (Таблица 3.3, строки 12-14 и 4). Оба катализатора, приготовленные на оксиде алюминия (NiP/Al₂O₃_I550 и NiP/Al₂O₃_I600) показывают более высокую конверсию ЭЛ по сравнению с образцами, приготовленными на силикагеле. Так, конверсия ЭЛ достигает 99% на образце NiP/Al₂O₃_I600 даже при более низкой температуре проведения реакции – при 160 °С (Таблица 3.3, строка 14). Однако, на данных образцах наблюдается большее количество ГВЛ, при температуре реакции 170 °С селективность образования ГВЛ составляет 10%. Уменьшение температуры реакции не приводит к заметному снижению доли ГВЛ в продуктах превращения ЭЛ. Кроме того, в продуктах присутствует 1,4-пентандиол (продукт гидрирования ГВЛ).

Заметно более низкий выход целевого продукта на катализаторах NiP/Al₂O₃_I, которые не уступают образцу NiP/SiO₂_A600 по гидрогенизационной активности и концентрации кислотных центров, позволяет сделать предположение, что селективность реакции зависит от особенностей адсорбции субстрата на активных центрах. В присутствии катализаторов, нанесённых на Al₂O₃, ЭЛ, вероятно, адсорбируется через карбонильную группу на Льюисовских кислотных центрах γ -Al₂O₃ [138, 139], что увеличивает скорость гидрирования карбонильной группы и, соответственно, снижает селективность по ГМП. Так как спilloвер атомов водорода на невосстанавливаемом носителе, таком как γ -Al₂O₃ и SiO₂, практически невозможен [140], гидрирование, вероятно, происходит на границе между наночастицами Ni₂P и носителем.

Катализаторы NiP/Al₂O₃_I550 и NiP/Al₂O₃_I600 приготовлены методом температурно-программированного восстановления предшественников. С помощью метода ЯМР на ядрах ³¹P and ²⁷Al показано, что при приготовлении никель-фосфидных катализаторов методом температурно-программированного восстановления предшественников на поверхности оксида алюминия формируются поверхностные фосфаты [107]. Авторы делают вывод, что ни изменение природы

предшественника (фосфатный или фосфитный прекурсор), ни увеличение температуры восстановления не позволяет избежать образования фосфата алюминия на поверхности $\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора. Суммируя результаты исследования образцов методами РФА, ТЕМ и ЯМР, авторы показали, что при использовании фосфатного прекурсора после восстановления при температуре 600 °С на поверхности Al_2O_3 формируются частицы Ni_3P и Ni_{12}P_5 . При использовании фосфитного прекурсора после восстановления в интервале температур 550–600 °С на поверхности Al_2O_3 образуются частицы Ni_2P . Поэтому катализаторы $\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ готовили с использованием $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и H_3PO_3 .

Жидкофазный метод приготовления позволяет избежать образования поверхностных фосфатов алюминия. Для сравнения методом жидкофазного фосфидирования были приготовлены 2 образца с различным содержанием никеля: $7\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3_P$ и $20\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3_P$. На рисунке 3.18 приведены зависимости конверсии и селективностей превращения ЭЛ на катализаторе $7\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3_P$ в зависимости от времени. Из приведенных данных видно, что конверсия ЭЛ увеличивается от 70 до 80% в период от 2-х до 3-х часов. При этом селективность образования ГМП постепенно увеличивается за весь период проведения реакции. Селективность образования ЭГП и ГДМП постепенно уменьшается по мере увеличения времени реакции.

Аналогичные зависимости получены для образца $20\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3_P$. Изменение селективности образования промежуточных и целевого продуктов можно объяснить тем, что фосфин и промежуточные продукты разложения трифенилфосфина адсорбируются на активных центрах и блокируют их. Постепенно происходит десорбция этих соединений при контакте с растворителем при повышенной температуре и изменение каталитических свойств.

При использовании катализатора $20\text{NiP}/\text{Al}_2\text{O}_3_P$ с большим содержанием Ni (20 масс.%), приготовленного также жидкофазным методом, конверсия ЭЛ

увеличилась до 94%, а селективность образования ГМП – до 92% (выход ГМП – 87%). После увеличения температуры реакции до 180 °С, селективность ГМП снизилась до 84%, хотя ЭЛ был полностью конвертирован. Это объясняется тем, что повышение температуры реакции благоприятствует гидрогенизации ЭЛ в ГВЛ.

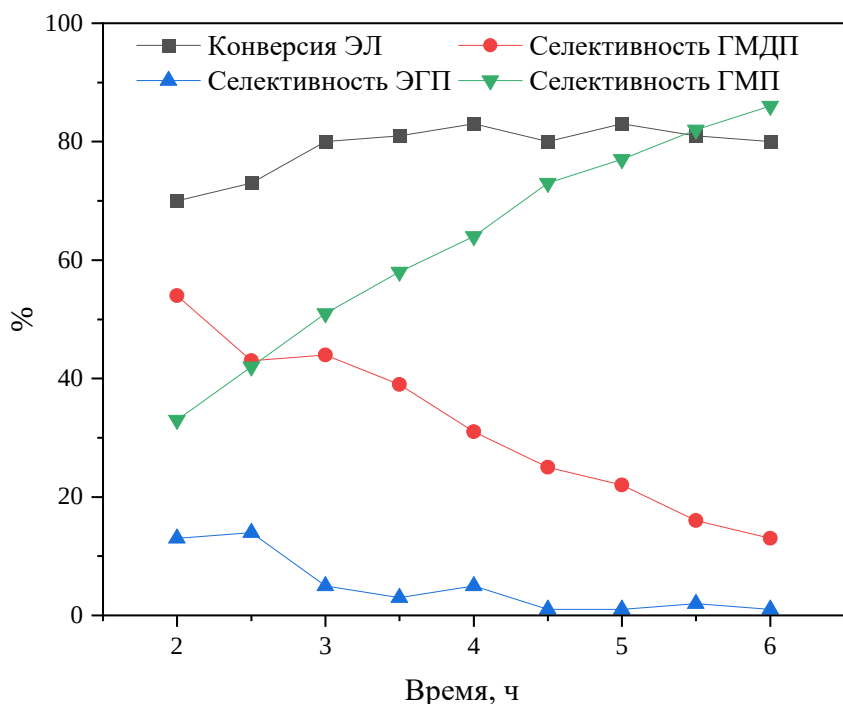


Рисунок 3.18 – Зависимость конверсии ЭЛ и селективности ГМП, ГМДП, и ЭГП от времени на катализаторе 7NiP/Al₂O₃_P в непрерывном режиме (условия реакции: толуол, 170 °С, 10 бар, расход жидкости 20 мл/ч, расход H₂ 30 мл/мин)

Таким образом, катализаторы, приготовленные методом жидкофазного фосфидирования, уступают по каталитическим свойствам катализатору NiP/SiO₂_A600, на котором конверсия ЭЛ в сопоставимых условиях достигает 98%, селективность образования ГМП – 96%, а выход ГМП – 94%.

При этом зависимость от времени каталитических свойств образцов, приготовленных методом температурно-программированного восстановления фосфатных и фосфитных предшественников, заметно отличается (Рисунок 3.19). При использовании катализаторов, приготовленных методом температурно-программированного восстановления предшественников стационарное состояние

достигается за более короткий срок.

Массивные катализаторы NiP@SiO_2 и NiP_m продемонстрировали более низкий выход ГМП по сравнению с нанесёнными образцами. По-видимому, гидрирующая способность образцов NiP@SiO_2 и NiP_m оказалась невысокой вследствие большого размера частиц Ni_2P (Таблица 3.2). В результате конверсия ЭЛ не превышала 80% и наблюдалась образование большого количества ненасыщенных N-гексил-5-метил-2-пирролидонов (Таблица 3.3, строки 18 и 19).

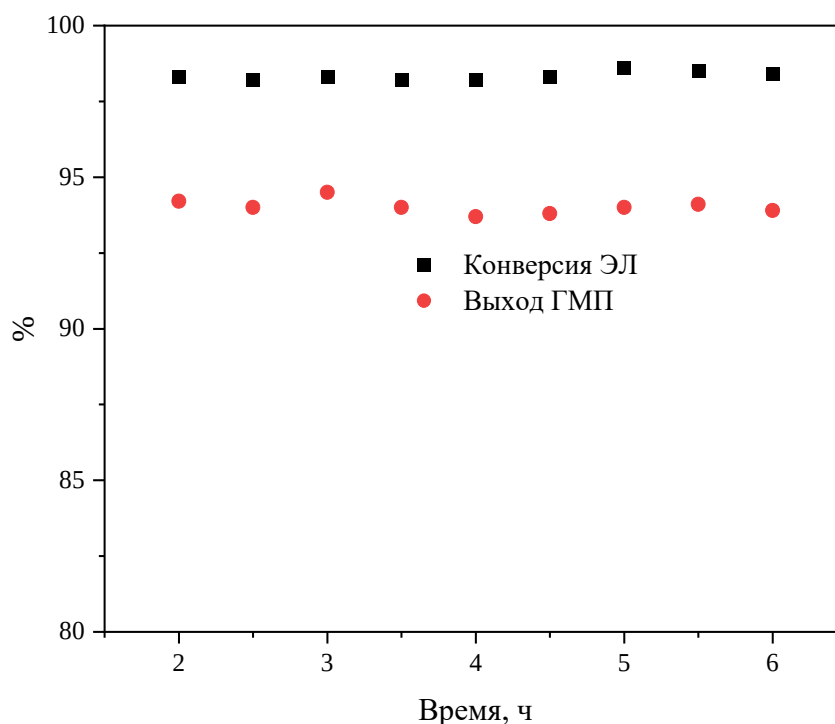


Рисунок 3.19 – Зависимость конверсии ЭЛ и выхода ГМП от времени на катализаторе NiP/SiO_2_A600 в непрерывном режиме (условия реакции: ЭЛ (0,04 М), н-гексиламин (0,041 М) толуол, 170 °С, 10 бар, расход жидкости 20 мл/ч, расход H_2 30 мл/мин)

Кроме никель-фосфидных катализаторов, были исследованы металлические катализаторы $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ и Ni/SiO_2 в реакции восстановительного аминирования ЭЛ н-гексиламином. Полученные результаты показали, что металлический катализатор $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ обладает высокой активностью (количественная конверсия ЭЛ наблюдается уже при 150 °С), но селективность по ГМП крайне низкая из-за высокой скорости гидрирования ЭЛ в ГВЛ и 1,4-пентандиол (Таблица 3.3, строка 20). В то же время,

катализатор Ni/SiO₂ обеспечивает сопоставимую с NiP/SiO₂_A600 конверсию ЭЛ. Однако селективность по ГМП в данном случае ниже (Таблица 3.3, строка 21).

Таким образом, образец NiP/SiO₂_A600 обеспечивает максимальный выход ГМП среди всех исследованных никелевых катализаторов, и последующие эксперименты проводились с использованием этого образца. Целью экспериментов являлось исследование влияния различных условий проведения реакции (природа растворителя, давление, скорость потока водорода), структуры первичных аминов на выход целевого продукта.

3.2.2 Влияние условий реакции на свойства катализатора NiP/SiO₂_A600 в реакции восстановительного аминирования ЭЛ первичными аминами

Прежде всего, было изучено влияние природы растворителя на протекание реакции, в качестве растворителя использовали метанол, изопропанол, ГВЛ и толуол. Результаты экспериментов, выполненных при температуре 170 °С и давлении 20 бар, приведены в таблице 3.4 (строки 1-4).

Показано, что при использовании метанола, изопропанола и толуола конверсия ЭЛ отличается незначительно и составляет 95-98%. Однако, использование метанола и изопропанола вместо толуола приводит к резкому снижению выхода ГМП и увеличению селективности образования ГВЛ. Среди продуктов реакции обнаружено большое количество вторичных аминов (N-метил-гексиламин, N-изопропил-гексиламин). Это позволяет предположить, что в условиях реакции протекает алкилирование н-гексиламина спиртами, поэтому н-гексиламина оказывается недостаточно для реакции конденсации с этиллевулинатом [137].

Восстановительное аминирование ЭЛ с использованием ГВЛ в качестве растворителя протекает с существенно более низкой конверсией ЭЛ. В продуктах реакции выход целевого продукта не превышал 52% (Таблица 3.4, строка 4). Таким образом, толуол является оптимальным растворителем для проведения данной реакции.

Таблица 3.4 – Восстановительное аминирование этиллевулината *n*-гексиламином на катализаторе NiP/SiO₂_A600 [137]

ЭЛ + C₆H₁₃NH₂ $\xrightarrow[\text{NiP/SiO}_2]{\text{H}_2}$ ГВЛ + ГМДП + ГМП

№	Раств.	T, °С	P, бар	V _{H₂} , мл/мин	V, мл/ч	X(ЭЛ), %	S, %				Выход, %
							ГВЛ	ГМДП	ГМП	Другие ^г	
1	Толуол	170	20	30	30	96	5	<1	94	0	90
2	MeOH	170	20	30	30	98	30	<1	51	29	50
3	2-PrOH	170	20	30	30	95	30	1	20	49	19
4	ГВЛ	170	20	30	30	71	—	—	—	—	52
5	Толуол	170	20	60	30	96	3	1	95	1	91
6	Толуол	170	20	15	30	93	3	2	94	1	87
7	Толуол	170	30	30	30	96	4	<1	95	0	91
8	Толуол	170	10	30	30	96	3	1	96	0	92
9	Толуол	170	10	30	20	98	4	<1	96	0	94
10 ^а	Толуол	170	20	30	30	94	3	2	94	1	88
11 ^а	Толуол	180	20	30	30	98	12	0	88	0	86
12 ^{а,б}	Толуол	170	20	30	30	93	2	3	94	1	87
13 ^в	Толуол	170	10	30	20	>99,5	2	0	98	0	98

Условия экспериментов: этиллевулинат (0,04 М), *n*-гексиламин (0,041 М), загрузка катализатора (750 мг). Конверсию, селективность и выход рассчитывали по превращению этиллевулината. ^а – Загрузка катализатора 500 мг. ^б – Реакционная смесь приготовлена конденсацией ЭЛ и *n*-гексилamina (ЭЛ: *n*-гексилamina = 1:1,02) в отсутствии растворителя в течении 16 часов при 25 °С с последующим растворением в толуоле до общей концентрации левулината 0,04 М. ^в *n*-гексилamina (0,048 М). ^г имин и неопределенное вещество.

Следующим шагом стало исследование влияния скорости потока водорода на каталитические свойства катализатора NiP/SiO₂_A600 в реакции получения ГМП.

Установлено, что увеличение скорости потока водорода от 30 до 60 мл/мин при постоянном расходе жидкости, температуре и общем давлении не влияет на выход ГМП (Таблица 3.4, строки 1 и 5). Уменьшение скорости потока H_2 от 30 до 15 мл/мин приводит к небольшому снижению конверсии ЭЛ от 96 до 93%, выход ГМП снижается от 90 до 87% (Таблица 3.4, строки 1 и 6). Незначительное влияние скорости потока водорода можно объяснить тем, что скорость реакции превращения ЭЛ (конверсия ЭЛ) определяется его конденсацией с н-гексиламином, недостаток водорода сказывается при уменьшении скорости потока до 15 мл/мин и проявляется в увеличении доли промежуточных ГМДП в продуктах реакции.

Данный вывод подтверждается результатами сравнительного исследования реакции взаимодействия ЭЛ с н-гексиламином при различных давлениях: 10, 20 и 30 бар. Показано, что изменение давления в интервале от 10 до 30 бар не оказывает значительного влияния на конверсию ЭЛ и выход ГМП (Таблица 3.4, строки 1, 7 и 8).

Увеличение времени контакта за счет уменьшения скорости подачи жидкости с 30 до 20 мл /ч увеличивает конверсию ЭЛ с 96 до 98%, а выход ГМП с 92 до 94% (Таблица 3.4, строки 8 и 9). Уменьшение времени контакта реагентов с катализатором за счет уменьшения загрузки катализатора приводит к уменьшению конверсии ЭЛ с 96 до 94%, выход ГМП уменьшается с 90 до 88%. (Таблица 3.4, строки 1 и 10).

Кроме того, повышение температуры от 170 до 180 °С снижает селективность образования ГМП (Таблица 3.4, строки 10 и 11), при этом доля ГВЛ в продуктах реакции заметно увеличивается. Среди продуктов реакции обнаружен дигексиламин, Образование дигексиламина в ходе реакции, вероятно, связано с конденсацией молекул н-гексиламина на поверхности катализатора в присутствии водорода. Данная реакция является конкурирующей с реакцией образования имида и приводит к снижению выхода ГМП. Все описанные выше эксперименты проводили при стехиометрическом соотношении н-гексиламин/ этиллевулинат $\sim 1,02$. Было сделано предположение, что увеличение этого соотношения позволит увеличить выход

целевого продукта (ГМП). Было показано, что использование 20%-ного избытка *n*-гексиламина по сравнению со стехиометрическим позволяет увеличить выход целевого пирролидона от 94 до 98% (Таблица 3.4, строки 9 и 13).

Согласно литературным данным, проведение предварительной конденсации ЭЛ с аминами с последующим гидрированием получившегося ими́на в другом реакторе приводит к увеличению скорости образования целевого продукта (ГМП) [141]. Предварительная конденсация ЭЛ и *n*-гексиламина при комнатной температуре в отсутствие растворителя приводит к образованию значительного количества ими́на и ненасыщенных пирролидонов (Рисунок 3.20), в равновесии селективность образования ЭГП достигает 96% при 70%-ной конверсии ЭЛ (определено экспериментально). В одном из экспериментов реакционная смесь была приготовлена в два этапа. Сначала проведена конденсация ЭЛ и *n*-гексиламина (ЭЛ: *n*-гексиламин = 1:1,02) в отсутствие растворителя в течение 16 часов при 25 °С, затем смесь была разбавлена толуолом до общей концентрации левулината. Эксперименты показали, что предварительная конденсация не влияет на выход ГМП (Таблица 3.4, строки 10 и 12). Оказалось, что при разбавлении полученной смеси толуолом ими́н разлагается до исходных соединений (Рисунок 3.21).

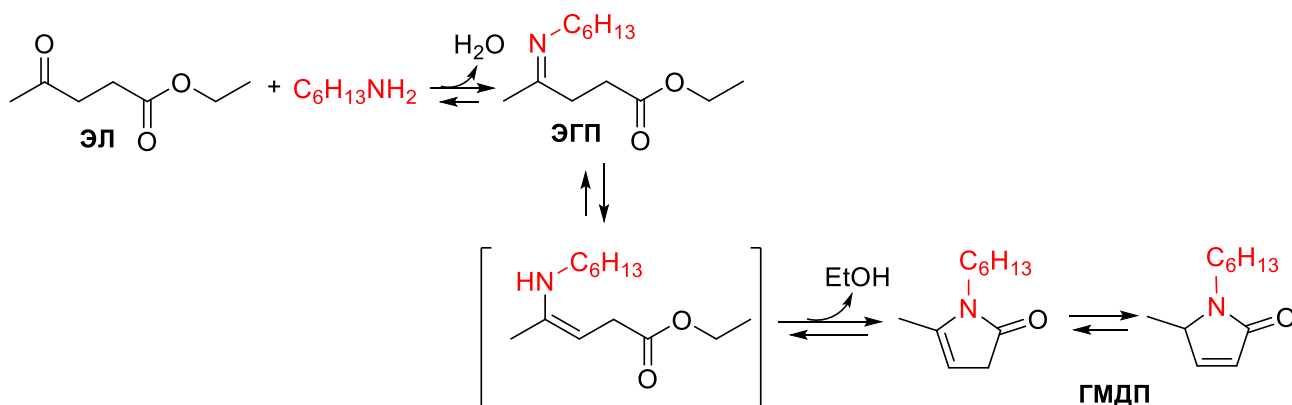


Рисунок 3.20 – Конденсация ЭЛ и *n*-гексиламина при комнатной температуре в отсутствие растворителя

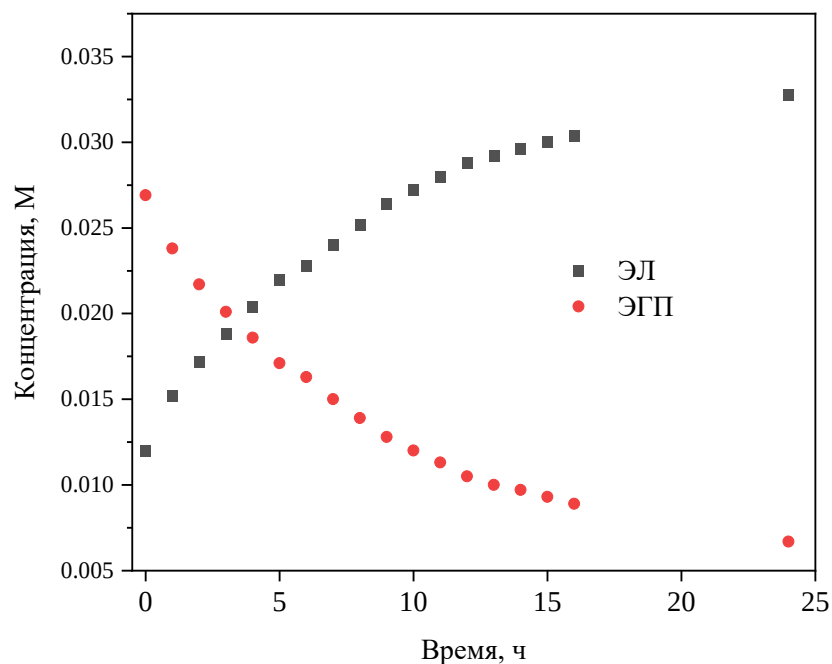


Рисунок 3.21 – Зависимость концентрации ЭЛ и ЭГП от времени, демонстрирующая разложение имина на исходные соединения в толуоле при комнатной температуре

Анализ результатов экспериментов, описанных выше, позволил выбрать катализатор оптимального состава для проведения реакций восстановительного аминирования ЭЛ н-гексиламиноом ($\text{NiP/SiO}_2\text{_A600}$) и оптимальные условия реакции для получения максимального выхода целевого продукта: 170 °С, 10 бар, скорость потока H_2 30 мл/мин, скорость потока жидкости 20 мл/ч.

Для изучения влияния структуры первичного амина на протекание реакции восстановительного аминирования ЭЛ в присутствии катализатора $\text{NiP/SiO}_2\text{_A600}$ была проведена серия экспериментов, в которых использовали бутиламин, анилин и н-толуидин (Таблица 3.5, строки 2-5) [137]. Эксперименты проводили при оптимизированных условиях реакции (170 °С, 10 бар, скорость потока H_2 30 мл/мин, скорость потока жидкости 20 мл/ч), при мольном соотношении амин/ этиллевулинат ~ 1,02, результаты экспериментов приведены в таблице 3.5.

Бутиламин реагирует с ЭЛ с образованием N-бутил-5-метил-2-пирролидона с селективностью 86% и выходом 83% (Таблица 3.5, строка 2). Эти величины значительно ниже по сравнению с показателями реакции ЭЛ с н-гексиламиноом, где

селективность образования и выход N-гексил-5-метил-2-пирролидона составляет 96 и 94%, соответственно. Более низкая селективность по пирролидону, вероятно, объясняется испарением низкокипящего бутиламина (температура кипения 78 °С) из исходной реакционной смеси. Вследствие этого повышение концентрации бутиламина до 0,05 М (увеличение соотношения амин/ этиллевулинат от 1,02 до 1,25) увеличивает селективность образования и выход целевого продукта до 92 и 91%, соответственно (Таблица 3.5, строка 3).

Таблица 3.5 – Влияние структуры первичных аминов на каталитические свойства катализатора NiP/SiO₂_A600 в реакции восстановительного аминирования ЭЛ [137]

ЭЛ + RNH₂ (or RNO₂) $\xrightarrow[\text{NiP/SiO}_2]{\text{H}_2}$ ГВЛ + имин + пирролидон

№	Амино/нитро соединение	X(ЭЛ), %	S, %			Выход, %
			ГВЛ	другие ^в	пирролидон	
1	гексиламин	98	4	0	96	94
2	бутиламин	97	14	0	86	83
3 ^а	бутиламин	99	8	0	92	91
4	анилин	85	8	13	79	67
5	<i>n</i> -толуидин	88	8	12	80	70
6	1-нитропропан	92	20	35	45	41
7 ^б	1-нитропропан	97	22	35	43	42

Условия экспериментов: этиллевулинат (0,04 М), амино/нитро соединение (0,041 М), загрузка катализатора (750 мг), толуол, 170 °С, общее давление 10 бар, скорость подачи реакционной смеси 20 мл/ч, скорость подачи H₂ 30 мл/мин. Конверсию, селективность и выход рассчитывали по превращению этиллевулината. ^а – Концентрация бутиламина 0.05 М. ^б – *T* = 180 °С. ^в имин и неопределенное вещество.

В отличие от алифатических аминов, использование анилина и *n*-толуидина в реакции восстановительного аминирования ЭЛ обеспечивает только 67% и 70%

выход соответствующего пирролидона (Таблица 3.5, строки 4 и 5). Это объясняется гораздо более слабыми нуклеофильными свойствами ароматических аминов, что замедляет реакцию конденсации ароматических аминов с ЭЛ.

Нитросоединения рассматриваются многими авторами, как перспективная замена первичных аминов в реакциях восстановительного аминирования левулиновой кислоты (или ЭЛ) [43, 60, 142]. По этой причине мы исследовали взаимодействие ЭЛ с 1-нитропропаном в тех же условиях, что и с первичными аминами. Согласно полученным результатам, 1-нитропропан количественно гидрируется в *n*-пропиламин, который затем реагирует с ЭЛ, давая *N*-пропил-5-метил-2-пирролидон с выходом 41% при конверсии ЭЛ 92% (Таблица 3.5, строка 6). Селективность образования ГВЛ в этих условиях составляет 20%.

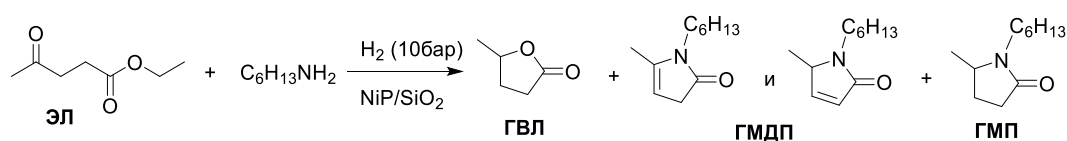
По-видимому, одновременно с реакцией гидрирования нитропропана в условиях отсутствия амина в реакционной среде протекает реакция гидрирования ЭЛ. Это и приводит к образованию значительного количества ГВЛ. Повышение температуры реакции не оказывает заметного влияния на выход целевого продукта (Таблица 3.5, строка 7). Таким образом, наблюдаемый в данном случае выход пирролидона намного ниже результатов, полученных с первичными алифатическими аминами. По-видимому, реализация реакции взаимодействия ЭЛ с нитросоединениями, без их предварительного гидрирования до аминов, не представляется возможным из-за параллельной реакции восстановления ЭЛ в ГВЛ.

Так как большую роль в реакции восстановительного аминирования ЭЛ играют кислые центры, было изучено поведение катализатора NiP/SiO₂_A600 в физической смеси с кислотными материалами (γ -Al₂O₃, SAPO-11, цеолит β) при синтезе ГМП [134]. В литературе известны примеры увеличения активности образцов в реакции при использовании цеолитсодержащих носителей [56]. Согласно данным NH₃-ТПД кислотность разбавителей снижается в следующем ряду: цеолит β (1920 мкмоль/г) > SAPO-11 (1110 мкмоль/г) > γ -Al₂O₃ (421 мкмоль/г). Обнаружено,

что смешивание NiP/SiO₂_A600 с выбранными материалами практически не оказывает влияния на выход целевого продукта (Таблица 3.6).

Следует отметить, что при размещении разбавителя на входе в реактор в качестве первого каталитического слоя (отдельно от фосфидного катализатора), материальный баланс реакции оказывался ниже 90%, что связано с образованием смолоподобных побочных продуктов на поверхности кислых центрах.

Таблица 3.6 – Влияние разбавителя на восстановительное аминирование этиллевулината н-гексиламином на катализаторе NiP/SiO₂_A600 [134]



№	Разбавителя (масса)	T, °C	X(ЭЛ), %	S, %			Выход, %
				ГВЛ	ГМДП	ГМП	
1	-	170	98	4	<0.5	96	94
2	γ-Al ₂ O ₃ (0,75 г)	170	100	6	0	94	94
3	γ-Al ₂ O ₃ (0,75 г)	150	97	6	<0.5	94	91
4	SAPO-11 (0,25 г)	170	97	5	0	95	92
5	SAPO-11 (0,75 г)	170	98	6	0	94	92
6	цеолит β (0,25 г)	170	99	6	0	94	93

Условия экспериментов: ЭЛ (0,04 М), н-гексиламин (0,041 М), NiP/SiO₂_A600 (750 мг), толуол, 10 бар, скорость подачи реакционной смеси 20 мл/ч, скорость подачи H₂ 30 мл/мин.

Важной характеристикой катализаторов является их стабильность в условиях проведения каталитической реакции. Изучение стабильности катализатора NiP/SiO₂_A600 в реакции восстановительного аминирования этиллевулината гексиламином показало, что конверсия ЭЛ и выход ГМП оставались неизменными в течение 6 часов (Рисунок 3.22) [134].

Отработанный катализатор исследовали методами элементного анализа и РФА. Было обнаружено, что содержание Ni после реакции не отличалось заметно от

исходного, а на рентгенограмме отработанного катализатора присутствуют пики, относящиеся к фазе Ni_2P (Рисунок 3.23). Следовательно, можно сделать вывод, что катализатор $\text{NiP}/\text{SiO}_2_A600$ демонстрирует хорошую стабильность, и его структура не претерпевает видимых изменений в ходе реакции.

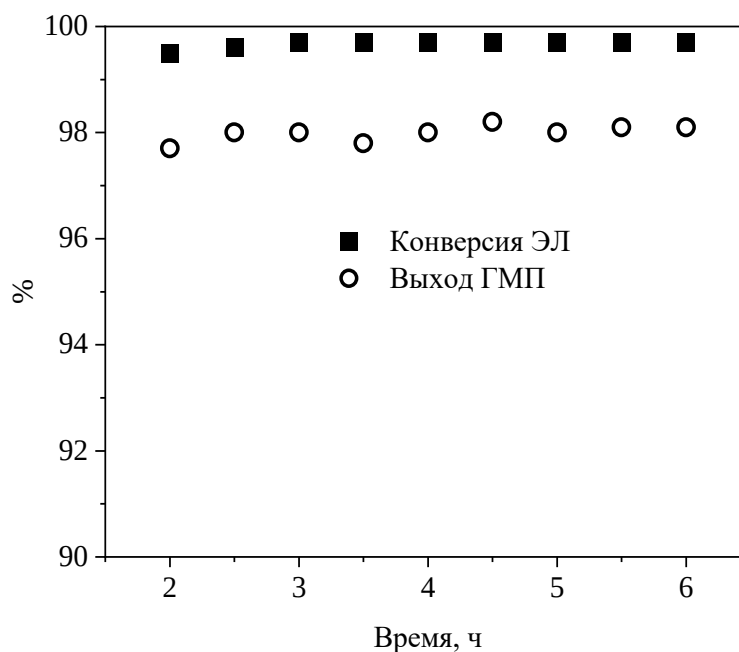


Рисунок 3.22 – Зависимость конверсии ЭЛ и выхода ГМП от времени на катализаторе $\text{NiP}/\text{SiO}_2_A600$ в непрерывном режиме (условия реакции: ЭЛ (0,04 М), н-гексиламин (0,048 М), толуол, 170 °С, 10 бар, расход жидкости 20 мл/ч, расход H_2 30 мл/мин)

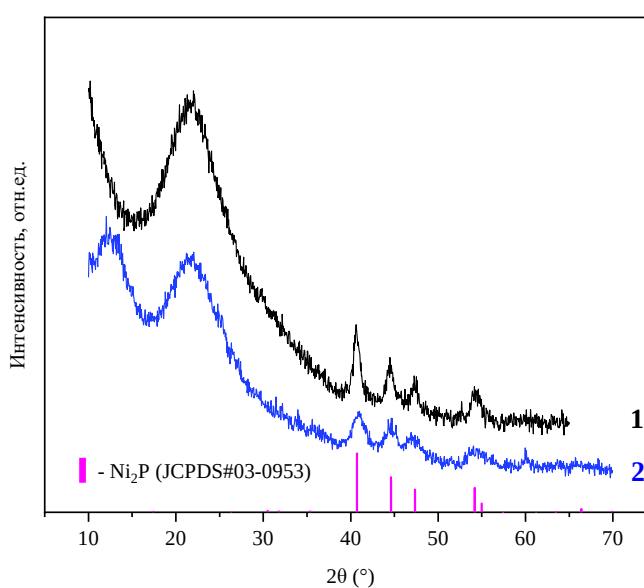


Рисунок 3.23 – Рентгенограммы образцов $\text{NiP}/\text{SiO}_2_A600$ до (1) и после (2) реакции

Сравнительное исследование никель-фосфидных катализаторов, отличающихся природой носителя (силикагель, оксид алюминия) и предшественника активного компонента, условиями восстановления позволило предложить оптимальный катализатор для реакции восстановительного аминирования ЭЛ.

Показано, что катализатор NiP/SiO₂_A600, приготовленный с использованием (NH₄)₂HPO₄ и восстановленный при 600 °С, обеспечивает более высокий выход ГМП (94%) по сравнению с образцами, синтезированными из H₃PO₃. Снижение температуры восстановления катализаторов серии NiP/SiO₂_A ниже 600 °С приводит к уменьшению выхода целевого продукта вследствие неполного восстановления фосфатных групп до фазы Ni₂P. Катализаторы NiP/Al₂O₃ показали более низкую селективность образования ГМП из-за высокой скорости гидрирования этиллевулината в гамма-валеролактон.

Определены оптимальные условия реакции для получения максимального выхода целевого продукта катализатор NiP/SiO₂_A600: 170 °С, 10 бар, скорость потока H₂ 30 мл/мин, скорость потока жидкости 20 мл/ч. Установлено, что увеличение соотношения н-гексиламин/ этиллевулинат от 1,02 до 1,2 увеличивает выход гМП до 98%. Показано, что катализатор NiP/SiO₂_A600 проявляет высокую стабильность каталитических свойств, при этом не наблюдается выщелачивание Ni и изменение структуры активного компонента в ходе реакции. При взаимодействии ЭЛ с алифатическими аминами наблюдается более высокий выход целевого продукта, чем в реакциях с производными анилина, которые обладают более слабыми нуклеофильными свойствами. Представляет интерес исследование каталитических свойств никель-фосфидного катализатора оптимального состава в реакциях восстановительного аминирования других карбонильных соединений, в том числе соединений природного происхождения.

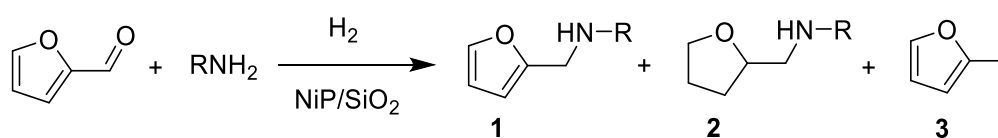
3.3. Восстановительное аминирование различных карбонильных соединений на катализаторе оптимального состава

Каталитические свойства катализатора NiP/SiO₂_A600 были изучены в восстановительном аминировании фурфурола [143], который образуется из легкодоступной несъедобной лигноцеллюлозной биомассы и является исходным сырьём для синтеза N-замещённых фурфурил аминов - важного класса соединений, обладающих биологической активностью [2, 64, 144]. Как и в реакции с ЭЛ, перед проведением эксперимента предшественник катализатора восстанавливали *in-situ*, при этом каждый раз использовали новую порцию образца. Было показано, что реакция фурфурола с небольшим избытком *n*-гексиламина (амин/фурфурол = 1,02) в толуоле при температуре 140 °С и общем давлении 10 бар приводит к образованию N-гексилфурфуриламина с выходом 87% при количественной конверсии фурфурола (Таблица 3.7, строка 1) [143]. Кроме того, в конечной реакционной смеси присутствовал вторичный амин, образующийся в результате восстановления фуранового кольца в целевом продукте, 2-метилфуран (продукт гидродеоксигенации фурфурола) и дигексиламин. При этом среди продуктов реакции не обнаружен фурфуриловый спирт и промежуточный имин. Повышение температуры реакции до 150 °С заметно увеличивает скорость гидрирования фуранового кольца, что снижает селективность по целевому продукту (Таблица 3.7, строка 2). Использование изопропанола в качестве растворителя также приводит к уменьшению образования N-гексилфурфуриламина (Таблица 3.7, строка 3) вследствие образования большего количества побочных продуктов и частичного алкилирования *n*-гексиламина спиртом.

Исследовано влияние структуры первичного амина и соотношения амин/фурфурол на протекание реакции. Во всех экспериментах наблюдалась количественная конверсия фурфурола. Реакция с *n*-бутиламином протекает с несколько более низким выходом соответствующего вторичного амина (Таблица 3.7,

строка 4), чем в случае *n*-гексиламина, что, вероятно, объясняется испарением низкокипящего *n*-бутиламина (температура кипения 78 °С) из исходной реакционной смеси.

Таблица 3.7 – Восстановительное аминирование фурфурола на катализаторе NiP/SiO₂_A600 в проточном ректоре [143]



№	R	амин/ фурфурол	X (фурфурола), %	X (амин), %	Выход, %		
					1	2	3
1	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	1,02	100	100	87	10	3
2 ^a	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	1,02	100	100	76	20	4
3 ^b	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	1,02	100	100	64	30	6
4	<i>n</i> -C ₄ H ₉	1,02	100	100	83	13	4
5	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	1,2	100	94	89	9	2
6	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	1,5	100	77	94	4	2
7	<i>n</i> -C ₄ H ₉	1,2	100	100	86	10	4
8	C ₆ H ₅	1,02	100	63	55	10	35
9	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	1,02	100	69	68	6	26

Условия экспериментов: [фурфурол]=0,04М, загрузка катализатора 750 мг, толуол, 140 °С, общее давление 10 бар, скорость подачи реакционной смеси 20 мл/ч, скорость подачи H₂ 30 мл/мин. Выход продуктов рассчитан по данным ГХ на основании превращения фурфурола. ^a T=150 °С; ^b растворитель изопропанол.

В качестве побочных продуктов также образуются амин **2**, 2-метилфуран и дибутиламин. Образование дигексиламина и дибутиламина в ходе реакции, по-видимому, связано с конденсацией молекул первичного алифатического амина на поверхности катализатора в присутствии водорода. Данная побочная реакция приводит к недостатку амина в реакционной смеси при эквимольном соотношении реагентов. Вследствие этого, повышение исходного отношения амин/фурфурол до

1,2–1,5 увеличивает выход целевого вторичного амина (Таблица 3.7, строки 1, 4–7). Однако при 50%-ном избытке первичного амина его остаточное содержание в конечной реакционной смеси довольно велико (Таблица 3.7, строка 6). В отличие от алифатических аминов, использование анилина и *n*-толуидина в этой реакции обеспечивает значительно более низкий выход целевого продукта (Таблица 3.7, строки 8 и 9) из-за более слабых нуклеофильных свойств ароматических аминов [145].

Была исследована стабильность катализатора NiP/SiO₂_A600 в реакции фурфурола с *n*-гексиламином. При проведении реакции с 20%-ным избытком *n*-гексиламина при 140 °С и общем давлении 10 бар в течение 6 часов выход N-гексилфурфуриламина находился в пределах 88–91%, при этом наблюдалось некоторое его увеличение со временем (Рисунок 3.24).

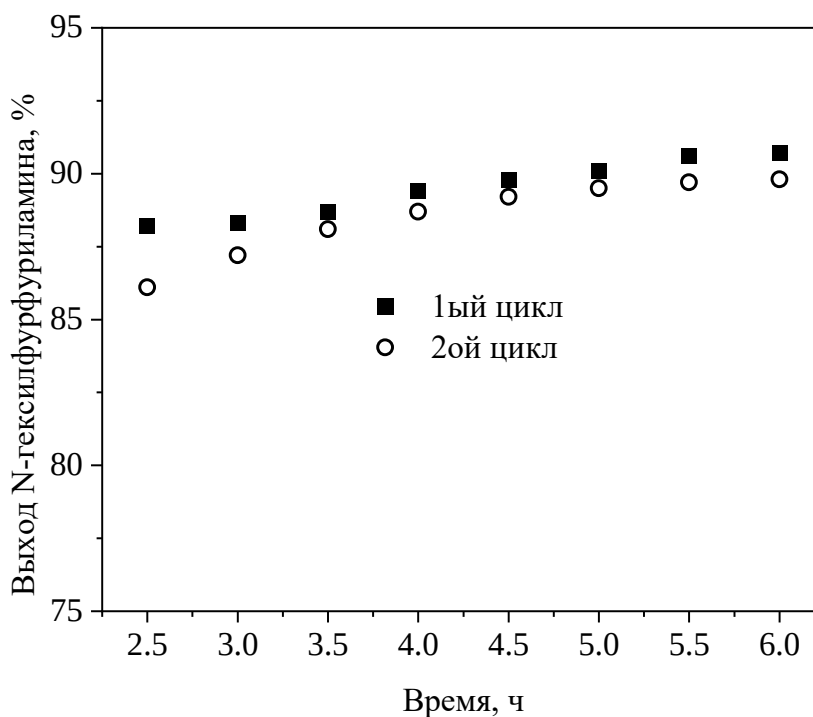
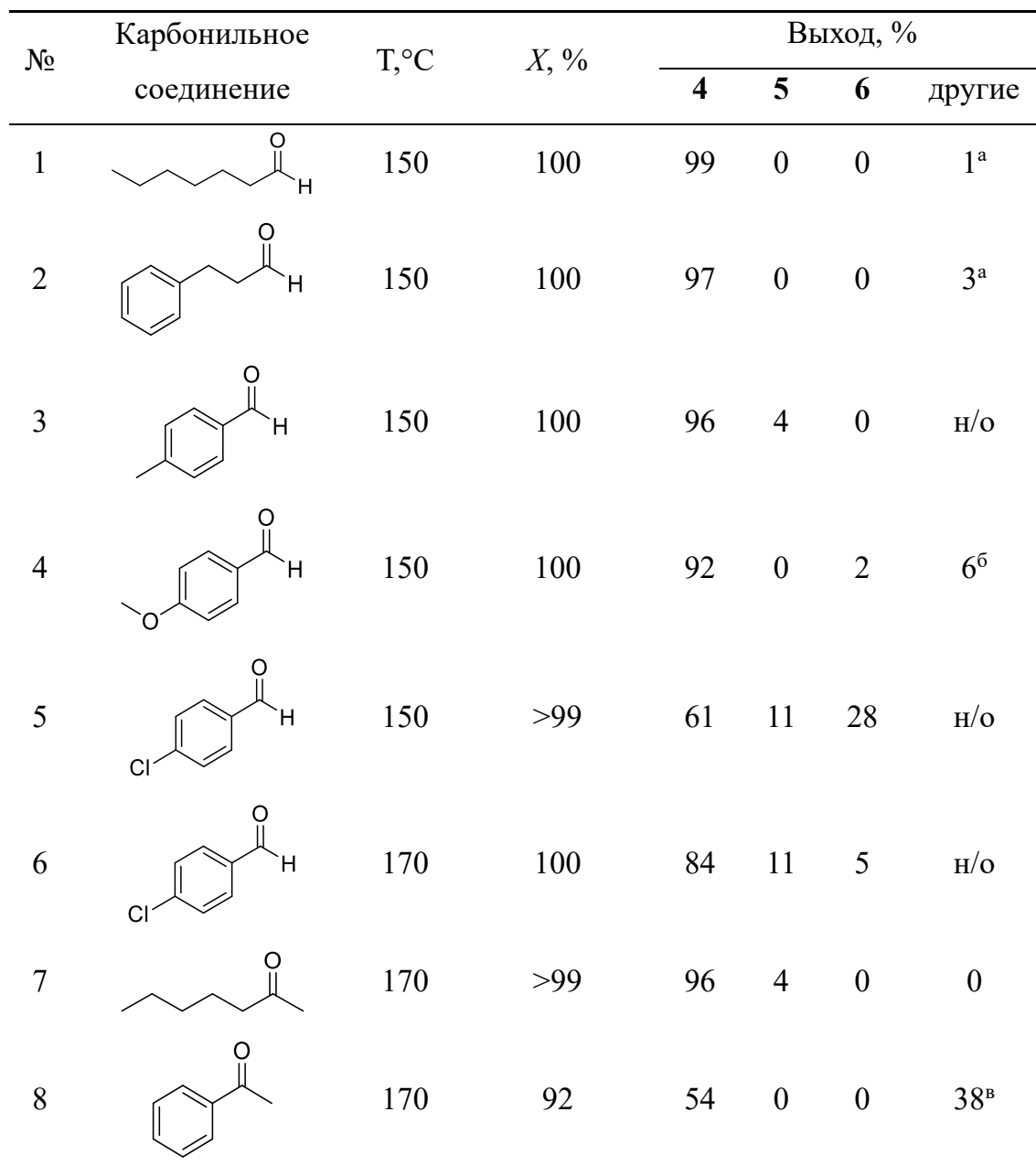


Рисунок 3.24 – Зависимость выхода N-гексилфурфуриламина от времени при проведении реакции восстановительного аминирования фурфурола *n*-гексиламином на свежем (1-ый цикл) катализаторе NiP/SiO₂_A600 (1-ый цикл) и на этом же катализаторе после регенерации (2-ой цикл)

После окончания эксперимента снижали температуру до 50 °С при непрерывной подаче водорода, промывали отработанный катализатор в токе изопропилового спирта в течение часа (скорость потока 60 мл/ч) и далее хранили образец в атмосфере водорода. Для повторного использования замещали изопропанол на толуол и после установления заданной температуры и давления в реактор вводили реакцию смесь. В результате катализатор продемонстрировал выход целевого продукта, сопоставимый с исходным образцом, что указывает на высокую стабильность катализатора NiP/SiO₂_A600 в реакциях восстановительного аминирования фурфурола.

Кроме того, нами изучено влияние природы карбонильного соединения на каталитические свойства NiP/SiO₂_A600 в реакции с 20%-ным избытком *n*-гексиламина. Практически во всех экспериментах наблюдалась количественная (или почти количественная) конверсия альдегида или кетона (Таблица 3.8). Обнаружено, что *n*-гептаналь и 3-фенилпропаналь обеспечивают более высокий выход вторичного амина в реакции с *n*-гексиламином, чем производные бензальдегида (Таблица 3.8, строки 1–6), что объясняется более сильной электрофильной природой алифатических альдегидов [145]. В случае *n*-метоксибензальдегида, наблюдается уменьшение выхода целевого продукта по сравнению с *n*-метилбензальдегидом (Таблица 3.8, строки 3 и 4), что, вероятно, связано с более сильным электронодонорным эффектом от метоксигруппы. Это способствует увеличению электронной плотности на атоме углерода карбонильной группы и, тем самым, снижает электрофильные свойства.

Введение Cl-заместителя в пара-положение бензальдегида значительно уменьшает скорость гидрирования промежуточного имина, в результате выход вторичного амина не превышал 61% (Таблица 3.8, строка 5). Однако увеличение температуры реакции до 170 °С резко снижает выход имина и позволяет повысить выход целевого продукта до 84% (Таблица 3.8, строка 6).



Условия реакции: $[R_1COR_2]=0,04M$, $[гексиламин]=0,048 M$, загрузка катализатора 750 мг, толуол, общее давление 10 бар, скорость подачи реакционной смеси 20 мл/ч, скорость подачи H_2 30 мл/мин. Выходы продуктов рассчитаны по данным ГХ на основании превращения карбонильного соединения. ^а третичный амин; ^б 4-метиланизол; ^в этилбензол.

Использование 2-гептанона приводит к уменьшению выхода вторичного амина по сравнению с *n*-гептаналем вследствие более слабых электрофильных свойств кетона (Таблица 3.8, строки 1 и 7), при этом выход оказался таким же, как в случае с *n*-метилбензальдегидом. В реакции же с ацетофеноном, который обладает наиболее слабыми электрофильными свойствами среди всех исследованных карбонильных соединений [145], получен самый низкий выход целевого продукта из-за образования большого количества этилбензола в побочной реакции (Таблица 3.8, строка 8).

Таким образом, установлено, что катализатор NiP/SiO₂_A600 обеспечивает образование вторичных аминов с выходом до 99% при небольшом избытке амина и использовании толуола в качестве растворителя. Выход целевого продукта зависит от природы карбонильного соединения и уменьшается в ряду: алифатические альдегиды > алифатические кетоны ~ ароматические альдегиды > ароматические кетоны, что объясняется снижением электрофильных свойств в данной последовательности.

При взаимодействии фурфурола с *n*-гексиламином, взятом в 20%-ном избытке, синтезирован *N*-гексилфурфуриламмин с выходом 89%, при этом катализатор показывает высокую стабильность и может использоваться повторно без заметного падения активности и селективности.

ВЫВОДЫ

1. Впервые выполнен синтез N-замещённых 5-метил-2-пирролидонов с помощью реакции этиллевулината (ЭЛ) с первичными аминами в присутствии водорода и никель-фосфидных катализаторов. При проведении реакции в проточном режиме в присутствии катализатора NiP/SiO₂ с использованием толуола в качестве растворителя выход N-гексил-5-метил-2-пирролидона (ГМП) достиг 98%.
2. Обнаружено, что выход ГМП зависит от используемого носителя и способа приготовления катализатора (природы фосфорного прекурсора и температуры восстановления). Катализатор NiP/SiO₂_A600, приготовленный с использованием (NH₄)₂HPO₄ и восстановленный при 600 °С, обеспечивает более высокий выход ГМП, чем образцы, синтезированные с использованием H₃PO₃. Снижение температуры восстановления катализаторов серии NiP/SiO₂_A ниже 600 °С приводит к уменьшению выхода целевого продукта вследствие неполного восстановления фосфатных групп до фазы Ni₂P. Катализаторы NiP/Al₂O₃ показали более низкую селективность по ГМП из-за высокой скорости гидрирования этиллевулината в гамма-валеролактон.
3. Установлено, что на селективность образования пирролидонов на катализаторе NiP/SiO₂_A600 оказывает влияние природа первичного амина, растворитель и соотношение реагентов. При взаимодействии ЭЛ с алифатическими аминами наблюдается более высокий выход целевого продукта, чем в реакциях с производными анилина, которые обладают более слабыми нуклеофильными свойствами. Наибольший выход целевого продукта получен в толуоле, тогда как при использовании спиртовых растворителей (изопропанола и метанола) выход ГМП снижается из-за протекания побочной реакции алкилирования *n*-гексиламина. В ходе реакции также протекает конденсация молекул *n*-гексиламина с образованием

некоторого количества дигексиламина, поэтому использование небольшого избытка амина по отношению к ЭЛ позволяет увеличить выход пирролидона.

4. Показано, что нанесённый на силикагель фосфид никеля является эффективным катализатором восстановительного аминирования альдегидов и кетонов первичными алифатическими аминами в проточном реакторе. Катализатор NiP/SiO₂_A600 обеспечивает образование вторичных аминов с выходом до 99% при небольшом избытке амина и использовании толуола в качестве растворителя. Алифатические альдегиды вследствие их более сильной электрофильной природы способствуют более высокому выходу целевого продукта, чем производные бензальдегида и кетоны.

5. При взаимодействии фурфурола с н-гексиламином был синтезирован гексилфурфуриламмин с выходом 89%, при этом катализатор показывает хорошую стабильность и может быть использован повторно без заметного снижения активности и селективности. В то же время, в реакциях с участием ароматических аминов (анилином и п-толуидином) выход соответствующих вторичных аминов оказался значительно ниже.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЭЛ	этиллевулината
ГМП	N-гексил-5-метил-2-пирролидон
ЛК	левулиновая кислота
МП	5-метил-2-пирролидон
ГВЛ	гамма-валеролактон
ГМДП	ненасыщенные N-гексил-5-метил-2-пирролидоны
ЭГП	этил-4-(гексимино) пентаноат
ГМФ	5-гидроксиметилфуран
РФА	рентгенофазовый анализ
NH ₃ -ТПД	температурно-программируемая десорбция аммиака
H ₂ -ТПВ, ТПВ	температурно-программируемое восстановление водородом
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
V _{H2}	скорость потока водорода
V	скорость потока жидкости
ГХ-МС	газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором
X	конверсия
C ₀	исходная концентрация реагента
C	концентрация реагента в конечной реакционной смеси
S	селективность реакции
D _{ПЭМ}	средний размер частиц, рассчитанный по снимкам просвечивающей электронной микроскопии
ОКР	область когерентного рассеяния
D _{XRD}	размер частиц по данным РФА
ПЭМВР, ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
ЭДС	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
HAADF-STEM	высокоугловая кольцевая сканирующая просвечивающая электронная микроскопия в темном поле
СЭМ	Сканирующий электронный микроскоп

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Wang Y., Nuzhdin A.L., Shamanaev I.V., Bukhtiyarova G.A. Flow synthesis of N-alkyl-5-methyl-2-pyrrolidones over $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ catalyst // Molecular Catalysis. – 2021. – V. 515. – P. 111884.
2. Wang Y., Nuzhdin A.L., Shamanaev I.V., Kodenev E.G., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarova M.V., Bukhtiyarova G.A. Effect of Phosphorus Precursor, Reduction Temperature, and Support on the Catalytic Properties of Nickel Phosphide Catalysts in Continuous-Flow Reductive Amination of Ethyl Levulinate // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – V. 23. – P. 1106.
3. Ван Я., Нуждин А.Л., Шаманаев И.В., Бухтиярова Г.А. Восстановительное аминирование карбонильных соединений на катализаторе $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ в проточном режиме // Кинетика и катализ. – 2022. – Т. 63. – № 6. – С. 743-748.
4. Wang Y., Nuzhdin A.L., Shamanaev I.V., Bukhtiyarova G.A. Reductive Amination of Ethyl Levulinate to Pyrrolidones Using Ni_2P Catalysts in a Flow Reactor// 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (Novosibirsk) 2021. – С. 216.
5. Ван Я., Нуждин А.Л., Шаманаев И.В., Бухтиярова Г.А. Восстановительное аминирование этил левулината в N-гексил-5-метил-2-пирролидон на нанесённых никель-фосфидных катализаторах в проточном реакторе // IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (г. Казань) 2021. – С.167.
6. Бухтиярова Г.А., Ван Я., Нуждин А.Л., Шаманаев И.В., Яковлев И.В., Пахарукова В.П., Герасимов Е.Ю. Закономерности формирования никель-фосфидных катализаторов на SiO_2 и Al_2O_3 : влияние природы носителя и способа приготовления на каталитические свойства // IV Байкальский Материаловедческий форум (Республика Бурятия) 2022. – С. 241.
7. Ван Я., Нуждин А.Л., Бухтиярова Г.А. Синтез N-метил пирролидона на $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализаторах // VI школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (г. Красноярск) 2022. – С. 65.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salvatore R.N., Yoon C.H., Jung K. W. Synthesis of secondary amines // *Tetrahedron*. – 2001. – V. 57. – N. 37. – P. 7785–7811.
2. He J., Chen L., Liu S., Song K., Yang S., Riisager A. Sustainable access to renewable N-containing chemicals from reductive amination of biomass-derived platform compounds // *Green Chem.* – 2020. – V. 22. – N. 20. – P. 6714-6747.
3. Jiang R., Xu H.-Y., Xu X.-P., Chu X.-Q., Ji S.-J. Direct alkylation of indoles and amines by tert-enamides: facile access to pharmaceutically active 2-oxo-1-pyrrolidine analogues // *Org. Biomol. Chem.* – 2011. – V. 9. – N. 16. – P. 5659-5669.
4. Isoda Y., Azuma M. Preparation of bis (hydroxyaryl) pentanoic acid) // Japanese patent. – 1996. – P. 8053390
5. ReSolve. Renewable solvents with high performance in application and improved toxicity profile // European Union’s Horizon2020 research and innovation programme, agreement No. 745450. – 2018
6. Bozell J. J., Petersen G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited // *Green Chem.* – 2010. – V. 12, – N. 4. – P. 539-554
7. Gallezot P. Conversion of biomass to selected chemical products // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – N. 4. – P. 1538-1558.
8. Gaudino E. C., Cravotto G., Manzoli M., Tabasso S. From waste biomass to chemicals and energy via microwave-assisted processes // *Green Chem.* – 2019. – V. 21. – N. 6. – P. 1202-1235.
9. Chen S., Wojcieszak R., Dumeignil F., Marceau E., Royer S. b. How catalysts and experimental conditions determine the selective hydroconversion of furfural and 5-hydroxymethylfurfural // *Chem. Rev.* – 2018. – V. 118. – N. 22. – P. 11023-11117.
10. Xue Z., Yu D., Zhao X., Mu T. Upgrading of levulinic acid into diverse N-containing functional chemicals // *Green Chem.* – 2019. – V. 21. – N. 20. – P. 5449-5468.

11. Bukhtiyarova M. V., Bukhtiyarova G. A. Reductive amination of levulinic acid or its derivatives to pyrrolidones over heterogeneous catalysts in the batch and continuous flow reactors: A review // *Renewable and Sustainable Energy Rev.* – 2021. – V. 143. – P. 110876.
12. Wu P., Li H., Fang Z. Synergistic Catalysis of Co-Zr/CNx Bimetallic Nanoparticles Enables Reductive Amination of Biobased Levulinic Acid // *Adv. Sustainable Syst.* – 2022. – V. 6. – N. 3. – P. 2100321.
13. Wu Y., Zhao Y., Wang H., Zhang F., Li R., Xiang J., Wang Z., Han B., Liu Z. Ambient reductive synthesis of N-heterocyclic compounds over cellulose-derived carbon supported Pt nanocatalyst under H₂ atmosphere // *Green Chem.* – 2020. – V. 22. – N. 12. – P. 3820-3826.
14. Xue Z., Liu Q., Wang J., Mu T. Valorization of levulinic acid over non-noble metal catalysts: challenges and opportunities // *Green Chem.* – 2018. – V. 20. – N. 19. – P. 4391-4408.
15. Gerardy R., Debecker D. P., Estager J., Luis P., Monbaliu J.-C. M. Continuous flow upgrading of selected C₂–C₆ platform chemicals derived from biomass // *Chem. Rev.* – 2020. – V. 120. – N. 15. – P. 7219-7347.
16. Yu T., Jiao J., Song P., Nie W., Yi C., Zhang Q., Li P. Recent progress in continuous-flow hydrogenation // *ChemSusChem.* – 2020. – V. 13. – N. 11. – P. 2876-2893.
17. Oyama S. T., Gott T., Zhao H., Lee Y.-K. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review // *Catal. Today.* – 2009. – V. 143. – N. 1-2. – P. 94-107.
18. Prins R., Bussell M. E. Metal phosphides: preparation, characterization and catalytic reactivity // *Catal. Lett.* – 2012. – V. 142. – N. 12. – P. 1413-1436.
19. Harreus A.L., Backes R., Eichler J.O., Feuerhake R., Jäkel C., Mahn U., Pinkos R., Vogelsang R. 2-Pyrrolidone, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2011, URL: https://doi.org/10.1002/14356007.a22_457.pub2 ch. 2. (дата обращения: 14.10.2022)

20. Moreno-Marrodan C., Liguori F., Barbaro P. Sustainable processes for the catalytic synthesis of safer chemical substitutes of N-methyl-2-pyrrolidone // *Mol. Catal.* – 2019. – V. 466. – P. 60-69.
21. Liu D., Wang Z., Zhang S., Zheng Z., Yang B., Ma W., Hou J. Rational selection of solvents and fine tuning of morphologies toward highly efficient polymer solar cells fabricated using green solvents // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 69567-69572,
22. California OEHHA, List of Chemicals as Known to the State of California to Cause Cancer or Reproductive Toxicity, Proposition 65 (1986) // URL: <https://oehha.ca.gov/media/downloads/proposition-65/p65list052518.pdf>. (дата обращения: 14.10.2022).
23. N-methyl-2-pyrrolidone, Concise International Chemical Assessment Document 35, World Health Organization, Geneva, 2001 // URL: <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad35.pdf> (дата обращения: 14.10.2022)
24. ECHA Registration Dossier 1-methyl-2-pyrrolidone, (2018) (accessed 20 July 2018) // URL: <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/15493/> (дата обращения: 14.10.2022)
25. Manzer LE. Process for converting alpha-angelica lactone to 5-methyl-N-alkyl-2-pyrrolidone using alkyl amines. 2005. US 20050054861 A1.
26. Ortiz-Cervantes C., Flores-Alamo M., García J. J. Synthesis of pyrrolidones and quinolines from the known biomass feedstock levulinic acid and amines // *Tetrahedron Lett.* – 2016. – V. 57. – N. 7. – P. 766-771.
27. Liu Y., Zhang K., Zhang L., Wang Y., Wei Z. One-pot synthesis of pyrrolidone derivatives via reductive amination of levulinic acid/ester with nitriles over Pd/C catalyst // *React. Kinet., Mech. Catal.* – 2021. – V. 134. – N. 2. – P. 777-792.
28. Li H., Guo H., Fang Z., Aida T. M., Smith R. L. Cycloamination strategies for renewable N-heterocycles // *Green Chem.* – 2020. – V. 22. – N. 3. – P. 582-611.

29. Kang S., Fu J., Zhang G. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis // *Renewable and Sustainable Energy Rev.* – 2018. – V. 94. – P. 340-362.
30. Cueto J., Faba L., Díaz E., Ordóñez S. From lignocellulosic biomass to chemical precursors: Simultaneous valorization of furfural and levulinic acid over mesoporous acid catalysts // *Ind. Crops Prod.* – 2022. – V. 188. – P. 115692.
31. Jing Y., Guo Y., Xia Q., Liu X., Wang Y. Catalytic production of value-added chemicals and liquid fuels from lignocellulosic biomass // *Chem.* – 2019. – V. 5. – N. 10. – P. 2520-2546.
32. Jiang Y., Li Z., Li Y., Chen L., Zhang H., Li H., Yang S. Recent advances in sustainable catalytic production of 5-methyl-2-pyrrolidones from bio-derived levulinate // *Fuel.* – 2023. – V. 334. – P. 126629.
33. Manzer LE. Process for making 5-methyl-N-alkyl-2-pyrrolidone from alkyl amine(s) and levulinic acid. 2008. US 7465813 B2.
34. Vidal J. D., Climent M. J., Concepcion P., Corma A., Iborra S., Sabater M. J. Chemicals from Biomass: Chemoselective Reductive Amination of Ethyl Levulinate with Amines // *ACS Catal.* – 2015. – V. 5. – N 10. – P. 5812-5821.
35. Gao G., Sun P., Li Y., Wang F., Zhao Z., Qin Y., Li F. Highly Stable Porous-Carbon-Coated Ni Catalysts for the Reductive Amination of Levulinic Acid via an Unconventional Pathway // *ACS Catal.* – 2017. – V. 7. – N. 8. – P. 4927-4935.
36. Muñoz Arroyo JA, Martens GG, Froment GF, Marin GB, Jacobs PA, Martens JA. Hydrocracking and isomerization of n-paraffin mixtures and a hydrotreated gasoil on Pt/ZSM-22: confirmation of pore mouth and key-lock catalysis in liquid phase. *Appl. Catal. A.* – 2000. – V. 192. – P. 9–22.
37. Pa[^]rvulescu V. I., Filoti G., Pa[^]rvulescu V., Grecu N., Angelescu E., Nicolescu I. V. Styrene hydrogenation on supported Pd, Fe and Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ catalysts // *J. Mol. Catal.* – 1994. – V. 89. – N. 3. – P. 267-282.

38. Touchy A. S., Hakim Siddiki S. M. A., Kon K., Shimizu K.-i. Heterogeneous Pt Catalysts for Reductive Amination of Levulinic Acid to Pyrrolidones // *ACS Catal.* – 2014. – V. 4. – N. 9. – P. 3045-3050.
39. Xie C., Song J., Wu H., Hu Y., Liu H., Zhang Z., Zhang P., Chen B., Han B. Ambient Reductive Amination of Levulinic Acid to Pyrrolidones over Pt Nanocatalysts on Porous TiO₂ Nanosheets // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141. – N. 9. – P. 4002-4009.
40. Bell A. T. The influence of metal oxides on the activity and selectivity of transition metal catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 1995. – V. 100. – N. 1-3. – P. 1-11.
41. Nakagawa, Y., Tamura, M., Tomishige, K. Catalytic Reduction of Biomass-Derived Furanic Compounds with Hydrogen // *ACS Catal.* – 2013 – V. – P. 2655–2668.
42. Lange J. P. Renewable feedstocks: the problem of catalyst deactivation and its mitigation // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – N. 45. – P. 13186-13197.
43. Vidal J. D., Climent M. J., Corma A., Concepcion D. P., Iborra S. One-Pot Selective Catalytic Synthesis of Pyrrolidone Derivatives from Ethyl Levulinate and Nitro Compounds // *ChemSusChem.* – 2017. – V. 10. – N. 1. – P. 119-128.
44. Belle A., Tabanelli T., Fiorani G., Perosa A., Cavani F., Selva M. A Multiphase Protocol for Selective Hydrogenation and Reductive Amination of Levulinic Acid with Integrated Catalyst Recovery // *ChemSusChem.* – 2019. – V. 12. – N. 14. – P. 3343-3354.
45. Muzzio M., Yu C., Lin H., Yom T., Boga D. A., Xi Z., Li N., Yin Z., Li J., Dunn J. A., Sun S. Reductive amination of ethyl levulinate to pyrrolidones over AuPd nanoparticles at ambient hydrogen pressure // *Green Chem.* – 2019. – V. 21. – N. 8. – P. 1895-1899.
46. Zhang J., Xie B., Wang L., Yi X., Wang C., Wang G., Dai Z., Zheng A., Xiao F. S. Zirconium oxide supported palladium nanoparticles as a highly efficient catalyst in the hydrogenation–amination of levulinic acid to pyrrolidones // *ChemCatChem.* – 2017. – V. 9. – N. 14. – P. 2661-2667.
47. Wang Y., Wu H., Wang J., Zhang K., Liu Y., Wei Z. Highly Efficient and Recyclable

- Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon-Supported Ru Catalyst for the Reductive Amination of Levulinic Acid/Esters to Pyrrolidones // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2022. – V. 10. – N. 51. – P. 17274–17285.
48. Martínez J. J., Silva L., Rojas H. A., Romanelli G. P., Santos L. A., Ramalho T. C., Brijaldo M. H., Passos F. B. Reductive amination of levulinic acid to different pyrrolidones on Ir/SiO₂-SO₃H: Elucidation of reaction mechanism // *Catal. Today.* – 2017. – V. 296. – P. 118-126.
49. Raut A. B., Shende V. S., Sasaki T., Bhanage B. M. Reductive amination of levulinic acid to N-substituted pyrrolidones over RuCl₃ metal ion anchored in ionic liquid immobilized on graphene oxide // *J. Catal.* – 2020. – V. 383. – P. 206-214.
50. Wang S., Huang H., Bruneau C., Fischmeister C. Selective and efficient iridium catalyst for the reductive amination of levulinic acid into pyrrolidones // *ChemSusChem.* – 2017. – V. 10. – N. 21. – P. 4150-4154.
51. Zhang T., Ge Y., Wang X., Chen J., Huang X., Liao Y. Polymeric Ruthenium Porphyrin-Functionalized Carbon Nanotubes and Graphene for Levulinic Ester Transformations into gamma-Valerolactone and Pyrrolidone Derivatives // *ACS Omega.* – 2017. – V. 2. – N. 7. – P. 3228-3240.
52. Cao P., Ma T., Zhang H.-Y., Yin G., Zhao J., Zhang Y. Conversion of levulinic acid to N-substituted pyrrolidinones over a nonnoble bimetallic catalyst Cu₁₅Pr₃/Al₂O₃ // *Catal. Commun.* – 2018. – V. 116. – P. 85-90.
53. Amarasekara A. S., Lawrence Y. M. Raney-Ni catalyzed conversion of levulinic acid to 5-methyl-2-pyrrolidone using ammonium formate as the H and N source // *Tetrahedron Lett.* – 2018. – V. 59. – N. 19. – P. 1832-1835.
54. Kourtelesis M., Kousi K., Kondarides D. I. CO₂ hydrogenation to methanol over La₂O₃-promoted CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts: a kinetic and mechanistic study // *Catalysts.* – 2020. – V. 10. – N. 2. – P. 183-201.
55. Zhang H., Zhao X., Wang S., Zeng S., Su H. Change of Cu⁺ species and synergistic

- effect of copper and cerium during reduction-oxidation treatment for preferential CO oxidation // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 441. – P. 754-763.
56. Boosa V., Varimalla S., Dumpalapally M., Gutta N., Velisoju V. K., Nama N., Akula V. Influence of Brønsted acid sites on chemoselective synthesis of pyrrolidones over H-ZSM-5 supported copper catalyst // *Appl. Catal., B.* – 2021. – V. 292. – P. 120177.
57. Sternberg A, Jens CM, Bardow A. Life cycle assessment of CO₂-based C1-chemicals // *Green Chem.* – 2017. – V. 19. – P. 2244–59.
58. Rodriguez-Padron D., Puente-Santiago A. R., Balu A. M., Munoz-Batista M. J., Luque R. Continuous Flow Synthesis of High Valuable N-Heterocycles via Catalytic Conversion of Levulinic Acid // *Front. Chem.* – 2019. – V. 7 – P. 103.
59. Rodriguez-Padron D., Puente-Santiago A. R., Balu A. M., Romero A. A., Munoz-Batista M. J., Luque R. Benign-by-Design Orange Peel-Templated Nanocatalysts for Continuous Flow Conversion of Levulinic Acid to N-Heterocycles // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2018. – V. 6. – N. 12. – P. 16637-16644.
60. Chieffi G., Braun M., Esposito D. Continuous reductive amination of biomass-derived molecules over carbonized filter paper-supported FeNi alloy // *ChemSusChem.* – 2015. – V. 8 – N. 21. – P. 3590-3594.
61. Ricciardi R, Huskens J, Verboom W. Nanocatalysis in flow // *ChemSusChem.* – 2015. – V. 8. – P. 2586–605.
62. Andersen NG. Using continuous processes to increase production // *Org Process Res Dev.* – 2012. – V. 16. – P. 852–69.
63. Emerson W. S. The preparation of amines by reductive alkylation // *Org. React.* – 2004. – V. 4. – P. 174-255.
64. García-Ortiz A., Vidal J. D., Climent M. J., Concepción P., Corma A., Iborra S. Chemicals from Biomass: Selective Synthesis of N-Substituted Furfuryl Amines by the One-Pot Direct Reductive Amination of Furanic Aldehydes // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2019. – V. 7. – N. 6. – P. 6243-6250.

65. Santoro F., Psaro R., Ravasio N., Zaccheria F. Reductive amination of ketones or amination of alcohols over heterogeneous Cu catalysts: Matching the catalyst support with the N-alkylating agent // *ChemCatChem*. – 2012. – V. 4. – N. 9. – P. 1249-1254.
66. Domine M. E., Hernandez-Soto M. C., Perez Y. Development of metal nanoparticles supported materials as efficient catalysts for reductive amination reactions using high-throughput experimentation // *Catal. Today*. – 2011. – V. 159. – N. 1. – P. 2-11.
67. Laroche B., Ishitani H., Kobayashi S. Direct Reductive Amination of Carbonyl Compounds with H₂ Using Heterogeneous Catalysts in Continuous Flow as an Alternative to N-Alkylation with Alkyl Halides // *Adv Synth. Catal.* – 2018. – V. 360. – N. 24. – P. 4699-4704.
68. Liu J., Fitzgerald A. E., Mani N. S. Reductive amination by continuous-flow hydrogenation: direct and scalable synthesis of a benzylpiperazine // *Synth.* – 2012. – V. 44. – N. 15. – P. 2469-2473.
69. Cooper C. G., Lee E. R., Silva R. A., Bourque A. J., Clark S., Katti S., Nivorozhkin V. Process development of a potent glucosylceramide synthase inhibitor // *Org. Process Res. Dev.* – 2012. – V. 16. – N. 5. – P. 1090-1097.
70. Carrillo A. I., Llanes P., Pericàs M. A., Engineering. A versatile, immobilized gold catalyst for the reductive amination of aldehydes in batch and flow // *React. Chem.* – 2018. – V. 3. – N. 5. – P. 714-721.
71. Nuzhdin A. L., Bukhtiyarova M. V., Bukhtiyarova G. A. Cu-Al mixed oxide derived from layered double hydroxide as an efficient catalyst for continuous-flow reductive amination of aromatic aldehydes // *J. Appl. Chem. Biotechnol.* – 2020. – V. 95. – N. 12. – P. 3292-3299.
72. Exposito A. J., Bai Y., Tchabanenko K., Rebrov E. V., Cherkasov N. Process Intensification of Continuous-Flow Imine Hydrogenation in Catalyst-Coated Tube Reactors // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2019. – V. 58. – N. 11. – P. 4433-4442.
73. Sukhorukov A. Y. Catalytic reductive amination of aldehydes and ketones with nitro

- compounds: new light on an old reaction // *Front Chem.* – 2020. – V. 8. – P. 215.
74. Romanazzi G., Petrelli V., Fiore A. M., Mastroilli P., Dell'Anna M. M. Metal-based Heterogeneous Catalysts for One-Pot Synthesis of Secondary Anilines from Nitroarenes and Aldehydes // *Molecules.* – 2021. – V. 26. – N. 4. – P. 1120.
 75. Oyama S. T. Transition metal carbides, nitrides, and phosphides // *Transition.* – 2008. – V. 2. – P. 14.
 76. Sawhill S. J., Phillips D. C., Bussell M. E. Thiophene hydrodesulfurization over supported nickel phosphide catalysts // *J. Catal.* – 2003. – V. 215. – N. 2. – P. 208-219.
 77. Oryshchyn S., Babizhetskyy V., Chykhriy S., Aksel'rud L., Stoyko S., Bauer J., Guérin R., Kuz'ma Y. Crystal structure of Ni_5P_2 // *Inorg. Mater.* – 2004. – V. 40. – N. 4. – P. 380-385.
 78. Ren J., Wang J.-g., Li J.-f., Li Y.-w. Density functional theory study on crystal nickel phosphides // *J. Fuel Chem. Technol.* – 2007. – V. 35. – N. 4. – P. 458-464.
 79. Wang Y., Feng X., Yang S., Xiao L., Wu W. Influence of acidity on the catalytic performance of Ni_2P in liquid-phase hydrodeoxygenation of furfural to 2-methylfuran // *J. Nanopart. Res.* – 2020. – V. 22. – N. 3. – P. 1-14.
 80. Shamanaev I. V., Deliy I. V., Aleksandrov P. V., Gerasimov E. Y., Pakharukova V. P., Kodenev E. G., Ayupov A. B., Andreev A. S., Lapina O. B., Bukhtiyarova G. A. Effect of precursor on the catalytic properties of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ in methyl palmitate hydrodeoxygenation // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – N. 36. – P. 30372-30383.
 81. Tian Y., Wang Y., Zhang H., Xiao L., Wu W. Novel $\text{C}@\text{Ni}_3\text{P}$ Nanoparticles for Highly Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol // *Catal. Lett.* – 2021. – V. 152. – N. 3. – P. 1-12.
 82. Stinner C., Tang Z., Haouas M., Weber T., Prins R. Preparation and ^{31}P NMR Characterization of Nickel Phosphides on Silica // *J. Catal.* – 2002. – V. 208. – N. 2. – P. 456-466.
 83. Liu P., Rodriguez J. A., Asakura T., Gomes J., Nakamura K. Desulfurization reactions

- on Ni₂P (001) and α -Mo₂C (001) surfaces: complex role of P and C sites // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – N. 10. – P. 4575-4583.
84. Oyama S. T., Lee Y.-K. The active site of nickel phosphide catalysts for the hydrodesulfurization of 4, 6-DMDBT // J. Catal. – 2008. – V. 258. – N. 2. – P. 393-400.
 85. Chen J., Shi H., Li L., Li K. Deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on transition metal phosphide catalysts // Appl. Catal. B. – 2014. – V. 144. – P. 870-884.
 86. Chen J., Guo T., Li K., Sun L. A facile approach to enhancing activity of Ni₂P/SiO₂ catalyst for hydrodechlorination of chlorobenzene: promoting effect of water and oxygen // Catal. Sci. Technol. – 2015. – V. 5. – N. 5. – P. 2670-2680.
 87. Loboué H., Guillot-Deudon C., Popa A. F., Lafond A., Rebours B., Pichon C., Cseri T., Berhault G., Geantet C. A novel approach to the synthesis of unsupported nickel phosphide catalysts using nickel thiophosphate as precursor // Catal. Today. – 2008. – V. 130. – N. 1. – P. 63-68.
 88. Song L., Li W., Wang G., Zhang M., Tao K. A new route to prepare supported nickel phosphide/silica–alumina hydrotreating catalysts from amorphous alloys // Catal. Today. – 2007. – V. 125. – N. 3-4. – P. 137-142.
 89. Cheng R., Shu Y., Li L., Sun J., Wang X., Zhang T. CO adsorption on highly dispersed MoP/Al₂O₃ prepared with citric acid // Thermochim. Acta. – 2006. – V. 450. – N. 1-2. – P. 42-46.
 90. Yang S., Liang C., Prins R. Preparation and hydrotreating activity of unsupported nickel phosphide with high surface area // J. Catal. – 2006. – V. 241. – N. 2. – P. 465-469.
 91. Wang W., Li X., Wang A., Sun Z., Chen Y. Plasma Synthesis of Ni₂P from Mixtures of NiCl₂ and Hypophosphites // Top. Catal. – 2017. – V. 60. – N. 12-14. – P. 987-996.
 92. Berhault G., Afanasiev P., Loboue H., Geantet C., Cseri T., Pichon C., Guillot-Deudon C., Lafond A. In situ XRD, XAS, and magnetic susceptibility study of the reduction of

- ammonium nickel phosphate $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ into nickel phosphide // *Inorg. chem.* – 2009. – V. 48. – N. 7. – P. 2985-2992.
93. Liu S., Liu X., Xu L., Qian Y., Ma X. Controlled synthesis and characterization of nickel phosphide nanocrystal // *J. Cryst. Growth.* – 2007. – V. 304. – N. 2. – P. 430-434.
 94. Hu X., Yu J. C. High-yield synthesis of nickel and nickel phosphide nanowires via microwave-assisted processes // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – N. 21. – P. 6743-6749.
 95. Chen Y., She H., Luo X., Yue G.-H., Peng D.-L. Solution-phase synthesis of nickel phosphide single-crystalline nanowires // *J. Cryst. Growth.* – 2009. – V. 311. – N. 4. – P. 1229-1233.
 96. Cho K.-S., Seo H.-R., Lee Y.-K. A new synthesis of highly active $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst by liquid phase phosphidation for deep hydrodesulfurization // *Catal. Commun.* – 2011. – V. 12. – N. 6. – P. 470-474.
 97. Wang A., Ruan L., Teng Y., Li X., Lu M., Ren J., Wang Y., Hu, Y. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported nickel phosphide catalysts // *J. Catal.* – 2005. – V. 229. – N. 2. – P. 314–321.
 98. Zhou S., Chen J., Liu X., Zhanag J. Influence of Reduction Conditions on the Catalytic Activity of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ for Gas-Phase Hydrodechlorination of Chlorobenzene // *Chinese J. Catal.* – 2007. – V. 28. – N. 6. – P. 498–500.
 99. Chen J., Zhou S., Liu X., Zhang J. Gas-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over silica-supported Ni_2P catalysts prepared under different reduction conditions // *Catal. Letters.* – 2008. – V. 122. – N. 1–2. – P. 167–175.
 100. И. В. Шаманаев, И. В. Делий, В. П. Пахарукова, Е. Ю. Герасимов, В. А. Рогов, Г. А. Бухтиярова, Влияние условий приготовления на физико-химические и каталитические свойства системы $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2015. – №. 10. – С. 2361-2370.
 101. d'Aquino A. I., Danforth S. J., Clinkingbeard T. R., Ilic B., Pullan L., Reynolds M.

- A., Murray B. D., Bussell M. E. Highly-active nickel phosphide hydrotreating catalysts prepared in situ using nickel hypophosphite precursors // *J. Catal.* – 2016. – V. 335. – P. 204-214.
102. Oyama S.T. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides // *J. Catal.* – 2003. – V. 216. – N. 1–2. – P. 343–352.
103. Chen J., Chen Y., Yang Q., Li K., Yao C. An approach to preparing highly dispersed $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ catalyst // *Catal. Commun.* – 2010. – V. 11. – N. 6. – P. 571-575.
104. Cecilia J., Infantes-Molina A., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A. A novel method for preparing an active nickel phosphide catalyst for HDS of dibenzothiophene // *J. Catal.* – 2009. – V. 263. – N. 1. – P. 4-15.
105. Infantes-Molina A., Moreno-León C., Pawelec B., Fierro J., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A. J. Simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation on MoP/SiO_2 catalysts: Effect of catalyst preparation method // *Appl. Catal. B.* – 2012. – V. 113–114. P. 87-99.
106. Cecilia J., Infantes-Molina A., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A. The influence of the support on the formation of Ni_2P based catalysts by a new synthetic approach. study of the catalytic activity in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – N. 39. – P. 17032-17044.
107. Deliy I. V., Shamanaev I. V., Aleksandrov P. V., Gerasimov E. Y., Pakharukova V. P., Kodenev E. G., Yakovlev I. V., Lapina O. B., Bukhtiyarova G. A. Support Effect on the Performance of Ni_2P Catalysts in the Hydrodeoxygenation of Methyl Palmitate // *Catalysts.* – 2018. – V. 8. – N. 11. – P. 515.
108. Bui P., Cecilia J. A., Oyama S. T., Takagaki A., Infantes-Molina A., Zhao H., Li D., Rodríguez-Castellón E., López A. J. Studies of the synthesis of transition metal phosphides and their activity in the hydrodeoxygenation of a biofuel model compound // *J. Catal.* – 2012. – V. 294. – P. 184–198.
109. Song H., Dai M., Song H., Wan X., Xu X. A novel synthesis of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$

- catalysts by reducing a precursor of ammonium hypophosphite and nickel chloride at low temperature // *Appl. Catal. A.* – 2013. – V. 462-463. – P. 247-255.
110. Song L., Zhang S., Wu X., Li Y. A novel synthesis of Ni_2P catalysts by reducing nickel sulfide at low temperature // *Vacuum.* – 2015. – V. 111. – P. 68-72.
 111. Sawhill S. J., Layman K. A., Van Wyk D. R., Engelhard M. H., Wang C., Bussell M. E. Thiophene hydrodesulfurization over nickel phosphide catalysts: effect of the precursor composition and support // *J. Catal.* – 2005. – V. 231. – N. 2. – P. 300–313.
 112. Oyama S., Wang X., Lee Y.-K., Bando K., Requejo F. J. Effect of Phosphorus Content in Nickel Phosphide Catalysts Studied by XAFS and Other Techniques // *J. Catal.* – 2002. – V. 210. – N. 1. – P. 207–217.
 113. Zhang Z., Tang M., Chen J. Effects of P/Ni ratio and Ni content on performance of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -supported nickel phosphides for deoxygenation of methyl laurate to hydrocarbons // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – V. 360. – P. 353–364.
 114. Peroni M., Mancino G., Baráth E., Gutiérrez O. Y., Lercher J. A. Bulk and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - supported Ni_2P and MoP for hydrodeoxygenation of palmitic acid // *Appl. Catal. B.* – 2016. – V. 180. – P. 301–311.
 115. Muetterties E., Sauer J. Catalytic properties of metal phosphides. Qualitative assay of catalytic properties. I // *J Am Chem Soc.* – 1974. – V. 96. – N. 11. – P. 3410-3415.
 116. Yang S., Prins R. New synthesis method for nickel phosphide hydrotreating catalysts // *Chem. Commun.* – 2005. – N. 33. – P. 4178-4180.
 117. Lu Y., Tu J.-p., Gu C.-d., Wang X.-l., Mao S. X. In situ growth and electrochemical characterization versus lithium of a core/shell-structured $\text{Ni}_2\text{P}@C$ nanocomposite synthesized by a facile organic-phase strategy // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – N. 44. – P. 17988-17997.
 118. Song H., Dai M., Song H.-L., Wan X., Xu X.-W., Jin Z.-S. A solution-phase synthesis of supported Ni_2P catalysts with high activity for hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2014. – V. 385. – P. 149-159.

119. Jiang B., Han C., Jiang N. Synthesis of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizing triphenylphosphine (TPP) as the phosphorus source for hydrodeoxygenation of benzofuran // *New J. Chem.* – 2020. – V. 44. – N. 18. – P. 7577-7582.
120. Nozaki F., Kitoh T., Sodesawa T. Promoting effect of oxygen for hydrogenation of butadiene over Ni_2P catalyst // *J. Catal.* – 1980. – V. 62. – N. 2. – P. 286-293.
121. Robinson W., Van Gestel J., Korányi T., Eijssbouts S., Van der Kraan A., Van Veen J., De Beer V. Phosphorus promotion of Ni (Co)-containing Mo-free catalysts in quinoline hydrodenitrogenation // *J. Catal.* – 1996. – V. 161. – N. 2. – P. 539-550.
122. Li W., Dhandapani B., Oyama S. T. Molybdenum phosphide: a novel catalyst for hydrodenitrogenation // *Chem. Lett.* – 1998. – V. 27. – N. 3. – P. 207-208.
123. Zuzaniuk V., Prins R. Synthesis and characterization of silica-supported transition-metal phosphides as HDN catalysts // *J. Catal.* – 2003. – V. 219. – N. 1. – P. 85-96.
124. Phillips D. C., Sawhill S. J., Self R., Bussell M. E. Synthesis, characterization, and hydrodesulfurization properties of silica-supported molybdenum phosphide catalysts // *J. Catal.* – 2002. – V. 207. – N. 2. – P. 266-273.
125. Wu Z., Sun F., Wu W., Feng Z., Liang C., Wei Z., Li C. On the surface sites of MoP/SiO_2 catalyst under sulfiding conditions: IR spectroscopy and catalytic reactivity studies // *J. Catal.* – 2004. – V. 222. – N. 1. – P. 41-52.
126. Zhao H., Li D., Bui P., Oyama S. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts // *Appl. Catal. A.* – 2011. – V. 391. – N. 1-2. – P. 305-310.
127. Yu Z., Wang Y., Sun Z., Li X., Wang A., Camaioni D. M., Lercher J. A. Ni_3P as a high-performance catalytic phase for the hydrodeoxygenation of phenolic compounds // *Green Chem.* – 2018. – V. 20. – N. 3. – P. 609-619.
128. Moon J.-S., Kim E.-G., Lee Y.-K. Active sites of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ catalyst for hydrodeoxygenation of guaiacol: a joint XAFS and DFT study // *J. Catal.* – 2014. – V. 311. – P. 144-152.

129. Hsu P.-J., Lin Y.-C. Hydrodeoxygenation of 4-methylguaiacol over silica-supported nickel phosphide catalysts: The particle size effect // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. – 2017. – V. 79. – P. 80-87.
130. Golubeva M. A., Maximov A. L. Selective production of γ -valerolactone and ethyl valerate from ethyl levulinate using unsupported nickel phosphide // Appl. Catal. A. – 2021. – V. 628. – P. 118401.
131. Jin Z., Wang L., Zuidema E., Mondal K., Zhang M., Zhang J., Wang C., Meng X., Yang H., Mesters C., Xiao F.-S. Hydrophobic zeolite modification for in situ peroxide formation in methane oxidation to methanol // Science. – 2020. – V. 367. – N. 6474, – P. 193-197.
132. E. Leibnitz, H. G. Struppe, Handbuch der Gaschromatographie. 3. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1984
133. Cecilia J. A., Jiménez-Morales I., Infantes-Molina A., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A. Influence of the silica support on the activity of Ni and Ni₂P based catalysts in the hydrodechlorination of chlorobenzene. Study of factors governing catalyst deactivation // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2013. – V. 368. – P. 78-87.
134. Wang Y., Nuzhdin A.L., Shamanaev I.V., Kodenev E.G., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarova M.V., Bukhtiyarova G.A. Effect of Phosphorus Precursor, Reduction Temperature, and Support on the Catalytic Properties of Nickel Phosphide Catalysts in Continuous-Flow Reductive Amination of Ethyl Levulinate // Int. J. Mol. Sci. – 2022. – V. 23. – P. 1106.
135. Alberton A. L., Souza M. M. V. M., Schmal M. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts // Catal. Today. – 2007. – V. 123. – N. 1-4. – P. 257-264.
136. Schmidt F., Hoffmann C., Giordanino F., Bordiga S., Simon P., Carrillo-Cabrera W., Kaskel S. Coke location in microporous and hierarchical ZSM-5 and the impact on the MTH reaction // J. Catal. – 2013. – V. 307. – P. 238-245.

137. Wang Y., Nuzhdin A.L., Shamanaev I.V., Bukhtiyarova G.A. Flow synthesis of N-alkyl-5-methyl-2-pyrrolidones over $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ catalyst // *Mol. Catal.* – 2021. – V. 515. – P. 111884.
138. Wang H., Liu B., Liu F., Wang Y., Lan X., Wang S., Ali B., Wang T., Transfer hydrogenation of cinnamaldehyde catalyzed by Al_2O_3 using ethanol as a solvent and hydrogen donor // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2020. – V. 8. – N. 22. – P. 8195-8205.
139. Hanson B. E., Wieserman L. F., Wagner G. W., Kaufman R. A. Identification of acetone enolate on γ -alumina: implications for the oligomerization and polymerization of adsorbed acetone // *Langmuir.* – 1987. – V. 3. – N.4. – P. 549-555.
140. Prins R. J. Hydrogen spillover. Facts and fiction // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – N. 5. – P. 2714-2738.
141. Barbaro P., Liguori F., Oldani C., Moreno-Marrodán C. Sustainable Catalytic Synthesis for a Bio-Based Alternative to the Reach-Restricted N-Methyl-2-Pyrrolidone // *Adv. Sustainable Syst.* – 2020. – V. 4. – N. 5. – P. 1900117.
142. Chaudhari C., Shiraishi M., Nishida Y., Sato K., Nagaoka K. One-pot synthesis of pyrrolidones from levulinic acid and amines/nitroarenes/nitriles over the Ir-PVP catalyst // *Green Chem.* – 2020. – V. 22. – N. 22. – P. 7760-7764
143. Я. Ван, А. Л. Нуждин, И. В. Шаманаев, Г. А. Бухтиярова. Восстановительное аминирование карбонильных соединений на катализаторе $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ в проточном режиме // *Кинетика и катализ.* – 2022. – Т. 63, – № 6, – С. 743–748.
144. Yang Z. Y., Hao Y. C., Hu S. Q., Zong M. H., Chen Q., Li N. Direct Reductive Amination of Biobased Furans to N-Substituted Furfurylamines by Engineered Reductive Aminase // *Adv. Synth. Catal.* – 2021. – V. 363. – N. 4. – P. 1033-1037.
145. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Химия, 1974. – 320-325 с.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность научному руководителю в.н.с. канд. хим. наук Г.А. Бухтияровой за ценные замечания, предложения и помощь на протяжении всей исследовательской работы; канд. хим. наук А.Л. Нуждину за помощь в проведении каталитических экспериментов; канд. хим. наук И.В. Шаманаеву за помощь в приготовлении нанесённых никель-фосфидных катализаторов; сотрудникам ИК СО РАН за проведение физико-химических методов исследования катализаторов: канд. физ.-мат. наук Е.Ю. Герасимову (ПЭМ); А.Б. Аюпову (низкотемпературная адсорбция N_2); канд. хим. наук В.П. Пахаруковой (РФА); Е.Г. Коденеву (NH_3 -ТПД), канд. хим. наук М.В. Шашкову (ГХ/МС); Н.П. Яцко и Л.А. Сергеевой (химический анализ).

Автор хотел бы выразить особую благодарность всем сотрудникам ТНК по исследованию в области комплексной переработки ископаемого и растительного сырья за их помощь и поддержку.