

УДК 544.478+665.658

***IN SITU* СФОРМИРОВАННЫЕ НИКЕЛЬФОСФИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЯ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

© 2021 г. М. А. Голубева*

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 Россия

*E-mail: vinnikova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 19.11.2020 г.

После доработки 06.04.2021 г.

Принята к публикации 19.07.2021 г.

Получены нанесенные никельфосфидные катализаторы, сформированные *in situ* в реакционной среде из водорастворимых и маслорастворимых предшественников в ходе гидропревращения левоулиновой кислоты, содержащие кристаллические фазы $Ni_{12}P_5$ и $Ni(PO_3)_2$. Показано, что при гидрировании левоулиновой кислоты в толуоле в присутствии NiP–ТОР более низкая температура и более короткое время реакции способствуют образованию γ -валеролактона (100% селективность). Более высокая температура и более длительное время реакции приводят к образованию валерьяновой кислоты (94% селективность). При гидрировании левоулиновой кислоты в этаноле в присутствии $NiP-H_3PO_2$ основным продуктом реакции является этиллевулинат (95% селективность).

Ключевые слова: гидродеоксигенация, гидрирование, левоулиновая кислота, γ -валеролактон, валерьяновая кислота, фосфид никеля

DOI: 10.1134/S2414215821010032

Биомасса — один из наиболее перспективных возобновляемых источников энергии. Основными компонентами лигноцеллюлозной биомассы являются лигнин, целлюлоза и гемицеллюлоза. Посредством высокотемпературного кислотнокатализируемого гидролиза лигноцеллюлозной биомассы получают левоулиновую кислоту, используемую в дальнейшем органическом синтезе [1–3]. Значительная часть продуктов переработки левоулиновой кислоты образуется посредством реакций гидрирования и гидродеоксигенации.

В качестве катализаторов гидрирования и гидродеоксигенации кислородсодержащих субстратов наиболее часто используются благородные металлы, неблагородные переходные металлы и сульфиды переходных металлов, нанесенные на кислотный или нейтральный носитель [4–6], реже — карбиды, фосфиды и нитриды переходных металлов [5–7].

Фосфиды переходных металлов используются в гидропроцессах как в нанесенном, так и в нанесенном на носители виде. Нанесенные фосфиды металлов ранее были изучены в гидропревращениях фенолов [8–12], высших жирных кислот и их эфиров [13–15].

В работах [16–18] был предложен метод гидродеоксигенации кислородсодержащих соедине-

ний в присутствии фосфидов переходных металлов, который включал образование активной фазы нанесенных фосфидов *in situ* непосредственно в реакторе гидродеоксигенации. Данный метод хорошо известен для гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков в присутствии сульфидов переходных металлов, которые за счет образования в реакционной среде H_2S могут формироваться *in situ* из оксидов [19].

Цель работы — получение фосфидов никеля *in situ* в реакционной среде и исследование их каталитической активности в процессах гидропревращения левоулиновой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Никеля(II) ацетат тетрагидрат (Sigma-Aldrich, 98%) и гипофосфористая кислота (Sigma-Aldrich, 50 мас. % в H_2O) были использованы в качестве предшественников для получения катализатора $NiP-H_3PO_2$. Никеля(II) 2-этилгексаноат (Sigma-Aldrich, 78 мас. % в 2-этилгексановой кислоте) и триоктилфосфин (Acros Organics, 90%) были использованы в качестве предшественников для получения катализатора NiP–ТОР. Левоулиновая кислота (Sigma-Aldrich, >97%) была использована в качестве субстрата в гидрировании, толу-

ол (ООО “Компонент-реактив”, >99%) и этанол (ООО “АО Реахим”, >99%) – в качестве растворителей. Ацетон (ООО “Компонент-реактив”, техн.), петролейный эфир 70/100 (ООО “Компонент-реактив”, техн.), газы H_2 (Air Liquide, $\geq 98\%$), Ar (Air Liquide, $\geq 98\%$) также были использованы в работе. Для удаления воды этанол выдерживали над молекулярными ситами 3Å (Sigma-Aldrich, гранулы, 3.2 мм). Остальные реагенты были использованы без дополнительной очистки.

Катализаторы на основе фосфида никеля получали с использованием водорастворимых и маслорастворимых предшественников в сларри-реакторе из нержавеющей стали *in situ* в ходе проведения каталитических испытаний. Смесь ацетата никеля(II) (или 2-этилгексаноата никеля(II)) и гипофосфористой кислоты (или триоктилфосфина) с молярным соотношением $P/Ni = 2$ и 5 мас. % раствора левулиновой кислоты (молярное соотношение субстрат/ $Ni = 25$) в этаноле (или толуоле) загружали в реактор. Начальное давление H_2 составляло 5 МПа. Реактор нагревали до 250–350°C в течение 1–6 ч при интенсивном перемешивании. Жидкие продукты отделяли от катализатора центрифугированием (5000 об./мин). Полученные катализаторы были названы NiP– H_3PO_2 и NiP–ТОР соответственно. Для удаления остатков водорастворимых и маслорастворимых предшественников NiP– H_3PO_2 промывали водой, а затем ацетоном, а NiP–ТОР – петролейным эфиром. Катализаторы сушили и хранили в инертной среде аргона.

Качественный анализ жидких продуктов проводили с использованием газо-жидкостного хроматографа Thermo Focus DSQ II (ThermoFischer Scientific) с масс-спектрометрическим детектором, капиллярной колонкой Varian VF-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), гелием в качестве газа-носителя. Для идентификации компонентов использовали NIST/EPA/NIH базы данных. Количественный анализ жидких продуктов проводили с использованием газо-жидкостного хроматографа Кристаллок 4000М (ООО “Научно-производственная фирма “Мета-хром”) с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой SPB-1 (Supelco Incorporated, 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), гелием в качестве газа-носителя. Для хроматографического анализа и обработки хроматограмм было использовано NetChromWin программное обеспечение.

Рентгенофазовый анализ образцов катализаторов проводили с помощью Rotaflex RU-200 дифрактометра (CuK_α излучение) с D/Max-RC гониометром (Rigaku Corporation), скорость вращения составляла $1^\circ 2\theta/\text{мин}$, шаг 0.04° , диапазон 10° – $90^\circ 2\theta$. Качественный фазовый анализ образцов был проведен с применением PDF-2 ICDD

базы данных с помощью MDI Jade® программного обеспечения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сформированные *in situ* никельфосфидные катализаторы были исследованы методом рентгенофазового анализа. Было подтверждено формирование кристаллической никельфосфидной фазы в образцах катализаторов NiP–ТОР, полученных спустя 6 ч реакции при 300–350°C в толуоле (рис. 1а), и в образцах катализаторов NiP– H_3PO_2 , полученных спустя 6 ч реакции при 250–350°C в этаноле (рис. 1б). NiP–ТОР, полученный при 250°C, не был отделен центрифугированием из реакционной среды. Во всех образцах катализаторов были идентифицированы фазы фосфида никеля состава $Ni_{12}P_5$ (PDF# 22–1190), а также фаза метафосфата никеля $Ni(PO_3)_2$ (PDF# 28–0708). Отнесение части рефлексов осуществить не удалось.

Каталитическая активность фосфидов никеля NiP–ТОР и NiP– H_3PO_2 , сформированных *in situ*, была изучена в гидрировании левулиновой кислоты. Все превращения левулиновой кислоты протекали на металлических (Ni в $Ni_{12}P_5$) и кислотных (фосфатная группа в $Ni(PO_3)_2$ проявляет свойства кислотного центра Бренстеда, а Ni^{2+} в $Ni(PO_3)_2$ – кислотного центра Льюиса) активных центрах [16].

Исследования влияния температуры на выход продуктов реакции проводили в течение 6 ч. Конверсия левулиновой кислоты в толуоле в присутствии сформированного *in situ* фосфида никеля NiP–ТОР достигала 100%. Среди продуктов гидрирования левулиновой кислоты были идентифицированы γ -валеролактон и валерьяновая кислота (рис. 2а). При 250°C с селективностью 100% образовывался γ -валеролактон, который получается из левулиновой кислоты двумя способами: дегидратацией левулиновой кислоты с образованием γ -лактона 4-гидрокси-3-пентеновой кислоты и последующим восстановлением до γ -валеролактона или восстановлением левулиновой кислоты до 4-гидроксивалерьяновой кислоты и последующей дегидроциклизацией в γ -валеролактон (схема 1) [20, 21]. При повышении температуры до 300°C селективность по γ -валеролактону снижалась до 61%, среди продуктов реакции также была идентифицирована валерьяновая кислота, селективность по которой составляла 39%. Валерьяновая кислота образуется двумя путями – дегидратацией и последующим гидрированием 4-гидроксивалерьяновой кислоты [22, 23] и дециклизацией γ -валеролактона с последующим гидрированием (схема 1) [24]. При дальнейшем повышении температуры реакции до

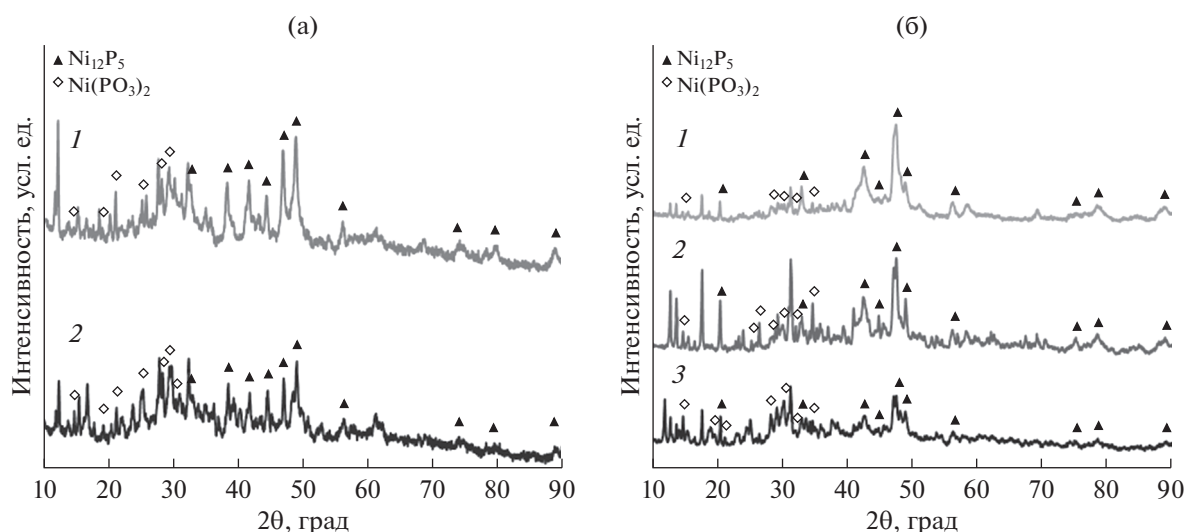


Рис. 1. Дифрактограммы образцов катализаторов: (а) NiP–TOP, полученных *in situ* с использованием маслорастворимых предшественников в толуоле при: (1) 300°C, (2) 350°C; (б) NiP–H₃PO₂, полученных *in situ* с использованием водорастворимых предшественников в этаноле при: (1) 250°C, (2) 300°C, (3) 350°C.

350°C селективность по γ -валеролактону снижалась до 6%, а по валерьяновой кислоте возрастала до 94%. Таким образом, более низкая температу-

ра (250°C) способствовала образованию γ -валеролактона, а более высокая температура (350°C) – образованию валерьяновой кислоты.

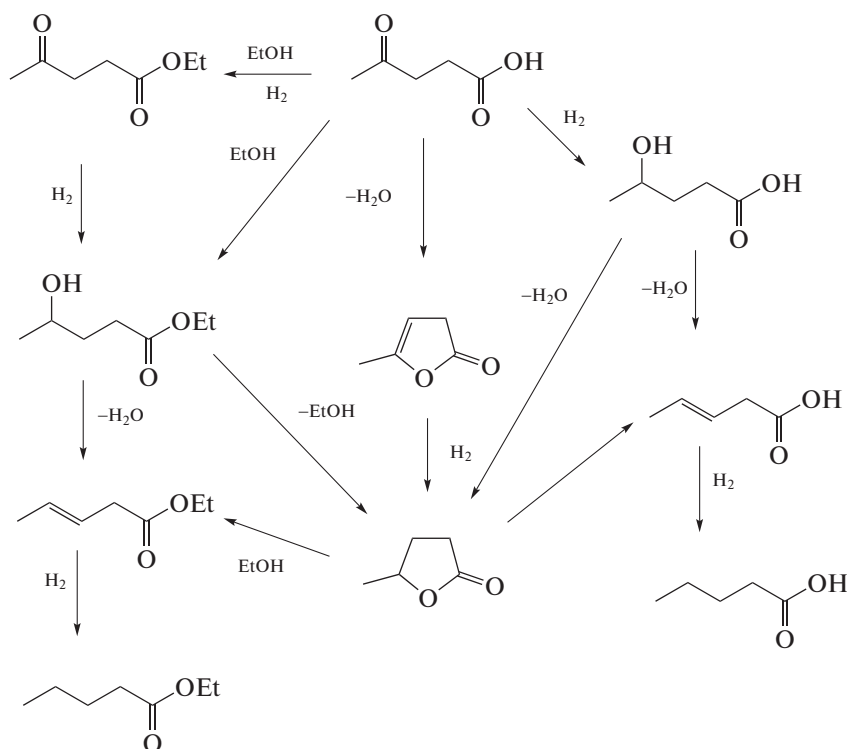


Схема 1. Пути превращения левулиновой кислоты в присутствии никельфосфидных катализаторов.

Конверсия левулиновой кислоты в этаноле в присутствии сформированного *in situ* фосфида никеля NiP–H₃PO₂ достигала 100%. Среди продуктов

гидрирования левулиновой кислоты были идентифицированы этиллевулинат, γ -валеролактон и этилвалерат (рис. 2б), основной продукт реакции – этил-

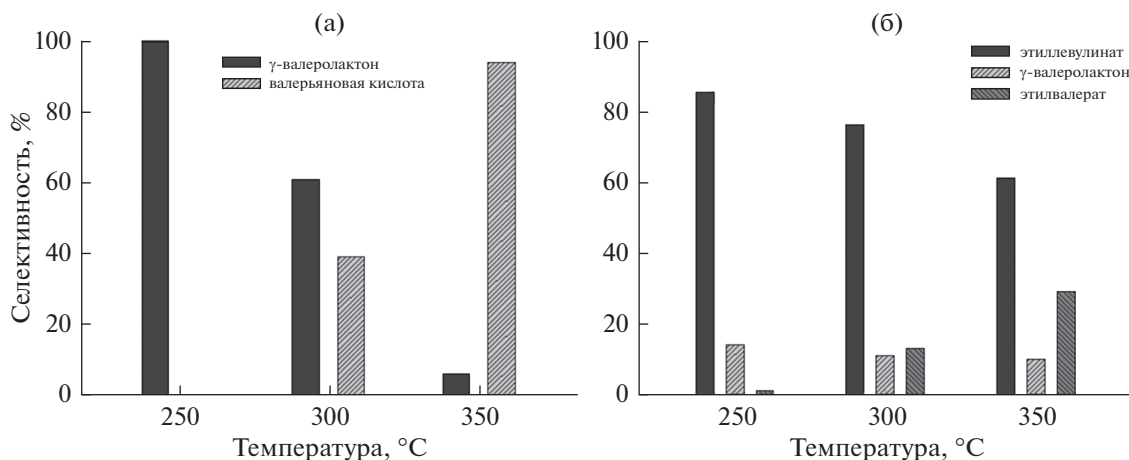


Рис. 2. Влияние температуры реакции на распределение продуктов гидрирования левулиновой кислоты (5 МПа, 6 ч): (а) в толуоле в присутствии NiP-TOP, (б) в этаноле в присутствии NiP-H₃PO₂.

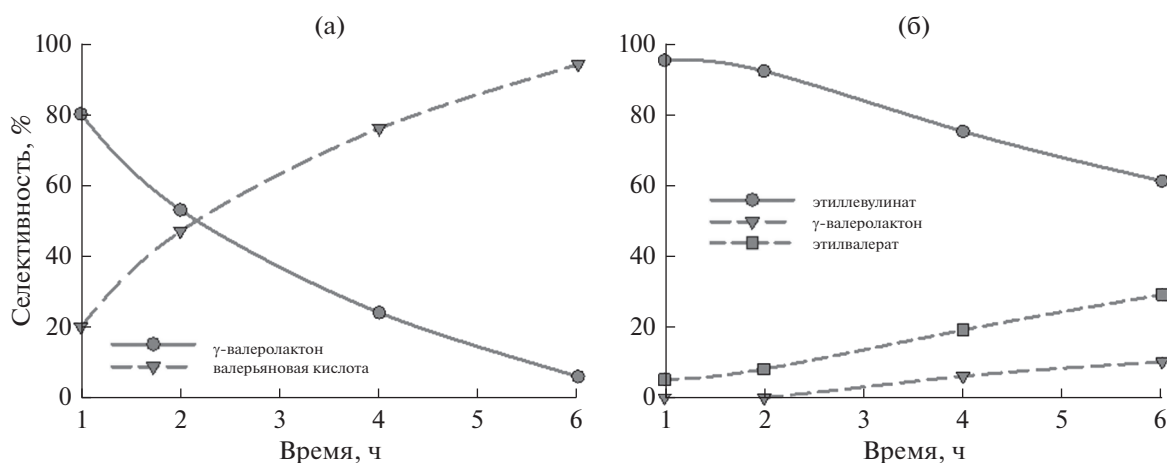


Рис. 3. Влияние времени реакции на распределение продуктов гидрирования левулиновой кислоты (350 °C, 5 МПа): (а) в толуоле в присутствии NiP-TOP, (б) в этаноле в присутствии NiP-H₃PO₂.

левулинат (схема 1). При повышении температуры селективность по этиллевулинату и γ -валеролактону снижалась, а селективность по этилвалерату возрастала. Наиболее высокая селективность по этиллевулинату составляла 85% при 250 °C, по γ -валеролактону – 14% при 250 °C, по этилвалерату – 29% при 350 °C.

Исследования влияния времени реакции на выход продуктов проводили при температуре 350 °C. Конверсия левулиновой кислоты в толуоле в присутствии сформированного *in situ* фосфида никеля NiP-TOP достигала 100%. Среди продуктов гидрирования левулиновой кислоты были идентифицированы γ -валеролактон и валерьяновая кислота (рис. 3а). С увеличением времени реакции селективность по γ -валеролактону снижалась, а селективность по валерьяновой кислоте увеличивалась. Наиболее высокая селективность

по γ -валеролактону была достигнута спустя 1 ч реакции и составляла 80%, наиболее высокая селективность по валерьяновой кислоте – спустя 6 ч реакции и составляла 94%. Таким образом, проведение реакции в течение более короткого времени позволяло получать γ -валеролактон, а в течение более длительного времени – валерьяновую кислоту. Так как полная конверсия левулиновой кислоты была достигнута спустя 1 ч реакции, можно сделать вывод о том, что образование валерьяновой кислоты протекало через образование γ -валеролактона и пентеновой кислоты (схема 1).

Конверсия левулиновой кислоты в этаноле в присутствии сформированного *in situ* фосфида никеля NiP-H₃PO₂ достигала 100%. Среди продуктов гидрирования левулиновой кислоты были идентифицированы этиллевулинат, γ -валеролактон и этилвалерат (рис. 3б). Наиболее высокая се-

лентивность по этиллевулинату составляла 95% спустя 1 ч реакции, по γ -валеролактону – 10% спустя 6 ч реакции, а по этилвалерату – 29% спустя 6 ч реакции.

Таким образом использование маслорастворимых и водорастворимых предшественников никеля и фосфора позволяет получать *in situ* образцы катализаторов, содержащие фазу фосфида никеля $Ni_{12}P_5$ и фазу метафосфата никеля $Ni(PO_3)_2$. Полученные катализаторы проявляют активность в гидрировании и гидродеоксигенации левулиновой кислоты. Наличие фазы фосфата в образце способствует протеканию кислотно-катализируемых реакций [16]. Гидрирование левулиновой кислоты в толуоле в присутствии NiP–TOP протекает с образованием γ -валеролактона и валерьяновой кислоты. Более низкая температура и меньшее время проведения процесса способствуют образованию γ -валеролактона, а более высокая температура и большая продолжительность реакции – образованию валерьяновой кислоты. Гидрирование левулиновой кислоты в этаноле в присутствии NiP– H_3PO_2 протекает с образованием этиллевулината, γ -валеролактона и этилвалерата, основным продуктом реакции является этиллевулинат. Таким образом, варьируя условия протекания процесса, предшественники фосфидного катализатора и растворитель удается получать с высокой селективностью такие продукты, как γ -валеролактон, валерьяновая кислота и этиллевулинат.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии ИХХС РАН”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Голубева Мария Андреевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3741-7833>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fitzpatrick S.W.* Feedstocks for the Future. Washington, DC: American Chemical Society, 2006. P. 271–287. <https://doi.org/10.1021/bk-2006-0921.ch020>

2. *Rackemann D.W., Doherty W.O.S.* The conversion of lignocellulosics to levulinic acid // *Biofuel. Bioprod. Biorefin.* 2011. V. 5. P. 198–214. <https://doi.org/10.1002/bbb.267>
3. *Leonard R.H.* Levulinic acid as a basic chemical raw material // *Ind. Eng. Chem.* 1956. V. 48. P. 1330–1341. <https://doi.org/10.1021/ie50560a033>
4. *De S., Saha B., Luque R.* Hydrodeoxygenation processes: Advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels // *Bioresour. Technol.* 2015. V. 178. P. 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.065>
5. *Saidi M., Samimi F., Karimipourfard D., Nimmanwudipong T., Gates B.C., Rahimpour M.R.* Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 103–129. <https://doi.org/10.1039/c3ee43081b>
6. *Jin W., Pastor-Pérez L., Shen D., Sepúlveda-Escribano A., Gu S., Ramírez Reina T.* Catalytic upgrading of biomass model compounds: novel approaches and lessons learnt from traditional hydrodeoxygenation – a review // *ChemCatChem.* 2019. V. 11. P. 924–960. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801722>
7. *Oyama S.T., Gott T., Zhao H., Lee Y.-K.* Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review // *Catal. Today.* 2009. V. 143. P. 94–107. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.019>
8. *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. P. 609–619. <https://doi.org/10.1039/c7gc03262e>
9. *Wang W., Zhang K., Liu H., Qiao Z., Yang Y., Ren K.* Hydrodeoxygenation of p-cresol on unsupported Ni–P catalysts prepared by thermal decomposition method // *Catal. Commun.* 2013. V. 41. P. 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.07.003>
10. *Yu Z., Yao K., Wang Y., Yao Y., Sun Z., Liu Y., Shi C., Wang W., Wang A.* Kinetic investigation of phenol hydrodeoxygenation over unsupported nickel phosphides // *Catal. Today.* 2020. In press. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.006>
11. *Whiffen V.M.L., Smith K.J.* Hydrodeoxygenation of 4-methylphenol over unsupported MoP, MoS₂, and MoO_x catalysts // *Energy Fuels.* 2010. V. 24. P. 4728–4737. <https://doi.org/10.1021/ef901270h>
12. *Inocêncio C.V.M., De Souza P.M., Rabelo-Neto R.C., Teixeira da Silva V., Bellot Noronha F.* A systematic study of the synthesis of transition metal phosphides and their activity for hydrodeoxygenation of phenol // *Catal. Today.* 2021. V. 371, P. 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.077>
13. *Peroni M., Lee I., Huang X., Baráth E., Oliver Y., Gutiérrez O.Y., Lercher J.A.* Deoxygenation of palmitic acid on unsupported transition-metal phosphides // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 6331–6341. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01294>
14. *Yang Y., Ochoa-Hernández C., Pizarro P., de la Peña O' Shea V.A., Coronado J.M., Serrano D.P.* Synthesis of nickel phosphide nanorods as catalyst for the hydro-treating of methyl oleate // *Top. Catal.* 2012. V. 55.

- P. 991–998.
<https://doi.org/10.1007/s11244-012-9886-z>
15. Peroni M., Mancino G., Baráth E., Gutiérrez O.Y., Lercher J.A. Bulk and γ -Al₂O₃-supported Ni₂P and MoP for hydrodeoxygenation of palmitic acid // Appl. Catal. B. 2016. V. 180. P. 301–311.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.042>
 16. Golubeva M.A., Maximov A.L. Hydroprocessing of furfural over *in situ* generated nickel phosphide based catalysts in different solvents // Appl. Catal. A. 2020. V. 6. ID 117890.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117890>
 17. Golubeva M.A., Maximov A.L. Catalytic system based on nickel(II) acetate and hypophosphorous acid for the selective hydrodeoxygenation of guaiacol // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 550–552.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.024>
 18. Голубева М.А., Максимов А.Л. Гидродеоксигенация пальмитиновой и стеариновой кислот на фосфидных катализаторах, полученных *in situ* в реакционной среде // Наногетерогенный катализ. 2019. Т. 4. № 2. С. 138–142. [Golubeva M.A., Maximov A.L. Hydrodeoxygenation of palmitic and stearic acids on phosphide catalysts obtained *in situ* in reaction medium // Petrol. Chem. 2019. V. 59. P. 1326–1330.
<https://doi.org/10.1134/s0965544119120041>
<https://doi.org/10.1134/S2414215819020047>
 19. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Синтез и свойства наноразмерных систем – эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 327–351. <https://doi.org/>. [Khadzhiev S.N., Kadiev Kh.M., Kadieva M.Kh. Synthesis and properties of nanosized systems as efficient catalysts for hydroconversion of heavy petroleum feedstock // Petrol. Chem. 2014. V. 54. P. 323–346.
<https://doi.org/10.1134/S0965544114050061>
<https://doi.org/10.7868/s0028242114050062>
 20. Upare P.P., Lee J.-M., Hwang D.W., Halligudi S.B., Hwang Y.K., Chang J.-S. Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts // J. Ind. Eng. Chem. 2011. V. 17. P. 287–292.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.02.025>
 21. Xu Q., Li X., Pan T., Yu C., Deng J., Guo Q., Fu Y. Supported copper catalysts for highly efficient hydrogenation of biomass-derived levulinic acid and γ -valerolactone // Green Chem. 2016. V. 18. P. 1287–1294.
<https://doi.org/10.1039/c5gc01454a>
 22. Mohan V., Venkateshwarlu V., Pramod C.V., Raju B.D., Rao K.S.R. Vapour phase hydrocyclisation of levulinic acid to γ -valerolactone over supported Ni catalysts // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 1253–1259.
<https://doi.org/10.1039/c3cy01072d>
 23. Pan T., Deng J., Xu Q., Xu Y., Guo Q.-X., Fu Y. Catalytic conversion of biomass-derived levulinic acid to valerate esters as oxygenated fuels using supported ruthenium catalysts // Green Chem. 2013. V. 15. P. 2967–2974.
<https://doi.org/10.1039/c3gc40927a>
 24. Karanwal N., Verma D., Butolia P., Kim S.M., Kim J. One-pot direct conversion of levulinic acid into high-yield valeric acid over a highly stable bimetallic Nb-Cu/Zr-doped porous silica catalyst // Green Chem. 2020. V. 22. P. 766–787.
<https://doi.org/10.1039/c9gc03516h>