

## ГИДРИРОВАНИЕ ГВЯЯКОЛА НА НАНОРАЗМЕРНЫХ РУТЕНИЕВЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НОСИТЕЛЯ И ПРИСУТСТВИЯ ОКСИГЕНАТОВ БИОНЕФТИ

© М. П. Бороноев<sup>1</sup>, И. И. Шакиров<sup>1</sup>, Е. А. Ролдугина<sup>1</sup>, Ю. С. Кардашева<sup>1</sup>,  
С. В. Кардашев<sup>1</sup>, А. Л. Максимов<sup>1,2</sup>, Э. А. Караханов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

<sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29, стр. 2

E-mail: maxbv04@gmail.com

Поступила в Редакцию 14 октября 2022 г.

После доработки 15 февраля 2023 г.

Принята к публикации 18 февраля 2023 г.

*Синтезированы мезопористые наносферические резорцинформальдегидные полимеры NSMR-1 и NSMR-2, характеризующиеся средним размером частиц материала 289 и 156 нм соответственно. Получены гибридные катализаторы NSMR-Ru-1 и NSMR-Ru-2, представляющие собой наночастицы Ru, включенные в структуру полимерных носителей NSMR-1 и NSMR-2. Катализаторы были испытаны в гидрировании гваякола при температуре 200°C и давлении водорода 5.0 МПа в водной среде. Установлено, что катализатор NSMR-Ru-2, характеризующийся меньшим размером частиц носителя, проявляет более высокую активность по сравнению с катализатором NSMR-Ru-1. Проведены эксперименты по гидрированию гваякола в смеси с метанолом, уксусной кислотой и фурфуролом на катализаторе NSMR-Ru-2. Показано влияние оксигенатов на конверсию гваякола и селективность по продуктам его гидрирования.*

Ключевые слова: мезопористый катализатор; наночастицы рутения; гваякол; фурфурол; гидрирование; гидродеоксигенация

DOI: 10.31857/S004446182210005X; EDN: ACQWLV

Лигноцеллюлозная биомасса является наиболее перспективным видом сырья, вовлечение которого в процесс получения топлив и иных химических продуктов может способствовать достижению углеродной нейтральности. Биомасса состоит из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, которые могут быть получены из отходов сельскохозяйственной, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности [1]. Использование растительных отходов имеет большие перспективы: в России количество отходов

лигнинов, выделяемых из растительного сырья, составляет около 50 млн тонн в год [2]. Получаемые из лигнина фенольные соединения составляют около 30 мас% бионефти [3]. Такие соединения могут полимеризоваться с образованием тяжелых углеводородов и кокса в процессе переработки [4].

В связи с этим в последние десятилетия широко изучаются процессы каталитического превращения модельных соединений бионефти, таких как гваякол. Так, установлено, что активность катализаторов зави-

сит от ряда факторов: условия проведения процесса, растворитель, оксофильность металлической фазы, кислотность и структурные особенности носителя [5]. Влияние размера частиц носителя на каталитическую активность является важным, но в значительной мере неизученным фактором. Так, об эффектах размера частиц носителя в процессах гидрирования сообщалось редко [6, 7].

До сих пор малоисследованным остается аспект влияния состава бионефти, в частности, низкомолекулярных оксигенатов на гидропереработку модельных фенольных соединений [8–11]. Спирты, карбоновые кислоты, кетоны, альдегиды составляют значительную долю в бионефти и могут быть реакционно-способными при высоких температурах, поэтому исследование процессов их совместной переработки с модельными фенольными соединениями представляется актуальной задачей.

Цель работы — оценка зависимости активности Ru-катализаторов, нанесенных на наноразмерные сферические полимеры, от размера частиц носителя и исследование влияния входящих в состав бионефти оксигенатов — метанола, уксусной кислоты и фурфуrolа на результаты гидрирования гваякола.

### Экспериментальная часть

В работе использованы: триблок-сополимер плуроник F127 ( $M_n = 12\,600$ , EO<sub>106</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>106</sub>, кат. номер 9003-11-6, Sigma-Aldrich); резорцин (ч., ООО «Химмед»), формальдегид (37%-ный водный раствор, кат. номер 50-00-0, Sigma-Aldrich), фенол (ч., ООО «Реахим»), HCl (х.ч., ООО «Иреа 2000»), RuCl<sub>3</sub> (47.8%, ОАО «Аурат»), NaBH<sub>4</sub> (98%, кат. номер 16940-66-2, Acros Organic), фурфурол (99%, кат. номер 98-01-1, Sigma-Aldrich), уксусная кислота ледяная (х.ч., ООО «Реахим»), метанол (х.ч., кат. номер КА-ВО499080, ООО ТД «ХИММЕД»), NaOH (х.ч., ООО «Иреа 2000»). В качестве растворителей использовали: этанол (ч.д.а., ООО «Иреа 2000»), ацетон (х.ч., ООО «Реахим»). Фурфурол перед использованием в каталитических экспериментах перегоняли при 10 мм рт. ст. с отбором фракции 50–52°C.

Анализ Ru-катализаторов и мезопористых полимерных носителей методом просвечивающей электронной микроскопии был выполнен при помощи микроскопа LEO912 AB OMEGA (Carl Zeiss). Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц производили с помощью программы ImageJ путем измерения приблизительно 600 частиц для каждого образца. Изотермы адсорбции–десорбции азота были получены при  $T = 77$  К с помощью анализатора

поверхности Gemini VII 2390 (Micromeritics). Перед анализом образцы были дегазированы в вакууме с помощью дегазатора The VacPrep™ 061 (Micromeritics) при температуре 120°C в течение 12 ч. Для расчета площади поверхности был использован метод Брунауэра–Эммета–Теллера с использованием адсорбционных данных в диапазоне относительных давлений ( $p/p_0$ ) 0.04–0.2. Объем пор и распределение пор по размерам были определены исходя из данных, относящихся к адсорбционной ветви изотерм, с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды. Количественный анализ содержания металла в катализаторах осуществляли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрофотометре IRIS Interpid II XDL (Thermo Electron Corp.) с радиальным и аксиальным наблюдением при длине волны 245.5 нм. Исследования методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии проводили при помощи рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI 5000 Versaprobe-II (Physical Electronics). Для возбуждения фотоэлектронов использовано рентгеновское излучение алюминиевого анода ( $Al_{K\alpha} = 1486.6$  эВ). Шкалу энергии связи корректировали по линии C1s ароматического углерода ( $E_{св} = 284.7$  эВ). Обзорные спектры регистрировали в диапазоне 0–1100 эВ при энергии пропускания анализатора ( $E_{pass}$ ) 117.4 эВ с шагом 1 эВ/шаг, спектры высокого разрешения — при  $E_{pass} = 23.5$  эВ с шагом 0.2 эВ/шаг. Анализ методом твердотельной ЯМР-спектроскопии с использованием техники кросс-поляризации и вращения образца под магическим углом (CP MAS) на ядрах <sup>13</sup>C и <sup>1</sup>H проводили на приборе Varian NMR Systems при рабочей частоте 125 МГц в импульсном режиме при частоте вращения 10 кГц.

Для идентификации продуктов реакции пробы анализировали методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе Leco Pegasus GC-HRT + 4D-CF, снабженном времяпролетным масс-спектрометром и пламенно-ионизационным детектором. Для анализа субстратов и продуктов реакции гидрирования гваякола, фурфуrolа был использован газовый хроматограф Кристаллюкс 4000 М (ООО «Мета-Хром») с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой CP-Wax 52 CB с неподвижной жидкой фазой полиэтиленгликоль (размеры: 25 м × 0.25 мм). Условия анализа: температура колонки — 235°C, температура детектора — 300°C, температура инжектора — 300°C, газ-носитель — гелий.

Хроматограммы анализировали с использованием программы NetChrom. Конверсию определяли по изменению относительной площади пиков, относя-

щихся к субстрату и продуктам. Для учета чувствительности пламенно-ионизационного детектора к компонентам реакции были построены калибровочные прямые. Селективность определяли как отношение количества целевого продукта к количеству прореагировавшего субстрата. Концентрация иных продуктов (циклогексан, циклогексен, бензол, анизол, фенол, *n*-крезол, *o*-крезол, метилциклопентан, циклопентанметанол, фуран, тетрагидрофуран, тетрагидро-2-метилфуран, пентанол, бутилциклопентан, фурфуроловый спирт, пентандиол-1,2, пентандиол-1,5,  $\gamma$ -валеролактон, левулиновая кислота) в смеси не превышала 5% в сумме и 1% по отдельным компонентам и не учитывалась для расчета селективностей по продуктам.

Наносферические мезопористые полимеры NSMR-1 и NSMR-2 получали по методике [12], но при получении NSMR-2 концентрации резорцина, формальдегида и плюроники F127 были уменьшены в 2 раза, также в нашей работе отжиг темплата проводили при температуре 360°C для сохранения структуры полимера.

Синтез катализатора NSMR-Ru-1 проводили по следующей методике: в круглодонной колбе емкостью 100 мл суспензировали 0.8 г NSMR-1 в 60 мл воды и добавляли 68 мг  $\text{RuCl}_3$ , после чего вели перемешивание в течение 24 ч. Пропитанный полимер NSMR-1 высушивали на роторном испарителе и помещали вместе с 50 мл этанола и 10 мл воды в круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником. К реакционной смеси порциями добавляли 150 мг  $\text{NaBH}_4$  и продолжали перемешивать смесь в течение 12 ч при комнатной температуре. Полученную взвесь отделяли от раствора центрифугированием, промывали водой и этанолом и сушили при температуре 60°C. Катализатор NSMR-Ru-2 синтезировали по аналогичной методике, но с использованием NSMR-2 в качестве носителя. Так же был синтезирован катализатор MPF-Ru, но на носителе MPF (мезопористый фенолформальдегидный полимер), полученном по описанной ранее методике [13].

Каталитические эксперименты по гидрированию гваякола проводили в стальном термостатируемом автоклаве, снабженном магнитной мешалкой и стеклянной пробиркой-вкладышем. В стеклянный вкладыш помещали рассчитанное количество субстратов, растертого в порошок катализатора и растворителя и якорь магнитной мешалки. Автоклав герметично закрывали, заполняли водородом (марка А, АО «МППЗ») до давления 5.0 МПа и выдерживали при заданной температуре и перемешивании со скоро-

стью 1000 об·мин<sup>-1</sup> в течение 2 ч. По окончании реакции автоклав охлаждали и разгерметизировали, катализатор отделяли центрифугированием. Пробу анализировали методом газожидкостной хроматографии.

## Обсуждение результатов

Согласно данным низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, удельная площадь поверхности, объем и размер пор материалов NSMR-1 и NSMR-2 составляют 216 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, 0.15 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>, 3.6 нм и 338 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, 0.44 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>, 4.2 нм соответственно. Изотерма образца NSMR-1 выглядит характерным для мезопористых полимерных наносферических материалов образом [14], на изотерме образца NSMR-2 наблюдается дополнительный гистерезис в области высоких относительных давлений (0.95), характеризующий полости между наносферами (рис. 1).

Микрофотографии полимеров NSMR-1 и NSMR-2 демонстрируют однородную сферическую структуру материала со средними диаметрами частиц 289 ± 54 нм и 156 ± 30 нм соответственно (рис. 2).

Спектры ЯМР твердого тела обоих материалов имеют вид, типичный для мезопористых фенолформальдегидных полимеров. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C CP MAS сигналы при 70–75 м. д., характерные для —CH<sub>2</sub>O— групп темплата, отсутствуют, что является признаком полного удаления темплата (рис. 3). Широкие полосы с максимумами около 7.5 и 2 м. д. в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР соответствуют ароматическим и алифатическим протонам, а в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C присутствуют сигналы при 150–170, 110–150 и 10–50 м. д., соответствующие углероду фенольных и арильных фрагментов и метиленовых мостиков соответственно.

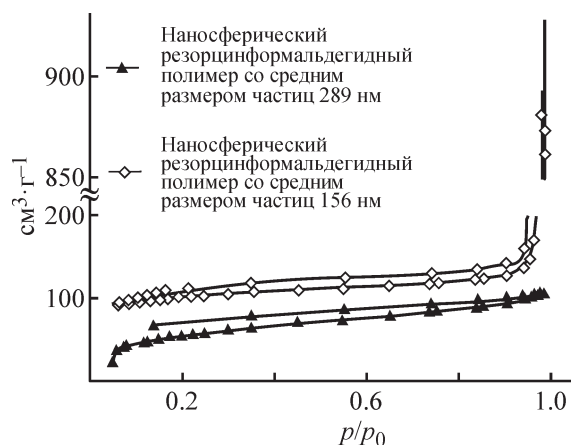


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота сферических резорцинформальдегидных полимеров.

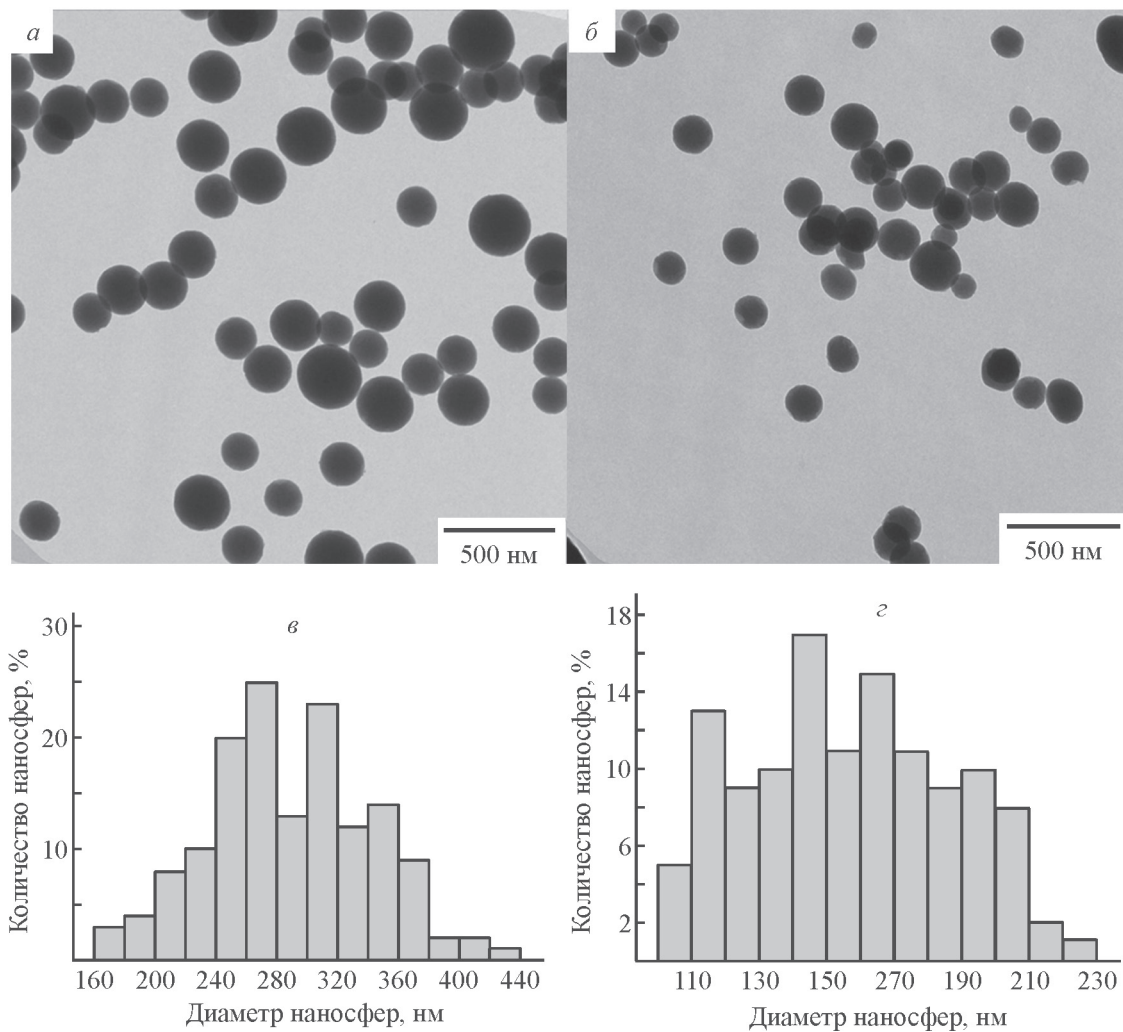


Рис. 2. Микрофотографии образцов и распределение полимерных сферических частиц по размерам сферического резорцинформальдегидного полимера со средним размером частиц 289 (а, в), 156 нм (б, г).

Содержание Ru, определенное методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, в катализаторах было одинаковым и состав-

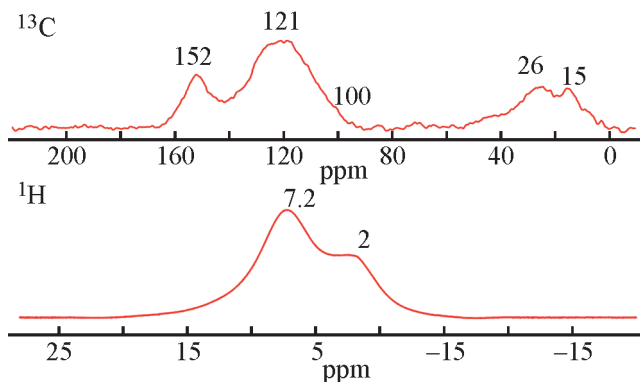


Рис. 3. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  резорцинформальдегидного полимера со средним размером частиц 156 нм.

ляло 3.6 мас%. Наночастицы Ru равномерно распределены по носителю (рис. 4), их средний размер составляет  $2.1 \pm 0.7$  нм и  $1.2 \pm 0.6$  нм для NSMR-Ru-1 и NSMR-Ru-2 соответственно. В катализаторе NSMR-Ru-1 наблюдается большее количество агломератов наночастиц Ru. Меньший размер наночастиц Ru в случае катализатора NSMR-Ru-2 может быть связан с лучшей дисперсией металла на материале с более мелкими сферами, более высокой удельной площадью поверхности и бóльшим содержанием функциональных групп.

Ru в катализаторах находится в виде  $\text{Ru}^0$ ,  $\text{RuO}_x$  и  $\text{RuO}_2$  (табл. 1, рис. 5) [15]. В случае катализатора NSMR-Ru-2, характеризующегося меньшим размером частиц носителя и более высоким содержанием карбонильных групп, концентрация  $\text{RuO}_x$  выше по сравнению с катализатором NSMR-Ru-1, что может быть связано со взаимодействием Ru с фенольными-

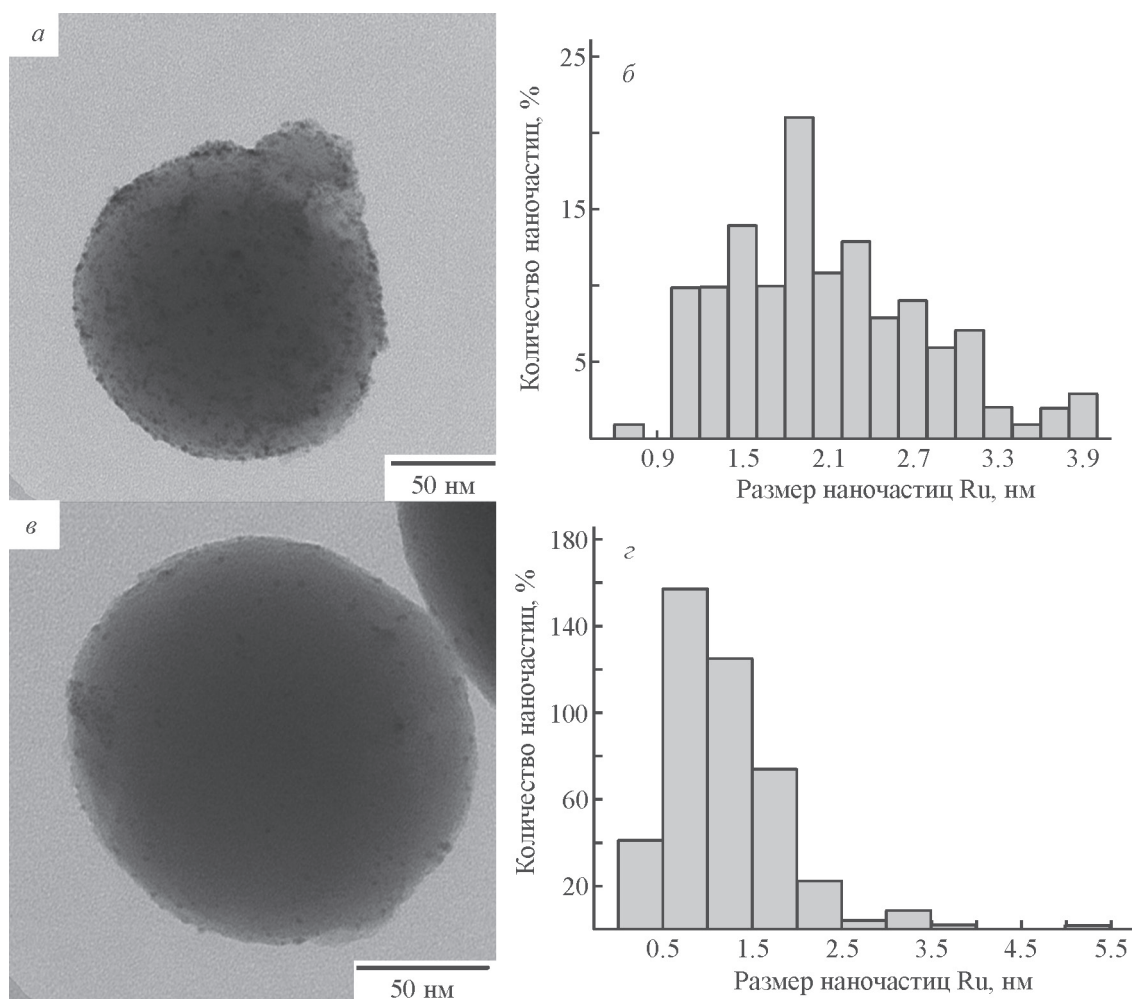


Рис. 4. Микрофотографии и диаграммы распределения наночастиц Ru по размерам Ru-содержащих катализаторов, нанесенных на мезопористый сферический резорцинформальдегидный полимер со средним размером частиц носителя 289 (а, б) и 156 нм (в, з).

Таблица 1

Параметры аппроксимации рентгеновских фотоэлектронных спектров

Катализатор	Параметр	C1s				Ru3d5/2				Доля C1s в спектре C1s + Ru3d, %
		ароматический углерод	C—ОН-группа	C=O-группа	спутник от ароматического углерода	Ru0	RuO2	RuOx	спутник от RuO2	
NSMR-Ru-1	$E_{св}$ , эВ	284.7	286.2	288.3	291.1	280.1	280.9	281.8	282.8	84
	Содержание, %	59	23	8	11	30	30	25	15	
NSMR-Ru-2	$E_{св}$ , эВ	284.7	286.4	288.2	291.1	280.0	280.8	281.8	282.7	69.5
	Содержание, %	53	23	19	5	3	16	73	8	

Примечание. NSMR-Ru-1 — гибридный катализатор, представляющий собой наночастицы Ru, нанесенные на мезопористый сферический резорцинформальдегидный полимер со средним размером частиц носителя 289 нм; NSMR-Ru-2 — гибридный катализатор, представляющий собой наночастицы Ru, нанесенные на мезопористый сферический резорцинформальдегидный полимер со средним размером частиц носителя 156 нм.

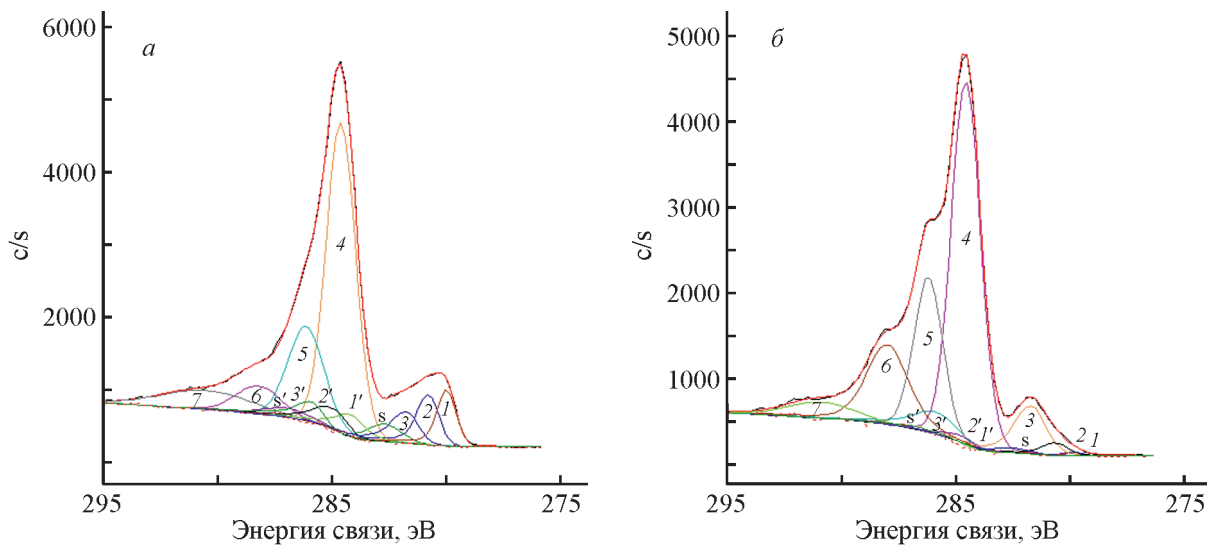


Рис. 5. Деконволюции  $C1s + Ru3d$  рентгеновских фотоэлектронных спектров Ru-содержащих катализаторов, нанесенных на мезопористый сферический резорцинформальдегидный полимер со средним размером частиц носителя 289 (а) и 156 нм (б).

1, 1' — дублет от  $Ru_0$ ; 2, 2' — дублет от  $RuO_2$ ; s, s' — сателлиты от дублета 2, 2'; 3, 3' — дублет  $RuO_x$ ; 4 — ароматический углерод; 5 — C—OH-группа; 6 — C=O-группа; 7 — сателлит Shake-up от ароматического углерода.

ми и карбонильными группами на поверхности носителя.

Катализаторы NSMR-Ru-1 и NSMR-Ru-2, характеризующиеся размером частиц носителя 289 и 156 нм соответственно, были испытаны в гидрировании гваякола. Также был испытан катализатор MPF-Ru, характеризующийся размером частиц носителя в диапазоне 1–5 мкм. Установлено, что конверсия гваякола в присутствии Ru мезопористых полимерных катализаторов увеличивалась в ряду  $MPF-Ru < NSMR-Ru-1 < NSMR-Ru-2$ , что соответствовало уменьшению размера частиц носителя (табл. 2). Повышение активности может быть связано с меньшей агломерацией и лучшей стабилизацией наночастиц Ru на поверхности носителя NSMR-2.

В работе [16] было показано, что сферические носители меньшего размера, характеризующиеся более высокой степенью кривизны, способны лучше стабилизировать наночастицы металлов. Также высокая активность может быть обусловлена более доступными каталитическими центрами, расположенными как на поверхности, так и в коротких каналах носителя меньшего размера.

Катализатор NSMR-Ru-2, показавший лучший результат в гидрировании чистого гваякола, был испытан в процессе гидрирования смесей гваякола с различным содержанием метанола, уксусной кислоты и фурфурола, которые можно рассматривать в качестве модельных оксигенатов, входящих в состав бионефти (табл. 3, 4). При добавлении в систему метанола в

Таблица 2

Характеристики процесса каталитического гидрирования гваякола

Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %
NSMR-Ru-1	85	2-Метоксициклогексанол — 89, циклогексанол — 10, циклогексанон — 1
NSMR-Ru-2	100	2-Метоксициклогексанол — 84, циклогексанол — 15, циклогексанон — 1
MPF-Ru	74	2-Метоксициклогексанол — 92, циклогексанол — 8

Примечание. Условия реакции:  $\nu(\text{гваякол})/\nu(\text{Ru}) = 221$  моль/моль, 0.4 ммоль гваякола, 5.0 МПа  $H_2$ , 200°C, 2 ч, 1 мл воды; NSMR-Ru-1 — гибридный катализатор, представляющий собой наночастицы Ru, нанесенные на мезопористый сферический резорцинформальдегидный полимер со средним размером частиц носителя 289 нм; NSMR-Ru-2 — гибридный катализатор, представляющий собой наночастицы Ru, нанесенные на мезопористый сферический резорцинформальдегидный полимер со средним размером частиц носителя 156 нм; MPF-Ru — гибридный катализатор, представляющий собой наночастицы Ru, нанесенные на мезопористый микроразмерный фенолформальдегидный полимер.

Таблица 3

Характеристики процесса каталитического гидрирования гваякола в присутствии Ru-содержащего катализатора, нанесенного на мезопористый сферический резорцинформальдегидный полимер со средним размером частиц носителя 156 нм, и добавок метанола и уксусной кислоты

Состав реакционной смеси, мас% (общий объем 1 мл)	Конверсия, %	Селективность, %
Гваякол (5%) + CH <sub>3</sub> OH (10%) + вода (85%)	100	2-Метоксициклогексанол — 79, циклогексанол — 15, 2-метокси-2-метилциклогексанол — 5, пирокатехин — 1
Гваякол (5%) + CH <sub>3</sub> OH (50%) + вода (45%)	100	2-Метоксициклогексанол — 78, циклогексанол — 7, 2-метокси-2-метилциклогексанол — 13, пирокатехин — 2
Гваякол (5%) + CH <sub>3</sub> OH (95%)	44	2-Метоксициклогексанол — 81, 2-метоксициклогексанон — 7, циклогексанол — 10
Гваякол (5%) + CH <sub>3</sub> COOH (10%) + вода (85%)	100	2-Метоксициклогексанол — 83, циклогексанол — 16, метоксициклогексан — 1
Гваякол (5%) + CH <sub>3</sub> COOH (40%) + вода (55%)	54	2-Метоксициклогексанол — 75, циклогексанол — 22.5, метоксициклогексан — 2.5

Примечание. Условия реакции:  $\nu(\text{гваякол})/\nu(\text{Ru}) = 221$  моль/моль, 0.4 ммоль гваякола, 5.0 МПа H<sub>2</sub>, 200°C, 2 ч.

количестве 50 мас% степень превращения гваякола до целевых продуктов оставалась на весьма высоком уровне (85%). Обнаруживались продукты деметилирования–метилирования 2-метокси-2-метилциклогексанол и пирокатехин. Образование 2-метокси-2-метилциклогексанола может быть связано с высоким

содержанием Ru в окисленной форме. Поскольку частицы RuO<sub>x</sub> являются льюисовскими кислотными центрами, их присутствие может способствовать протеканию побочных реакций метилирования [17]. Проведение реакции в чистом метаноле приводило к существенной потере активности катализаторов,

Таблица 4

Характеристики процесса каталитического гидрирования гваякола в присутствии Ru-содержащего катализатора, нанесенного на мезопористый сферический резорцинформальдегидный полимер со средним размером частиц носителя 156 нм, и фурфурола

Продукт	Селективность, %, при соотношении фурфурол/гваякол, моль/моль					
	0.3	0.46	0.61	0.91	1.37	3.04
Продукт гидрирования гваякола:						
2-метоксициклогексанол	67	75	63	64.5	62	29
циклогексанол	33	25	29.5	21	19.5	9
циклогександиол-1,2	0	0	5.5	10	13.5	36
пирокатехин	0	0	2	4.5	5	25
Конверсия гваякола, %	99	97.5	96.5	95	91	46
Продукт гидрирования фурфурола:						
2-метилфуран	3	3.5	3.5	2.5	2.5	2
бутанол	4	4.5	5	4.5	5	4
циклопентанон	0	0	0	0.5	2	19.5
циклопентанол	1	2	2.5	3.5	10	31
тетрагидрофурфуриловый спирт	92	90	89	89	80.5	43.5
Конверсия фурфурола, %	100	100	100	>99	99	99

Примечание. Условия реакции:  $\nu(\text{гваякол})/\nu(\text{Ru}) = 221$  моль/моль, 0.4 ммоль гваякола, 0.12–1.22 ммоль фурфурола, 5.0 МПа H<sub>2</sub>, 200°C, 2 ч, 1 мл воды.

что, по-видимому, связано с частичной дезактивацией катализатора за счет координации молекул спирта на каталитических центрах [18], а также со сдвигом равновесия деметоксилирования гваякола, поскольку метанол является побочным продуктом деметоксилирования [19].

При добавлении в систему 40 мас% уксусной кислоты наблюдалось снижение активности катализатора. При этом возрастала доля циклогексанола вследствие ускорения реакции деметоксилирования 2-метоксициклогексанола, что связано с повышением концентрации  $H^+$  в системе за счет диссоциации уксусной кислоты в водной среде [10].

Присутствие фурфурола может оказывать существенное негативное влияние на конверсию фенольных соединений [8]. В связи с этим эксперименты по гидрированию гваякола в присутствии фурфурола проводили при концентрациях фурфурола до 10 мас% (соотношение фурфурол/гваякол 3.04 моль/моль). При добавлении в систему фурфурола в соотношении фурфурол/гваякол 0.3 моль/моль наблюдалось увеличение селективности по циклогексанолу до 33%. Предполагается, что гидрирование ароматического кольца гваякола до 2-метоксициклогексанола происходит на металлических центрах, а деоксигенация 2-метоксициклогексанола до циклогексанола — на кислотных центрах [20]. Возможно, что поскольку фурфурол и его производные обладают более высокой энергией адсорбции на поверхности Ru по сравнению с гваяколом [17], на металлических центрах преимущественно происходит адсорбция фурфурола, и соответственно большая доля 2-метоксициклогексанола подвергается деоксигенации на кислотных центрах. При добавлении фурфурола в соотношении фурфурол/гваякол 0.91 моль/моль конверсия гваякола составляла 95%, в то время как в присутствии катализатора Ru/C при соотношении фурфурол/гваякол 0.96 моль/моль конверсия была лишь 28% [17]. При повышении соотношения фурфурол/гваякол до 3.04 моль/моль резко снижалась конверсия гваякола, в продуктах содержались значительные количества пирокатехина и циклогександиола-1,2. Эти наблюдения позволяют предположить, что превращение гваякола реализуется по двум параллельным механизмам — через гидрирование ароматического кольца до 2-метоксициклогексанола и через деметилирование до пирокатехина, что говорит о снижении скорости гидрирования ароматического кольца при более высоком содержании фурфурола в смеси.

Во всех экспериментах конверсия фурфурола была близка к количественной, основным продуктом являлся тетрагидрофурфуриловый спирт. При увели-

чении концентрации фурфурола до 10% значительно возрастала доля циклопентанона и циклопентанола. Выходы продуктов гидрирования фурфурола значительно зависят от скоростей промежуточных реакций гидрирования и перегруппировки фуранового кольца, которые в свою очередь в наибольшей степени зависят от давления водорода, концентрации металлических и кислотных центров. Ранее было показано, что при гидрировании фурфурилового спирта при низком относительном содержании металлических центров по отношению к фурфуриловому спирту основным продуктом является циклопентанон, а при высоком содержании — тетрагидрофурфуриловый спирт [21]. При увеличении концентрации фурфурола в реакционной смеси уменьшается количество свободных металлических центров и соответственно селективность по тетрагидрофурфуриловому спирту. Следует добавить, что гидрирование чистого фурфурола (1.12 ммоль) проходило с конверсией лишь 87%, основными продуктами были тетрагидрофурфуриловый спирт, циклопентанон и циклопентанол с селективностями 52, 26.5 и 13%. Таким образом, скорость реакции фурфурола увеличивается при добавлении в систему гваякола. Такое необычное поведение смеси в реакции гидрирования было также установлено в присутствии катализатора Ni/SiO<sub>2</sub> [8].

## Выводы

Каталитическая активность Ru-содержащих катализаторов на основе мезопористых полимеров в гидрировании гваякола увеличивается с уменьшением размера частиц носителя, что может быть связано как с лучшей дисперсией и стабилизацией наночастиц Ru, так и с меньшими диффузионными ограничениями на носителе небольшого размера. Катализатор оказался достаточно устойчив к негативному воздействию основных оксигенатов бионефти — гидрирование гваякола в присутствии значительных (до 50%) количеств метанола проходило со 100%-ной конверсией, а в присутствии фурфурола конверсия была намного выше по сравнению с Ru/C.

## Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-10077).

## Конфликт интересов

Соавтор А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии. Остальные соав-



торы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

Э. А. Караханов предложил концепцию исследования; М. П. Бороноев адаптировал методику синтеза носителей и является основным автором текста рукописи; И. И. Шакиров синтезировал носители и катализаторы; Е. А. Ролдугина провела каталитические эксперименты; Ю. С. Кардашева провела качественный и количественный анализ продуктов каталитических реакций; С. В. Кардашев изучил полученные материалы физико-химическими методами анализа; А. Л. Максимов внес вклад в интерпретацию результатов катализа.

### Информация об авторах

*Бороноев Максим Павлович*, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6129-598X>

*Шакиров Искандер Ильгизович*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2029-693X>

*Ролдугина Екатерина Алексеевна*, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9194-1097>

*Кардашева Юлия Сергеевна*, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>

*Кардашев Сергей Викторович*, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1818-7697>

*Максимов Антон Львович*, д.х.н., чл.-корр. РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

*Караханов Эдуард Аветисович*, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

### Список литературы

- [1] Tuck C. O., Pérez E., Horváth I. T., Sheldon R. A., Poliakoff M. Valorization of biomass: Deriving more value from waste // *Science*. 2012. V. 337. N 6095. P. 695–699. <https://doi.org/10.1126/science.1218930>
- [2] Цветков М. В., Салганский Е. А. Лигнин: направления использования и способы утилизации (обзор) // *ЖПХ*. 2018. Т. 91. № 7. С. 988–997. <https://doi.org/10.1134/S0044461818070095> [Tsvetkov M. V., Salganskii E. A. Lignin: Applications and ways of utilization (review) // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 7. P. 1129–1136. <https://doi.org/10.1134/S1070427218070108>].
- [3] Mohan D., Pittman C. U., Jr., Steele P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A Critical review // *Energy & Fuels*. 2006. V. 20. N 3. P. 848–889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- [4] 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. N 1. P. 103–129. <https://doi.org/10.1039/C3EE43081B>
- [5] Wang X., Arai M., Wu Q., Zhang C., Zhao F. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics — a review on the active sites of supported metal catalysts // *Green Chem.* 2020. V. 22. N 23. P. 8140–8168. <https://doi.org/10.1039/D0GC02610G>
- [6] Chen H., Cullen D. A., Laresse J. Z. Highly efficient selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over gold supported on zinc oxide materials // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. N 52. P. 28885–28894. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07823>
- [7] Zhang Z., Zang Y., Gao F., Qu J., Gu J., Lin X. Enhanced catalytic activity of CO<sub>2</sub> hydrogenation to CO over sulfur-containing Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Support size effect // *New J. Chem.* 2022. V. 46. N 46. P. 22332–22340. <https://doi.org/10.1039/D2NJ03895A>
- [8] Schiesser E. C., Blanco E., Dongil A. B., Zarate X., Saavedra-Torres M., Schott E., Canales R. I., Escalona N. Insights into hydrodeoxygenation of furfural and guaiacol mixture: Experimental and theoretical studies // *J. Phys. Chem. C*. 2021. V. 125. N 14. P. 7647–7657. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11415>
- [9] Prabhudesai V. S., Vinu R. Hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenate mixtures over Pt/C and HZSM-5 mixed catalysts // *Top. Catal.* 2023. <https://doi.org/10.1007/s11244-023-01782-y>
- [10] Chen W., Luo Z., Yu C., Yang Y., Li G., Zhang J. Catalytic conversion of guaiacol in ethanol for bio-oil upgrading to stable oxygenated organics // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 126. P. 420–428. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.05.022>
- [11] Dwiatmoko A. A., Lee S., Ham H. C., Choi J.-W., Suh D. J., Ha J.-M. Effects of carbohydrates on the hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds // *ACS Catal.* 2015. V. 5. N 1. P. 433–437. <https://doi.org/10.1021/cs501567x>
- [12] Wei J., Liang Y., Zhang X., Simon G. P., Zhao D., Zhang J., Jiang S., Wang H. Controllable synthesis of mesoporous carbon nanospheres and Fe–N/carbon nanospheres as efficient oxygen reduction electrocatalysts // *Nanoscale*. 2015. V. 7. N 14. P. 6247–6254. <https://doi.org/10.1039/C5NR00331H>
- [13] Бороноев М. П., Субботина Е. С., Курмаева А. А., Кардашева Ю. С., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Наночастицы платины и палладия в модифицированных мезопористых фенолформальдегидных полимерах как катализаторы гидрирования // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 2. С. 128–139. <https://doi.org/10.7868/S0028242116020052> [Boronoev M. P., Subbotina E. S., Kurmaeva A. A., Kardasheva Y. S., Maksimov A. L., Karakhanov E. A.

- Platinum and palladium nanoparticles in modified mesoporous phenol–formaldehyde polymers as hydrogenation catalysts // *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. N 2. P. 109–120.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544116020055>].
- [14] Шакиров И. И., Бороноев М. П., Золотухина А. В., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Рутений- и палладийсодержащие катализаторы на основе мезопористых полимерных наносфер в гидрировании гваякола // *Наногетероген. катализ.* 2020. Т. 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. Chem.* 2020. V. 60. N 10. P. 1136–1140.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544120100102>].
- [15] Shen J. Y., Adnot A., Kaliaguine S. An ESCA study of the interaction of oxygen with the surface of ruthenium // *Appl. Surf. Sci.* 1991. V. 51. N 1. P. 47–60.  
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(91\)90061-N](https://doi.org/10.1016/0169-4332(91)90061-N)
- [16] Guo K., Ding Y., Luo J., Gu M., Yu Z. NiCu bimetallic nanoparticles on silica support for catalytic hydrolysis of ammonia borane: Composition-dependent activity and support size effect // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. V. 2. N 8. P. 5851–5861.  
<https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00997>
- [17] Panagiotopoulou P., Vlachos D. G. Liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/C catalyst // *Appl. Catal. A.* 2014. V. 480. P. 17–24.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.018>
- [18] Zhao S., Cai J., Chen H., Shen J. Understanding the effects of solvents on the hydrogenation of toluene over supported Pd and Ru catalysts // *Catal. Commun.* 2021. V. 157. ID 106330.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106330>
- [19] Zhou H., Wang H., Sadow A. D., Slowing I. I. Toward hydrogen economy: Selective guaiacol hydrogenolysis under ambient hydrogen pressure // *Appl. Catal. B.* 2020. V. 270. P. 1–9.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118890>
- [20] 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>
- [21] Hronec M., Fulajtárova K., Soták T. Highly selective rearrangement of furfuryl alcohol to cyclopentanone // *Appl. Catal. B.* 2014. V. 154–155. P. 294–300.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.029>
-