

## АЛКИЛИРОВАНИЕ ГВАЯКОЛА СПИРТАМИ НА ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФОГРУППАМИ

© 2022 г. Л. А. Куликов<sup>1,\*</sup>, М. А. Баженова<sup>1</sup>, Ю. С. Больных<sup>1</sup>, Д. А. Макеева<sup>1</sup>, М. В. Теренина<sup>1</sup>, Ю. С. Кардашева<sup>1</sup>, А. Л. Максимов<sup>1,2</sup>, Э. А. Караханов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: mailforleonid@mail.ru

Поступила в редакцию 1 сентября 2022 г.

После доработки 5 октября 2022 г.

Принята к публикации 10 ноября 2022 г.

В работе изучается алкилирование гваякола изопропанолом и циклогексанолом на модифицированных сульфогруппами пористых ароматических каркасах PAF-20-SO<sub>3</sub>H и PAF-30-SO<sub>3</sub>H. Структура катализаторов описана методами ИК-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота, элементный состав и кислотность – методами CHNS- анализа и потенциометрического титрования. Установлена зависимость состава продуктов алкилирования от условий проведения реакции и строения используемого катализатора. Показано, что использование катализатора PAF-30-SO<sub>3</sub>H позволяет достигать конверсии 58% гваякола за 2 ч алкилирования циклогексанолом при температуре 250°C и давлении в системе 3 МПа; основные продукты реакции – моноалкилированные по бензольному кольцу производные гваякола. В то же время, состав продуктов алкилирования гваякола изопропанолом зависит от применяемого катализатора: в случае PAF-20-SO<sub>3</sub>H за 6 ч реакции основными были продукты моноалкилирования бензольного кольца (до 23%), а в случае PAF-30-SO<sub>3</sub>H – смесь продуктов моноалкилирования (до 34%) и диалкилирования (до 35%) гваякола.

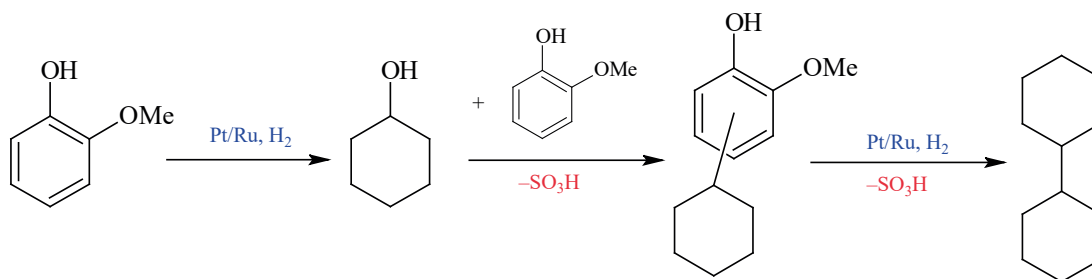
**Ключевые слова:** гваякол, изопропанол, циклогексанол, алкилирование, гетерогенный катализ

**DOI:** 10.31857/S0028242122060156, **EDN:** NRGIZI

В последнее десятилетие повышенную популярность получили исследования по разработке новых катализаторов и технологий переработки возобновляемого сырья в ценные химические продукты и топлива [1–4]. Один из примеров возобновляемого сырья – биополимер лигнин, состоящий из сшитых фенилпропановых фрагментов с различными кислородсодержащими заместителями [5, 6]. Его переработка включает деполимеризацию до низкомолекулярных фрагментов, структура которых зависит от выбранного способа переработки лигнина. Однако как правило, большинство получаемых продуктов представляют собой различные производные гваякола и фенола, которые далее или выделяют в качестве индивидуальных соединений,

или перерабатывают в другие ценные продукты [7, 8]. Например, каталитическая гидродеоксигенация гваякола и *m*-крезола позволяет получать как компоненты бензол-толуол-ксилольной (БТК) фракции [9] – толуол и бензол, так и углеводороды бензиновой фракции – циклогексан и метилциклогексан.

Однако, направленное получение с высоким выходом компонентов более тяжелых топливных фракций при гидродеоксигенации продуктов деполимеризации лигнина оказывается затруднительным. Для этого необходимо, чтобы помимо гидрирования ненасыщенных связей и разрыва связей С–О в молекуле гваякола и его производных происходило образование новых связей С–С, но при



**Рис. 1.** Схема превращения гваякола в дициклогексил в ходе тандемных процессов гидродеоксигенации–алкилирования–гидродеоксигенации.

этом количество атомов углерода в образующемся продукте не превышало 20–24. Возможное решение данной задачи – использование катализаторов на основе мезопористых носителей, размер пор в которых определяет размер и строение получаемых продуктов гидродеоксигенации.

Ранее нами [10, 11] в реакциях гидрирования и гидродеоксигенации гваякола и его производных были изучены в платиновые и рутениевые катализаторы на основе пористых ароматических каркасов – высокостабильных пористых полимеров с ароматической структурой. Было установлено, что введение в структуру носителя сульфогрупп позволяет существенно увеличить выход продуктов деоксигенации [12]. В то же время, пористые ароматические каркасы, модифицированные сульфогруппами, могут быть активны в кислотно-катализируемых процессах. Так, в работе [13] авторы исследовали активность двух образцов сульфированных пористых ароматических каркасов в этерификации бутанола уксусной кислотой. Катализаторы не уступали в активности сульфированному полистиролу (Amberlyst-15®) и выдерживали несколько циклов повторного использования. Также было изучено использование сульфированных пористых ароматических каркасов в реакциях конденсации фурфурола с ацетоном [14], деацетализации диметилацетала бензальдегида [15] и алкилировании фенола олефинами [16].

Особый интерес представляет изучение реакции алкилирования гваякола, так как понимание процессов, протекающих в ходе данной реакции, позволит подойти к созданию на основе пористых ароматических каркасов катализаторов тандемного процесса гидродеоксигенации–алкилирования гваякола и его

производных для получения насыщенных углеводородов с большей молекулярной массой (рис. 1). Несмотря на относительную простоту процесса, изучение механизма образования С–С-связей при алкилировании ароматических соединений на гетерогенных катализаторах идет до сих пор [17, 18].

Несмотря на относительную простоту процесса, изучение механизма образования С–С-связей при алкилировании ароматических соединений на гетерогенных катализаторах идет до сих пор [17, 18]. Так, только относительно недавно была детально изучена кинетика протекания реакции алкилирования гваякола циклогексеном на катализаторе Amberlyst-36® [19]. Авторы показали, что реакция алкилирования гваякола структурно-чувствительна, и что скорость-определяющими процессами в О- и С-алкилировании является непосредственное взаимодействие между адсорбированными на кислотных центрах реагирующими веществами.

Текущая работа также посвящена изучению реакции алкилирования гваякола, но в качестве алкилирующих агентов применяются не олефины, а менее реакционноспособные спирты: циклогексанол и изопропанол. В качестве катализаторов используются сульфированные пористые ароматические каркасы PAF-20 и PAF-30, отличающиеся строением и характеристиками пористой структуры.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Исходные вещества и материалы

В работе были использованы следующие реактивы: гваякол (АВСР, 98%), изопропанол (Компонент-реактив, х.ч.), циклогексанол (Экос-1, х.ч.),

хлористый метилен (Компонент-реактив, х.ч.), хлорсульфоновая кислота (Sigma-Aldrich, 99%), этанол (Иреа 2000, х.ч.). Синтез пористых ароматических каркасов PAF-20 и PAF-30 осуществлен из тетраakis[*n*-бромфенил]метана, 1,4-бензолдиборной кислоты (для PAF-20) и 4,4'-дифенилдиборной кислоты (для PAF-30) через кросс-сочетание Сузуки по методике, описанной ранее [20].

### Приборы и методы

**Элементный анализ.** Содержание серы в полученных пористых ароматических каркасах определяли при помощи элементного анализа на анализаторе Thermo Flash 2000 в ЦКП ИНХС РАН «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии».

**ИК-спектроскопия.** ИК-спектры регистрировали в диапазоне 4000–500 см<sup>-1</sup> на приборе Nicolet «IR-200» (Thermo Scientific) с использованием метода многократного нарушения полного внутреннего отражения при помощи приставки Multi-reflection NATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм.

**Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота.** Текстульные характеристики образцов определяли на анализаторе Gemini VII 2390. Перед анализом, образцы были дегазированы при температуре 120°C в течение 8 ч. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) в диапазоне относительных давлений  $P/P_0 = 0.05–0.2$ . Общий объем пор был определен при относительном давлении  $P/P_0 = 0.94$ . Площадь микропор рассчитывали по модели t-plot, размер пор оценивали как отношение учетверенного объема пор к удельной площади поверхности пор ( $4V/S$ ).

**Газовая хроматография.** Анализ продуктов реакции проводили методом газовой хроматографии-масс-спектроскопии на приборе Leco Pegasus® GC×GC-HRT 4D с параллельным детектированием компонентов на времяпролетном масс-спектрометре и пламенно-ионизационном детекторе. Установление структуры компонентов осуществляли при помощи анализа масс-спектров, используя библиотеку NIST v.2.3 от 04.05.2017. Оценку количества получаемых продуктов проводили по пло-

щадям пиков на хроматограмме, зарегистрированной с помощью ПИД-детектора.

**Потенциометрическое кислотно-основное титрование.** Определение концентрации сульфогрупп в материалах осуществляли по следующей методике [21]. Бюретку заполняли раствором гидроксида натрия концентрации 0.01 М и закрывали трубкой с натронной известью. В колбу для титрования емкостью 200–250 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, вносили 0.0500 г исследуемого катализатора, 0.0300 г NaCl для увеличения ионной силы раствора и облегчения массопереноса ионов H<sup>+</sup>, после чего добавили 50.00 мл воды. Полученную смесь энергично перемешивали в течение 15 мин для достижения равновесия перед регистрацией начального значения pH. Смесь титровали раствором NaOH, регистрируя значения pH через 5 мин после каждого добавления титранта.

### Синтез PAF-30–SO<sub>3</sub>H и PAF-20–SO<sub>3</sub>H

Сульфирование пористых ароматических ароматических каркасов проводили по следующей методике. PAF-30 (500 мг) суспендировали в дихлорметане (25 мл), смесь охлаждали до 0°C. К полученной суспензии медленно добавляли хлорсульфоновою кислоту (250 мкл), после чего вели реакцию при перемешивании в течение 24 ч при комнатной температуре. После завершения реакции суспензию выливали в смесь льда и этанола в пропорции 1:1; твердый продукт PAF-30–SO<sub>3</sub>H отфильтровывали, дважды промывали водой и этанолом и сушили в вакууме. Сульфирование PAF-20 до PAF-20–SO<sub>3</sub>H проводили аналогичным образом. Концентрацию сульфо-групп в материалах осуществляли при помощи потенциометрического кислотно-основного титрования.

### Проведение каталитических экспериментов

Реакции алкилирования проводили в стальном автоклаве, снабженном пробиркой-вкладышем и якорем магнитной мешалки. В типичном эксперименте в пробирку помещали 5 мг катализатора, 43 мкл гваякола, 2 мл изопропанола, далее автоклав герметизировали, наполняли азотом до необходимого давления и помещали в предварительно нагретую до 250°C печь, снабженную термопарой и терморегулятором. Отсчет времени проводили с

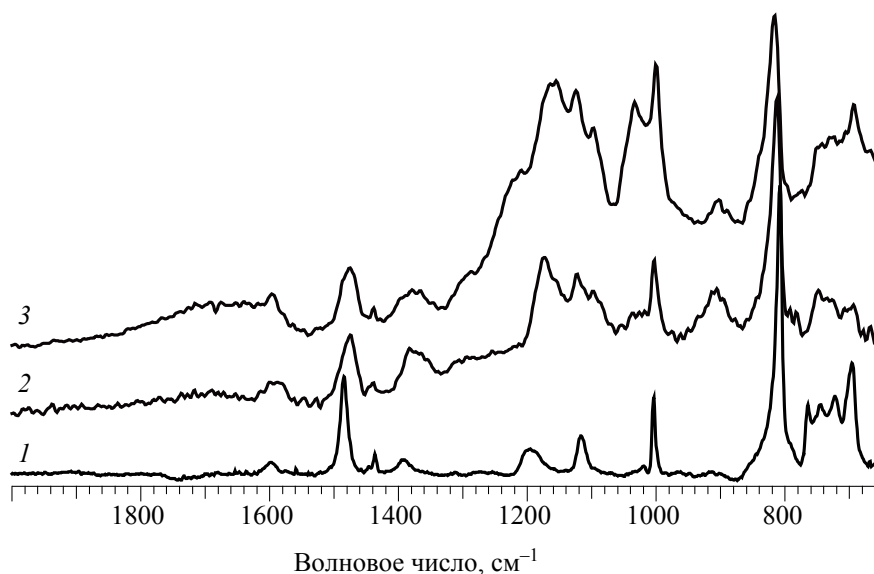


Рис. 2. ИК-спектры материалов: PAF-30 (1); PAF-20-SO<sub>3</sub>H (2) и PAF-30-SO<sub>3</sub>H (3).

момента нагрева автоклава до требуемой температуры. По окончании реакции автоклав охлаждали ниже комнатной температуры, после чего разгерметизировывали. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение в структуру пористых ароматических каркасов сульфогрупп контролировали при помощи ИК-спектроскопии и элементного анализа. ИК-спектры синтезированных материалов (рис. 2) содержат характерные для SO<sub>3</sub>H-групп полосы поглощения с максимумами при 900, 1034 и 1070–1240 см<sup>-1</sup> [13]: поглощения при 1190 и 1240 см<sup>-1</sup> относятся к симметричным и антисимметричным колебаниям связей в фрагменте O=S=O, поглощение при 1080 см<sup>-1</sup> – к валентным колебаниям связи S–O.

Введение сульфогрупп уменьшает доступную площадь поверхности в материалах: по результатам низкотемпературной адсорбции азота (табл. 1) удельная площадь поверхности уменьшилась с 479 до 354 м<sup>2</sup>/г при сульфировании PAF-20 и с 404 до 197 м<sup>2</sup>/г при сульфировании PAF-30. В то же время, в сульфированных материалах сохранились гистерезис между петлями адсорбции и десорбции и наклон кривой адсорбции в области относительных давлений  $P/P_0 = 0.2–0.8$  (рис. 3). Это означает, что материалы все еще относятся к классу микро-мезопористых, а также что поры внутри частиц полимеров все еще доступны для молекул азота.

По экспериментальным данным PAF-20-SO<sub>3</sub>H и PAF-30-SO<sub>3</sub>H содержат соответственно 6.0 и 7.5 мас. % серы, что соответствует концентрациям сульфогрупп в материалах 1.88 и 2.34 ммоль/г. Иными словами, в PAF-20-SO<sub>3</sub>H модификации

Таблица 1. Алкилирование гваякола изопропанолом при различном давлении в присутствии PAF-30-SO<sub>3</sub>H

| Материал                 | $S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г | $S_{\text{микро}}$ , м <sup>2</sup> /г | $V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г | $D_{\text{пор}}$ , нм |
|--------------------------|--------------------------------------|--|---------------------------------------|-----------------------|
| PAF-20                   | 479                                  | 256                                    | 0.30                                  | 2.5                   |
| PAF-20-SO <sub>3</sub> H | 354                                  | 167                                    | 0.21                                  | 2.3                   |
| PAF-30                   | 404                                  | 174                                    | 0.29                                  | 2.9                   |
| PAF-30-SO <sub>3</sub> H | 174                                  | 13                                     | 0.14                                  | 2.8                   |

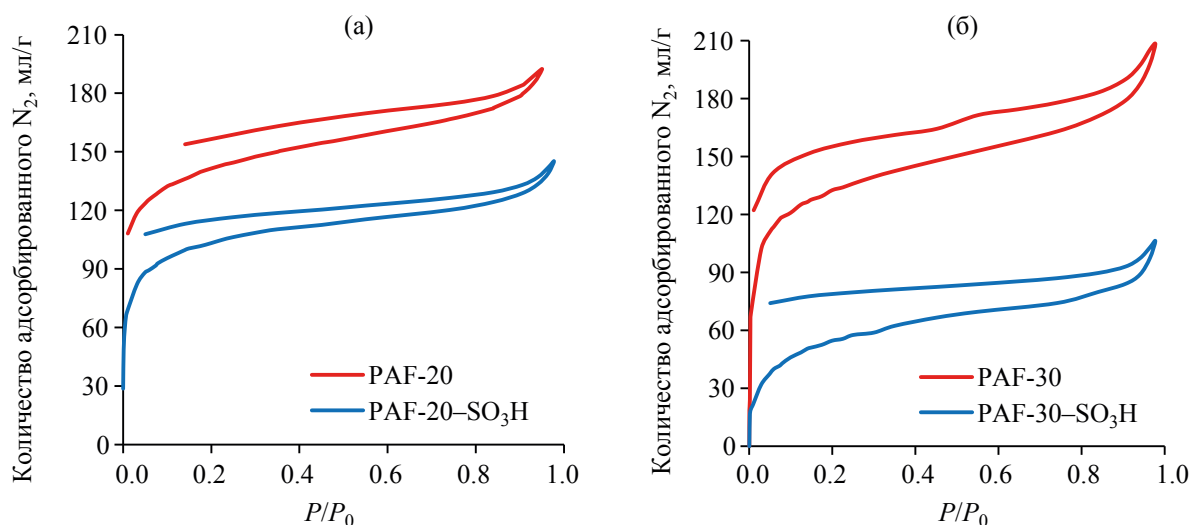


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота: (а) – PAF-20 и PAF-20-SO<sub>3</sub>H; (б) – PAF-30 и PAF-30-SO<sub>3</sub>H.

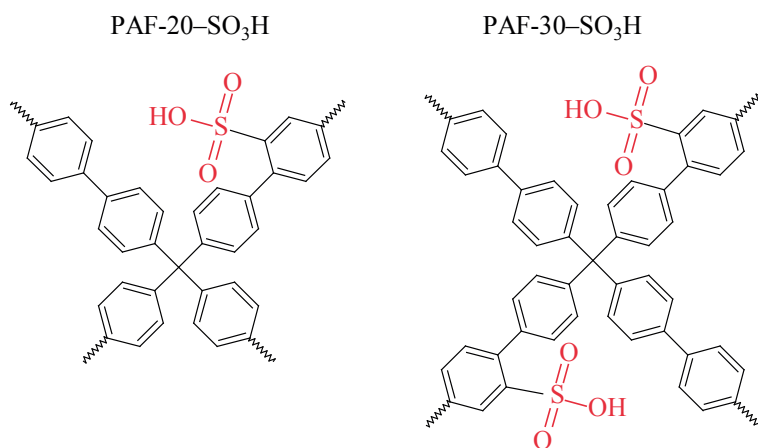


Рис. 4. Схематическое изображение сульфогрупп в элементарных звеньях PAF-20-SO<sub>3</sub>H и PAF-30-SO<sub>3</sub>H.

подверглось примерно 17%, а в PAF-30-SO<sub>3</sub>H – примерно 22% всех бензольных колец. При допущении, что SO<sub>3</sub>H-группы распределены в материале равномерно, это эквивалентно содержанию примерно одной или двух сульфогрупп в элементарных звеньях PAF-20 и PAF-30 (рис. 4). Кислотность материалов также была установлена при помощи потенциометрического кислотно-основного титрования и составила 2.0 ммоль/г для PAF-20-SO<sub>3</sub>H и 2.4 ммоль/г для PAF-30-SO<sub>3</sub>H, что близко к значениям, рассчитанным по данным элементного анализа.

Полученные полимеры были испытаны в реакции алкилирования гваякола изопропанолом и

циклогексанолом. Предварительные испытания активности сульфированных пористых ароматических каркасов и установление зависимости состава продуктов от условий проведения реакции осуществляли с использованием изопропанола. Основными продуктами реакций были изопропил- и диизопропилпроизводные гваякола, в меньших количествах образовывались продукт О-алкилирования гваякола, пирокатехин, вератрол и их производные (рис. 5). Также были обнаружены небольшие количества ди- и триизопропилфенолов.

Реакцию проводили при температуре 250°C и давлении азота 3.0 МПа – условиях, аналогичных реакции гидрирования–гидродеоксигенации гва-

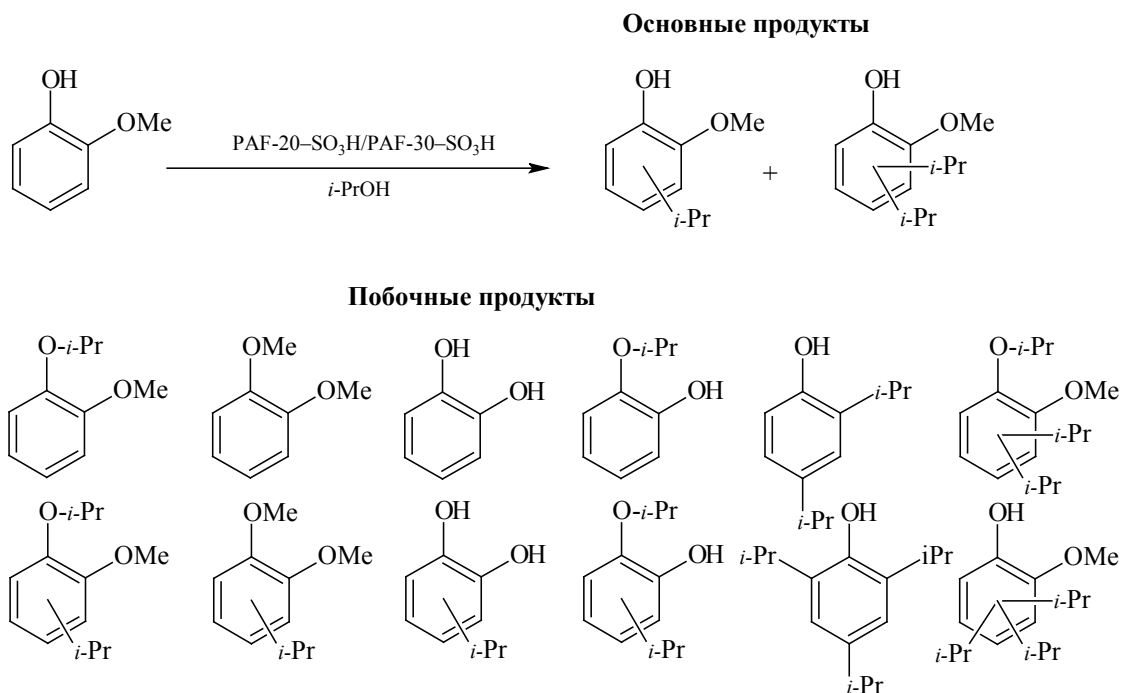


Рис. 5. Продукты алкилирования гваякола изопропанолом.

гваякола на рутениевых и платиновых катализаторах в предыдущих работах [10, 12]. Независимость состава продуктов реакции от давления была доказана в реакциях алкилирования гваякола на катализаторе PAF-30-SO<sub>3</sub>H (табл. 2). В продуктах реакции преобладают продукты С-алкилирования гваякола, в то время как доля продуктов О-алкилирования мала, что может объясняться изомеризацией продуктов О-алкилирования в термодинамически более выгодные соединения – продукты С-алкилирования [19, 22].

Была изучена зависимость состава продуктов алкилирования гваякола при различных временах реакции (табл. 3) на катализаторах PAF-20-SO<sub>3</sub>H и PAF-30-SO<sub>3</sub>H. В обоих случаях рост конверсии происходит нелинейно, скорость алкилирования со временем уменьшается. Однако на катализаторе PAF-20-SO<sub>3</sub>H с высокой селективностью образуются продукты моноалкилирования гваякола, а доля продуктов диалкилирования с течением времени повышается незначительно. В то же время, на катализаторе PAF-30-SO<sub>3</sub>H высокая селективность образования продуктов моноалкилирования

Таблица 2. Алкилирование гваякола изопропанолом при различном давлении в присутствии PAF-30-SO<sub>3</sub>H

| Давление, МПа | Конверсия гваякола, % | Состав продуктов, мас. % |                      |                        |                    |
|---------------|-----------------------|--------------------------|----------------------|------------------------|--------------------|
|               |                       | О-изопропил-гваякол      | С-изопропил-гваяколы | С-диизопропил-гваяколы | остальные продукты |
| 1.0           | 47                    | 2                        | 31                   | 8                      | 6                  |
| 2.0           | 49                    | 3                        | 29                   | 10                     | 7                  |
| 3.0           | 43                    | 2                        | 29                   | 6                      | 6                  |

Условия реакции: PAF-30-SO<sub>3</sub>H – 5 мг, гваякол – 43 мкл, изопропанол – 2 мл, 250 °С, 2 ч.

**Таблица 3.** Алкилирование гваякола изопропанолом в присутствии PAF-30-SO<sub>3</sub>H и PAF-20-SO<sub>3</sub>H в течение различного времени

| Время, ч                 | Конверсия гваякола, % | Продукты алкилирования гваякола, мас. % |                      |                        |                    |
|--------------------------|-----------------------|---|----------------------|------------------------|--------------------|
|                          |                       | О-изопропил-гваякол                     | С-изопропил-гваяколы | С-диизопропил-гваяколы | остальные продукты |
| PAF-20-SO <sub>3</sub> H |                       |   |                      |                        |                    |
| 2                        | 20                    | < 1                                     | 15                   | 3                      | 1                  |
| 4                        | 28                    | < 1                                     | 21                   | 5                      | 1                  |
| 6                        | 33                    | 2                                       | 23                   | 6                      | 2                  |
| PAF-30-SO <sub>3</sub> H |                       |   |                      |                        |                    |
| 2                        | 43                    | 2                                       | 29                   | 6                      | 6                  |
| 4                        | 63                    | < 1                                     | 31                   | 25                     | 6                  |
| 6                        | 73                    | < 1                                     | 34                   | 35                     | 3                  |

Условия реакции: катализатор – 5 мг, гваякол – 43 мкл, изопропанол – 2 мл, 250°C, 3.0 МПа N<sub>2</sub>.

**Таблица 4.** Алкилирование гваякола циклогексанолом на катализаторе PAF-30-SO<sub>3</sub>H

| Время, ч  | Конверсия гваякола, % | Продукты алкилирования гваякола, %  |
|---|-----------------------|---|
| 43 мкл гваякола, 680 мкл циклогексанола, 250°C, 3 МПа N <sub>2</sub> , без растворителя |                       |   |
| 2   | 8                     | Вератрол – 1.5<br>Пирокатехин < 1<br>С-Циклогексилгваяколы – 4.5<br>Циклогексилвератролы, циклогексилпирокатехины < 1   |
| 4   | 16                    | Вератрол < 1<br>С-циклогексилгваяколы – 16  |
| 43 мкл гваякола, 80 мкл циклогексанола, 600 мкл додекана, 250 °С, 3 МПа N <sub>2</sub>  |                       |   |
| 2   | 58                    | Пирокатехин – 2<br>Дициклогексилгваяколы – 7<br>О-Циклогексилгваякол < 1<br>С-Циклогексилгваяколы – 44<br>Циклогексилвератролы – 3<br>Циклогексилпирокатехины < 1 |

гваякола наблюдается только в первые 2 ч реакции, а далее происходит накопление продуктов диалкилирования. Кроме того, на данном катализаторе также выше и конверсия гваякола. Полученные результаты показывают чувствительность реакции к структуре применяемого катализатора.

Поскольку активность и размер пор для PAF-30-SO<sub>3</sub>H больше (см. табл. 1), было принято решение реакцию алкилирования гваякола циклогексанолом проводить только на данном катализаторе. Однако, даже в схожих реакционных условиях, то

есть при проведении реакции в избытке спирта, главным продуктом реакции оказался циклогексен (75–90%) и продукты его димеризации, в то время как выход продуктов алкилирования гваякола был низким (табл. 4). Так, за 2 ч реакции алкилированию подверглось только около 8% всего гваякола, а за 4 ч – около 16%. Причин столь низкой конверсии гваякола может быть несколько. Во-первых, образующаяся в ходе дегидратации циклогексанола вода, будучи высокополярной, может образовывать прочные водородные связи с сульфогруппами

в PAF-30-SO<sub>3</sub>H, блокируя их для молекул субстратов. Во-вторых, константа адсорбции циклогексена на сульфгруппах практически в два раза выше константы адсорбции гваякола [19], поэтому он сам может занимать большинство центров, доступных для адсорбции субстратов. В связи с этим, условия реакции были изменены: в качестве растворителя использовали додекан, а количество используемого циклогексанола уменьшили до 80 мкл – двукратного мольного избытка по отношению к гваяколу. В результате уже после 2 ч реакции удалось достичь конверсии гваякола 58%, причем наибольшую долю среди продуктов составили моноциклогексилпроизводные гваякола.

Схожие закономерности протекания реакции наблюдались и в других работах. Так, авторы исследования [23] при алкилировании фенола циклогексанолом на цеолитах HBEA и HY также наблюдали в начале реакции быструю дегидратацию спирта до циклогексена, который далее алкилировал бензольное кольцо субстрата. Во избежание протекания побочных процессов и дезактивации катализатора, а также для достижения высоких скоростей алкилирования авторы рекомендуют проводить реакцию при низких концентрациях циклогексанола. В другой работе исследовали алкилирование гваякола этанолом на катализаторе Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [24]. Основными продуктами реакции были алкилфенолы, образующиеся в ходе последовательного алкилирования гваякола этанолом и следующего за этим элиминированием метоксигруппы из бензольного кольца, предположительно протекающего на фрагментах Re<sup>IV-VI</sup> на поверхности оксида рения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сульфированием пористых ароматических каркасов PAF-20 и PAF-30 были синтезированы материалы PAF-20-SO<sub>3</sub>H и PAF-30-SO<sub>3</sub>H. Материалы различаются пористостью, концентрацией сульфогрупп и, как следствие, кислотностью: так, в PAF-20-SO<sub>3</sub>H модификации подверглось около 17% бензольных колец, а в PAF-30-SO<sub>3</sub>H – около 22%, что может быть связано с большим размером пор в исходном материале PAF-30. Состав продуктов алкилирования гваякола и его конверсия также зависят от структуры выбранного катализатора: в случае PAF-20-SO<sub>3</sub>H с меньшим размером пор за 6 ч реакции алкилирования с изопропанолом конвер-

сия гваякола в продукты составила 33%, из которых около 23% представляли продукты моноалкилирования бензольного кольца. В то же время, в схожих условиях конверсия гваякола на более крупнопористом PAF-30-SO<sub>3</sub>H составила уже 73%, а продукты реакции состояли из практически одинакового количества моно- и диалкилированных производных гваякола. Также PAF-30-SO<sub>3</sub>H был активен в алкилировании гваякола циклогексанолом, причем наибольший выход продуктов алкилирования был достигнут при более низких концентрациях циклогексанола в реакционной среде: после 2 ч реакции в превращение вступило 58% гваякола, а основными продуктами являются С-циклогексилгваяколы (44%), дициклогексилгваяколы (7%) и циклогексилвератрол (3%).

### 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. – написание текста статьи; Больных Ю.С., Баженова М.А. – синтез экспериментальных образцов и проведение экспериментов; Кардашева Ю.С. – разработка методики эксперимента; Теренина М.В., Макеева Д.А. – обработка экспериментальных данных; Максимов А.Л., Караханов Э.А. – концептуализация. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Куликов Леонид Андреевич, в.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Больных Юлия Сергеевна, студент 6 курса, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0434-5968>

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



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

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

Кардашева Юлия Сергеевна, в.н.с., к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>

Караханов Эдуард Аветисович, зав. кафедрой,  
д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

Максимов Антон Львович, директор ИНХС  
РАН, д.х.н., чл.-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нетрусов А.И., Тепляков В.В., Цодиков М.В., Чистяков А.В., Жарова П.А., Шалыгин М.Г.* Получение моторного топлива из лигноцеллюлозы в трехстадийном процессе (обзорно-экспериментальная статья) // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 1. С. 14–27. <https://doi.org/10.1134/S0028242119010118> [*Netrusov A.I., Teplyakov V.V., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., Shalygin M.G.* Production of motor fuel from lignocellulose in a three-stage process (review and experimental article) // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 1. P. 11–23. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010110>].
2. *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. Т. 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>].
3. *Паланкоев Т.А., Дементьев К.И., Хаджиев С.Н.* Оптимизация совместного каталитического крекинга вакуумного дистиллята и биооксигенатов в присутствии цеолита ZSM-5 с помощью двухфакторного регрессионного анализа // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 4. С. 388–395. <https://doi.org/10.1134/S0028242119040117> [*Palankoev T.A., Dementiev K.I., Khadzhiev S.N.* Optimization of catalytic co-cracking of vacuum distillate and bio-oxygenates in the presence of zeolite ZSM-5 using two-factor regression analysis // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 7. P. 675–681. <https://doi.org/10.1134/S0965544119070119>].
4. *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. Т. 1. № 1. С. 1–15 [*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>].
5. *Ghaffar S., Fan M.* Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw // *Biomass and Bioenergy*. 2013. V. 57. P. 264–279. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2013.07.015>
6. *Арапова О.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В., Моисеев И.И.* Лигнин – возобновляемый ресурс углеводородных продуктов и энергоносителей (обзор) // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 3. С. 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>].
7. *Арапова О.В., Чистяков А.В., Паланкоев Т.А., Бондаренко Г.Н., Цодиков М.В.* Переработка лигнина в жидкие продукты в присутствии Fe и Ni под воздействием микроволнового излучения // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 5. С. 630–636. <https://doi.org/10.31857/s0028242120050020> [*Arapova O.V., Chistyakov A.V., Palankoev T.A., Bondarenko G.N., Tsodikov M.V.* Microwave-assisted lignin conversion to liquid products in the presence of iron and nickel // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 9. P. 1019–1025. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090029>].
8. *Roldugina E.A., Naranov E.R., Maximov A.L., Karakhanov E.A.* Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 2018. V. 553. P. 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.008>
9. *Нехаев А.И., Максимов А.Л.* Получение ароматических углеводородов из биомассы (обзор) // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 1. С. 21–42. <https://doi.org/10.31857/S0028242121010020> [*Nekhaev A.I., Maksimov A.L.* Production of aromatic hydrocarbons from biomass // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 1. P. 15–34. <https://doi.org/10.1134/S0965544121010023>].
10. *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. Т. 61. № 4. С. 461–472. <https://doi.org/10.31857/S002824212104002X> [*Kulikov L.A., Makeeva D.A., Kalinina M.A., Cherednichenko K.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* Pt- and Ru-catalysts based on porous aromatic framework for hydrogenation of lignin-derived bio-oil components // *Petrol. Chemistry*. 2021. T. 61. № 4. P. 461–472. <https://doi.org/10.31857/S002824212104002X>].

- 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>].
11. *Bazhenova M.A., Kulikov L.A., Bolnykh Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks for vanillin hydrogenation: Tuning the activity and selectivity by introducing functional groups // *Catal. Commun.* 2022. V. 170. P. 106486. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2022.106486>
  12. *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. Т. 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>].
  13. *Goesten M.G., Szécsényi Á., de Lange M.F., Bavykina A.V., Gupta K.B.S.S., Kapteijn F., Gascon J.* Sulfonated porous aromatic frameworks as solid acid catalysts // *ChemCatChem*. 2016. V. 8. № 5. P. 961–967. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501340>
  14. *Таланова М.Ю., Ярчак В.А., Караханов Э.А.* Кислотные катализаторы на основе мезопористых ароматических каркасов в альдольной конденсации фурфурола с некоторыми карбонильными соединениями // *Журнал прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 6. С. 800–807. <https://doi.org/10.1134/S0044461819060136> [*Talanova M.Y., Yarchak V.A., Karakhanov E.A.* Acid catalysts based on mesoporous aromatic frameworks in aldol condensation of furfural with some carbonyl compounds // *Russ. J. of Applied Chemistry*. 2019. V. 92. № 6. P. 857–864. <https://doi.org/10.1134/S107042721906017X>].
  15. *Merino E., Verde-Sesto E., Maya E.M., Corma A., Iglesias M., Sánchez F.* Mono-functionalization of porous aromatic frameworks to use as compatible heterogeneous catalysts in one-pot cascade reactions // *Appl. Catal. A: General*. 2014. V. 469. P. 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.052>
  16. *Karakhanov E.A., Gotszyun M., Kryazheva I.S., Talanova M.Y., Terenina M.V.* Alkylation of phenol with olefins in the presence of catalysts based on mesoporous aromatic frameworks // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 1. P. 39–46. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1697-8>
  17. *Sadovnikov A.A., Arapova O.V., 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.
  18. *Шавалеев Д.А., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Садовников А.А., Судьин В.В., Смирнова Е.М., Демикова Н.Р., Григорьев Ю.В., Максимов А.Л., Наранов Е.Р.* Синтез модифицированного катализатора для процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 5. P. 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. *Montañez-Valencia M.K., Padró C.L., Sad M.E., Bertero N.M.* Kinetic modeling of liquid phase catalytic alkylation of guaiacol with cyclohexene // *Chem. Eng. J. Adv.* 2021. V. 7. P. 100112. <https://doi.org/10.1016/J.CEJA.2021.100112>
  20. *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>
  21. *Noda Y., Li K., Engler A.M., Elliott W.A., Rioux R.M.* Development of a robust sulfur quantification and speciation method for SBA-15-supported sulfonic acid catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. № 15. P. 5961–5971. <https://doi.org/10.1039/C6CY00292G>
  22. *Yadav G.D., Pathre G.S.* Selectivity engineering of cation-exchange resins over inorganic solid acids in C-alkylation of guaiacol with cyclohexene // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. № 10. P. 3119–3127. <https://doi.org/10.1021/IE060645T>
  23. *Liu Y., Cheng G., Baráth E., Shi H., Lercher J.A.* Alkylation of lignin-derived aromatic oxygenates with cyclic alcohols on acidic zeolites // *Appl. Catal. B Environ.* 2021. V. 281. P. 119424. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119424>
  24. *Yan F., Sang Y., Bai Y., Wu K., Cui K., Wen Z., Mai F., Ma Z., Yu L., Chen H., Li Y.* Guaiacol demethoxylation catalyzed by Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in ethanol // *Catal. Today*. 2020. V. 355. P. 231–237. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2019.07.018>