

ГИДРИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИННОЙ ФРАКЦИИ БИОНЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО АРОМАТИЧЕСКОГО КАРКАСА

© 2022 г. Л. А. Куликов^{1,*}, М. А. Баженова¹, Д. А. Макеева¹, М. В. Теренина¹,
А. Л. Максимов^{1,2}, Э. А. Караханов¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: mailforleonid@mail.ru

Поступила в редакцию 17 мая 2022 г.

После доработки 26 июля 2022 г.

Принята к публикации 17 августа 2022 г.

Работа посвящена изучению гидрирования модельных соединений лигнинной фракции бионефти на рутениевых и платиновом катализаторах на основе пористого ароматического каркаса PAF-30 – полимерного носителя с развитой пористостью, высокой химической и термической стабильностью. Установлена зависимость состава продуктов каталитического гидрирования гваякола, как компонента лигнинной фракции, от его концентрации, температуры процесса и времени реакции. Проведено гидрирование различных производных гваякола, изучен состав продуктов гидрирования. Показана возможность проведения исчерпывающего гидрирования гваякола в течение одного часа при температуре 250°C и давлении водорода 3 МПа до 2-метоксициклогексанола (64%) и циклогексанола (64%) на рутениевом катализаторе, и до смеси различных продуктов гидрирования на платиновом катализаторе.

Ключевые слова: бионефть, пористые ароматические каркасы, наночастицы, рутений, платина, гваякол, гидрирование

DOI: 10.31857/S0028242122060053, **EDN:** NPHBEX

Сокращение запасов легко добываемой нефти ставит актуальным вопрос о поиске альтернативных источников углеродсодержащего сырья и способах его переработки в моторные топлива и химические реагенты. Одним из таких источников является биомасса – сырье органического происхождения, представляющее собой сложную смесь биополимеров: лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы [1]. Переработка бионефти – жидкого продукта преимущественно пиролиза биомассы – позволяет получать ценные химические соединения: фенолы, ароматические углеводороды, спирты, органические кислоты [2–4]. Несомненным достоинством биомассы можно считать отсутствие в ней сернистых соединений, что особенно ценно для получения моторных топлив, отвечающих современным экологическим

стандартам. Кроме того, это позволяет применять для переработки бионефти и ее компонентов катализаторы на основе переходных и благородных металлов – Ni, Mo, Cu, Fe, Ru, Pt, Rh, Pd [5, 6]. Среди них наибольшей активностью в гидрировании ароматических соединений обладают катализаторы на основе родия и рутения [7]. Например, в работе [2] конверсия гваякола на Ru-катализаторах была выше, чем на Pt-, Rh- и Pd-катализаторах, а состав продуктов гидрирования зависел от используемого носителя для наночастиц металлов. С другой стороны, среди катализаторов на основе углеродных носителей наибольшей стабильностью обладают платиновые катализаторы; при этом они не уступают рутениевым катализаторам в активности в реакции гидродеоксигенации [8]. Попытки получить еще бо-

лее активные и стабильные катализаторы ведутся и в настоящее время. Так, применяются новые, более эффективные способы введения металлов в поры катализатора [9], исследуется активность катализаторов на основе мезопористых носителей [10–13]. Изучаются и механизмы взаимодействия наночастиц металлов с носителем и всеми участниками реакции [14–17], что позволяет направленно вносить требуемые изменения в составе катализатора и управлять его свойствами.

Не менее важен выбор подходящего носителя для частиц металлов: он должен не только обладать развитой поверхностью, но и быть устойчивым к действию воды и органических кислот, содержащихся в исходном сырье и образующихся в ходе реакции [18–20]. К таким носителям относятся различные углеродные материалы – активированные угли [21–23], углеродные нанотрубки [24–26] и различные пористые полимеры [27–29]. Катализаторы на их основе позволяют проводить гидрирование компонентов бионефти даже в среде уксусной кислоты, причем в относительно мягких условиях [30]. Близки по свойствам к углеродным носителям и некоторые полимерные материалы, такие как пористые ароматические каркасы [31]. Они представляют собой полимеры с высокой химической и термической стабильностью и большой удельной площадью поверхности. Данные материалы образованы остатками ароматических молекул, связанными друг с другом в жесткую пористую структуру, благодаря чему они обладают высоким сродством к ароматическим молекулам и способны стабилизировать наночастицы металлов.

Ранее нами было изучено превращение простейших представителей лигнинной фракции бионефти – фенола и гваякола – на рутениевом и платиновом катализаторах на основе пористых ароматических каркасов Ru-PAF-30 и Pt-PAF-30 [32]. Катализаторы проявили высокую активность в гидрировании ароматических субстратов, а основными продуктами были циклогексанол и 2-метоксицикогексанол. Цель текущей работы – более детальное изучение процессов, протекающих в ходе гидропревращения гваякола и других представителей лигнинной фракции бионефти, на синтезированных катализаторах на основе пористых ароматических каркасов, а также исследование зависимости состава продуктов реакции от условий проведения процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и материалы

В работе были использованы следующие реактивы: гваякол (ABCR, 98%), пирокатехин (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), вератрол (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), этилгваякол (ABCR, 98%), пропилгваякол (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), изоэвгенол (Sigma-Aldrich, 98%), 2-метоксигидрохинон (ABCR, 97%), 2,6-диметоксифенол (ABCR, 99%), 4-метил-2,6-диметоксифенол (ABCR, 98%), 4-аллил-2,6-диметоксифенол (ABCR, 98%), хлорид рутения(III) RuCl_3 (АУРАТ, $\geq 46,5\%$ Ru), боргидрид натрия NaBH_4 (Aldrich 98%), 1,5-циклооктадиен (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), этанол (Иреа 2000, х.ч.). Синтез пористого ароматического каркаса PAF-30 осуществлен из тетракис-[*n*-бромфенил]метана и 4,4'-дифенилдиборной кислоты через кросс-сочетание Сузуки по методике, описанной ранее [33].

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ

Элементный анализ. Содержание металлов в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000 (SHIMADZU).

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Исследование катализатора методом ПЭМ было выполнено на приборе Jeol JEM-2100 с кратностью увеличения от 50 до 1 500 000 и разрешением изображения 0.19 нм при напряжении 200 кВ.

Рентгенофотозлектронная спектроскопия (РФЭС). Состав поверхности катализаторов был определен при помощи метода РФЭС на приборе PHI5500VersaProbeII. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматизированное AlK_α -излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ). Напряжение на аноде составляло 14 кВ, мощность – 50 Вт. Давление остаточных газов в тестовой камере в процессе измерений составляло $5\text{--}7 \times 10^{-8}$ Па.

Газовая хроматография. Анализ продуктов реакции проводили методом газовой хроматографии-масс-спектрологии на приборе Leco Pegasus® GC-HRT 4D с параллельным детектированием компонентов на времяпролетном масс-спектрометре и пламенно-ионизационном детекторе. Установление структуры компонентов проводили при помощи анализа масс-спектров, используя библиотеку

NIST v.2.3 от 04.05.2017. Оценку количества получаемых продуктов проводили по площадям пиков на хроматограмме, зарегистрированной с помощью пламенно-ионизационного детектора.

Синтез катализатора Ru(COD)-PAF-30

В одnogорлой колбе объемом 25 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, готовили раствор RuCl_3 (10.8 мг, 0.052 ммоль) в 10 мл этанола и 1,5-циклооктадиена (1 мл). Затем к полученному раствору добавляли 100 мг пористого ароматического каркаса PAF-30 и перемешивали суспензию в течение суток. Далее при перемешивании к суспензии добавляли по каплям 5 мл охлажденного раствора NaBH_4 (200 мг, 10.5 ммоль) в системе вода-метанол (1:1), после чего вели перемешивание еще в течение суток. Полученный осадок серого цвета выделяли фильтрованием и промывали этанолом (50 мл), дважды водой (50 мл), снова этанолом (50 мл) и затем высушивали в вакууме в течение 4 ч.

Проведение каталитических экспериментов

Реакции гидрирования проводили в стальном автоклаве, снабженном пробиркой-вкладышем и якорем магнитной мешалки. В пробирку помещали необходимые количества участников реакции (3 мг катализатора, 30–300 мг субстрата, 300 мкл растворителя), далее автоклав герметизировали, наполняли водородом до давления 3.0 МПа и помещали в предварительно нагретую до необходимой температуры печь, снабженную термопарой и терморегулятором. Отсчет времени проводили с момента нагрева автоклава до требуемой температуры. По окончании реакции автоклав охлаждали ниже комнатной температуры, после чего разгерметизировали. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применяемые в текущем исследовании катализаторы Ru-PAF-30 и Pt-PAF-30 были синтезированы и охарактеризованы в предыдущей работе [32]. Катализатор Pt-PAF-30 содержит 5.6 мас. % платины; наночастицы металла со средним размером 2.9 нм находятся преимущественно в порах носителя.

Содержание рутения в катализаторе Ru-PAF-30 составляет всего 1.9 мас. %, а наночастицы металла среднего диаметра 4.8 нм расположены в основном на поверхности пористого ароматического каркаса. Как правило, такие катализаторы быстрее теряют активность из-за смывания металла.

В связи с этим, в рамках текущей работы был синтезирован катализатор Ru(COD)-PAF-30: нанесение рутения при синтезе данного катализатора проходило в присутствии 1,5-циклооктадиена, способного к образованию комплексов с металлом и облегчающего его внедрение в поры носителя. Действительно, на микрофотографии ПЭМ катализатора Ru(COD)-PAF-30 (рис. 1) частицы рутения равномерно распределены по объему носителя, а их средний размер составляет около 2 нм. Согласно результатам элементного анализа, катализатор содержит около 1.5 мас. % металла, что сопоставимо с содержанием металла в катализаторе Ru-PAF-30.

Валентное состояние и состав поверхности катализаторов, исследованные методом РФЭС, показаны на рис. 2 и в табл. 1. В то время как в платиновых катализаторах большая часть металла (76%) присутствует в восстановленной форме Pt^0 , и только 24% – в окисленной (Pt^{4+}), рутениевые катализаторы содержат металл в формах RuO_2 и $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [34], что типично для этого металла благодаря его высокому сродству к кислороду. В обоих случаях отсутствие фазы Ru^0 показывает высокую дисперсность полученных наночастиц металла. Отметим, что в ходе реакции возможно восстановление оксидов на поверхности наночастиц до металлического состояния, и тогда активной фазой в катализаторах выступают наночастицы металлов.

Зависимость конверсии гваякола от температуры и состав продуктов превращения изучались на примере катализатора Ru(COD)-PAF-30. Реакцию проводили в интервале температур 150–350°C при давлении водорода 3.0 МПа (рис. 3). Основные продукты реакции: 2-гидроксициклогексанол, фенол, циклогексанол, циклогексанон и циклогексан. В диапазоне температур 150–250°C происходит увеличение конверсии гваякола, по большей части за счет повышения выхода продуктов гидрирования-гидродеоксигенации – циклогексанола и 2-метоксициклогексанола. При дальнейшем увеличении температуры конверсия снижается; при этом существенным образом увеличивается содержание

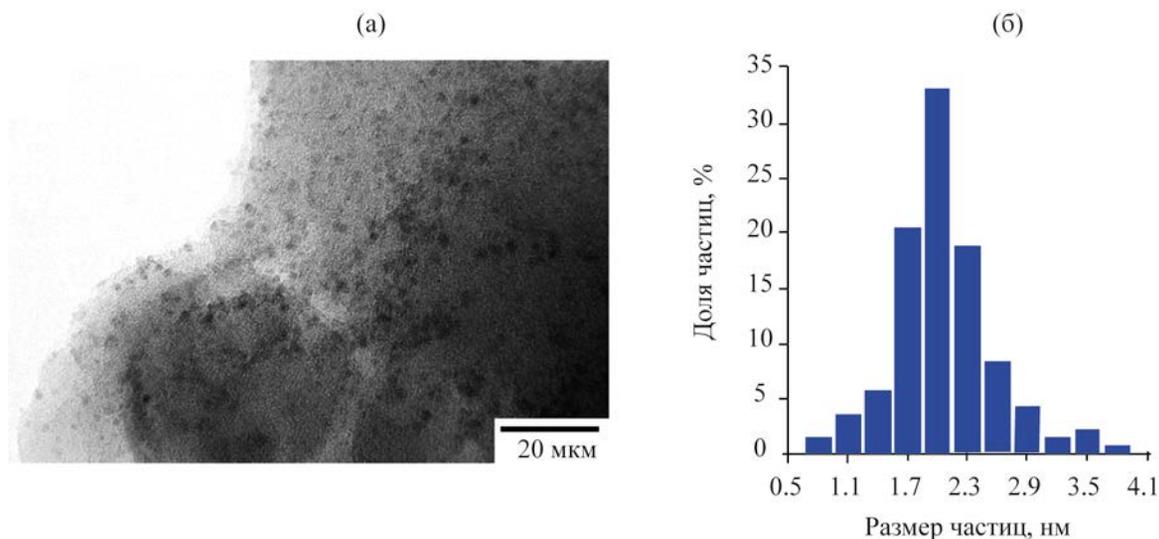


Рис. 1. Микрофотография просвечивающей электронной микроскопии катализатора Ru(COD)-PAF-30 (а) и распределение частиц по размеру в данном катализаторе (б).

в продуктах реакции фенола. При 350°C основным продуктом реакции является фенол. Падение активности катализатора с повышением температуры может быть связано с рядом причин: со смещением равновесия между ароматическими субстратами и продуктами их гидрирования в сторону первых; с уменьшением растворимости водорода, из-за чего уменьшается скорость гидрирования субстратов; вследствие вероятного спекания наночастиц рутения при температурах выше 250°C.

Влияние концентрации гваякола в реакционной смеси на состав продуктов гидрирования также

было исследовано на примере двух рутениевых катализаторов (рис. 4). С уменьшением концентрации гваякола возрастает как его конверсия, так и доля циклогексанола в продуктах реакции. Состав продуктов реакции идентичен для обоих катализаторов, однако при высоких концентрациях гваякола (соотношение катализатор:субстрат 1:100 и 1:50) более активным был катализатор Ru-PAF-30, что может быть связано с большей доступностью наночастиц рутения на поверхности носителя в этом катализаторе. Полученные результаты согласуются с выводами работы [15]. Авторы утверждают, что

Таблица 1. Результаты РФЭС синтезированных катализаторов

| Катализатор | Параметр | Pt ⁰ | Pt ⁴⁺ | RuO ₂ | RuO ₂ ·H ₂ O |
|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Pt-PAF-30 ^a | Энергия связывания, эВ | Pt _{7/2} 71.5 | Pt _{7/2} 74.8 | – | – |
| | Содержание, % | Pt _{5/2} 74.8 76 | Pt _{5/2} 77.6 24 | | |
| Ru-PAF-30 | Энергия связывания, эВ | – | – | Ru _{5/2} 281.0 | Ru _{5/2} 282.2 |
| | Содержание, % | – | – | Ru _{3/2} 285.1 55 | Ru _{3/2} 286.4 46 |
| Ru(COD)-PAF-30 | Энергия связывания, эВ | – | – | Ru _{5/2} 281.1 | Ru _{5/2} 282.2 |
| | Содержание, % | – | – | Ru _{3/2} 285.3 50 | Ru _{3/2} 286.3 50 |

^a Данные приведены в работе [35].

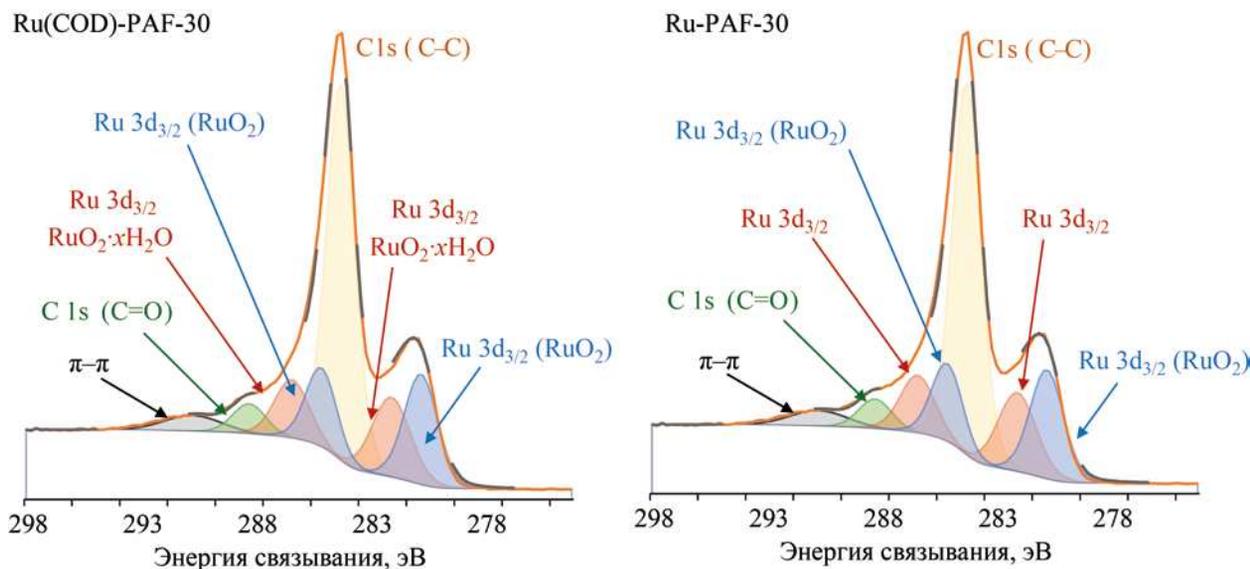


Рис. 2. Спектры РФЭС катализаторов Ru(COD)-PAF-30 и Ru-PAF-30.

в ходе реакции протекает кето-енольная изомеризация гваякола, причем адсорбция таутомеров и их гидрирование на поверхности рутения протекает по-разному. Адсорбция кетонной формы происхо-

дит с образованием прочной связи $\text{Ru} \rightarrow \text{O}=\text{C}$, после чего происходит поэтапное гидрирование ароматического кольца до конечного продукта – 2-метоксициклогексанола. Превращение енольной формы протекает иначе: происходит синхронный перенос атома водорода с $-\text{OH}$ -группы на $-\text{OCH}_3$ -группу и образование новой связи $\text{Ru}-\text{O}-\text{C}$. Далее протекает элиминирование молекулы метанола, и продуктами данного процесса могут быть фенол или циклогексанол. Наиболее вероятный путь протекания реакции включает в себя параллельное конкурентное протекание двух процессов. Так, порядок реакции гидрирования по водороду равен 1.46, а реакции гидродеоксигенации – 0.93, из-за чего с ростом давления водорода увеличивается выход 2-метоксициклогексанола. В то же время, зависимость скоростей обеих реакций от концентрации субстрата незначительна, что выражается в слабо изменяющемся соотношении выходов продуктов гидрирования и гидродеоксигенации.

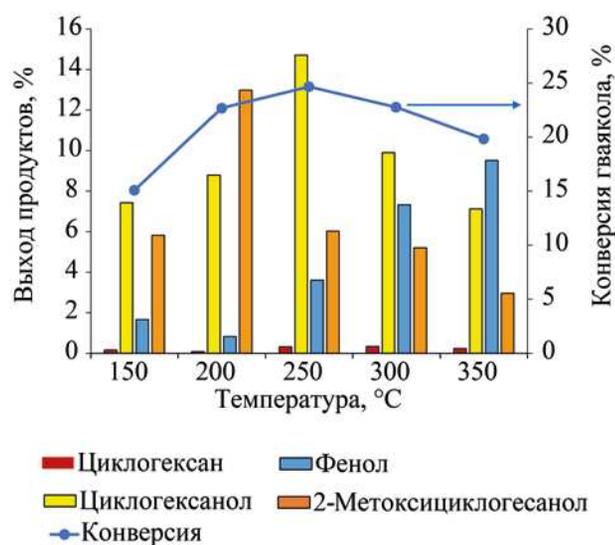


Рис. 3. Гидрирование гваякола на катализаторе Ru(COD)-PAF-30 при различных температурах. Условия реакции: 3 МПа H_2 , 1 ч, 300 мкл воды, 300 мг гваякола, 3 мг катализатора.

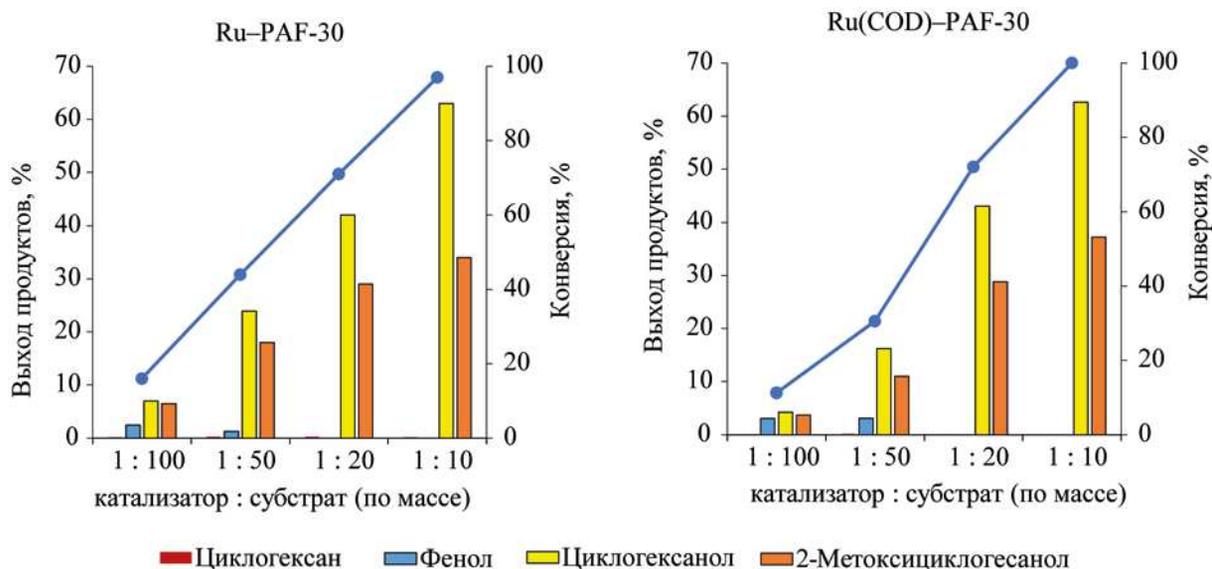


Рис. 4. Гидрирование гваякола на катализаторах Ru-PAF-30 и Ru(COD)-PAF-30 при различных соотношениях субстрат:катализатор. Условия реакции: 3 МПа H_2 , 250°C, 1 ч, 300 мкл воды, 3 мг катализатора, 30–300 мг гваякола.

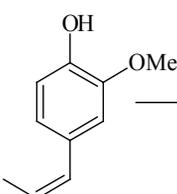
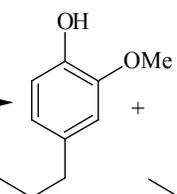
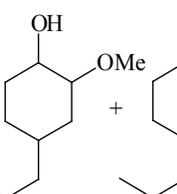
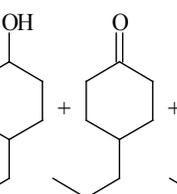
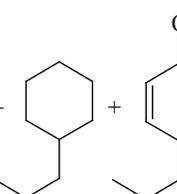
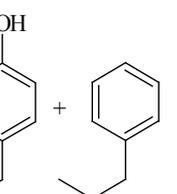
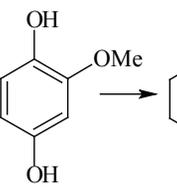
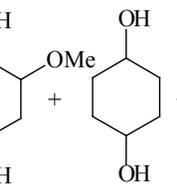
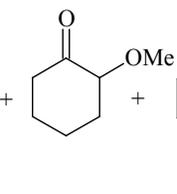
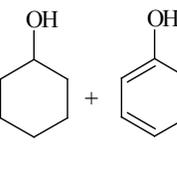
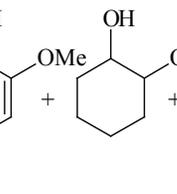
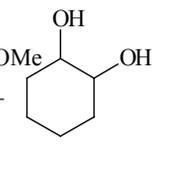
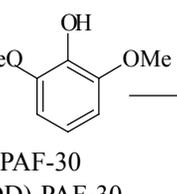
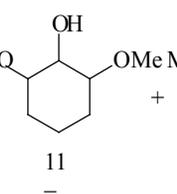
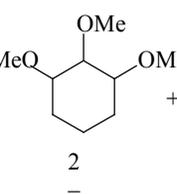
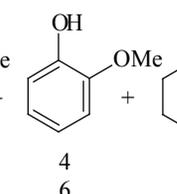
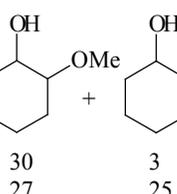
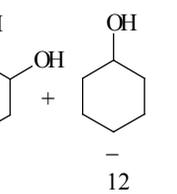
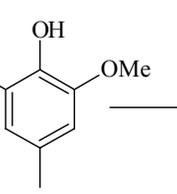
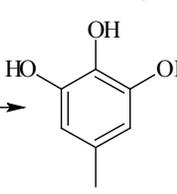
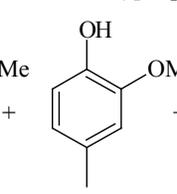
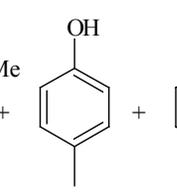
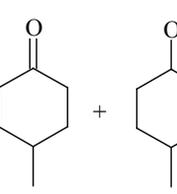
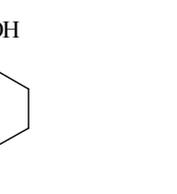
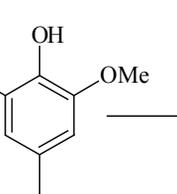
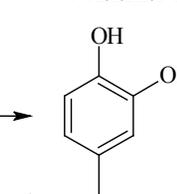
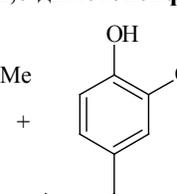
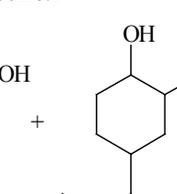
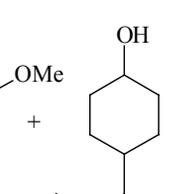
носителя, аналогично Pt-PAF-30. Оба катализатора активны в гидропревращении исследованных ароматических соединений. При этом на рутениевом катализаторе Ru-PAF-30 основными продуктами реакции были соответствующие циклогексанола, образующиеся при элиминировании молекулы метанола из исходной молекулы субстрата по описанному выше пути. В пользу этого также говорит наличие небольшого количества фенолов и циклогексанолов, а также крайне незначительный выход продуктов деоксигенации при гидрировании вератрола (1,2-диметоксибензола). При гидрировании этил- и пропилгваяколов на данном катализаторе также наблюдается элиминирование метанола и образование соответствующих циклогексанола. В то же время, основной продукт гидрирования изоэвгенола – 2-метокси-3-пропилциклогексанол, причиной чего может быть иной механизм адсорбции субстрата на поверхность рутения из-за сопряжения ароматического кольца и двойной связи. Гидрирование субстратов, содержащих три атома кислорода – 2-метоксипирокатехина, 2,6-диметоксифенола и его производных – протекает схожим образом: основные продукты реакции представляют собой различные циклогексанола, образующиеся в ходе гидрирования-деоксигенации субстратов.

Платиновый катализатор Pt-PAF-30 также активен в гидропревращении производных лигнина. Однако несмотря на большее содержание в нем металла, конверсия субстратов на данном катализаторе в основном ниже, чем на Ru(COD)-PAF-30. Кроме того, реакция протекает преимущественно с образованием продуктов гидрирования, за исключением случаев пирокатехина и соединений с тремя атомами кислорода. Наиболее вероятная схема протекания реакции включает в себя параллельное конкурентное протекание двух процессов: гидрирования ароматического кольца и деметилирования с образованием пирокатехинов. Кроме того, реакция протекает преимущественно с образованием продуктов гидрирования, за исключением случаев пирокатехина и соединений с тремя атомами кислорода. Наиболее вероятный путь протекания реакции включает в себя параллельное конкурентное протекание двух процессов: гидрирования ароматического кольца и деметилирования с образованием пирокатехинов. Продукты гидрирования кольца не вступают в дальнейшие превращения из-за отсутствия кислотных центров в составе катализатора, а получающиеся пирокатехины далее подвергаются гидрированию и гидродеоксигенации с образованием циклогексанола, циклогексанолов и циклогексанов.

Таблица 2. Выходы продуктов гидрирования модельных соединений лигнинной бионефти на катализаторах Pt-PAF-30 и Ru(COD)-PAF-30

| | | Выход, % | | | | |
|----------------------|----|----------|----|----|----|--|
| Гваякол | | | | | | |
| | | | | | | |
| Pt-PAF-30 | 31 | 2 | 5 | 31 | 26 | |
| Ru(COD)-PAF-30 | 62 | - | 38 | - | - | |
| Пирокатехин | | | | | | |
| | | | | | | |
| Pt-PAF-30 | 45 | 40 | - | 15 | | |
| Ru(COD)-PAF-30 | - | 93 | 7 | - | | |
| Вератрол | | | | | | |
| | | | | | | |
| Pt-PAF-30 | 82 | - | 10 | - | | |
| Ru(COD)-PAF-30 | 76 | 5 | 7 | 9 | | |
| Этилгваякол | | | | | | |
| | | | | | | |
| Pt-PAF-30 | 40 | 8 | - | - | 3 | |
| Ru(COD)-PAF-30 | 26 | 65 | 5 | 4 | - | |
| Пропилгваякол | | | | | | |
| | | | | | | |
| Pt-PAF-30 | 39 | 7 | - | 2 | 9 | |
| Ru(COD)-PAF-30 | 13 | 78 | 2 | - | 4 | |

Таблица 2. (Продолжение)

| | | Выход, % | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|--|---|---|---|--|---|
| Изоэвгенол | | | | | | | | | | | | | |
|  | → |  | + |  | + |  | + |  | + |  | + |  | |
| Pt-PAF-30 | | 4 | | 68 | | 18 | | 1 | | 6 | | - | 3 |
| Ru(COD)-PAF-30 | | 4 | | 56 | | 24 | | 2 | | 4 | | 4 | 6 |
| 2-Метоксигидрохинон | | | | | | | | | | | | | |
|  | → |  | + |  | + |  | + |  | + |  | + |  | |
| Pt-PAF-30 | | 7 | | 16 | | 6 | | 40 | | 2 | | 26 | 3 |
| Ru(COD)-PAF-30 | | 7 | | 81 | | 3 | | 9 | | - | | - | - |
| 2,6-Диметоксифенол | | | | | | | | | | | | | |
|  | → |  | + |  | + |  | + |  | + |  | + |  | |
| Pt-PAF-30 | | 11 | | 2 | | 4 | | 30 | | 3 | | - | - |
| Ru(COD)-PAF-30 | | - | | - | | 6 | | 27 | | 25 | | 12 | - |
| 4-Метил-2,6-диметоксифенол | | | | | | | | | | | | | |
|  | → |  | + |  | + |  | + |  | + |  | | | |
| Pt-PAF-30 | | 1 | | 13 | | 3 | | 7 | | 5 | | | |
| Ru(COD)-PAF-30 | | 4 | | 16 | | 3 | | 8 | | 6 | | | |
| 4-Аллил-2,6-диметоксифенол | | | | | | | | | | | | | |
|  | → |  | + |  | + |  | + |  | | | | | |
| Pt-PAF-30 | | 16 | | 7 | | 7 | | 24 | | | | | |
| Ru(COD)-PAF-30 | | 14 | | 12 | | 7 | | 28 | | | | | |

Условия реакции: 250°C, 2 ч, 3 МПа H₂, 300 мкл растворителя (вода для Ru(COD)-PAF-30, изопропанол для Pt-PAF-30), 3 мг катализатора, 0.2325 ммоль субстрата.

Таблица 3. Гидрирование гваякола на различных рутениевых и платиновых катализаторах

| Условия реакции | Продукты | Ссылка |
|---|---|----------------|
| Ru-PAF-30 – 2 мг (1.9% Ru), 250°C, 3 МПа H ₂ , 1 ч, гваякол – 30 мг, вода – 0.3 мл | 2-Метоксициклогексанол – 36% Циклогексанол – 64% | Текущая работа |
| Ru(COD)-PAF-30 – 2 мг (1.5% Ru), 250°C, 3 МПа H ₂ , 1 ч, гваякол – 30 мг, вода – 0.3 мл | 2-Метоксициклогексанол – 38% Циклогексанол – 62% | Текущая работа |
| Ru-NSMR – 5 мг (4.0% Ru), 200°C, 4 МПа H ₂ , 2 ч, гваякол – 111 мг, вода – 2.0 мл | 2-Метоксициклогексанол – 74% Циклогексанол – 18% Циклогексанон – 8% | [27] |
| Ru/C – 5 мг (5.0% Ru), 200°C, 2 МПа H ₂ , 2 ч, гваякол – 200 мг, вода – 6.0 мл | 2-Метоксициклогексанол – 12% Циклогексанол – 35% Фенол – 12 % | [36] |
| Ru/C – 50 мг (5.0% Ru), 260°C, 3 МПа H ₂ , 4 ч, гваякол – 100 мг, октан – 20 мл | 2-Метоксициклогексанол – 51% Циклогексанол – 29%, Циклогексан – 20% | [37] |
| Pt-PAF-30 – 5 мг (5.58% Pt), 250°C, 3 МПа H ₂ , 2 ч, гваякол – 50 мг, пропанол-2 – 0.5 мл | 2-Метоксициклогексанол – 31% Метоксициклогексан – 31% Циклогексанол – 5% Циклогександиол – 1.2–2% Циклогексан – 26% | [35] |
| Pt/C – 5 мг (5.0% Pt), 200°C, 2 МПа H ₂ , 2 ч, гваякол – 200 мг, вода – 6.0 мл | 2-Метоксициклогексанол – 21% Циклогексанол – 52% | [36] |

На примере гидрирования гваякола показано, что синтезированные катализаторы не уступают в активности другим рутениевым и платиновым катализаторам на основе углеродных и полимерных носителей (табл. 3). Значения TOF составили 644 и 134 ч⁻¹ для катализаторов Ru-PAF-30 и Pt-PAF-30 соответственно. Основным продуктом гидрирования гваякола на катализаторе Ru-NMSP, синтезированном на основе наносферического мезопористого полимера NMSP, был 2-метоксициклогексанол, в меньших количествах образовывались циклогексанол и циклогексанон (TOF = 226). При использовании катализатора Pt/C в схожих условиях основными продуктами гидрирования были циклогексанол и 2-метоксициклогексанол (TOF = 459), а в случае Ru/C – и фенол (TOF = 192).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Был синтезирован рутениевый катализатор Ru(COD)-PAF-30 путем пропитки носителя PAF-30

хлоридом рутения в присутствии 1,5-циклооктадиена с последующим восстановлением рутения. В отличие от катализатора Ru-PAF-30, синтезированного без использования 1,5-циклооктадиена, в новом катализаторе наночастицы рутения расположены внутри пор носителя, а их средний размер составляет 2 нм. Синтезированный катализатор был использован для изучения влияния температуры реакции и концентрации гваякола на распределение продуктов гидрирования. Показано, что зависимость конверсии гваякола от температуры имеет нелинейный характер, и достигает максимума при 250°C, а с увеличением температуры возрастает выход фенола. Увеличить конверсию гваякола возможно путем снижения его концентрации, причем катализаторы Ru-PAF-30 и Ru(COD)-PAF-30 обладают схожими показателями активности. Платиновый и рутениевый катализаторы Pt-PAF- и Ru(COD)-PAF-30 были применены для превращения различных производных лигнина. На плати-

новом катализаторе протекает в основном гидрирование ароматического кольца, а на рутениевом – гидрирование ароматического кольца и элиминирование метокси-группы из молекулы с последующим её гидрированием.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов А.Л. является главным редактором журнала «Нефтехимия», в остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 20-19-00380).

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Куликов Л.А. – разработка методики эксперимента, обработка экспериментальных данных;

Макеева Д.А., Баженова М.А. – синтез экспериментальных образцов и проведение экспериментов;

Теренина М.В. – обработка экспериментальных данных;

Максимов А.Л., Караханов Э.А. – концептуализация.

Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Куликов Леонид Андреевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Макеева Дарья Андреевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7750-7457>

Баженова Мария Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2157-0227>

Теренина Мария Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4336-9786>

Максимов Антон Львович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Караханов Эдуард Аветисович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blanco E., Sepulveda C., Cruces K., García-Fierro J.L., Ghampson I.T., Escalona N. Conversion of guaiacol over metal carbides supported on activated carbon catalysts // *Catal. Today*. 2020. V. 356. P. 376–383. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2019.08.029>
2. Lee C.R., Yoon J.S., Suh Y.W., Choi J.W., Ha J.M., Suh D.J., Park Y.K. Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol // *Catal. Commun.* 2012. V. 17. P. 54–58. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2011.10.011>
3. Арапова О.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В., Моисеев И.И. Лигнин – возобновляемый ресурс углеводородных продуктов и энергоносителей (обзор) // *Нефтехимия*. 2020. V. 60. № 3. P. 251–269. <https://doi.org/10.31857/s0028242120030041> [Arapova O.V., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Moiseev I.I. Lignin as a renewable resource of hydrocarbon products and energy carriers (a review) // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 3. P. 227–243. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030044>].
4. Паланкоев Т.А., Дементьев К.И., Хаджиев С.Н. Перспективные процессы производства биотоплив типа “drop in” и продуктов нефтехимии из возобновляемого сырья (обзор) // *Нефтехимия*. 2019. V. 59. № 3. С. 315–324. <https://doi.org/10.1134/S0028242119030110> [Palankoev T.A., Dementiev K.I., Khadzhiev S.N. Promising processes for producing drop-in biofuels and petrochemicals from renewable feedstock (review) // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 4. P. 438–446. <https://doi.org/10.1134/S096554411904011X>].
5. Bjelić A., Grilc M., Huš M., Likozar B. Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Cu/C, Ni/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C and Ru/C catalysts: Mechanisms, reaction micro-kinetic modelling and quantitative structure-activity relationships // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 359. P. 305–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.107>
6. Bjelić A., Grilc M., Likozar B. Bifunctional metallic-acidic mechanisms of hydrodeoxygenation of eugenol as lignin model compound over supported Cu, Ni, Pd, Pt, Rh and Ru catalyst materials // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 394. P. 124914. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.124914>
7. Chang J., Danuthai T., Dewiyanti S., Wang C., Borgna A. Hydrodeoxygenation of guaiacol over carbon-supported metal catalysts // *ChemCatChem*. 2013. V. 5. № 10. P. 3041–3049. <https://doi.org/10.1002/CCTC.201300096>
8. Gao D., Schweitzer C., Hwang H.T., Varma A. Conversion of guaiacol on noble metal catalysts: Reaction performance and deactivation studies // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 49. P. 18658–18667. <https://doi.org/10.1021/ie500495z>

9. Yan P., Kennedy E., Stockenhuber M. Hydrodeoxygenation of guaiacol over ion-exchanged ruthenium ZSM-5 and BEA zeolites // *J. Catal.* 2021. V. 396. P. 157–165. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2021.02.013>
10. Roldugina E.A., Glotov A.P., Isakov A.L., Maksimov A.L., Vinokurov V.A., Karakhanov E.A. Ruthenium catalysts on ZSM-5/MCM-41 micro-mesoporous support for hydrodeoxygenation of guaiacol in the presence of water // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. № 8. P. 1170–1178. <https://doi.org/10.1134/S1070427219080172>
11. Yan P., Mensah J., Drewery M., Kennedy E., Maschmeyer T., Stockenhuber M. Role of metal support during ru-catalysed hydrodeoxygenation of biocrude oil // *Appl. Catal. B Environ.* 2021. V. 281. P. 119470. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119470>
12. Ролдугина Е.А., Шаяхметов Н.Н., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидродеоксигенация фурфурола в присутствии рутениевых катализаторов на основе мезопористого носителя Al-HMS // *Журнал прикладной химии.* 2019. V. 92. № 9. P. 1214–1224. <https://doi.org/10.1134/S0044461819090159> [Roldugina E.A., Shayakhmetov N.N., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Hydro-oxygenation of furfural in the presence of ruthenium catalysts based on Al-HMS mesoporous support // *Russian J. of Applied Chemistry.* 2019. V. 92. № 9. P. 1306–1315. <https://doi.org/10.1134/S1070427219090167>].
13. Sadovnikov A.A., Arapova O., Russo V., Maximov A.L., Murzin D.Y., Naranov E.R. Synergy of acidity and morphology of micro-/mesoporous materials in the solid-acid alkylation of toluene with 1-decene // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022. V. 61. № 5. P. 1994–2009. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04169>
14. Shangguan J., Pfriem N., Chin Y.H. (Cathy). Mechanistic details of C–O bond activation in and H-addition to guaiacol at water-Ru cluster interfaces // *J. Catal.* 2019. V. 370. P. 186–199. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.036>
15. Shangguan J., Hensley A.J.R., Gradiski M.V., Pfriem N., McEwen J.S., Morris R.H., Chin Y.H.C. The role of protons and hydrides in the catalytic hydrogenolysis of guaiacol at the ruthenium nanoparticle-water interface // *ACS Catal.* 2020. V. 10. № 20. P. 12310–12332.
16. Saleheen M., Verma A.M., Mamun O., Lu J., Heyden A. Investigation of solvent effects on the hydrodeoxygenation of guaiacol over Ru catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. № 22. P. 6253–6273. <https://doi.org/10.1039/C9CY01763A>
17. Khan T.S., Singh D., Samal P.P., Krishnamurty S., Dhepe P.L. Mechanistic investigations on the catalytic transfer hydrogenation of lignin-derived monomers over Ru catalysts: theoretical and kinetic studies // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 42. P. 14040–14050. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.1C02942>
18. Шавалеев Д.А., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Садовников А.А., Судьин В.В., Смирнова Е.М., Демикхова Н.Р., Григорьев Ю.В., Максимов А.Л., Наранов Е.Р. Синтез модифицированного катализатора для процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом // *Нефтехимия.* 2020. V. 60. № 5. С. 686–692. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050184> [Shavaleev D.A., Pavlov M.L., Basimova R.A., Sadovnikov A.A., Sudin V.V., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Grigor'ev Yu.V., Maksimov A.L., Naranov E.R. Synthesis of modified catalyst for liquid phase alkylation of benzene with ethylene // *Petrol. Chemistry.* 2020. V. 60. № 9. P. 1073–1079. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090182>].
19. Наранов Е.Р., Дементьев К.И., Герзелиев И.М., Колесниченко Н.В., Ролдугина Е.А., Максимов А.Л. Роль цеолитного катализа в современной нефтепереработке: вклад отечественных разработок // *Современные молекулярные сита.* 2019. V. 1. № 1. [Naranov E.R., Dement'ev K.I., Gerzeliev I.M., Kolesnichenko N.V., Roldugina E.A., Maksimov A.L. The Role of Zeolite Catalysis in Modern Petroleum Refining: Contribution from Domestic Technologies // *Petrol. Chemistry.* 2019. V. 59. № 3. P. 247–261. <https://doi.org/10.1134/S0965544119030101>].
20. Наранов Е.Р., Голубев О.В., Гусева А.И., Никульшин П.А., Егзарьянц С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидроочистка среднестиллятной фракции на сульфидных катализаторах, содержащих кристаллические пористые алюмосиликаты // *Нефтехимия.* 2017. V. 57. № 6. С. 773–777. <https://doi.org/10.7868/S0028242117060296> [Naranov E.R., Golubev O.V., Guseva A.I., Nikulshin P.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Hydrotreating of middle-distillate fraction on sulfide catalysts containing crystalline porous aluminosilicates // *Petrol. Chemistry.* 2017. V. 57. № 12. P. 1151–1155. <https://doi.org/10.1134/S0965544117060226>].
21. Shafaghat H., Lee I. G., Jae J., Jung S. C., Park Y.K. Pd/C catalyzed transfer hydrogenation of pyrolysis oil using 2-propanol as hydrogen source // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 377. P. 119986. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.09.147>
22. Shafaghat H., Sirous Rezaei P., Daud W.M.A.W. Catalytic hydrogenation of phenol, cresol and guaiacol over physically mixed catalysts of Pd/C and zeolite solid acids // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 43. P. 33990–33998. <https://doi.org/10.1039/C5RA00367A>
23. Pastor-Pérez L., Jin W., Villora-Picó J. J., Wang Q., Mercedes Pastor-Blas M., Sepúlveda-Escribano A., Reina T.R. “H₂-free” demethoxylation of guaiacol in subcritical water using Pt supported

- on N-doped carbon catalysts: A cost-effective strategy for biomass upgrading // *J. Energy Chem.* 2021. V. 58. P. 377–385. <https://doi.org/10.1016/J.JEchem.2020.10.045>
24. Zhou M., Wang Y., Wang Y., Xiao G. Catalytic conversion of guaiacol to alcohols for bio-oil upgrading // *J. Energy Chem.* 2015. V. 24. № 4. P. 425–431. <https://doi.org/10.1016/J.JEchem.2015.06.012>
 25. Dwiatmoko A.A., Zhou L., Kim I., Choi J.W., Suh D.J., Ha J.M. Hydrodeoxygenation of lignin-derived monomers and lignocellulose pyrolysis oil on the carbon-supported Ru catalysts // *Catal. Today.* 2016. V. 265. P. 192–198. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2015.08.027>
 26. Long W., Liu P., Xiong W., Hao F., Luo H. Conversion of guaiacol as lignin model component using acid-treated, multi-walled carbon nanotubes supported Ru–MnO bimetallic catalysts // *Can. J. Chem.* 2020. V. 98. № 2. P. 57–65. <https://doi.org/10.1139/CJC-2019-0261>
 27. Шакиров И.И., Бороньев М.П., Золотухина А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Рутений- и палладий-содержащие катализаторы на основе мезопористых полимерных наносфер в гидрировании гваякола // *Наногетерогенный катализ.* 2020. V. 5. № 2. С. 120–124. <https://doi.org/10.1134/S2414215820020100> [Shakirov I.I., Boronoev M.P., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Ruthenium- and palladium-containing catalysts based on mesoporous polymer nanospheres in guaiacol hydrogenation // *Petrol. Chemistry.* 2020. V. 60. № 11. P. 1136–1140. <https://doi.org/10.1134/S0965544120100102>].
 28. Бороньев М.П., Шакиров И.И., Игнатьева В.И., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Наносферический мезопористый рутенийсодержащий полимер как катализатор гидрирования гваякола // *Наногетерогенный катализ.* 2019. V. 4. № 2. С. 111–117 [Boronoev M.P., Shakirov I.I., Ignat'eva V.I., Maximov A.L., Karakhanov E.A. A nanospherical mesoporous ruthenium-containing polymer as a guaiacol hydrogenation catalyst // *Petrol. Chemistry.* 2019. V. 59. № 12. P. 1300–1306. <https://doi.org/10.1134/S096554411912003X>].
 29. Караханов Э.А., Бороньев М.П., Филиппова Т.Ю., Максимов А.Л. Гидрирование гваякола в водной среде на палладиевом катализаторе, нанесенном на мезопористый дендримерсодержащий носитель // *Нефтехимия.* 2018. V. 58. № 3. С. 302–306. [Karakhanov E.A., Boronoev M.P., Filippova T.Y., Maksimov A.L. Guaiacol hydrogenation in an aqueous medium in the presence of a palladium catalyst supported on a mesoporous dendrimer-containing polymer // *Petrol. Chemistry.* 2018. V. 58. № 5. P. 407–411. <https://doi.org/10.1134/S0965544118050080>].
 30. Vriamont C.E.J.J., Chen T., Romain C., Corbett P., Manageracharath P., Peet J., Conifer C.M., Hallett J.P., Britovsek G.J.P. From lignin to chemicals: hydrogenation of lignin models and mechanistic insights into hydrodeoxygenation via low-temperature C–O bond cleavage // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 3. P. 2345–2354. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.8B04714>
 31. Yuan Y., Yang Y., Zhu G. Multifunctional porous aromatic frameworks: State of the art and opportunities // *EnergyChem.* 2020. V. 2. № 5. P. 100037. <https://doi.org/10.1016/J.ENCHEM.2020.100037>
 32. Куликов Л.А., Макеева Д.А., Калинина М.А., Чередниченко К.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Pt- и Ru-катализаторы на основе пористого ароматического каркаса для гидрирования компонентов лигнинной бионефти // *Нефтехимия.* 2021. V. 61. № 4. С. 461–472. <https://doi.org/10.31857/S002824212104002X> [Kulikov L.A., Makeeva D.A., Kalinina M.A., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Pt and Ru catalysts based on porous aromatic frameworks for hydrogenation of lignin biofuel components // *Petrol. Chemistry.* 2021. V. 61. № 7. P. 711–720. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070045>].
 33. Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on mesoporous aromatic frameworks for the hydrogenation of arenes // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2016. V. 117. № 2. P. 729–743. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0956-7>
 34. Morgan D.J. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials // *Surf. Interface Anal.* 2015. V. 47. № 11. P. 1072–1079. <https://doi.org/10.1002/SIA.5852>
 35. Калинина М.А., Куликов Л.А., Чередниченко К.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Влияние сульфогрупп в структуре пористых ароматических каркасов на активность платиновых катализаторов в гидродеоксигенации компонентов бионефти // *Нефтехимия.* 2021. V. 61. № 5. С. 692–703. <https://doi.org/10.31857/S0028242121050129> [Kalinina M.A., Kulikov L.A., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. The effect of sulfonate groups in the structure of porous aromatic frameworks on the activity of platinum catalysts towards hydrodeoxygenation of biofuel components // *Petrol. Chemistry.* 2021. V. 61. № 9. P. 1061–1070. <https://doi.org/10.1134/S0965544121090115>].
 36. Güvenatam B., Kurşun O., Heeres E.H.J., Pidko E.A., Hensen E.J.M. Hydrodeoxygenation of mono- and dimeric lignin model compounds on noble metal catalysts // *Catal. Today.* 2014. V. 233. P. 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.011>
 37. Luo B., Li R., Shu R., Wang C., Zhang J., Chen Y. Boric acid as a novel homogeneous catalyst coupled with Ru/C for hydrodeoxygenation of phenolic compounds and raw lignin oil // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 39. P. 17192–17199. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.0C00888>