

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

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

Научный руководитель: кандидат химических наук
Бухтиярова Галина Александровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор Карасик Андрей Анатольевич
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», руководитель Института

доктор химических наук, доцент
Локтева Екатерина Сергеевна
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится 21 июня 2023 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

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

Автореферат разослан

"27" апреля 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.х.н.

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Азотсодержащие соединения являются промышленно важными органическими веществами, которые широко используются в самых разных отраслях промышленности. Так, вторичные амины являются 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.

В последние годы особую актуальность приобретает разработка новых процессов переработки полупродуктов превращения биомассы, так называемых «молекул-платформ», такие как фурфурол, левулиновая кислота и др., которые впоследствии могут послужить заменителями ископаемого сырья при производстве продуктов тонкой химии и биотоплива. 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, в том числе N-алкил-5-метил-2-пирролидиноны. 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-пирролидинов. Данный процесс успешно реализован в присутствии катализаторов, содержащих платиновые металлы (Pt, Pd и Ru), однако высокая стоимость таких систем стимулировала поиск эффективных катализаторов на основе переходных металлов.

Основная масса исследований по вышеописанной тематике проводилась в автоклавных реакторах. Между тем, проточные реакторы имеют ряд преимуществ перед традиционными реакторами периодического действия, включая 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.

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. Поскольку процесс восстановительного аминирования эфиров левулиновой кислоты включает стадии, катализируемые металлическими (гидрирование) и кислотными (образование имина,

внутримолекулярное амидирование) центрами, 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 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

1. Впервые выполнен синтез N-замещённых 5-метил-2-пирролидонов путем взаимодействия этиллевулината с первичными аминами в присутствии водорода и никель-фосфидных катализаторов.
2. Обнаружено, что выход N-гексил-5-метил-2-пирролидона (ГМП) 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°C , 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 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 Ni₂P/SiO₂ также обеспечивает высокий выход вторичных аминов в реакции восстановительного аминирования различных альдегидов и кетонов *n*-гексиламином в проточном реакторе.

Теоретическая и 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 позволяет выбрать катализатор оптимального состава и способ его приготовления, что 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 Ni₂P-содержащих катализаторов, отличающихся природой носителя (Al₂O₃, SiO₂), предшественников активного компонента, условиями формирования фосфидной фазы, и сравнение их каталитических свойств в реакции восстановительного аминирования этиллевулината в присутствии водорода в проточном реакторе. В результате сравнительного исследования образцов 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. Для охарактеризования приготовленных катализаторов использованы современные физико-химические методы исследования: РФА, ПЭМ, ТПВ, NH₃-ТПД и др.

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 Ni₂P/SiO₂.
4. Результаты исследования катализатора Ni₂P/SiO₂ 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, полученные результаты согласуются с литературными данными (при наличии подобных исследований). 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 автора. 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 объём 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, описана научная новизна и практическая значимость, приведены сведения о методах исследования, вкладе автора в работу, количестве публикаций, сформулированы цель и задачи исследования.

Глава 1 представляет собой литературный обзор, где рассмотрены примеры использования гетерогенных катализаторов в реакциях восстановительного аминирования левоулиновой кислоты, её эфиров, карбонильных соединений, а также методы приготовления никель-фосфидных катализаторов. Основное внимание уделено синтезу *N*-алкил-5-метил-2-пирролидонов и вторичных аминов в присутствии катализаторов, содержащих

переходные металлы. В заключении к первой главе, на основании проведенного анализа российских и зарубежных источников, обоснован выбор катализатора, сформулирована цель настоящего исследования и задачи, которые необходимо выполнить для достижения цели.

В главе 2 приведены методики приготовления катализаторов. Описаны используемые в работе физико-химические методы исследования, методики проведения каталитических экспериментов, анализа реакционных смесей и продуктов реакции.

Нанесённые катализаторы были приготовлены пропиткой носителя (SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) по влагоёмкости водными растворами предшественников Ni и P, взятых в мольном соотношении $\frac{1}{2}$ (с использованием $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ или $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и H_3PO_3). После пропитки и термообработки образцы восстанавливали при различной температуре в контролируемых условиях (метод температурно-программируемого восстановления, ТПВ). Катализаторы были обозначены NiP/SiO₂ и NiP/Al₂O₃, соответственно, к обозначению катализатора дополнительно добавляли буквы «А» или «I», в зависимости от природы используемого фосфорсодержащего предшественника: гидрофосфата аммония (А) или фосфористой кислоты (I); а также цифры для обозначения температуры восстановления предшественника (450, 500, 550, 600 °С). Кроме того, был получен образец NiP/Al₂O₃_P методом “жидкофазного фосфидирования”, путем обработки нанесенных частиц металлического Ni (образец Ni/Al₂O₃) раствором трифенилфосфина в тетрадекане при повышенной температуре (250 °С) в среде водорода. В качестве «образцов сравнения» были приготовлены нанесённые металлические катализаторы Ni/SiO₂ и Ni/Al₂O₃ пропиткой носителя водным раствором $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с последующей сушкой, прокаливанием и восстановлением в потоке H₂ при 400 °С.

Образцы катализаторов исследованы следующими методами: химический анализ, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), температурно-программируемая десорбция NH₃ (NH₃-ТПД), твердотельный ЯМР и температурно-программируемое восстановление (ТПВ).

Каталитические эксперименты проводили на лабораторной установке в проточном реакторе (внутренний диаметр 9 мм и общая длина 265 мм) с неподвижным слоем катализатора. Сырье дозировали из бюретки с помощью жидкостного хроматографического насоса Gilson 305 (Gilson, Германия), для дозирования водорода использовали автоматический дозатор Bronkhorst (Bronkhorst High Tech, Нидерланды), сырье и водород поступало в реактор сверху вниз. Давление в системе поддерживается с помощью регулятора давления “до себя” (TESCOM, США).

Навеску катализатора в оксидной форме (750 мг, фракция 0,25-0,5 мм) 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 заданной температуры со скоростью нагрева 1 °С/мин и выдерживали при температуре восстановления в течение 1 часа.

После восстановления катализатора реактор охлаждали до температуры реакции, и в реактор подавали растворитель. Затем растворитель заменяли на реакционную смесь, содержащую этиллевулинат или карбонильное соединение (0,04 М) и амин (0,041 М). Реакцию проводили при температуре 170 °С, 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 стандарта. Пробы жидких продуктов начинали отбирать через 2 часа после подачи субстрата и следующие образцы отбирали каждые 30 мин в течение 2 часов. Конверсию субстратов, селективность и выход продуктов рассчитывали по результатам анализа, полученных усреднением трех проб, отобранных в интервале 3-4 часа 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) методом внутреннего стандарта. Режим нагрева колонки: 4 °С/мин от 40 до 140 °С, 10 °С/мин от 140 до 280 °С. Идентификацию продуктов проводили с помощью ГХ-МС (хроматограф Agilent 7000B Triple Quad) и ¹H, ¹³C ЯМР.

В главе 3 представлены результаты изучения физико-химических свойств никель-фосфидных катализаторов, отличающихся природой носителя (Al₂O₃, SiO₂) и предшественников активного компонента, условиями формирования фосфидной фазы; а также результаты исследования этих образцов в реакциях восстановительного аминирования этиллевулината и карбонильных соединений в проточном реакторе.

Раздел 3.1 содержит описание результатов исследования физико-химических свойств образцов. Перечень и основные физико-химические свойства катализаторов приведены в таблице 1.

Согласно данным элементного анализа, приготовленные образцы содержат примерно одинаковое количество никеля (6,2–7,3 масс.%). Образцы NiP/SiO₂_I содержат большее количество фосфора, чем катализаторы NiP/SiO₂_A. Увеличение температуры восстановления приводит к снижению содержания P в образцах NiP/SiO₂_I и NiP/SiO₂_A из-за образования летучих соединений (PH₃, P, P₂ и др.). Содержание фосфора в образцах NiP/Al₂O₃_I оказалось значительно выше, чем в образцах, нанесенных на силикатгель, что объясняется образованием фосфата алюминия на поверхности катализатора. С увеличением температуры восстановления удельная поверхность (S_{БЕТ}) катализаторов NiP/SiO₂_A, NiP/SiO₂_I и NiP/Al₂O₃ постепенно увеличивается.

Эта закономерность объясняется разложением фосфатных групп, находящихся в поровом пространстве катализаторов.

На рисунках 1 и 2 приведены рентгенограммы образцов NiP/SiO₂_A и NiP/SiO₂_I, отличающихся температурой восстановления. Видно, что рефлексы, характерные для фазы Ni₂P (JCPDS # 03-0953), появляются только при температуре, превышающей 550°C. Для образцов NiP/SiO₂_I, восстановленных при температуре 450 или 500 °С, основными продуктами являются оксидные фосфорсодержащие соединения (Рисунок 2).

Таблица 1 – Физико-химические свойства катализаторов

Катализатор	T _{восс} ^a , °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
NiP/Al ₂ O ₃ _P	250	6,9 ^б	н/о	н/о	1,3	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

Примечание. ^a T_{восс} – температура восстановления, ^б - содержание Ni в оксидных предшественниках.

На рентгенограмме образца NiP/Al₂O₃_I600 фиксируются дифракционные пики, характерные для фазы фосфида никеля Ni₂P. Методом РФА не обнаружено окристаллизованных никельсодержащих фаз при анализе образца NiP/Al₂O₃_P (после каталитических экспериментов), причиной этого является высокая дисперсность активной фазы (таблица 1). Образцы, нанесенные на SiO₂, содержат широкую линию при 2θ ~ 15–30° от аморфного SiO₂; приготовленные на Al₂O₃, содержат пики, характерные для γ-Al₂O₃ (JCPDS #29-0063).

Результаты исследования образцов никель-фосфидных катализаторов методом ПЭМ представлены в таблице 1 и на рисунке 3 (а-г). 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 в образцах NiP/SiO₂_I450, NiP/SiO₂_I500 и NiP/SiO₂_I550 составила 1,8, 3,0 и 3,2 нм, соответственно. Таким образом, использование H₃PO₃ в качестве фосфорного прекурсора способствует формированию наночастиц Ni₂P меньшего размера.

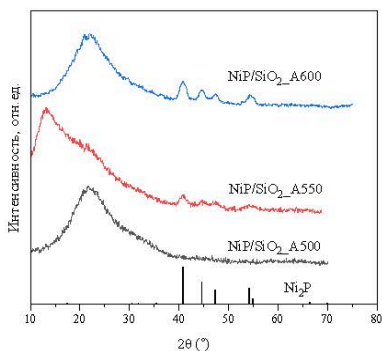


Рисунок 1 - Рентгенограммы образцов NiP/SiO₂_A500, NiP/SiO₂_A550 и NiP/SiO₂_A600

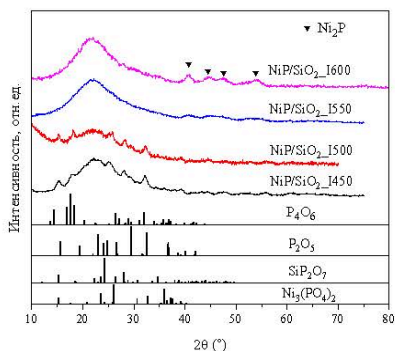


Рисунок 2 - Рентгенограммы образцов NiP/SiO₂_1450, NiP/SiO₂_1500, NiP/SiO₂_1550 и NiP/SiO₂_1600

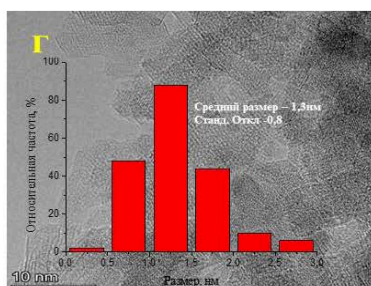
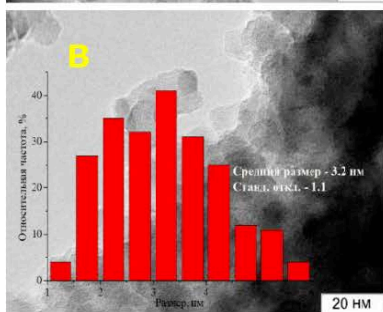
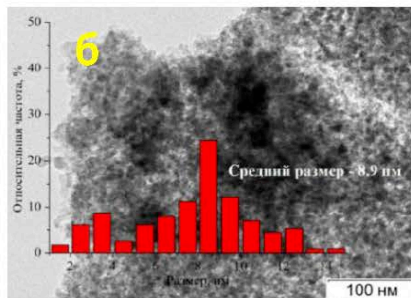
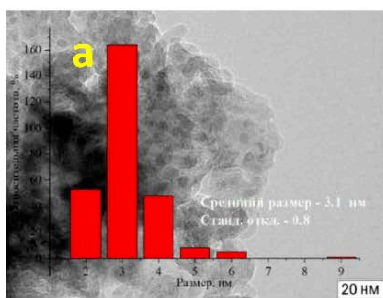


Рисунок 3 – Данные ПЭМ катализаторов (а) NiP/SiO₂_A600, (б) NiP/SiO₂_I550, (в) NiP/Al₂O₃_I600, (г) NiP/Al₂O₃_P

Средний размер частиц в образцах NiP/Al₂O₃_I550 и NiP/Al₂O₃_I600 составил 2,8 и 3,1 нм соответственно. Полученные результаты показывают, что увеличение температуры восстановления приводит к спеканию никель-фосфидных частиц (таблица 1). Катализатор NiP/Al₂O₃_P содержит частицы Ni₂P со средним размером 1,3 нм. Наличие фазы Ni₂P в образцах

подтверждается результатами измерения межплоскостных расстояний: наблюдаемые $dhkl$ можно отнести к карточке PDF Number:65-3544.

Результаты исследования образцов методом NH_3 -ТПД представлены в таблице 1 и на рисунке 4. На кривых NH_3 -ТПД образцов NiP/SiO_2_A600 , NiP/SiO_2_I450 и NiP/SiO_2_I500 наблюдается сигнал с $T_{макс}$ при температуре 231–250 °С (рисунок 4а), соответствующий слабым кислотным центрам, общее количество которых значительно превышает количество кислых центров в сравнении с исходным SiO_2 (84 мкмоль/г). Кислотность образцов NiP/SiO_2_I снижается при увеличении температуры восстановления от 450 до 550 °С, что можно объяснить уменьшением количества поверхностных Р-ОН групп.

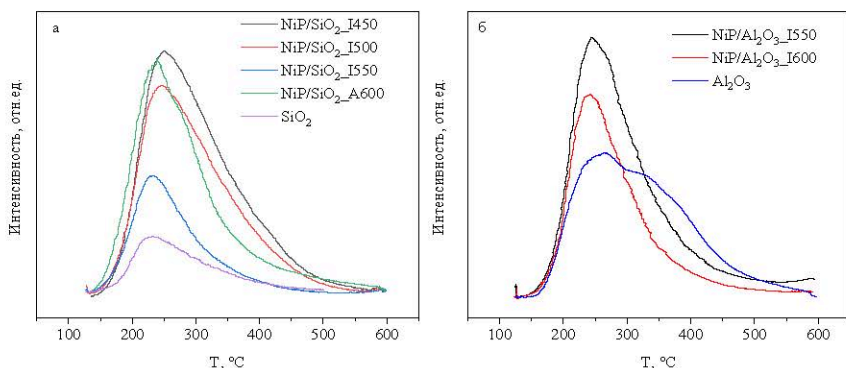


Рисунок 4 – Кривые NH_3 -ТПД образцов: (а) NiP/SiO_2_I450 , NiP/SiO_2_I500 , NiP/SiO_2_I550 , NiP/SiO_2_A600 , SiO_2 ; (б) $NiP/Al_2O_3_I550$, $NiP/Al_2O_3_I600$, Al_2O_3

Катализаторы $NiP/Al_2O_3_I$ содержат, как слабые кислотные центры, так и центры средней силы (Рисунок 4б). С увеличением температуры восстановления от 550 до 600 °С, кислотность образца снижается с 477 до 354 мкмоль/г (общая кислотность $\gamma-Al_2O_3$ 421 мкмоль/г). Количество слабых кислотных центров в катализаторах превышает их содержание в $\gamma-Al_2O_3$. В то же время, число кислотных центров средней силы снижается в ходе приготовления катализатора, что можно объяснить экранированием поверхности оксида алюминия фосфатными группами.

Таким образом, размер частиц никель-фосфидных катализаторов зависит от предшественника активного компонента и способа приготовления. Размер частиц образцов NiP/SiO_2_I , приготовленных методом ТПВ с использованием $Ni(OH)_2$ и H_3PO_3 в качестве прекурсоров, был меньше, чем у образцов NiP/SiO_2_A , приготовленных с использованием $Ni(CH_3COO)_2$ и $(NH_4)_2HPO_4$, при этом размер частиц увеличивается с увеличением температуры восстановления. Образцы $NiP/Al_2O_3_I$ содержат избыточное количество фосфора в результате образования фосфата алюминия на поверхности носителя. Использование жидкофазного способа приготовления

позволяет получить образец NiP/Al₂O₃_P с малыми размерами частиц (1,3 нм) и без избытка фосфора. Концентрация кислотных центров и содержание P в никель-фосфидных катализаторах, приготовленных методом ТПВ, уменьшается с увеличением температуры восстановления.

Раздел 3.2 содержит описание результатов исследования каталитических свойств никель-фосфидных катализаторов в реакции восстановительного аминирования этиллевулината (ЭЛ), для сравнения различных образцов использовали *n*-гексилламин (ГА).

В ходе изучения реакции установлено, что в качестве основного продукта образуется N-гексил-5-метил-2-пирролидон (ГМП), кроме этого среди продуктов реакции были обнаружены γ -валеролактон (ГВЛ), ненасыщенные N-гексил-5-метил-2-пирролидоны (ГМДП), имин (этил-4-(гексилимино)пентаноат, ЭГП), этанол и дигексилламин.

Первой стадией процесса является образование промежуточного имина в результате взаимодействия ЭЛ и *n*-гексилламина. Превращение промежуточного имина (ЭГП) в ГМП может происходить по двум маршрутам: 1) через гидрирование ЭГП 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. Одновременно с этим, гидрирование ЭЛ до этил-4-гидроксипентаноата с последующей его циклизацией приводит к образованию побочного продукта, γ -валеролактона. Побочной реакцией является также димеризация *n*-гексилламина. Предлагаемая схема превращения ЭЛ в ходе восстановительного аминирования представлена на рисунке 5.

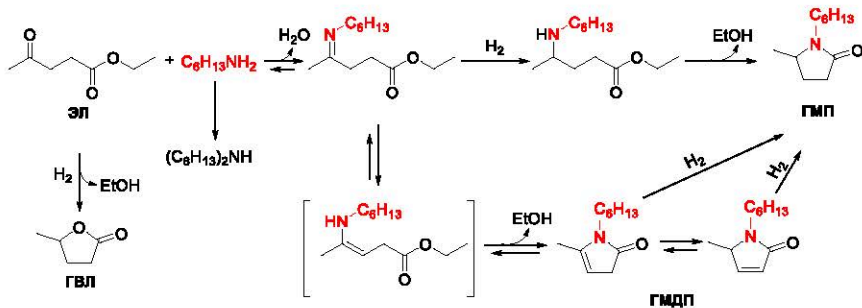


Рисунок 5 – Схема восстановительного аминирования ЭЛ на катализаторах NiP/SiO₂

Результаты сравнительного исследования каталитических свойств никель-фосфидных катализаторов в реакции восстановительного аминирования ЭЛ *n*-гексилламином приведены в таблице 2. Сравнение результатов исследования катализаторов NiP/SiO₂_A500, NiP/SiO₂_A550 и NiP/SiO₂_A600, полученных в одинаковых условиях при температуре 170 °C (Таблица 2, строки 1, 3, 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%). Таким образом, температура восстановления 600 °С является оптимальной для образцов серии NiP/SiO₂_A.

Таблица 2 – Восстановительное аминирование ЭЛ н-гексиламином на никелевых катализаторах в проточном реакторе



№	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 ⁶	0	87	85
13	NiP/Al ₂ O ₃ _I550	160	95	9 ⁶	<0.5	87	83
14	NiP/Al ₂ O ₃ _I600	160	99	7 ⁶	0	89	88
15	NiP/Al ₂ O ₃ _P	170	83	0	13	86	69
16	Ni/Al ₂ O ₃	150	100	28 ⁶	0	50	50
17	Ni/SiO ₂	170	97	13	<1	86	83

Примечание. 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 H₂ 30 мл/мин. ^a Поток жидкости 15 мл/ч и загрузка катализатор 1000 мг; ⁶ также образуется 1,4-пентандиол.

Сравнение каталитических свойств образцов NiP/SiO₂_I450, NiP/SiO₂_I500, NiP/SiO₂_I550 в тех же условиях при температуре 170 °С (Таблица 2, 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%.

Из представленных данных видно, что с увеличением температуры восстановления образцов NiP/SiO₂_I и NiP/SiO₂_A снижается доля ГМДП и увеличивается доля ГВЛ в продуктах реакции. Видимо, снижение концентрации кислотных центров при увеличении температуры восстановления катализаторов NiP/SiO₂_I (Таблица 1) приводит к снижению скорости конденсации ЭЛ и н-гексилamina и уменьшению выхода пирролидона. Уменьшение доли ГМДП в продуктах свидетельствует об увеличении гидрирующей способности катализаторов по мере увеличения температуры восстановления благодаря формированию большего количества частиц Ni₂P. Катализаторы NiP/SiO₂_I450, NiP/SiO₂_I500, NiP/SiO₂_I550 показывают селективность по ГМП, сопоставимую с селективностью катализатора NiP/SiO₂_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.

В случае катализаторов, приготовленных на оксиде алюминия, выход ГМП оказался ниже, чем для катализатора NiP/SiO₂_A600 (Таблица 2, строки 12–14 и 4). Катализаторы 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 температуре 160 °С (Таблица 2, 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 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, что увеличивает скорость гидрирования карбонильной группы и, соответственно, снижает селективность по ГМП.

Катализатор NiP/Al₂O₃_P, приготовленный методом жидкофазного фосфидирования, уступает по каталитическим свойствам катализатору NiP/SiO₂_A600. Металлический катализатор Ni/Al₂O₃ 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 2, строка 16). Катализатор Ni/SiO₂ обеспечивает сопоставимую с NiP/SiO₂_A600 конверсию ЭЛ, однако селективность по ГМП в данном случае ниже (Таблица 2, строка 17).

При использовании катализаторов NiP/SiO₂_I500, NiP/SiO₂_I550 увеличение температуры реакции от 170 до 180 °С (Таблица 2) приводит к

увеличению конверсии ЭЛ, но при этом уменьшается селективность образования ГМП из-за увеличения доли ГВЛ в продуктах реакции: от 2 до 6% в случае катализатора NiP/SiO₂_I500, от 3 до 13% при использовании катализатора NiP/SiO₂_I550. В случае образцов NiP/SiO₂_A500, NiP/SiO₂_I450, обладающих более низкой гидрирующей активностью, повышение температуры до 180 °С, а также увеличение времени контакта, приводило к увеличению выхода ГМП (Таблица 2) вследствие повышения конверсии ЭЛ и снижения образования ГМДП.

Таким образом, образец NiP/SiO₂_A600 обеспечивает максимальный выход ГМП среди всех исследованных никель-фосфидных 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.

Прежде всего, было изучено влияние природы растворителя на протекание реакции, в качестве растворителя использовали метнол, изопропанол и толуол (Таблица 3, строки 1–3). Наибольший выход целевого продукта получен в толуоле, тогда как при использовании спиртовых растворителей (изопропанола и метанола) выход ГМП снижается в результате протекания побочной реакции алкилирования *n*-гексиламина. Таким образом, толуол является оптимальным растворителем для проведения данной реакции.

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, строки 1 и 4), тогда как уменьшение скорости потока H₂ до 15 мл/мин приводит к небольшому снижению выхода ГМП до 87% (Таблица 3, строки 1 и 5). Между тем, изменение давления в интервале от 10 до 30 бар не оказывает значительного влияния на конверсию ЭЛ и выход ГМП (Таблица 3, строки 1, 6 и 7). 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, строки 7 и 8), тогда как противоположная тенденция наблюдается при уменьшении загрузки катализатора (Таблица 3, строки 1 и 9).

Образование дигексиламина в ходе реакции, вероятно, связано с конденсацией молекул *n*-гексиламина на поверхности катализатора в присутствии водорода. Данная реакция является конкурирующей с реакцией образования имина и приводит к снижению выхода ГМП при соотношении ЭЛ/*n*-гексиламин ~1. В связи с этим, использование 20%-ного избытка амина позволяет увеличить выход целевого пирролидона до 98% (Таблица 3, строки 8 и 10).

Анализ результатов экспериментов, описанных выше, позволил выбрать катализатор оптимального состава для проведения реакций восстановительного аминирования ЭЛ *n*-гексисламином (NiP/SiO₂_A600) и оптимальные условия реакции для получения максимального выхода целевого

продукта: 170 °С, 10 бар, скорость потока H₂ 30 мл/мин, скорость потока жидкости 20 мл/ч. Эти условия были выбраны для изучения влияния структуры первичного амина на восстановительное аминирование ЭЛ в присутствии катализатора NiP/SiO₂_A600.

Таблица 3 – Восстановительное аминирование этиллевулината *n*-гексиламином на катализаторе NiP/SiO₂_A600



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

Примечание. Условия экспериментов: этил левулинат (0.04 М), n-гексиламин (0.041 М), загрузка катализатора (750 мг), 170°С. Конверсию, селективность и выход рассчитывали по превращению этиллевулината. ^а Загрузка катализатора 500 мг; ^б n-гексиламин (0.048 М); ^в имин и неустановленные продукты.

n-Бутиламин реагирует с EL с образованием *N*-бутил-5-метил-2-пирролидона с выходом 83% (Таблица 4, строка 2). Более низкая селективность по пирролидону, вероятно, объясняется испарением низкокипящего бутиламина (температура кипения 78 °С) из исходной реакционной смеси. Показано, что повышение концентрации бутиламина в реакционной смеси до 0,05 М увеличивает выход целевого продукта до 91% (Таблица 4, строка 3). В отличие от алифатических аминов, использование анилина и *n*-толуидина в этой реакции обеспечивает выход соответствующего пирролидона на уровне только 67% и 70% (Таблица 4, строки 4 и 5), что объясняется более слабыми нуклеофильными свойствами ароматических аминов.

Кроме того, мы исследовали взаимодействие ЭЛ с 1-нитропропаном в тех же условиях. 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 4, строка 6). Таким образом, наблюдаемый в данном случае выход пирролидона намного ниже результатов, полученных с первичными алифатическими аминами.

Изучение стабильности катализатора NiP/SiO₂_A600 в реакции восстановительного аминирования этиллевулината гексиламином (условия реакции: толуол, 170 °С, 10 бар, расход жидкости 20 мл/ч, расход H₂ 30 мл/мин) показало, что конверсия ЭЛ и выход ГМП оставались неизменными в течение 6 часов (Рисунок 6). Отработанный катализатор исследовали методами элементного анализа и РФА. Было обнаружено, что содержание Ni после реакции заметно не отличалось от исходного, а на рентгенограмме отработанного катализатора присутствуют пики, относящиеся к фазе Ni₂P (Рисунок 7). Следовательно, можно сделать вывод, что катализатор Ni₂P/SiO₂ демонстрирует хорошую стабильность, и его структура не претерпевает видимых изменений в ходе реакции.

Таблица 4 – Влияние структуры первичных аминов на восстановительное аминирование ЭЛ на катализаторе NiP/SiO₂_A600.

№	Амино/нитро соединение	X(ЭЛ), %	S, %			Выход, %
			ГВЛ	другие ⁶	пирролидон	
1	гексиламин	98	4	0	96	94
2	бутиламин	97	14	0	86	83
3 ^a	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

Примечание. 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. ^a Концентрация бутиламина 0.05 М; ⁶ имин и неустановленные продукты.

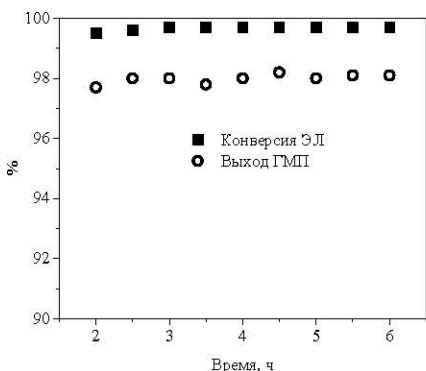


Рисунок 6 – Зависимость конверсии ЭЛ и выхода ГМП от времени на катализаторе NiP/SiO₂_A600 в непрерывном режиме

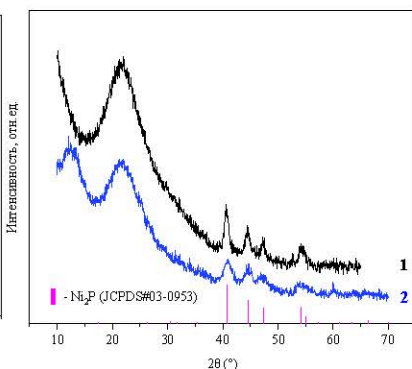


Рисунок 7 – Рентгенограммы образцов NiP/SiO₂_A600 до (1) и после (2) реакции

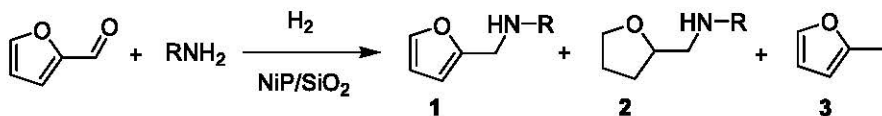
Раздел 3.3 содержит результаты исследования каталитических свойств катализатора NiP/SiO₂_A600 в реакции восстановительного аминирования карбонильных соединений различного строения.

Результаты исследования катализатора NiP/SiO₂_A600 в реакции восстановительного аминирования фурфурола *n*-гексиламином представлены в таблице 5, во всех экспериментах наблюдалась количественная конверсия фурфурола (100%). Показано, что в реакции фурфурола с небольшим избытком *n*-гексилamina (амин/фурфурол = 1,02) при 140 °С выход *N*-гексилфурфуриламина (1) составила 87% (Таблица 5, строка 1). Кроме того, в продуктах присутствовал вторичный амин – продукт гидрирования фуранового кольца в целевом продукте (2), 2-метилфуран (3) и дигексиламин. Повышение температуры реакции от 140 до 150 °С снижает селективность по целевому продукту (Таблица 5, строка 2) за счет его гидрирования. Использование изопропанола в качестве растворителя также приводит к уменьшению образования *N*-гексилфурфуриламина (Таблица 5, строка 3) вследствие образования большего количества побочных продуктов и алкилирования *n*-гексилamina спиртом. Использование избыточного количества *n*-гексилamina позволяет увеличить выход целевого продукта до 89–94%.

Показано, что в реакции фурфурола с *n*-бутиламином и ароматическими аминами (анилин и *p*-толуидин) выход целевого продукта снижается. В первом случае это обусловлено испарением низкокипящего *n*-бутиламина из исходной

реакционной смеси. Во втором - более слабыми нуклеофильными свойствами субстратов по сравнению с *n*-гексиламином.

Таблица 5 – Восстановительное аминирование фурфурола на катализаторе NiP/SiO₂_A600 в проточном ректоре



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

Примечание. Условия экспериментов: фурфурол (0.04M), загрузка катализатора (750 мг), толуол, 140 °C, общее давление 10 бар, скорость подачи реакционной смеси 20 мл/ч, скорость подачи H₂ 30 мл/мин. Выход рассчитаны по данным ГХ на основании превращения фурфурола. ^a T=150 °C; ^b растворитель изопропанол.

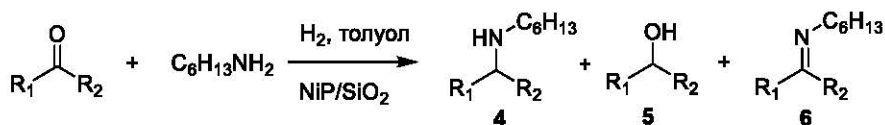
В таблице 6 приведены результаты исследования природы карбонильного соединения на каталитические свойства образца NiP/SiO₂_A600, реакции проводились с 20%-ным избытком *n*-гексилamina. Обнаружено, что *n*-гепталь и 3-фенилпропаль обеспечивают более высокий выход вторичного амина (4) в реакции с *n*-гексиламином, чем производные бензальдегида (Таблица 6, строки 1–6), что объясняется более сильной электрофильной природой алифатических альдегидов. В случае *p*-метоксибензальдегида, наблюдается уменьшение выхода целевого продукта по сравнению с *p*-метилбензальдегидом (Таблица 6, строки 3 и 4), что, вероятно, связано с более сильным электронодонорным эффектом от метоксигруппы. Введение Cl-заместителя в пара-положение бензальдегида значительно уменьшает скорость гидрирования промежуточного имина, в результате выход вторичного амина не превышал 61% (Таблица 6, строка 5).

Увеличение температуры реакции до 170 °С позволяет повысить выход целевого продукта до 84% (Таблица 6, строка 6).

Использование 2-гептанона приводит к уменьшению выхода вторичного амина по сравнению с *n*-гептаналем вследствие более слабых электрофильных свойств кетона (Таблица 5, 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, получен самый низкий выход целевого продукта из-за образования большого количества этилбензола в побочной реакции (Таблица 5, строка 8).

Таким образом, выход продукта восстановительного аминирования зависит от природы карбонильного соединения и уменьшается в следующем ряду: алифатические альдегиды > алифатические кетоны ~ ароматические альдегиды > ароматические кетоны, что объясняется снижением электрофильных свойств в данной последовательности.

Таблица 6 – Восстановительное аминирование карбонильных соединений *n*-гексиламином на катализаторе NiP/SiO₂_A600



№	Субстрат	Т, °С	X, %	Выход, %			
				4	5	6	другие
1	<i>n</i> -гептаналь	150	100	99	0	0	1 ^а
2	3-фенилпропаналь	150	100	97	0	0	3 ^а
3	<i>n</i> -метилбензальдегид	150	100	96	4	0	н/о
4	<i>n</i> -метоксибензальдегид	150	100	92	0	2	6 ^б
5	<i>n</i> -хлорбензальдегид	150	>99	61	11	28	н/о
6	<i>n</i> -хлорбензальдегид	170	100	84	11	5	н/о
7	гептанон-2	170	>99	96	4	0	0
8	ацетофенон	170	92	54	0	0	38 ^в

Примечание. Условия экспериментов: R₁COR₂ (0.04M), гексиламин (0.048 M), загрузка катализатора (750 мг), толуол, общее давление 10 бар, скорость подачи реакционной смеси 20 мл/ч, скорость подачи H₂ 30 мл/мин. Конверсия и выход рассчитаны по данным ГХ на основании превращения карбонильного соединения. ^а третичный амин; ^б 4-метиланизол; ^в этилбензол.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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 n-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.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Wang Y., Nuzhdin A.L., Shamanaev I.V., Bukhtiyarova G.A. Flow synthesis of N-alkyl-5-methyl-2-pyrrolidones over Ni₂P/SiO₂ 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 Ni₂P/SiO₂ 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 Ni₂P 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 SiO₂ и Al₂O₃: 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 Ni₂P/SiO₂ катализаторах // VI школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (г. Красноярск) 2022. – С. 65.

ВАН Ячжоу

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛЬ-
ФОСФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ
ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ ЭТИЛЛЕВУЛИНАТА И
КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук.

Подписано в печать 20.04.2023. Заказ № 12. Формат 60×84/16. Усл. Печ. л. 1.
Тираж 100 экз.

Отпечатано в полиграфическом участке Института катализа СО РАН 630090,
Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5