

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФО-ГРУПП В СТРУКТУРЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ НА АКТИВНОСТЬ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ КОМПОНЕНТОВ БИОНЕФТИ

© 2021 г. М. А. Калинина^{1,*}, Л. А. Куликов¹, 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: kalmay@yandex.ru

Поступила в редакцию 7 июля 2021 г.

После доработки 26 июля 2021 г.

Принята к публикации 3 августа 2021 г.

Синтезированы платиновые катализаторы на основе пористых ароматических каркасов PAF-30 и PAF-30-SO₃H. Свойства полученных катализаторов изучены в гидрировании гваякола, вератрола и пирокатехина при температуре 250°C и давлении водорода 3.0 МПа в среде изопропилового спирта. Показано, что наличие кислотных центров в катализаторе значительно увеличивают выход продуктов деоксигенации. Изучена зависимость скорости гидродеоксигенации субстратов от их структуры и механизмы протекающих процессов.

Ключевые слова: пористые ароматические каркасы, наночастицы, сульфо-группы, платина, гваякол, бионефть

DOI: 10.31857/S0028242121050129

Современное общество сталкивается с рядом проблем, связанных с ожидаемой нехваткой источников топлива и химических веществ в связи с увеличивающимися темпами роста потребления энергии и истощением запасов традиционных топливных ресурсов. Использование возобновляемых источников энергии и сырья может стать путем к снижению зависимости от полезных ископаемых – нефти и природного газа [1–4].

Одним из наиболее перспективных возобновляемых источников считается биомасса – смесь целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Основной компонент биомассы – лигнин. Он представляет собой гетерополимер, состоящий из замещенных фенольных звеньев, соединенных между собой простыми эфирными С–О- и углеродными С–С-связями [5–7].

Лигнин относится к возобновляемому сырью, а его переработка позволяет получать фенолы и нафтены. Благодаря этому лигнин рассматривают в качестве многообещающей альтернативы традиционному углеводородному сырью – нефти и газу.

Переработка лигнина включает его извлечение из биомассы и деполимеризацию при помощи пиролиза до бионефти – жидкой смеси низкомолекулярных кислот, замещенных фенолов, альдегидов, кетонов и других кислородсодержащих соединений [8]. Для получения ценных химических соединений и компонентов топлив из бионефти, ее подвергают гидродеоксигенации, включающей реакции гидрирования и гидрогенолиза ненасыщенных и кислородсодержащих соединений [9, 10]. Процесс проводят как на промышленных Ni–Mo- и Co–Mo-сульфидных

катализаторах [11, 12], так и на катализаторах на основе наночастиц благородных металлов – платины, родия, рутения и палладия [13–16]. Последние отличаются чрезвычайно высокой активностью, что обуславливает их применение даже несмотря на высокую стоимость. Однако наночастицы металлов необходимо стабилизировать, чтобы предотвратить их агломерацию и потерю активности. Один из способов стабилизации наночастиц – их иммобилизация в какую-либо стабильную матрицу: пористые носители [17, 18] или макромолекулы [19–21]. При этом сама матрица может существенным образом влиять на активность и стабильность катализаторов, изменяя электронную плотность на поверхности наночастиц и создавая стерические ограничения для диффузии молекул определенного строения [22–25].

Пример таких матриц – пористые ароматические каркасы PAF (Porous Aromatic Frameworks) – высокостабильные полимеры с жесткой структурой, состоящей из соединенных друг с другом ароматических звеньев. Полимеры с подобной структурой не только стабилизируют наночастицы металлов, но также способствуют лучшей диффузии ароматических субстратов к активным центрам катализаторов [23, 26]. Этот факт делает пористые ароматические каркасы перспективными материалами для иммобилизации наночастиц металлов и разработки новых катализаторов гидродеоксигенации.

Ранее на основе PAF нами были синтезированы содержащие наночастицы платины и рутения катализаторы гидродеоксигенации гваякола и фенола [27]. Полученные катализаторы проявили высокую активность в гидрировании указанных субстратов, однако выход продуктов деоксигенации (бензола, циклогексана) был низким. Увеличить активность катализаторов в реакции деоксигенации можно при помощи введения в структуру носителя кислотных центров Бренстеда [28–30]. Текущая работа посвящена изучению зависимости активности платинового катализатора в реакциях гидрирования и гидродеоксигенации трех модельных соединений бионефти – гваякола, вератрола и пирокатехина – от наличия сульфогрупп в структуре пористого ароматического каркаса. Исследуется зависимость протекания каталитических реакций от типа функциональных групп, содержащихся в структуре субстрата. Приводятся попытки установить их механизмы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

В качестве реагентов для синтеза катализаторов были использованы: гексахлорплатиновая кислота $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (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 гваякол (Absc, 98%), вератрол (Sigma-Aldrich, $>99\%$), пирокатехин (Sigma-Aldrich, $>99\%$).

Пористый ароматический каркас PAF-30 синтезировали из тетракис-[*n*-бромфенил]метана и 4,4'-дифенилдиборной кислоты через реакцию кросс-сочетания Сузуки по методике, описанной ранее [31]. Модификацию материала сульфогруппами проводили с помощью хлорсульфоновой кислоты (Sigma-Aldrich, 99%) по методике, описанной в работе [32]. PAF-30 (500 мг) суспендировали в дихлорметане (25 мл) и суспензию охлаждали до $0^\circ C$. К полученной суспензии медленно добавляли хлорсульфоновую кислоту (167 мкл) и медленно перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. После завершения реакции суспензию выливали на лед, твердый продукт отфильтровывали, дважды промывали водой и ТГФ и выдерживали в вакууме.

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 $120^\circ C$ в течение 6 ч при давлении 3×10^{-2} МПа. 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 (Brunauer–Emmett–Teller) на основе данных адсорбции в диапазоне относительных давлений $P/P_0 = 0.05–0.2$. Общий объем пор рассчитан по модели ВЖН (Barrett–Joyner–Halenda) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$.

Элементный анализ. Исследование элементного состава проводили методом хроматографии после сжигания пробы в динамической вспышке по Дюма с помощью элементного анализатора Flash 2000 (Thermo, UK).

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 бар. Запись и анализ хроматограмм проводили на компьютере с использованием программы HP ChemStation Rev. A. 06. 01 (403).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили на приборе Kratos Axis Ultra DLD, оснащенный фотоэлектронным анализатором с задерживающим потенциалом ОРХ-150. Возбуждение фотоэлектронов проводили рентгеновским излучением ($AlK_{\alpha} = 1486.6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Калибровка фотоэлектронных пиков проводилась по линии углерода C1s с энергией связи 284.5 эВ.

Кислотность. Количество сульфо-групп определяли кислотно-основным титрованием раствором NaOH.

Синтез катализаторов

Типичная методика синтеза катализаторов включала следующие действия. В одnogорлой колбе объемом 25 мл, снабженной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, готовили раствор $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (12.4 мг, 0.024 ммоль) в 10 мл ацетона. Затем к полученному раствору добавляли 100 мг пористого ароматического каркаса PAF-30 (для синтеза катализатора Pt-PAF-30) или PAF-30-SO₃H (для синтеза катализатора Pt-PAF-30-SO₃H) и вели перемешивание суспензии в течение суток. Далее смесь упаривали на роторном испарителе, к сухому остатку добавляли

10 мл этанола и прикапывали 10 мл охлажденного раствора NaBH₄ (150 мг, 3.9 ммоль) в системе вода-этанол (1:1). Перемешивание смеси вели еще в течение суток. Полученный катализатор выделяли фильтрованием и промывали водой (50 мл), опционально (в случае Pt-PAF-30-SO₃H) – уксусной кислотой (10 мл) и еще раз водой (50 мл), этанолом (50 мл) и хлористым метиленом (50 мл), затем сушили в вакууме в течение 4 ч.

Проведение каталитических экспериментов

Реакции гидрирования проводили в стальном автоклаве, снабженном якорем магнитной мешалки и пробиркой-вкладышем. В пробирку помещали 5 мг катализатора, 0.38 ммоль субстрата и 500 мкл изопропилового спирта, автоклав герметизировали, наполняли водородом до давления 3.0 МПа и помещали в печь, снабженную термopарой и терморегулятором. Отсчет времени осуществляли 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

Характеристики пористости структуры синтезированных материалов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Удельная площадь поверхности материала PAF-30 составила 489 м²/г, а общий объем пор – 0.3 см³/г. Модификация PAF-30 сульфо-группами приводит к значительному уменьшению площади поверхности и объема пор до 193 м²/г и 0.22 см³/г соответственно, что связано с частичным заполнением внутреннего пространства группами –SO₃H. Успешное введение сульфо-групп в материал дополнительно подтверждается появлением в ИК-спектре материала PAF-30-SO₃H новых полос поглощения при 1370, 1135–1220, 1034, 900, 607 см⁻¹ (рис. 1), а также результатами элементного анализа: содержание серы в материале PAF-30-SO₃H – 4.87 мас. %. Концентрация кислых центров в полученном материале была определена с помощью титрования и составила 1.4 ммоль –SO₃H-групп на 1 г.

Распределение наночастиц платины по размерам в катализаторе Pt-PAF-30 близко к нормальному и обладает максимумом при 2.9 нм, что со-

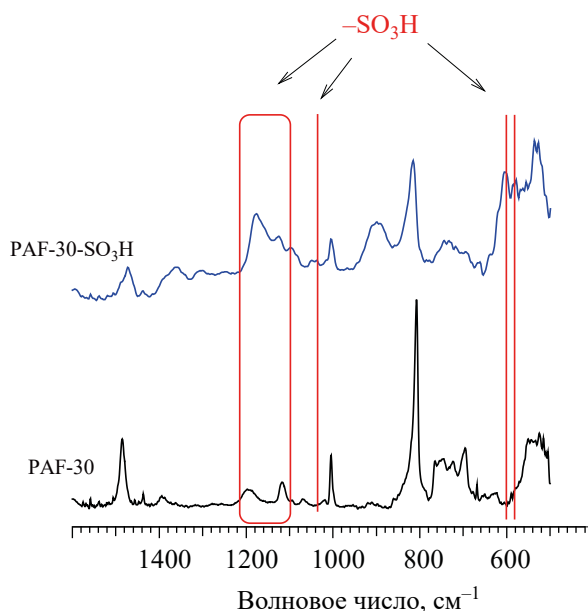


Рис. 1. ИК-спектры материалов PAF-30 и PAF-30-SO₃H.

относится с размером пор носителя. Катализатор Pt-PAF-30-SO₃H характеризуется более крупными наночастицами, средний размер которых составляет 3.8 нм, и располагающимися, на поверхности носителя (рис. 2). Возможная причина этого – препятствие диффузии [PtCl₆]²⁻ ионов в поры материала –SO₃⁻ сульфо-группами из-за электростатического отталкивания.

Полученные катализаторы были также исследованы методом РФЭС (табл. 1, рис. 3). Согласно полученным результатам, металл в катализаторе Pt-PAF-30 представлен в основном формой Pt⁰

(75%), а содержание его окисленной формы Pt⁴⁺ составляет около 25%. Катализатор на основе модифицированного носителя Pt-PAF-30-SO₃H содержит меньше нуль-валентной платины Pt⁰ (58%), а доля окисленной формы Pt⁴⁺ – больше (42%).

Активность полученных катализаторов была изучена в реакции гидрирования–деоксигенации гваякола, вератрола и пирокатехина при температуре 250°C и давлении водорода 3.0 МПа в присутствии изопропилового спирта (табл. 2).

В ходе реакции на катализаторе Pt-PAF-30 протекают гидрирование ароматического кольца, и гидрогенолиз связей С–О. Так, гидрирование гваякола сопровождается образованием как метоксициклогексанола (32%), продукта насыщения ароматического кольца, так и метоксициклогесана (32%) и циклогексана (27%) – продуктов деоксигенации. Аналогичным образом происходит гидрирование пирокатехина: реакционная смесь содержит продукт гидрирования циклогександиол-1,2 (44%), и продукты деоксигенации – циклогексанол (40%) и циклогексан (15%). В то же время, превращение вератрола происходит в основном по пути гидрирования ароматического кольца с образованием диметоксициклогексанола (80%). На основании полученных результатов был предложен механизм превращений гваякола, пирокатехина и вератрола (рис. 4).

Гидрирование гваякола на Pt-PAF-30 протекает по трем основным направлениям. Первый путь (А) – образование метоксициклогексана. Вероятный механизм протекания данной реакции включает частичное гидрирование ароматического коль-

Таблица 1. Параметры пиков спектров РФЭС для платиновых катализаторов

Катализатор	Параметр	Pt ⁰	Pt ⁴⁺
Pt-PAF-30 (5.58 мас. % Pt)	Энергия связывания, эВ	Pt _{7/2} – 71.5 Pt _{5/2} – 74.7	Pt _{7/2} – 74.7 Pt _{5/2} – 77.6
	Содержание, %	75	25
Pt-PAF-30-SO ₃ H (6.74 мас. % Pt)	Энергия связывания, эВ	Pt _{7/2} – 71.1 Pt _{5/2} – 74.5	Pt _{7/2} – 73.7 Pt _{5/2} – 75.3
	Содержание, %	58	42

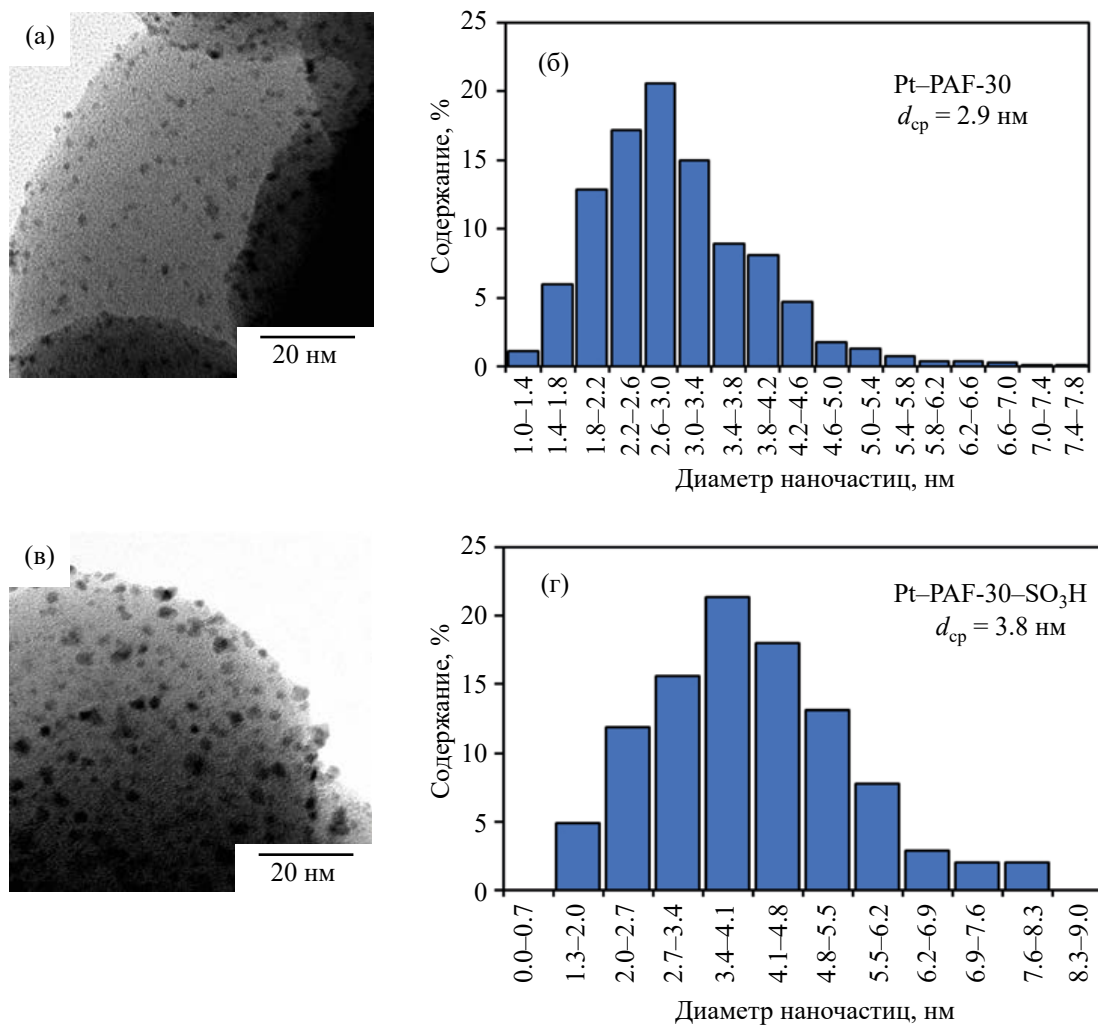


Рис. 2. Микрофотографии и распределение наночастиц по размерам для катализаторов Pt-PAF-30 (а), (б) и Pt-PAF-30-SO₃H (в), (г).

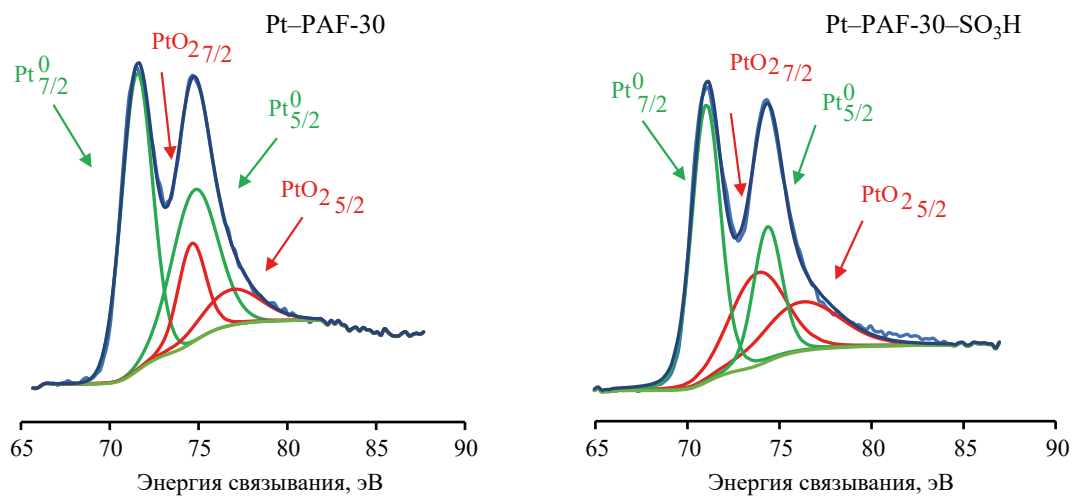


Рис. 3. РФЭС-спектры катализаторов Pt-PAF-30 и Pt-PAF-30-SO₃H. На оси ординат показана интенсивность сигнала.

Таблица 2. Результаты каталитических экспериментов по гидрированию–деоксигенации гваякола, вератрола и пирокатехина^а

Выходы, %	Pt-PAF-30	32	2	32	5	–	27
	Pt-PAF-30-SO ₃ H	18	–	5	–	7	64
Выходы, %	Pt-PAF-30	80	–	–	–	9	1
	Pt-PAF-30-SO ₃ H	–	6	9	3	–	66
Выходы, %	Pt-PAF-30		44	40	–	15	
	Pt-PAF-30-SO ₃ H		–	–	5	95	

^а Условия реакции: 5 мг катализатора, 0,38 ммоль субстрата, 0,5 мл *изо*-PrOH, 3,0 МПа Н₂, 250°С, 2 ч.

ца, с образованием метоксициклогекс-1-ен-1-ола, присоединение двух молекул водорода и элиминирование молекулы воды. Образовавшийся метоксициклогексан не подвергается дальнейшим превращениям и десорбируется с поверхности платины. Второй путь (Б) – полное гидрирование ароматического кольца и образование насыщенного соединения – метоксициклогексанола. Данная молекула также не претерпевает дальнейших превращений и десорбируется. Третий путь (В) включает в себя реакцию деметилирования, в ходе которого происходит образование пирокатехина и метана, что характерно для платиновых катализаторов [33–35]. Последующее дегидроксилирование, как и в случае гваякола, происходит через частичное гидрирование ароматического кольца и образования 1-циклогексанола с последующим его превращением в циклогексанол и циклогексан [36].

Основной путь превращения вератрола (путь Г) – гидрирование до диметоксициклогексана. Дальнейшее отщепление метокси-групп от насыщенного кольца имеет высокий энергетический барьер и,

как отмечалось выше, практически не происходит [37]. Гидрогенолиз вератрола, согласно литературным данным, осложнен стерическими особенностями молекулы, а также отсутствием keto-енольной таутомерии, наблюдаемой для –ОН-групп на стадии неполного гидрирования ароматического кольца [38]. Продукты деоксигенации вератрола (путь Д) – циклогексан и метоксициклогексан – вероятнее всего образуются из гваякола, который получается при гидрогенолизе С–О-связи одной из метоксигрупп вератрола по механизму, описанному выше.

Гидродеоксигенация пирокатехина, содержащего две гидроксигруппы, происходит по двум возможным путям – через полное гидрирование ароматического кольца с получением дигидроксициклогексана (путь Е) или через частичное гидрирование–дегидроксилирование (путь Ж) пирокатехина с образованием 1-циклогексанола и его последующим превращением в циклогексанол и циклогексан [30, 36].

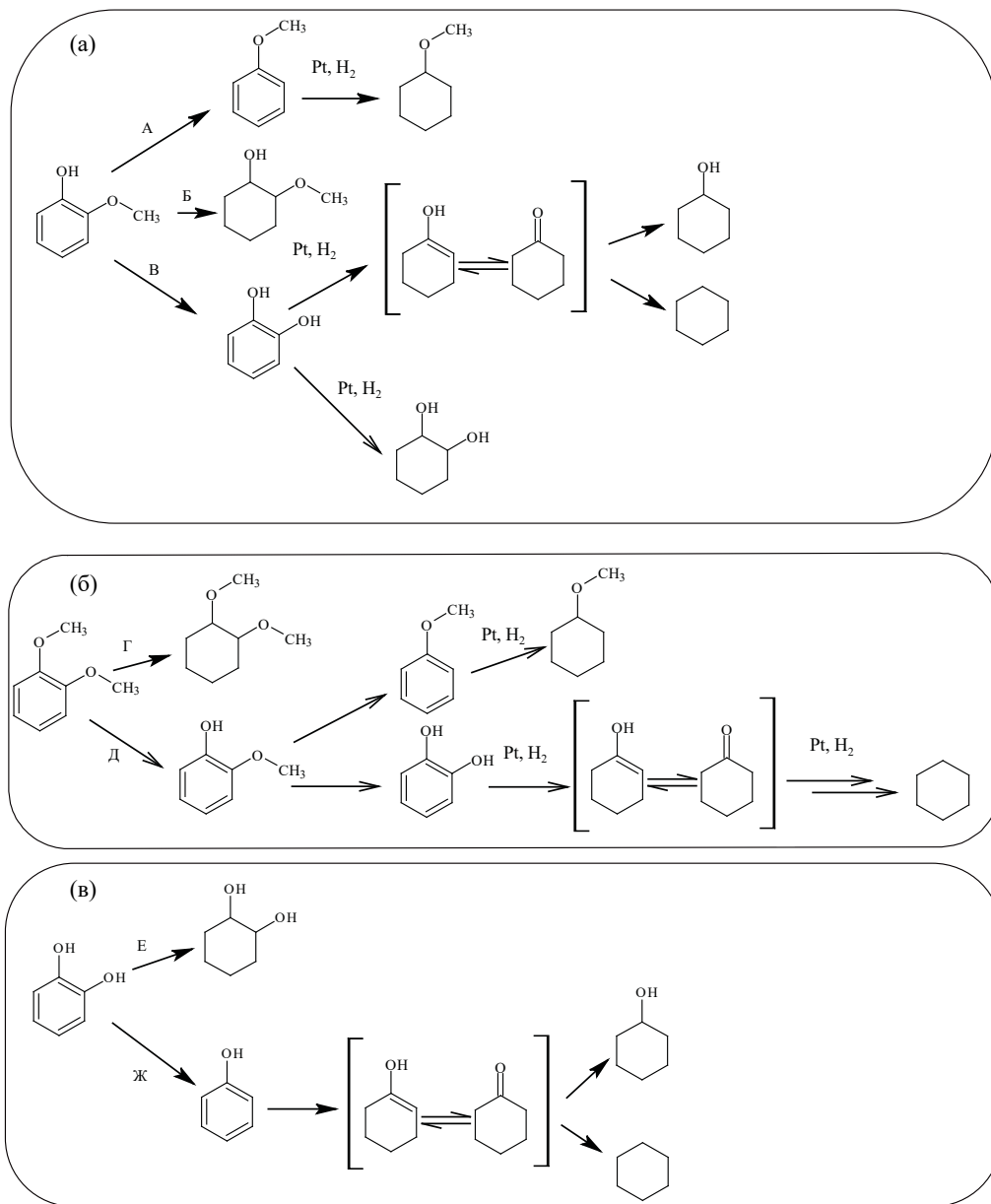


Рис. 4. Предполагаемая схема реакции гидродеоксигенации гваякола (а), вератрола (б) и пирокатехина (в) на катализаторе Pt-PAF-30.

Распределение продуктов, наблюдаемое в этой работе для катализатора Pt-PAF-30, показывает, что реакция элиминирования $-OH$ -группы является преобладающей в данных условиях. Однако, согласно предложенному механизму реакция элиминирования $-OH$ -группы от ароматического кольца маловероятно, поскольку теоретические расчеты показывают, что прочность связи $C_{Ar}-OH$ выше, чем у $C_{Alk}-OH$ [39]. Эта значительная разница в прочности связи происходит вследствие делокали-

зации неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы на p -орбиталях фенольного кольца. Таким образом, вероятнее всего реакция деоксигенации протекает именно через частичное гидрирование фенольного кольца вблизи связи $C_{Ar}-OH$, что приводит к временному устранению эффекта делокализации с последующей быстрой дегидратацией [40].

Распределение продуктов, наблюдаемое в этой работе для катализатора Pt-PAF-30, показывает,

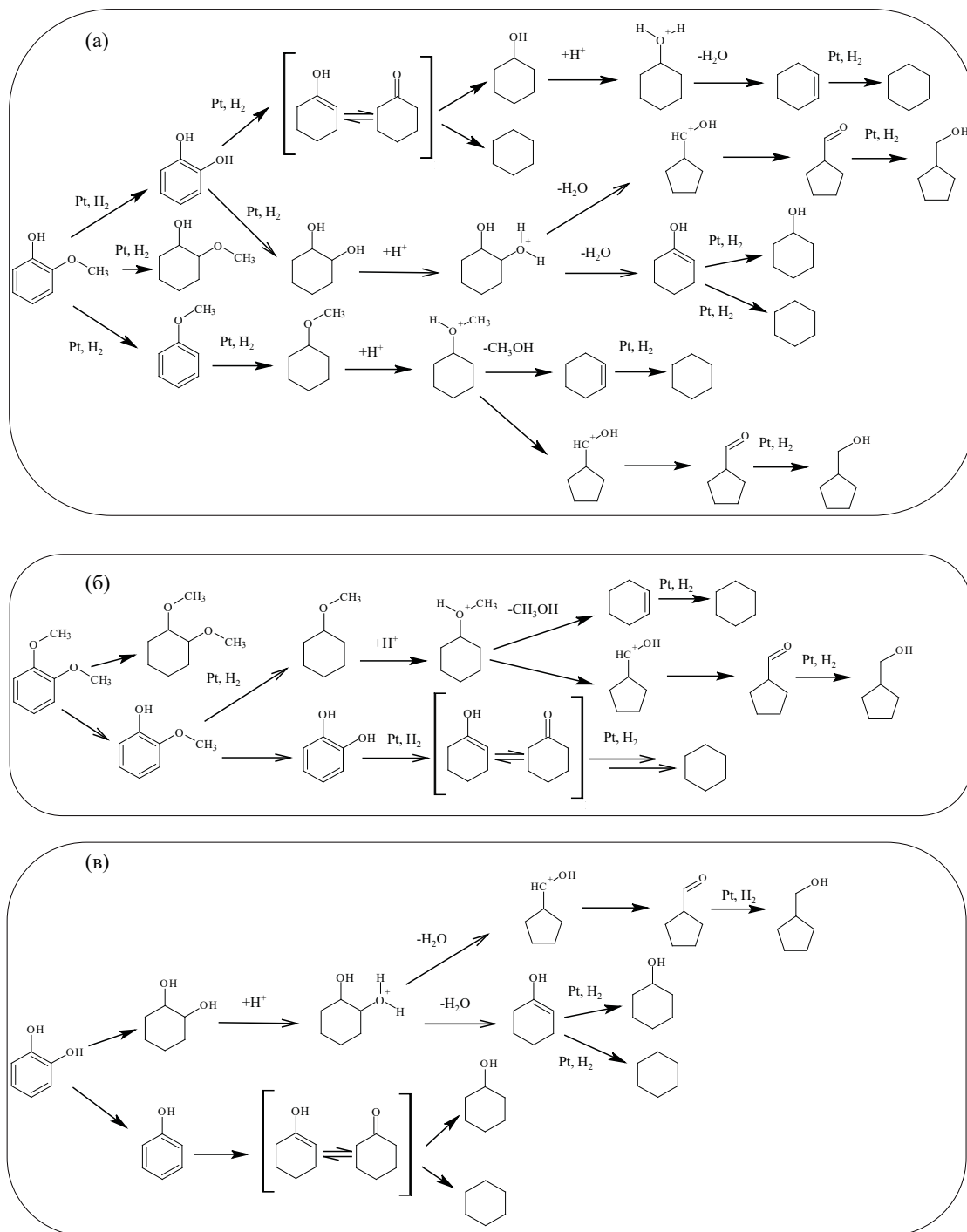


Рис. 5. Предполагаемая схема реакции гидродеоксигенации гваякола (а), вератрола (б) и пирокатехина (в) на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H.

что реакция элиминирования –ОН-группы является преобладающей в данных условиях. Однако, согласно предложенному механизму реакция элиминирования –ОН-группы от ароматического кольца

маловероятно, поскольку теоретические расчеты показывают, что прочность связи C_{Ar}–ОН выше, чем у C_{Alk}–ОН [39]. Эта значительная разница в прочности связи происходит из-за делокализации

неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы на *p*-орбиталях фенольного кольца. Таким образом, вероятнее всего реакция деоксигенации происходит именно через частичное гидрирование фенольного кольца вблизи связи C_{Ar}-OH, что приводит к временному устранению эффекта делокализации с последующей быстрой дегидратацией [40].

Основным продуктом реакции на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H в случае всех трех субстратов был продукт полной гидродеоксигенации – циклогексан, что показывает эффект введения в структуру носителя кислотных центров Бренстеда. Возможный механизм их участия в реакции заключается в протонировании кислорода в молекулах субстратов и продуктов их гидрирования с последующим отщеплением молекул воды или метанола [41, 42], а также в изомеризации структуры получаемых продуктов реакции (рис. 5). Так, в продуктах гидрирования вератрола были обнаружены гваякол (6%) и анизол (9%). Также гидрирование всех субстратов на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H сопровождалось образованием небольшого количества циклопентилметанола, не наблюдаемого в продуктах реакции на катализаторе Pt-PAF-30. Кроме того, модификация PAF-30 сульфо-группами позволила увеличить выход циклогексана при гидрировании гваякола с 27 до 64%, вератрола – с 1 до 66%, пирокатехина – с 15 до 95%. Таким образом, введение сульфо-групп способно существенным образом увеличивать активность катализаторов на основе пористых ароматических носителей в реакции гидродеоксигенации компонентов бионефти.

Более заметное увеличение выхода циклогексана для пирокатехина скорее всего связано с более высокой скоростью гидрирования ароматического кольца пирокатехина, по сравнению с вератролом (скорость гидрирования ароматического кольца уменьшается в ряду пирокатехин > гваякол > вератрол) [37, 38].

Надо сказать, что в отсутствие катализатора не происходило никаких превращений гваякола, вератрола и пирокатехина. При проведении экспериментов с сульфированным носителем PAF-30-SO₃H, не содержащим наночастиц платины, основным путем превращений исходных субстратов было алкилирование изопропиловым спиртом, а не гидродеоксигенация.

Таким образом, в работе была изучена реакция гидродеоксигенации гваякола, вератрола и пирокатехина на платиновых катализаторах на основе пористого ароматического каркаса PAF-30 и его сульфированного аналога PAF-30-SO₃H. Установлено, что платиновый катализатор Pt-PAF-30 более активен в реакции гидрирования, чем в реакции деоксигенации, что согласуется с литературными данными. Реакция дегидроксилирования на данном катализаторе проходит через стадию частичного гидрирования ароматического кольца и практически не осуществляются после полного его насыщения, в то время как прямое деметоксилирование не наблюдается совсем. Катализатор Pt-PAF-30-SO₃H демонстрирует заметно большую активность в реакции деоксигенации, обеспечивая дегидроксилирование и деметоксилирование насыщенных соединений. Установлено, что наличие кислотных центров приводит к значительному увеличению выхода продукта деоксигенации – циклогексана (до 65–95%).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Чередниченко 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 РНФ № 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. *Нехаев А.И., Максимов А.Л.* Получение ароматических углеводородов из биомассы (обзор) // *Нефтехимия.* 2021. V. 61. № 1. P. 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>].
3. *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. V. 60. № 5. P. 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. 1019–025. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090029>]
4. *Паланкоев Т.А., Дементьев К.И., Хаджиев С.Н.* Перспективные процессы производства биотоплив типа “drop in” и продуктов нефтехимии из возобновляемого сырья (обзор) // *Нефтехимия.* 2019. V. 59. № 3. P. 315–324. <https://doi.org/10.1134/S0028242119030110> [*Palankoev T.A., Dementiev K.I., Khadzhiev S.N.* Promising Processes for Producing Drop-in Biofuels and Petrochemicals from Renewable Feedstock (Review) // *Petrol. Chemistry.* 2019. V. 59. № 4. P. 438–446. <https://doi.org/10.1134/S096554411904011X>]
5. *McCarthy J. L., Islam A.* Lignin chemistry, technology, and utilization: A brief history // *ACS Symp. Ser.* 1999. V. 742. P. 2–66. <https://doi.org/10.1021/bk-2000-0742.ch001>
6. *Арапова О.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В., Моисеев И.И.* Лигнин – возобновляемый ресурс углеводородных продуктов и энергоносителей (обзор) // *Нефтехимия.* 2020. V. 60. № 3. P. 251–269. <https://doi.org/10.31857/s0028242120030041> [*Arapova O.V., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Moiseev I.I.* Lignin as a renewable resource of hydrocarbon products and energy carriers (a review) // *Petrol. Chemistry.* 2020. V. 60. № 3. P. 227–243. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030044>]
7. *Арапова О.В., Эллерт О.Г., Борисов Р.С., Чистяков А.В., Васильков А.Ю., Цодиков М.В., Гехман А.Е.* Влияние способа формирования никельсодержащего катализатора на конверсию лигнина в процессе жидкофазной гидродеполимеризации // *Нефтехимия.* 2019. V. 59. № 1. P. 104–112. <https://doi.org/10.1134/S0028242119010052> [*Arapova O.V., Ellert O.G., Borisov R.S., Chistyakov A.V., Vasil'kov A.Y., Tsodikov M.V., Gekhman A.E.* Effect of the method of synthesizing a nickel-containing catalyst on lignin conversion in liquid-phase hydrodepolymerization // *Petrol. Chemistry.* 2019. V. 59. № 1. P. 111–119. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010055>]
8. *Lyckeskog H.N., Mattsson C., Olausson L., Andersson S.I., Vamling L., Theliander H.* Thermal stability of low and high Mw fractions of bio-oil derived from lignin conversion in subcritical water // *Biomass Convers. Biorefinery.* 2017. V. 7. № 4. P. 401–414. <https://doi.org/10.1007/s13399-016-0228-4>
9. *De S., Saha B., Luque R.* Hydrodeoxygenation processes: Advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels // *Bioresour. Technol.* 2015. V. 178. P. 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.065>
10. *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>
11. *Kubička D., Kaluža L.* Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 2010. V. 372. № 2. P. 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.034>
12. *Šimáček P., Kubička D., Šebor G., Pospíšil M.* Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel // *Fuel.* 2009. V. 88. № 3. P. 456–460. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.022>
13. *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>
14. *Gutierrez A., Kaila R.K., Honkela M.L., Slioor R., Krause A.O.I.* Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts // *Catal. Today.* 2009. V. 147. № 3–4. P. 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.037>
15. *Ролдугина Е.А., Глотов А.П., Исаков А.Л., Максимов А.Л., Винокуров В.А., Караханов Э.А.* Рутениевые катализаторы на основе микро-мезопористого носителя ZSM-5/MCM-41 для гидродеоксигенации гваякола в присутствии воды // *Журнал прикладной химии.* 2019. V. 92. № 8. P. 1079–1088. <https://doi.org/10.1134/s0044461819080176> [*Roldugina E.A., Glotov A.P., Isakov A.L., Maksimov A.L., Vinokurov V.A., Karakhanov E.A.* Ruthenium catalysts on ZSM-5/MCM-41 micro-mesoporous support for hydrodeoxygenation of guaiacol in the presence of water // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. № 8. P. 1170–1178. <https://doi.org/10.1134/S1070427219080172>]

16. Ролдугина Е.А., Шаяхметов Н.Н., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидродеоксигенация фурфурола в присутствии рутениевых катализаторов на основе мезопористого носителя Al-HMS // Журнал прикладной химии. 2019. V. 92. № 9. P. 1214–1224. <https://doi.org/10.1134/s0044461819090159> [Roldugina E.A., Shayakhmetov N.N., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Hydro-oxygenation of furfural in the presence of ruthenium catalysts based on Al-HMS mesoporous support // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 9. P. 1306–1315. <https://doi.org/10.1134/S1070427219090167>]
17. Glotov A., Stavitskaya A., Chudakov Y., Ivanov E., Huang W., Vinokurov V., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E., Lvov Y. Mesoporous metal catalysts templated on clay nanotubes // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2019. V. 92. № 1. P. 61–69. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20180207>
18. Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Nedolivko V., Zasyalov G., Stytsenko V., Karakhanov E., Vinokurov V. Ruthenium catalysts templated on mesoporous MCM-41 type silica and natural clay nanotubes for hydrogenation of benzene to cyclohexane // Catalysts. 2020. V. 10. № 5. P. 7–9. <https://doi.org/10.3390/catal10050537>
19. Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A., Mamadli A., Vutolkina A., Ivanov A. Dendrimer-stabilized Ru nanoparticles immobilized in organo-silica materials for hydrogenation of phenols // Catalysts. 2017. V. 7. № 3. P. 12–16. <https://doi.org/10.3390/catal7030086>
20. Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Zolotukhina A.V., Kardasheva Y.S. Hydrogenation catalysts based on metal nanoparticles stabilized by organic ligands // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 7. P. 1465–1492. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0212-0>
21. Karakanov E.A., Zolotukhina A.V., Ivanov A.O., Maximov A.L. Dendrimer-Encapsulated Pd Nanoparticles, Immobilized in Silica Pores, as Catalysts for Selective Hydrogenation of Unsaturated Compounds // ChemistryOpen. 2019. V. 8. № 3. P. 358–381. <https://doi.org/10.1002/open.201800280>
22. Karakhanov E.A., Maximov A.L., Zolotukhina A.V. Selective semi-hydrogenation of phenyl acetylene by Pd nanocatalysts encapsulated into dendrimer networks // Mol. Catal. 2019. V. 469. № December 2018. P. 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.03.005>
23. 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. P. 1106. <https://doi.org/10.3390/catal10101106>
24. 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. 2019. P. 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.028>
25. Любимов С.Е., Звинчук А.А., Корлюков А.А., Даванков В.А., Паренаго О.П. Наночастицы палладия в сверхсшитом полистироле: синтез и применение в гидрировании аренов // Нефтехимия. 2021. V. 61. № 1. P. 87–91. <https://doi.org/10.31857/S0028242121010081> [Lyubimov S.E., Zvinchuk A.A., Korlyukov A.A., Davankov V.A., Parenago O.P. Palladium nanoparticles in hypercrosslinked polystyrene: synthesis and application in the hydrogenation of arenes // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. № 1. P. 76–80. <https://doi.org/10.1134/S0965544121010084>]
26. Wang W., Ren H., Sun F., Cai K., Ma H., Du J., Zhao H., Zhu G. Synthesis of porous aromatic framework with tuning porosity via ionothermal reaction // Dalt. Trans. 2012. V. 41. № 14. P. 3933–3936. <https://doi.org/10.1039/c2dt11996j>
27. Куликов Л.А., Makeeva Д.А., Калинина М.А., Чередниченко К.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Pt- и Ru-катализаторы на основе пористого ароматического каркаса для гидрирования компонентов лигнинной бионефти // Нефтехимия. 2021. V. 61. № 4. P. 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 frameworks for hydrogenation of lignin biofuel components // Petrol. Chemistry. 2021. 2021. P. 1–10. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070045>]
28. 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>
29. 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>
30. Song W., Liu Y., Baráth E., Zhao C., Lercher J.A. Synergistic effects of Ni and acid sites for hydrogenation and C–O bond cleavage of substituted phenols // Green Chem. 2015. V. 17. P. 1204. <https://doi.org/10.1039/c4gc01798f>
31. 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>

32. *Akopyan A.V., Kulikov L.A., Polikarpova P.D., Shlenova A.O., Anisimov A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A.* Metal-free oxidative desulfurization catalysts based on porous aromatic frameworks // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. P. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00886>
33. *Bjelić A., Grilc M., Huš M., Likozar B.* Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Cu/C, Ni/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C and Ru/C catalysts: Mechanisms, reaction micro-kinetic modelling and quantitative structure-activity relationships // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 359. P. 305–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.107>
34. *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>
35. *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>
36. *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>
37. *Smith H.A., Thompson R.G.* 73 A Study of the catalytic hydrogenation of methoxybenzenes over platinum and rhodium catalysts // *Adv. Catal.* 1957. V. 9. P. 727–732. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60225-4](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60225-4)
38. *Smith H.A., Stump B.L.* A Study of the catalytic hydrogenation of hydroxybenzenes over platinum and rhodium catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 1961. V. 83. № 12. P. 2739–2743. <https://doi.org/10.1021/ja01473a032>
39. *Agrawal K., Verma A.M., Kishore N.* Thermochemical conversion of guaiacol in aqueous phase by density functional theory // *ChemistrySelect.* 2019. V. 4. № 20. P. 6013–6025. <https://doi.org/10.1002/slct.201900437>
40. *Liu D., Li G., Yang F., Wang H., Han J., Zhu X., Ge Q.* Competition and Cooperation of Hydrogenation and Deoxygenation Reactions during Hydrodeoxygenation of Phenol on Pt(III) // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. № 22. P. 12249–12260. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03042>
41. *Song W., Liu Y., Baráth E., Zhao C., Lercher J.A.* Synergistic effects of Ni and acid sites for hydrogenation and C–O bond cleavage of substituted phenols // *Green Chem.* 2015. V. 17. № 2. P. 1204–1218. <https://doi.org/10.1039/c4gc01798f>
42. *Yan P., Li M.M.J., Kennedy E., Adesina A., Zhao G., Setiawan A., Stockenhuber M.* The role of acid and metal sites in hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni/Beta catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. № 3. P. 810–825. <https://doi.org/10.1039/c9cy01970g>