

Рt- И Ru-КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО АРОМАТИЧЕСКОГО КАРКАСА ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ ЛИГНИННОЙ БИОНЕФТИ

© 2021 г. Л. А. Куликов^{1,*}, Д. А. Макеева¹, М. А. Калинина¹, К. А. Чередниченко²,
А. Л. Максимов^{1,3}, Э. А. Караханов¹

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

² Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

³ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: mailforleonid@mail.ru

Поступила в редакцию 29 октября 2020 г.

После доработки 30 апреля 2021 г.

Принята к публикации 25 мая 2021 г.

Синтезированы платиновый и рутениевый катализаторы на основе пористого ароматического каркаса PAF-30. Свойства полученных катализаторов изучены в гидрировании фенола и гваякола при температурах 80–250°C и давлении водорода 30 атм в присутствии различных растворителей. Показано, что реакционная среда, условия процесса и морфология катализатора оказывают значительное влияние на механизм реакции. Для обоих катализаторов подобраны оптимальные условия полного превращения фенола и гваякола в продукты гидрирования.

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

DOI: 10.31857/S002824212104002X

Лигнин, наряду с целлюлозой и гемицеллюлозой [1–4], – одна из трех главных составляющих лигноцеллюлозной биомассы. Он представляет собой гетерополимер, состоящий из фенилпропановых звеньев, соединенных между собой в основном простыми эфирными и углеродными связями [5]. Лигнин – один из самых распространенных в природе биополимеров и перспективный возобновляемый природный источник фенолов и циклоалканов. После извлечения из биомассы лигнин обычно превращают в жидкие интермедиаты (различные замещенные фенолы) путем гидрогенолиза [6–10]. Получаемые промежуточные продукты подвергают гидродеоксигенации для получения компонентов топлив и ценных для нефтехимической промышленности ароматических соединений [11–14]. Если целевые продукты – компоненты топлив, то условия процесса и состав катализаторов выбирают таким образом, чтобы добиваться получения предельных

углеводородов. Среди разнообразия ценных продуктов нефтехимии, которые можно получить из компонентов лигнинной бионефти, особо выделяются циклогексанол и циклогексанон, используемые для синтеза капролактама.

Для гидрирования и гидродеоксигенации лигнина и его отдельных компонентов используют как промышленные сульфидные катализаторы гидроочистки и гидрокрекинга (например, Co–Mo или Ni–Mo [15–19]), так и катализаторы на основе благородных (Pt, Ru, Pd, Rh [20–25]) и переходных (Ni, Fe [26–29]) металлов. Среди них высокую активность в относительно мягких условиях проявляют катализаторы на основе Pt, Pd и Ru, причем их активность в гидрировании увеличивается в ряду Pd ≈ Ru < Pt, а в процессах деоксигенации – в ряду Pd << Pt < Ru [30, 31]. Чаще всего данные металлы используются в виде наночастиц, требую-

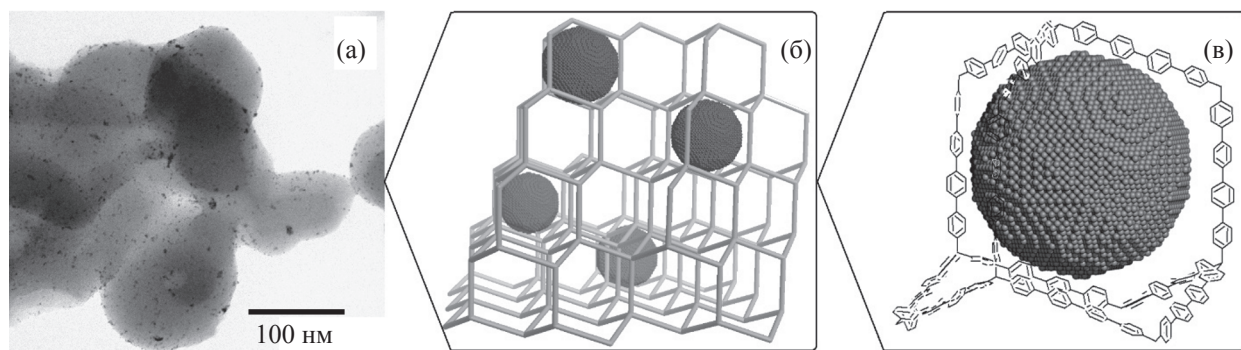


Рис. 1. Схематический вид катализаторов на основе PAF: наночастицы металлов (а) иммобилизованы в поры носителя с алмазоподобной структурой (б), в которой узловые атомы углерода соединены через несколько бензольных колец (в).

щих стабилизации на гетерогенных носителях для предотвращения потери их активности в результате процессов агрегации. Многочисленные работы посвящены изучению процесса гидродеоксигенации с участием благородных металлов, закрепленных на оксидах кремния [32, 33], алюминия [34, 35], титана [36, 37] и цеолитах [11, 38–40]. Несмотря на высокую каталитическую активность данных материалов, многие из них оказываются неустойчивы в водных, кислотных и основных средах, а также подвержены быстрой деактивации в результате коксования [40–42]. Таким образом, актуальной становится разработка новых видов носителей для наночастиц металлов, лишенных данных недостатков.

Пример таких материалов – пористые ароматические каркасы (PAF) – полимеры с жесткой структурой, состоящей из соединенных друг с другом ароматических колец [23, 43–45] (рис. 1). Данные материалы привлекают все больше внимания исследователей благодаря большой площади поверхности, возможности варьирования размера пор, а также высокой термической и механической стабильности [46, 47]. Ароматическая структура подобных носителей эффективно стабилизирует наночастицы и открывает возможности ее модифицирования функциональными группами [45, 48, 49]. Ранее нами на основе пористых ароматических каркасов были синтезированы катализаторы гидрирования ароматических углеводородов [45, 50, 51], гидрооблагораживания нефтяных фракций [52–54], а также селективного гидрирования непредельных соединений [49, 55, 56].

Цель работы – изучение гидрирования компонентов лигнинной бионефти – фенола и гваякола – в присутствии платиновых и рутениевых катализа-

торов на основе пористого ароматического каркаса PAF-30.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

В качестве реагентов для синтеза катализаторов были использованы: хлорид рутения(III) RuCl_3 (АУРАТ, $\geq 46.5\%$ Ru), гексахлорплатиновая кислота $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 37.50\%$ Pt), боргидрид натрия NaBH_4 (Aldrich, 98%), этанол (Иреа 2000, х. ч.), дихлорметан CH_2Cl_2 (Компонент-реактив, х. ч.), ацетон (Экрос, ос. ч.), изопропанол (Компонент-реактив, х. ч.). В качестве субстратов были использованы фенол (Русхим, ч. д. а.) и гваякол (Абсг, 98%).

Пористый ароматический каркас PAF-30 синтезировали из тетракис-[*n*-бромфенил]метана и 4,4'-дифенилдиборной кислоты через кросс-сочетание Сузуки по методике, описанной ранее [45]. Характеристики материала приведены в разделе «Результаты и их обсуждение».

Приборы и методы

Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота. Характеристики пористости образцов определяли на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02t) фирмы Micromeritics по стандартной методике. Перед анализом образцы вакуумировали при 120°C в течение 6 ч при давлении 3×10^{-3} атм. Изотермы сорбции и десорбции азота регистрировали при температуре 77 К. Расчет пористости структур проводили с использованием стандартного программного обеспечения. Удельная поверхность рассчитана по модели BET на основе данных адсорбции в диапазоне относительных давлений

$p/p_0 = 0.05-0.2$. Общий объем пор рассчитан по модели ВЈН при относительном парциальном давлении $p/p_0 = 0.95$.

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

Просвечивающая электронная микроскопия. Исследование катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии (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.

Газовая хроматография. Анализ продуктов реакции проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Hewlett-Packard» с пламенно-ионизационным детектором и колонкой 50 м×0.32 мм×0.52 мкм (привитая фаза HP-1). В качестве газа-носителя использовали гелий при постоянном давлении 1.5 атм. Запись и анализ хроматограмм проводили на компьютере с использованием программы HP ChemStation Rev. A. 06. 01 (403).

Синтез катализаторов

В колбе объемом 25 мл, снабженной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, готовили раствор RuCl_3 (10.8 мг, 0.052 ммоль) в 10 мл этанола (для синтеза катализатора Ru-PAF-30) либо $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (12.4 мг, 0.024 ммоль) в 10 мл ацетона (для синтеза катализатора Pt-PAF-30). Затем к полученному раствору добавляли 100 мг пористого ароматического каркаса PAF-30 и вели перемешивание суспензии в течение суток. Далее смесь упаривали на роторном испарителе, к сухому остатку добавляли 5 мл этанола, перемешивали и к получающейся суспензии добавляли по каплям 10 мл охлажденного раствора NaBH_4 (400 мг, 10.5 ммоль – для Ru; 100 мг, 2.6 ммоль – для Pt) в системе вода-метанол (1:1), после чего вели перемешивание еще в течение суток. Полученный серый осадок выделяли фильтрованием и промывали этанолом (50 мл), водой (50 мл), снова этанолом (50 мл) и хлористым метилом (50 мл), 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 3 мг катализатора, 300 мг субстрата и 300 мкл растворителя, автоклав герметизировали, наполняли водородом до давления 30 атм и подключали к термостату (для реакций при температуре 80°C), либо помещали в печь, снабженную термопарой и терморегулятором, предварительно нагретую до необходимой температуры (для температур выше 100°C). 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

Описание катализаторов

Согласно данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота удельная площадь поверхности синтезированного материала PAF-30 составляет 490 м²/г, а общий объем пор – 0.32 см³/г. Распределение пор по размерам, рассчитанное по модели NLDFT, демонстрирует два максимума при 0.9 и 2.8 нм (рис. 2). Вид изотерм адсорбции и десорбции подтверждает полученное распределение. Резкое поднятие изотермы адсорбции в области низких относительных давлений ($p/p_0 = 0-0.05$) свидетельствует о наличии микропор в структуре каркаса. В области относительных давлений $p/p_0 = 0.2-0.9$, изотерма адсорбции постепенно растет, не выходя на плато, а между кривыми адсорбции и десорбции наблюдается петля гистерезиса, соответствующая типу H4, характерному для микро-мезопористых углеродных материалов [57].

Катализаторы Pt-PAF-30 и Ru-PAF-30 синтезировали путем иммобилизации наночастиц металлов в пористую структуру ароматического каркаса. Данный способ позволяет добиваться равномерного распределения металла по объему носителя в виде высокодисперсных частиц, физически разделенных друг от друга материалом ароматического каркаса. По данным АЭС-ИСП содержание платины составило 5.6 мас. %, рутения – 1.9 мас. %.

Микрофотографии катализаторов демонстрируют равномерное распределение наночастиц металлов по поверхности ароматического каркаса (рис. 3). Для катализатора Pt-PAF-30 распределе-

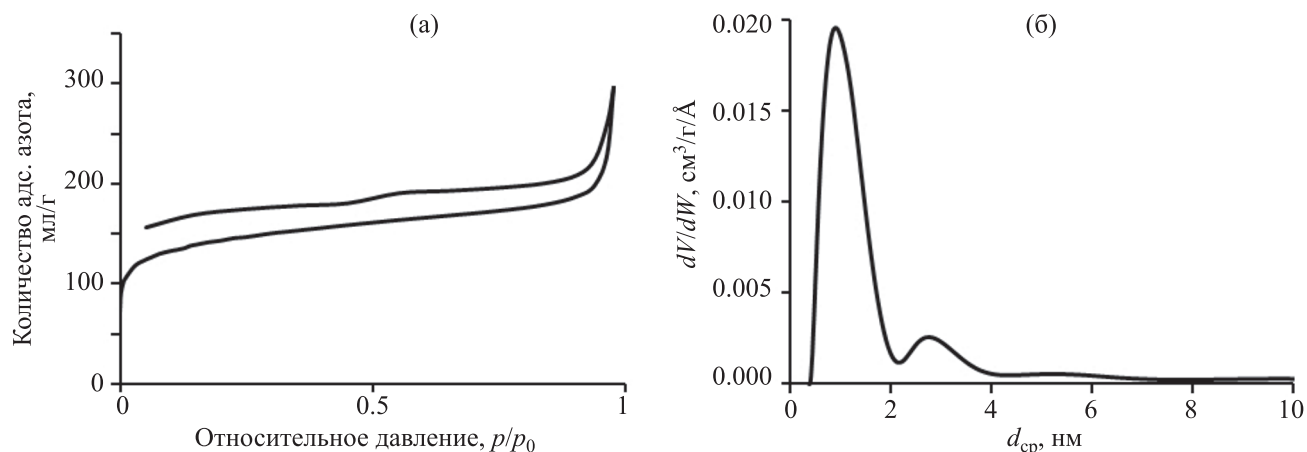


Рис. 2. Изотермы адсорбции (нижняя кривая) и десорбции (верхняя кривая) (а) и распределение пор по размерам (d_{cp}) (б) для материала PAF-30.


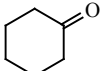
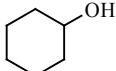
ние наночастиц по размерам близко к нормальному с максимумом 2.9 нм, что соотносится с размером мезопор носителя. Для Ru-PAF-30 характерны более крупные частицы, средний размер которых составляет 4.8 нм, что превосходит размер пор ароматического каркаса. Микрофотографии показывают, что наночастицы расположены в основном на поверхности каркаса, а не в его пористой структуре,

что характерно для пористых ароматических каркасов, не модифицированных функциональными группами [49, 55, 58].

Каталитические эксперименты

Синтезированные катализаторы испытывали в реакции гидрирования компонентов лигнинной бионефти – фенола и гваякола.

Таблица 1. Гидрирование фенола в присутствии катализаторов Pt-PAF-30 и Ru-PAF-30^a

Катализатор	Растворитель	Время, ч	Конверсия, %	Выход продуктов, мас. %		
						
Pt-PAF-30	изо-PrOH	0.5	54	6	11	37
		1	79	9	–	70
		2	94	9	–	85
		4	98	11	–	87
	Вода	0.5	52	2	15	35
		1	69	2	–	67
		2	76	2	–	74
		4	77	2	–	75
Ru-PAF-30	изо-PrOH	0.5	–	–	–	–
		1	14	–	1	13
		2	36	–	4	32
		4	64	–	6	58
	Вода	0.5	32	–	5	27
		1	46	–	7	39
		2	76	–	1	75
		4	100	–	–	100

^a Условия реакции: 300 мг фенола, 300 мкл воды, 3 мг катализатора (для Ru-PAF-30 – субстрат : Ru = 5678:1 (моль/моль), для Pt-PAF-30 – субстрат : Pt = 3697:1 (моль/моль)), 30 атм H₂, 80°C.

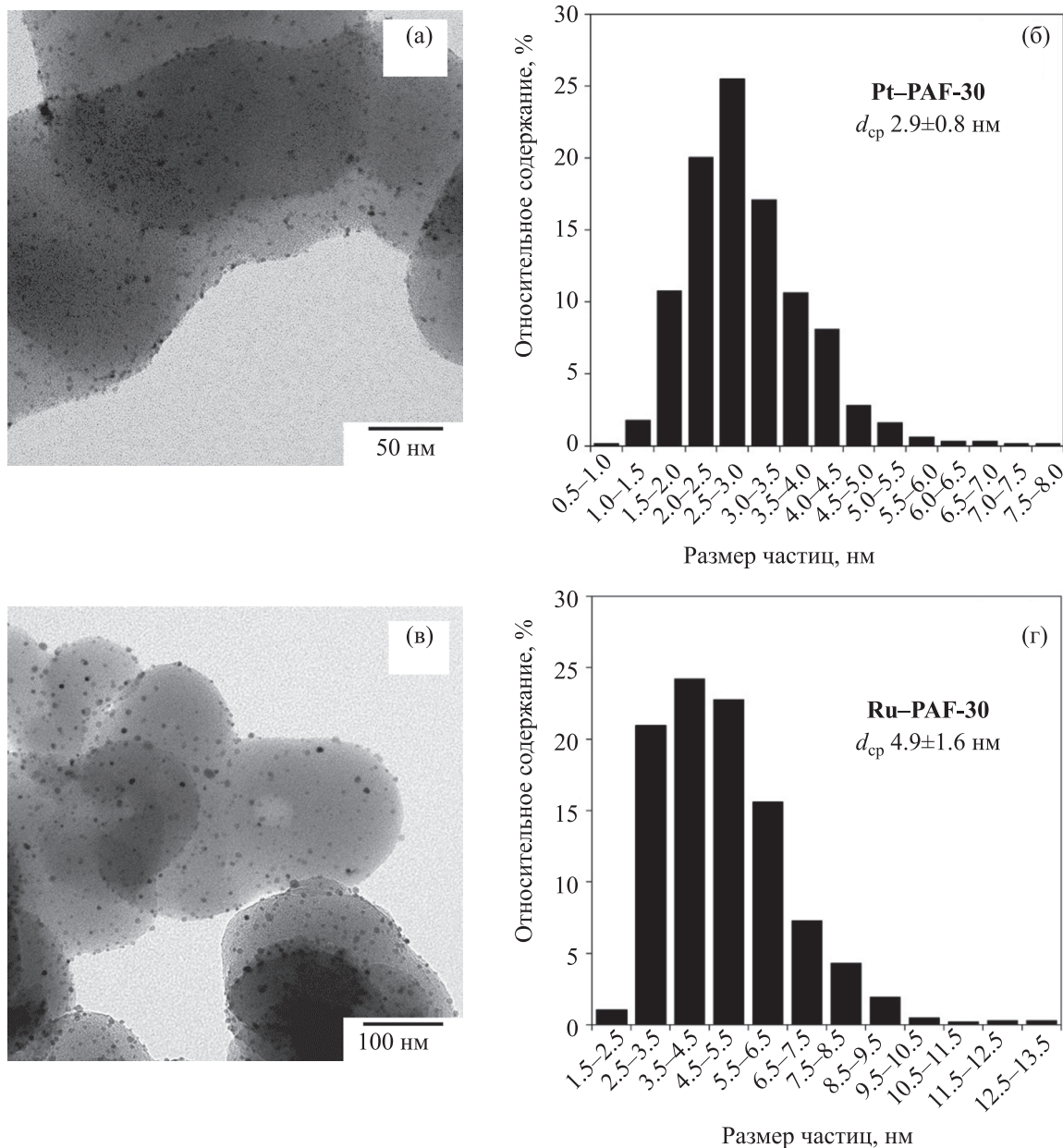


Рис. 3. Микрофотографии, а также средние размеры и распределение частиц металлов по размерам для катализаторов Pt-PAF-30 (а, б) и Ru-PAF-30 (в, г).

Было исследовано влияние растворителя (вода, изопропиловый спирт) на активность катализаторов процессе гидрирования фенола (табл. 1). В зависимости от условий проведения реакции фенол может подвергаться деоксигенации с образованием бензола, либо гидрированию до циклогексана и циклогексанола (рис. 4). Последний также может подвергаться деоксигенации, образуя в результате реакции циклогексан. Для Pt-PAF-30 удалось

добиться почти полного превращения фенола в циклогексанол за 4 ч при использовании в качестве растворителя изопропанола; при этом в воде за то же время конверсия составила 77%. Катализатор Ru-PAF-30 проявил себя противоположным образом: за 4 ч в воде было достигнуто полное превращение фенола в циклогексанол, в то время как в изопропаноле за то же время удалось достичь лишь конверсии в 64%. Высокая активность данного

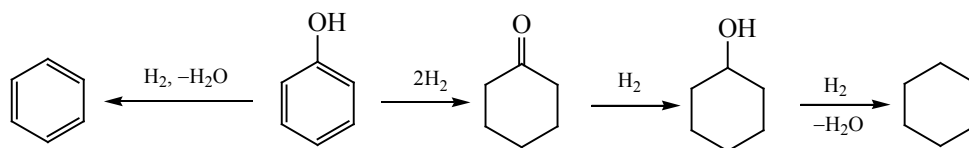


Рис. 4. Возможный механизм гидрирования-гидродеоксигенации фенола на изучаемых катализаторах.



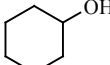

катализатора в воде связана с высоким сродством рутения к кислороду, благодаря чему на поверхности наночастиц происходит диссоциативная адсорбция молекул воды с образованием частиц $H_{адс}$ и $OH_{адс}$. Полученные в результате данного процесса частицы $H_{адс}$ также принимают участие в процессе гидрирования [59]. Активность платинового катализатора зависит от полярности растворителя и уменьшается с ее увеличением [60].

Выбор растворителя влияет также на распределение продуктов гидрирования. Гидрирование фенола на обоих протекает с преимущественным образованием циклогексанола, с циклогексанолом в качестве интермедиата. Следует отметить, что при использовании Pt-PAF-30 в обоих растворителях в продуктах реакции присутствовал циклогексан, причем в изопропанол его доля была значительно выше. В случае катализатора Ru-PAF-30 образования циклогексана не наблюдали, что связано с крайне низкой скоростью процесса гидрогенолиза для рутения даже при повышенных температурах и в присутствии кислых центров [61]. По результатам проведенных экспериментов было решено дальнейшие реакции с Pt-PAF-30 осуществлять в изопропиловом спирте, а с Ru-PAF-30 – в воде.

Далее исследовали зависимость процесса гидрирования фенола от температуры (табл. 2). Для катализатора Pt-PAF-30 полное превращение субстрата достигается уже при 150°C. С увеличением температуры возрастает выход циклогексана – продукта гидродеоксигенации. В то же время для Ru-PAF-30 конверсия фенола уменьшается с повышением температуры от 80 до 190°C. Стоит отметить, что для данного катализатора характерно протекание исключительно реакции гидрирования ароматического кольца. Поскольку гидрирование – экзотермический процесс, то с ростом температуры равновесие смещается в сторону реагентов. С дальнейшим увеличением температуры до 250°C происходит изменение механизма реакции: благоприятными становятся процессы гидродеоксигенации с образованием бензола и циклогексана, для которых термодинамически более выгодны высокие температуры [62].



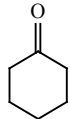
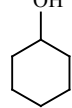
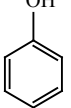
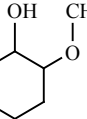
Была изучена гидродеоксигенация гваякола – фенольного производного с более сложной структурой. В случае Pt-PAF-30 первоначально проходит гидрирование ароматического кольца с образованием метоксициклогексанола, который затем превращается в циклогексанол путем деме-

Таблица 2. Температурная зависимость гидродеоксигенации фенола для катализаторов Pt-PAF-30 и Ru-PAF-30

Катализатор	T, °C	Конверсия, %	Выход продуктов, мас. %			
						
Pt-PAF-30	80	79	3	–	76	–
	150	100	6	–	94	–
	190	100	9	–	91	–
Ru-PAF-30	80	46	–	7	39	–
	150	28	–	4	24	–
	190	24	–	1	23	–
	250	60	<1	6	52	2

^a Условия реакции: 300 мг фенола, 300 мкл воды, 3 мг катализатора (для Ru-PAF-30 – субстрат:Ru = 5678:1 (моль/моль), для Pt-PAF-30 – субстрат:Pt = 3697:1 (моль/моль)), 30 атм H_2 , 1 ч.

Таблица 3. Гидрирование гваякола в присутствии катализаторов Pt-PAF-30 и Ru-PAF-30^a

Катализатор	T, °C	Время реакции, ч	Конверсия, %	Выход продуктов, %					
									
Pt-PAF-30	80	1	3	–	–	<1	<1	<1	2
		250	1	39	<1	<1	–	16	1
	250	2	51	<1	<1	<1	12	<1	38
		4	52	<1	<1	<1	33	3	16
Ru-PAF-30	80	1 ^a	95	–	4	–	21	–	70
		1	6	–	–	–	–	–	6
	250	1	16	<1	<1	–	7	2	6
		2	34	<1	<1	–	19	4	10
		4	35	<1	<1	–	19	5	10
1 ^a	97	<1	–	–	63	–	34		

^a Условия реакции: 260 мкл гваякола, 300 мкл воды, 3 мг катализатора (для Ru-PAF-30 – субстрат:Ru = 4256:1 (моль/моль), для Pt-PAF-30 – субстрат:Pt = 2786:1 (моль/моль)), 30 атм H₂; ^a 26 мкл гваякола (соотношение субстрат : Ru = 425:1 (моль/моль) для Ru-PAF-30, субстрат : Pt = 278:1 (моль/моль) для Pt-PAF-30).

токсилирования (рис. 5, табл. 3) [60, 63]. Частично циклогексанол также образуется через фенол в качестве промежуточного продукта. В случае катализатора Ru-PAF-30 основные продукты реакции – также циклогексанол и метоксициклогексанол, но их соотношение остается практически неизменным на протяжении всего процесса гидрирования. Это позволяет сделать предположение, что на рутениевом катализаторе в ходе гидрирования гваякола параллельно протекает его деоксигенация до фенола, подвергающегося быстрому гидрированию до циклогексанола. Данное предположение также подтверждается наличием фенола в продуктах реакции с данным катализатором.

Попытка теоретического обоснования протекающих процессов была предпринята в работе в [59], посвященной изучению гидрирования гваякола на рутениевом катализаторе на основе активированного угля. Авторы пришли к выводу, что на первой стадии происходит плоско-параллельная адсорбция гваякола на поверхности наночастиц рутения. Затем адсорбированная молекула претерпевает серию квазиравновесных присоединений атомов водорода с образованием частично гидрированных интермедиатов гваякола. При этом протекают как процессы полного гидрирования данных интермедиатов с получением метоксициклогексанола, так и их деметоксилирование с образованием фенола и продуктов его гидрирования. Стоит отметить, что

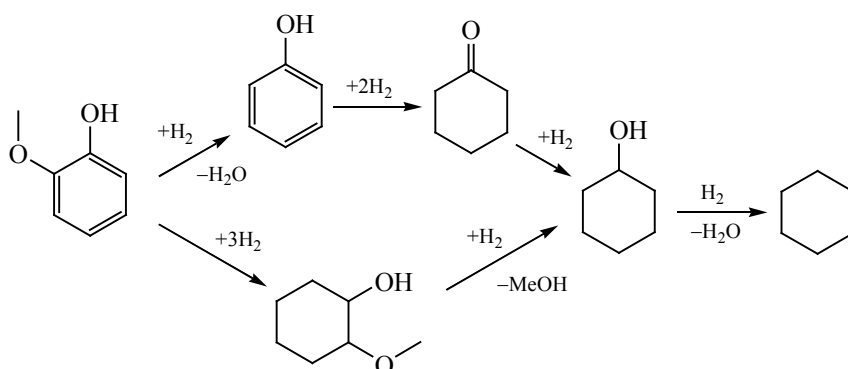


Рис. 5. Возможный механизм гидрирования-гидродеоксигенации гваякола на изучаемых катализаторах Pt-PAF-30 и Ru-PAF-30.

большое влияние на скорость всех перечисленных процессов оказывает используемое давление водорода [34, 59, 64]. Также распределение продуктов процесса зависит от размера частиц: чем они больше, тем более преобладают продукты гидрирования, а не деоксигенации [62, 63].

Ни для одного из двух катализаторов не удалось добиться полной конверсии субстрата: конверсия гваякола после 2 ч реакции практически не изменяется (табл. 3). Кроме того, при повторном использовании катализаторов конверсия субстрата снижается: в случае катализатора Pt–PAF-30 степень превращения гваякола в продукты за 2 ч составила 28%, а в случае катализатора Ru–PAF-30 – 19%. К возможным причинам данного явления относятся потеря активности катализатора из-за спекания частиц металлов или их вымывания, а также сорбция продуктов реакции на поверхности наночастиц металлов, что приводит к блокированию активных центров катализаторов [59, 60]. С уменьшением отношения субстрат : катализатор конверсия гваякола приближается к 100%, при этом в продуктах реакции с катализатором Ru–PAF-30 преобладает циклогексанол (63%), а с катализатором Pt–PAF-30 – метоксициклогексанол (70%).

ВЫВОДЫ

Изучено гидрирование гваякола и фенола на рутениевом и платиновом катализаторах на основе пористого ароматического каркаса PAF-30. Исследовано влияние растворителя и температуры на распределение продуктов реакции, а также кинетика процесса. Установлено, что платиновый катализатор проявляет большую активность в изопропиловом спирте, в то время как рутениевый – в воде. В гидрировании фенола для Ru–PAF-30 процессы деоксигенации активируются лишь при температуре 250°C, в то время как для Pt–PAF-30 их интенсивность постепенно растет с ростом температуры. Показано, что для катализаторов на основе платины и рутения гидрирование гваякола протекает по различным направлениям. Для обоих катализаторов подобрано оптимальное соотношение гваякола к металлу, обеспечивающее полную конверсию субстрата.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

Чердниченко Кирилл Алексеевич, к.х.н., с.н.с., <http://orcid.org/0000-0002-1868-8232>

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

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов Антон Львович является главным редактором журнала «Нефтехимия»; остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerius A.L., Weckhuysen B.M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. № 6. P. 3552–3599. <https://doi.org/10.1021/cr900354u>
2. Nowakowski D.J., Bridgwater A.V., Elliott D.C., Meier D., de Wild P. Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaboration // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2010. V. 88. № 1. P. 53–72. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.02.009>
3. Ferrini P., Rinaldi R. Catalytic biorefining of plant biomass to non-pyrolytic lignin bio-oil and carbohydrates through hydrogen transfer reactions // *Angew. Chemie.* 2014. V. 126. № 33. P. 8778–8783. <https://doi.org/10.1002/ange.201403747>
4. 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>
5. *Faulon J.L., Hatcher P.G.* Is There any order in the structure of lignin? // *Energy and fuels*. 1994. V. 8. № 2. P. 402–407. <https://doi.org/10.1021/ef00044a018>
 6. *Meier D., Ante R., Faix O.* Catalytic hydrolysis of lignin: Influence of reaction conditions on the formation and composition of liquid products // *Bioresour. Technol.* 1992. V. 40. № 2. P. 171–177. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(92\)90205-C](https://doi.org/10.1016/0960-8524(92)90205-C)
 7. *Song Q., Wang F., Cai J., Wang Y., Zhang J., Yu W., Xu J.* Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation-hydrogenolysis process // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. № 3. P. 994–1007. <https://doi.org/10.1039/c2ee23741e>
 8. *Van Den Bosch S., Schutyser W., Koelewyn S.F., Renders T., Courtin C.M., Sels B.F.* Tuning the lignin oil OH-content with Ru and Pd catalysts during lignin hydrogenolysis on birch wood // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. № 67. P. 13158–13161. <https://doi.org/10.1039/c5cc04025f>
 9. *Pepper J.M., Lee Y.W.* Lignin and related compounds. I. A comparative study of catalysts for lignin hydrogenolysis // *Can. J. Chem.* 1969. V. 47. № 5. P. 723–727. <https://doi.org/10.1139/v69-118>
 10. *Арапова О.В., Чистяков А.В., Паланков 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 [*Arapova O.V., Chistyakov A.V., Palankov 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>
 11. *Hong D.Y., Miller S.J., Agrawal P.K., Jones C.W.* Hydrodeoxygenation and coupling of aqueous phenolics over bifunctional zeolite-supported metal catalysts // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. № 7. P. 1038–1040. <https://doi.org/10.1039/b918209h>
 12. *Runnebaum R.C., Lobo-Lapidus R.J., Nimmanwudipong T., Block D.E., Gates B.C.* Conversion of anisole catalyzed by platinum supported on alumina: The reaction network // *Energy and Fuels*. 2011. V. 25. № 10. P. 4776–4785. <https://doi.org/10.1021/ef2010699>
 13. *González-Borja M.Á., Resasco D.E.* Anisole and guaiacol hydrodeoxygenation over monolithic Pt-Sn catalysts // *Energy and Fuels*. 2011. V. 25. № 9. P. 4155–4162. <https://doi.org/10.1021/ef200728r>
 14. *Nie L., Peng B., Zhu X.* Vapor-Phase Hydrodeoxygenation of Guaiacol to Aromatics over Pt/HBeta: Identification of the Role of Acid Sites and Metal Sites on the Reaction Pathway // *ChemCatChem*. 2018. V. 10. № 5. P. 1064–1074. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701413>
 15. *Bu Q., Lei H., Zacher A.H., Wang L., Ren S., Liang J., Wei Y., Liu Y., Tang J., Zhang Q., Ruan R.* Review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis // *Bioresour. Technol.* 2012. V. 124. P. 470–477. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.089>
 16. *Weigold H.* Behaviour of Co–Mo–Al₂O₃ catalysts in the hydrodeoxygenation of phenols // *Fuel*. 1982. V. 61. № 10. P. 1021–1026. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90104-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90104-1)
 17. *Huber G.W., Iborra S., Corma A.* Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. № 9. P. 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
 18. *Zhang Q., Chang J., Wang T., Xu Y.* Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research // *Energy Convers. Manag.* 2007. V. 48. № 1. P. 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010>
 19. *Furimsky E.* Catalytic hydrodeoxygenation // *Appl. Catal. A Gen.* 2000. V. 199. № 2. P. 147–190. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00555-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00555-4)
 20. *Wildschut J., Mahfud F.H., Venderbosch R.H., Heeres H.J.* Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. № 23. P. 10324–10334. <https://doi.org/10.1021/ie9006003>
 21. *Centeno A., Maggi R., Delmon B.* Use of noble metals in hydrodeoxygenation reactions // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1999. V. 127. P. 77–84. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(99\)80395-4](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(99)80395-4)
 22. *Gao D., Xiao Y., Varma A.* Guaiacol Hydrodeoxygenation over platinum catalyst: reaction pathways and kinetics // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. № 43. P. 10638–10644. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02940>
 23. *Karakhanov E., Kardasheva Y., Kulikov L., Maximov A., Zolotukhina A., Vinnikova M., Ivanov A.* Sulfide catalysts supported on porous aromatic frameworks for naphthalene hydroprocessing // *Catalysts*. 2016. V. 6. № 8. P. 122. <https://doi.org/10.3390/catal6080122>
 24. *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. Т. 58. № 3. С. 302–306 [*Karakhanov E.A., Boronoev M.P., Filippova T.Yu., 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>

25. *Бороноев М.П., Шакиров И.И., Игнатъева В.И., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* Наносферический мезопористый рутенийсодержащий полимер как катализатор гидрирования гваякола // Наногетерогенный катализ. 2019. Т. 4. № 2. С. 111–117 <https://doi.org/10.1134/s2414215819020035> [*Boronev M.P., Shakirov I.I., Ignat'eva V.I., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* A Nanospherical mesoporous ruthenium-containing polymer as a guaiacol hydrogenation catalyst // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. P. 1300–1306]. <https://doi.org/10.1134/S096554411912003X>
26. *Olcese R.N., Bettahar M., Petitjean D., Malaman B., Giovanella F., Dufour A.* Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO₂ catalyst // *Appl. Catal. B Environ*. 2012. V. 115–116. P. 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.005>
27. *Hong Y., Wang Y.* Elucidation of reaction mechanism for m-cresol hydrodeoxygenation over Fe based catalysts: A kinetic study // *Catal. Commun*. 2017. V. 100. P. 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.06.028>
28. *Zhao C., Kasakov S., He J., Lercher J.A.* Comparison of kinetics, activity and stability of Ni/HZSM-5 and Ni/Al₂O₃-HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation // *J. Catal*. 2012. V. 296. P. 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.08.017>
29. *Jin W., Pastor-Pérez L., Villora-Picó J.J., Sepúlveda-Escribano A., Gu S., Reina T.R.* Investigating new routes for biomass upgrading: “H₂-free” hydrodeoxygenation using Ni-based catalysts // *ACS Sustain. Chem. Eng*. 2019. V. 7. № 19. P. 16041–16049. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02712>
30. *Kumar A., Anushree, Kumar J., Bhaskar T.* Utilization of lignin: A sustainable and eco-friendly approach // *J. Energy Inst*. 2019. V. 93. № 1. P. 235–271 <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.03.005>
31. *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. 2018. P. 305–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.107>
32. *Runnebaum R.C., Nimmanwudipong T., Limbo R.R., Block D.E., Gates B.C.* Conversion of 4-methylanisole catalyzed by Pt/γ-Al₂O₃ and by Pt/SiO₂-Al₂O₃: Reaction networks and evidence of oxygen removal // *Catal. Letters*. 2012. V. 142. № 1. P. 7–15. <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0742-8>
33. *Nie L., Resasco D.E.* Kinetics and mechanism of m-cresol hydrodeoxygenation on a Pt/SiO₂ catalyst // *J. Catal*. 2014. V. 317. P. 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.05.024>
34. *Nimmanwudipong T., Runnebaum R.C., Block D.E., Gates B.C.* Catalytic Conversion of guaiacol catalyzed by platinum supported on alumina: reaction network including hydrodeoxygenation reactions // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. № 8. P. 3417–3427. <https://doi.org/10.1021/ef200803d>
35. *Payormhorm J., Kangvansaichol K., Reubroycharoen P., Kuchonthara P., Hinchiranan N.* Pt/Al₂O₃-catalytic deoxygenation for upgrading of *Leucaena leucocephala*-pyrolysis oil // *Bioresour. Technol*. 2013. V. 139. P. 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.023>
36. *Hu J., Zhang S., Xiao R., Jiang X., Wang Y., Sun Y., Lu P.* Catalytic transfer hydrogenolysis of lignin into monophenols over platinum-rhenium supported on titanium dioxide using isopropanol as in situ hydrogen source // *Bioresour. Technol*. 2019. V. 279. P. 228–233. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.132>
37. *Chen W., McClelland D.J., Azarpira A., Ralph J., Luo Z., Huber G.W.* Low temperature hydrogenation of pyrolytic lignin over Ru/TiO₂: 2D HSQC and ¹³C NMR study of reactants and products // *Green Chem*. 2015. V. 18. № 1. P. 271–281. <https://doi.org/10.1039/c5gc02286j>
38. *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>
39. *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 // *Russian J. of Applied Chemistry*, 2019, V. 92. P. 1170–1178 <https://doi.org/10.1134/S0044461819080176>
40. *Zhu X., Lobban L.L., Mallinson R.G., Resasco D.E.* Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst // *J. Catal*. 2011. V. 281. № 1. P. 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.03.030>
41. *Ma Z., van Bokhoven J.A.* Deactivation and Regeneration of H-USY Zeolite during Lignin Catalytic Fast Pyrolysis // *ChemCatChem*. 2012. V. 4. № 12. P. 2036–2044. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200401>
42. *Yu Y., Li X., Su L., Zhang Y., Wang Y., Zhang H.* The role of shape selectivity in catalytic fast pyrolysis of lignin with zeolite catalysts // *Appl. Catal. A Gen*. 2012. V. 447–448. P. 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.012>
43. *Ben T., Qiu S.* Porous aromatic frameworks: Synthesis, structure and functions // *CrystEngComm*. 2013. V. 15. № 1. P. 17–26. <https://doi.org/10.1039/c2ce25409c>
44. *Tian Y., Zhu G.* Porous Aromatic Frameworks (PAFs) // *Chem. Rev*. 2020. V. 120. №. 16. P. 8934–8986; <https://doi.org/10.1134/S0965544117020177>

45. 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>
46. Ben T., Ren H., Shengqian M., Cao D., Lan J., Jing X., Wang W., Xu J., Deng F., Simmons J.M., Qiu S., Zhu G. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2009. V. 48. № 50. P. 9457–9460. <https://doi.org/10.1002/anie.200904637>
47. Ben T., Pei C., Zhang D., Xu J., Deng F., Jing X., Qiu S. Gas storage in porous aromatic frameworks (PAFs) // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. № 10. P. 3991–3999. <https://doi.org/10.1039/C1EE01222C>
48. Wang F., Mielby J., Richter F. H., Wang G., Prieto G., Kasama T., Weidenthaler C., Bongard H.-J., Kegnaes S., Fürstner A., Schüth F. A Polyphenylene support for Pd catalysts with exceptional catalytic activity // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2014. V. 53. № 33. P. 8645–8648. <https://doi.org/10.1002/anie.201404912>
49. Куликов Л.А., Теренина М.В., Кряжева И.Ю., Караханов Э.А. Наноразмерные катализаторы гидрирования непредельных соединений на основе частиц палладия и платины, иммобилизованных в поры мезопористых ароматических каркасов // *Нефтехимия.* 2017. Т. 57. № 2. С. 163–170 [Kulikov L.A., Terenina M.V., Kryazheva I.Y., Karakhanov E.A. Unsaturated-compound hydrogenation nanocatalysts based on palladium and platinum particles immobilized in pores of mesoporous aromatic frameworks // *Petrol. Chemistry.* 2017. V. 57. № 3. P. 222–229]. <https://doi.org/10.1134/S0965544117020177>
50. Максимов А.Л., Караханов Э.А., Куликов Л.А., Теренина М.В. Катализаторы гидродеароматизации на основе нанесенного на мезопористые ароматические каркасы гексакарбонила молибдена Mo(CO)₆ // *Наногетерогенный катализ.* 2017. Т. 2. № 1. С. 43–49. <https://doi.org/10.1134/S2414215817010075> [Maksimov A.L., Karakhanov E.A., Kulikov L.A., Terenina M.V. Hydrodearomatization catalysts based on molybdenum hexacarbonyl Mo(CO)₆ supported on mesoporous aromatic frameworks // *Petrol. Chemistry.* 2017. V. 57. № 7. P. 589–594]. <https://doi.org/10.1134/S0965544117070076>
51. Куликов Л.А., Бороноев М.П., Makeeva Д.А., Ненасьева М.В., Егзарьянц С.В., Караханов Э.А. Гидропревращение нафталина в присутствии каталитических систем NiMoS/NiWS-AlCl₃ на основе мезопористых ароматических каркасов // *Химия и технология топлив и масел.* 2017. Т. 6. С. 53–56. [Kulikov L.A., Boronoev M.P., Makeeva D.A., Nenasheva M.V., Egazar'yants S.V., Karakhanov E.A. Hydroconversion of naphthalene in the presence of NiMoS/NiWS-AlCl₃ catalyst systems derived from mesoporous aromatic frameworks // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils.* 2018. V. 53. P. 879–884]. <https://doi.org/10.1007/s10553-018-0876-0>
52. Бороноев М.П., Винникова М.А., Игнатьева В.И., Куликов Л.А., Путилин Ф.Н., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Биметаллические сульфидные катализаторы каталитического крекинга. *Нефтехимия.* 2017. Т. 57. № 5. С. 532–535 [Boronoev M.P., Vinnikova M.A., Ignat'eva V.I., Kulikov L.A., Putilin F.N., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Bimetallic sulfide catalysts based on mesoporous organic supports in the hydrofining of light cycle oil // *Petrol. Chemistry.* 2017. V. 10. P. 855–858]. <https://doi.org/10.1134/S0965544117100048>
53. Батрышин Р.А., Makeeva Д.А., Куликов Л.А., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Никель-вольфрам- и никель-молибденсульфидные катализаторы, полученные в порах полимерных ароматических материалов, для гидрирования углеводородов дизельной фракции // *Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 7. С. 745–751 [Batryshin R.A., Makeeva D.A., Kulikov L.A., Kardasheva Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Nickel-Tungsten and Nickel-Molybdenum Sulfide Diesel Hydrocarbon Hydrogenation Catalysts Synthesized in Pores of Aromatic Polymer Materials // *Petrol. Chemistry.* 2019. V. 59. № 7 P. 575–580]. <https://doi.org/10.1134/S0965544119060069>
54. Куликов Л.А., Бороноев М.П., Кардашева Ю.С., Теренина М.В. Гидрооблагораживание средних нефтяных фракций различного состава с использованием катализаторов, иммобилизованных в порах ароматических каркасов // *Нефтехимия.* 2020. Т. 60. № 3. С. 338–340. <https://doi.org/10.31857/s0028242120030120> [Kulikov L.A., Boronoev M.P., Kardasheva Yu S., Terenina M.V. Hydrotreating of Middle Petroleum Fractions of Various Compositions in the Presence of Catalysts Immobilized in Pores of Aromatic Frameworks // *Petrol. Chemistry.* 2020. V. 60. P. 307–309]. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030123>
55. Karakhanov E., Maximov A., Terenina M., Vinokurov V., Kulikov L., Makeeva D., Glotov A. Selective hydrogenation of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks // *Catal. Today.* 2020. V. 357. P. 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.028>
56. Kulikov L., Kalinina M., Makeeva D., Maximov A., Kardasheva Y., Terenina M., Karakhanov E. Palladium Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks, Modified with Ethanolamino-Groups, for Hydrogenation of Alkynes, Alkenes and Dienes // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 10. I. 1106. <https://doi.org/10.3390/catal10101106>

57. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
58. Vilian A.T.E., Puthiaraj P., Kwak C.H., Hwang S.K., Huh Y.S., Ahn W.S., Han Y.K. Fabrication of palladium nanoparticles on porous aromatic frameworks as a sensing platform to detect vanillin // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. № 20. P. 12740–12747. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03942>
59. 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>
60. Hellinger M., De Carvalho H.W.P., Baier S., Gharnati L., Grunwaldt J.D. Solvent influence on the hydrodeoxygenation of guaiacol over Pt/SiO₂ and Pt/H-MFI90 catalysts // *Chemie-Ingenieur-Technik.* 2015. V. 87. № 12. P. 1771–1780. <https://doi.org/10.1002/cite.201500143>
61. 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>
62. Newman C., Zhou X., Goundie B., Ghampson I.T., Pollock R.A., Ross Z., Wheeler M.C., Meulenberg R.W., Austin R.N., Frederick B.G. Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 2014. V. 477. P. 64–74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.030>
63. Hellinger M., Carvalho H.W.P., Baier S., Wang D., Kleist W., Grunwaldt J.D. Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol over platinum supported on metal oxides and zeolites // *Appl. Catal. A Gen.* 2015. V. 490. P. 181–192. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.043>
64. Talukdar A.K., Bhattacharyya K.G., Sivasanker S. Hydrogenation of phenol over supported platinum and palladium catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 1993. V. 96. № 2. P. 229–239. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(90\)80012-4](https://doi.org/10.1016/0926-860X(90)80012-4)