

Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. Вып. 8

УДК 541.128.5.66.094.25,620.97

РУТЕНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МИКРО-МЕЗОПОРИСТОГО НОСИТЕЛЯ ZSM-5/MCM-41 ДЛЯ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ГВАЯКОЛА В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

**© Е. А. Ролдугина¹, А. П. Глотов², А. Л. Исаков¹,
А. Л. Максимов^{1,3}, В. А. Винокуров², Э. А. Карабанов¹**

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, строение 3

² РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 65, к. 1

³ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: rolduginakate@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 мая 2019 г.

После доработки 17 июня 2019 г.

Принята к публикации 17 июня 2019 г.

Синтезирован рутенийсодержащий катализатор на основе микро-мезопористого алюмосиликата ZSM-5/MCM-41. Микро-мезопористый носитель и катализатор на его основе охарактеризованы методами низкотемпературной десорбции/адсорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака, просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофотоэлектронной микроскопии, термопрограммируемого восстановления водородом и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа. Установлено, что Ru/ZSM-5/MCM-41 характеризуется высокой площадью поверхности ($392 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и кислотностью ($1087 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$), средний размер частиц рутения составляет 1.7 нм. Полученный катализатор был исследован в реакции гидродеоксигенации модельного соединения бионефти — гвяжола в присутствии воды под давлением водорода 5 МПа в интервале температур 130–290°C. Показано, что исследуемый катализатор проявляет высокую активность в гидродеоксигенации гвяжола: конверсия составила 90%, селективность по циклоалканам — 64% за 3 ч реакции при давлении водорода 5 МПа и температуре 230°C.

Ключевые слова: наночастицы; гвяжол; микро-мезопористые материалы; гидродеоксигенация; рутений

DOI: 10.1134/S0044461819080176

Лигнин-целлюлозная биомасса, представляющая собой древесные отходы непищевых производств, является одним из перспективных видов биосырья, поскольку при ее переработке поддерживается нулевой баланс CO₂ в атмосфере и появляется возможность получать биотопливо с характеристиками, аналогичными для существующих моторных топлив [1]. Продуктом переработки биомассы по технологии быстрого пиролиза является так называемая бионефть, отличающаяся от других биотоплив удобством хранения и транспортировки, а также сложностью состава, что позволяет использовать ее не только для

транспортной промышленности, но и для тонкого химического синтеза. Бионефть содержит сотни органических соединений — продуктов термического разложения целлюлозы и лигнина, принадлежащих к разным классам, таким как низкомолекулярные спирты, кислоты, эфиры, альдегиды, кетоны, фураны, а также фенолы различного строения. Сложный химический состав, высокое содержание воды, образующейся при разложении полимеров биомассы, и кислорода обусловливают высокую полярность, кислотность и термическую нестабильность бионефти [1]. Для удаления кислорода и воды из состава

бионефти, а также ее совместной переработки с углеводородными нефтепродуктами на традиционном нефтеперерабатывающем оборудовании необходима дополнительная стадия повышения качества бионефти. Перспективной технологией обработки биосыря является каталитическое гидрооблагораживание (гидродеоксигенация, ГДО), в ходе которого компоненты бионефти подвергаются ряду каталитических процессов, таких как крекинг, декарбонилирование, декарбоксилирование, деоксигенация и гидрирование [2].

Одним из факторов, обеспечивающих эффективность гидродеоксигенации, является разработка стабильных и активных катализаторов. Традиционный катализатор ГДО содержит активную фазу — частицы металла, закрепленную на твердом носителе. На настоящий момент известны три типа катализаторов гидродеоксигенации бионефти: традиционные сульфированные катализаторы гидроочистки $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [3]; гетерогенные катализаторы на основе переходных металлов (Ni [4], Mo [5], W [6], Fe [7] Cu [8] и др.); катализаторы на основе благородных металлов (Rh, Ru, Pt и Pd [9, 10]). Интерес представляют катализаторы на основе благородных металлов, в частности Ru-содержащие катализаторы, проявляющие высокую активность в процессах, протекающих в присутствии воды [11–14], которая в реакциях ГДО бионефти образуется в значительных количествах. Важным компонентом катализаторов гидродеоксигенации является носитель, текстурные и кислотные характеристики которого существенно влияют на распределение продуктов реакции и эффективность деоксигенации. Изначально при переработке бионефти в качестве носителя для катализаторов применяли классический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, однако в присутствии воды $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ превращается в бемит $\text{AlO}(\text{OH})$, что может вызывать блокировку и дезактивацию активных центров катализатора [15]. В качестве альтернативы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ используют цеолиты [16], углеродные носители [9], а также оксиды SiO_2 [9], ZrO_2 [10], CeO_2 , TiO_2 [17, 18] и их смеси [9, 19]. Особый интерес для процессов гидродеоксигенации представляют мезопористые неорганические носители [11, 20–26]. Предполагается, что их развитая структура способствует снижению диффузионных ограничений и увеличению каталитической активности, а оптимальные значения кислотности обеспечивают эффективную деоксигенацию [27–29].

Одним из модельных соединений, часто используемых для изучения закономерностей гидродеоксигенации бионефти, является гвяколов, поскольку в своей структуре он содержит как гидроксильный ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{OH}$), так и метоксифрагмент ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{OCH}_3$) — наи-

более типичные для кислородсодержащих фенольных компонентов бионефти фрагменты [1]. Поскольку известно, что бионефть содержит большое количество воды, высвобождающейся из стенок растительных клеток в ходе пиролиза биомассы и образующейся в ходе гидрооблагораживания самой бионефти, необходимо оценить ее влияние на каталитическую систему. Поэтому при изучении ГДО гвяколова вода была выбрана в качестве второго компонента реакционной смеси.

Таким образом, целью данной работы является изучение активности синтезированных Ru-содержащих катализаторов на основе микро-мезопористого материала ZSM-5/MCM-41 в реакции гидродеоксигенации модельного соединения бионефти — гвяколова в присутствии воды.

Экспериментальная часть

Синтез микро-мезопористого материала ZSM-5/MCM-41. ZSM-5/MCM-41 (Si/Al=16) синтезирован по методике, аналогичной приведенной в работе [30]. В качестве реагентов были использованы: цетилtrimетиламмоний бромид (ЦТАБ, Sigma-Aldrich, 98%), алюминат натрия (Sigma-Aldrich), пирогенный оксид кремния (Sigma-Aldrich, 99.99%), тетрапропиламмоний гидроксид (ТПАОН, Sigma-Aldrich, 1 М водный раствор), гидроксид натрия (Иреа 2000, х.ч.) и дистиллированная вода. Гель, содержащий темплат ZSM-5 и темплат мезопористого материала, имел следующий мольный состав: 3.1 Na_2O :31 SiO_2 : Al_2O_3 :1.9ЦТАБ:0.23ТПАОН:854 H_2O .

Синтез катализатора Ru/ZSM-5/MCM-41. Типичная методика синтеза Ru/ZSM-5/MCM-41 включает пропитку по влагоемкости материала носителя водным раствором соли хлорида рутения с последующим удалением растворителя на водяной бане в токе воздуха. Для этого к раствору соли металла при 25°C прибавляли рассчитанное количество носителя. После прибавления пропиточного раствора к носителю слой жидкости над ним не превышал 2 мм. Смесь перемешивали каждые 10 мин с перерывом по 10 мин в течение 2 ч и оставляли пропитываться на ночь. Затем образец сушили в токе воздуха при 60°C в течение 6 ч, при 100 и 250°C в течение 3 ч для каждой температуры и восстанавливали в токе водорода при 400°C в течение 3 ч. В качестве источника металла использовали хлорид рутения(III) (Аурат, массовая доля рутения не менее 46.5%). При приготовлении раствора соли металла количество RuCl_3 рассчитывали исходя из того, чтобы содержание рутения в катализаторе составляло 1 мас%.

Приборы и методы. Изотермы адсорбции/десорбции азота регистрировали при температуре 77 К на приборе Gemini VII 2390. Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 350°C в течение 6 ч. Удельную поверхность рассчитывали методом БЭТ с использованием адсорбционных данных в диапазоне относительных давлений $p/p_0 = 0.04\text{--}0.20$. Объем пор и распределение пор по размерам определяли исходя из адсорбционной ветви изотерм с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды. Объем микропор определяли с использованием метода Хорвата–Кавазое. Удельный объем пор определяли исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении $p/p_0 = 0.99$.

Кислотность образца катализатора определяли методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃) на приборе Micromeritics AutoChem HP Chemisorption Analyzer. Исследуемый образец размалывали, отбирали фракцию 1–2 мм, помещали в реактор и выдерживали в токе гелия при 400°C в течение 30 мин, затем температуру снижали до 100°C и насыщали образец аммиаком в течение 30 мин. Физически адсорбированный аммиак отдували в токе гелия, пока не прекращался дрейф нулевой линии. Затем температуру реактора поднимали со скоростью 20 град·мин⁻¹ до 750°C. Количество десорбированного в ходе ТПД аммиака рассчитывали в программе AutoChem HP V2.04.

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 200 кВ.

Содержание рутения определяли методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) на анализаторе Thermo Fisher Scientific ARLQuant'X в вакууме. Обработку результатов проводили с помощью бесстандартного метода UniQuant. Пробоподготовку осуществляли следующим образом: порошкообразные пробы прессовали в таблетки на подложке из борной кислоты и накрывали лавсановой пленкой, которую прижимали оправой в виде кольца к кювете.

Исследования методом рентгенофотоэлектронной микроскопии (РФЭС) проводили на приборе Kratos Axis Ultra DLD. Для возбуждения фотоэлектронов использовано рентгеновское излучение алюминиевого анода ($AlK_\alpha = 1486.6$ эВ). Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C1s с энергией связи 284.8 эВ. Энергия пропускания энергоанализатора — 160 эВ (обзорный спектр), 40 эВ (отдельные линии).

Термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ-Н₂) проводили на хемосорбционном анализаторе Micromeritics AutoChem HP2950. Перед экспериментом образец прокаливали в муфельной печи в токе воздуха при 550°C в течение 4 ч для перевода рутения в оксидную форму. Испытуемый образец весом ~0.1 г помещали в кварцевый реактор и выдерживали в токе аргона в течение 1 ч при 400°C. После этого температуру снижали до 60°C, устанавливали скорость потока смеси аргон–водород (8 об% Н₂) 30 мл·мин⁻¹ и повышали температуру до 400°C со скоростью 10 град·мин⁻¹.

Проведение каталитических экспериментов. Каталитические эксперименты по ГДО гваяколя при повышенном давлении водорода и интенсивном перемешивании реакционной смеси проводили в стальном автоклаве объемом 10 мл, снабженном магнитной мешалкой, в который помещали рассчитанное количество катализатора (25 мг) и модельную смесь, содержащую 0.25 г гваяколя (Sigma-Aldrich, ≥98%) и 0.25 г воды. Автоклав герметизировали, наполняли водородом до давления 5 МПа. Реакцию проводили в интервале температур 130–290°C в течение 3 ч, контроль температуры осуществлялся с помощью термопары. По окончании реакции автоклав охладили ниже комнатной температуры и разгерметизировали. Катализатор отделяли от раствора центрифугированием. Для полного растворения органических соединений и гомогенизации реакционной смеси перед хроматографическим анализом в пробу добавляли изопропанол (Иреа 2000, ч.д.а.). Анализ продуктов гидрирования проводили на хроматографе Кристаллюкс 4000 М, снабженном ПИД и капиллярной колонкой Petrocol® DH 50.2 с неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксаном (размеры: 50 м × 0.25 мм, газ-носитель — гелий, деление потока 1:90). Дополнительно проводили анализ жидких продуктов методом хроматомасс-спектрометрии на приборе Finnigan MAT 95 XL, оборудованном хроматографом с капиллярной колонкой Varian VF-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель — гелий (1.5 см³·мин⁻¹).

Обсуждение результатов

Для определения текстурных характеристик полученного катализатора Ru/ZSM-5/MCM-41 использовали метод низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Для Ru/ZSM-5/MCM-41 характерна изотерма адсорбции–десорбции IV типа с петлей гистерезиса, подтверждающей мезопористую структуру (рис. 1) [30, 31].

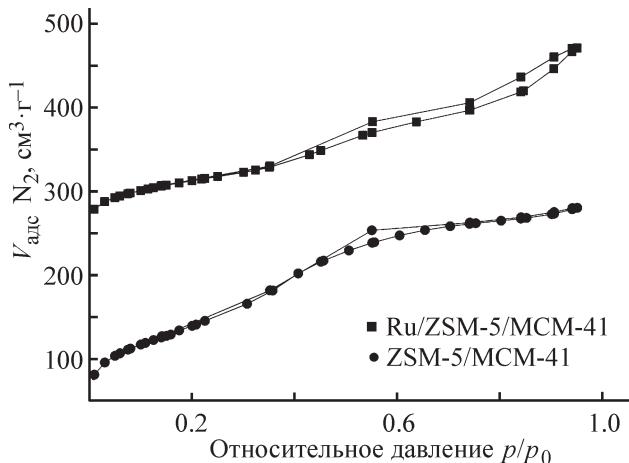


Рис. 1. Изотермы адсорбции/десорбции азота для Ru/ZSM-5/MCM-41 и ZSM-5/MCM-41.

Полученный катализатор характеризуется высокой удельной площадью поверхности и удельным объемом пор, $S_{\text{БЭТ}} = 392 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $V_{\text{пор}} = 0.41 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (табл. 1). Следует отметить, что после пропитки солью рутения микро-мезопористого носителя наблюдалось лишь незначительное снижение удельной площади поверхности. Таким образом, нанесение металла в количестве 1 мас% не оказывает существенного влияния на текстурные характеристики катализатора.

Катализатор Ru/ZSM-5/MCM-41 был исследован методом ТПД- NH_3 (табл. 2). В зависимости от температурных диапазонов десорбции амиака кислотные центры были классифицированы на слабые

($T < 300^\circ\text{C}$), средней силы ($T = 300\text{--}500^\circ\text{C}$) и сильные ($T > 500^\circ\text{C}$). Образец Ru/ZSM-5/MCM-41 обладает высокой кислотностью (1087 мкмоль· г^{-1}), в материале в основном присутствуют кислотные центры средней силы (841 мкмоль· г^{-1}), а также небольшое число слабых (90 мкмоль· г^{-1}) и сильных (157 мкмоль· г^{-1}) кислотных центров.

Кривая термодесорбции имеет хорошо выраженный максимум около 320°C , соответствующий кислотным центрам средней силы, и слабо выраженные максимумы около 160 и 550°C , соответствующие слабым и сильным кислотным центрам (рис. 2).

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было подтверждено, что носитель ZSM-5/MCM-41 представляет собой кристаллический мезофазный материал с ламеллярной структурой [30]. Вторичная мезопористая структура образуется за счет формирования щелевидных полостей, вызванного деформацией гексагонального каркаса MCM-41 в ходе кристаллизации цеолита. На микрофотографиях присутствуют упорядоченные поры, размер которых составляет около $30\text{--}40 \text{ \AA}$. При высоком разрешении снимков можно отчетливо наблюдать пористую структуру цеолита ZSM-5 (рис. 3, б). Согласно результатам ПЭМ, частицы рутения равномерно распределены по поверхности носителя, их средний размер составляет около 1.7 нм, в небольшом количестве встречаются более крупные частицы до 6 нм (рис. 3, в, г). Появление более крупных частиц может быть связано с агломерацией наноразмерных частиц при проведении восстановления катализато-

Таблица 1

Текстурные характеристики микро-мезопористого алюмосиликата и катализатора на его основе

Образец	Площадь поверхности по модели БЭТ, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Площадь поверхности микропор, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Диаметр пор, \AA	Объем микропор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Доля микропор ($S_{\text{микро}}/S_{\text{БЭТ}}$)
ZSM-5/MCM-41	425	77	0.43	39	0.02	0.18
Ru/ZSM-5/MCM-41	392	74	0.41	42	0.06	0.19

Таблица 2

Данные ТПД- NH_3 для Ru/ZSM-5/MCM-41

Образец	Кислотные центры, мкмоль· г^{-1}			Общее число кислотных центров, мкмоль· г^{-1}
	слабые	средние	сильные	
Ru/ZSM-5/MCM-41	90	841	157	1087

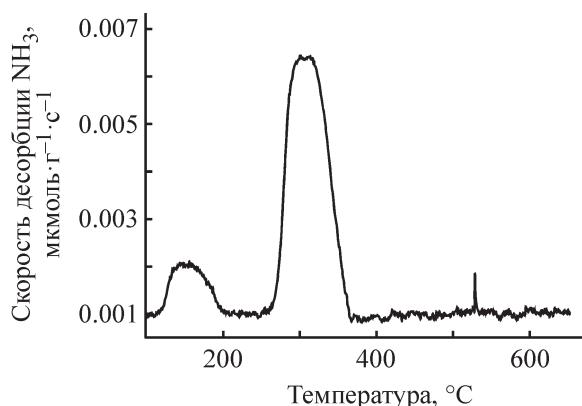


Рис. 2. Спектр термопрограммируемой десорбции аммиака Ru/ZSM-5/MCM-41.

ров в токе водорода при повышенной температуре [32].

Кривая термопрограммируемого восстановления водородом образца Ru/ZSM-5/MCM-41 характеризуется двумя пиками при 106 и 253°C [22], причем первый имеет плечо в области 130–160°C (рис. 4). Первый максимум соответствует восстановле-

нию RuO₂, находящегося на внешней поверхности ZSM-5/MCM-41 [33, 34]. Появление широкого плеча может быть связано с восстановлением оксидов и оксохлоридов рутения, которые прочно связаны с поверхностью микро-мезопористого носителя и требуют более высоких температур восстановления [34]. Максимум при 253°C относится к восстановлению труднодоступного рутения, находящегося в узких порах ZSM-5/MCM-41 [35].

В соответствии с данными ТПВ-Н₂ (табл. 3) содержание рутения в Ru/ZSM-5/MCM-41 составляет 1.0 мас%, что подтверждается данными элементного анализа. Наиболее выраженное поглощение водорода наблюдается при 106°C (0.194 ммоль·г⁻¹), что свидетельствует об образовании наночастиц рутения в основном на поверхности микро-мезопористого материала.

На рис. 5 приведена область высокого разрешения Ru3d РФЭ-спектра для образца Ru/ZSM-5/MCM-41. Из-за наложения линий C1s (285 эВ) и Ru3d_{3/2} надежно может быть идентифицирован только компонент Ru3d_{5/2} (280.1 эВ). Однако деконволюция спектра показала наличие двух состояний рутения с энерги-

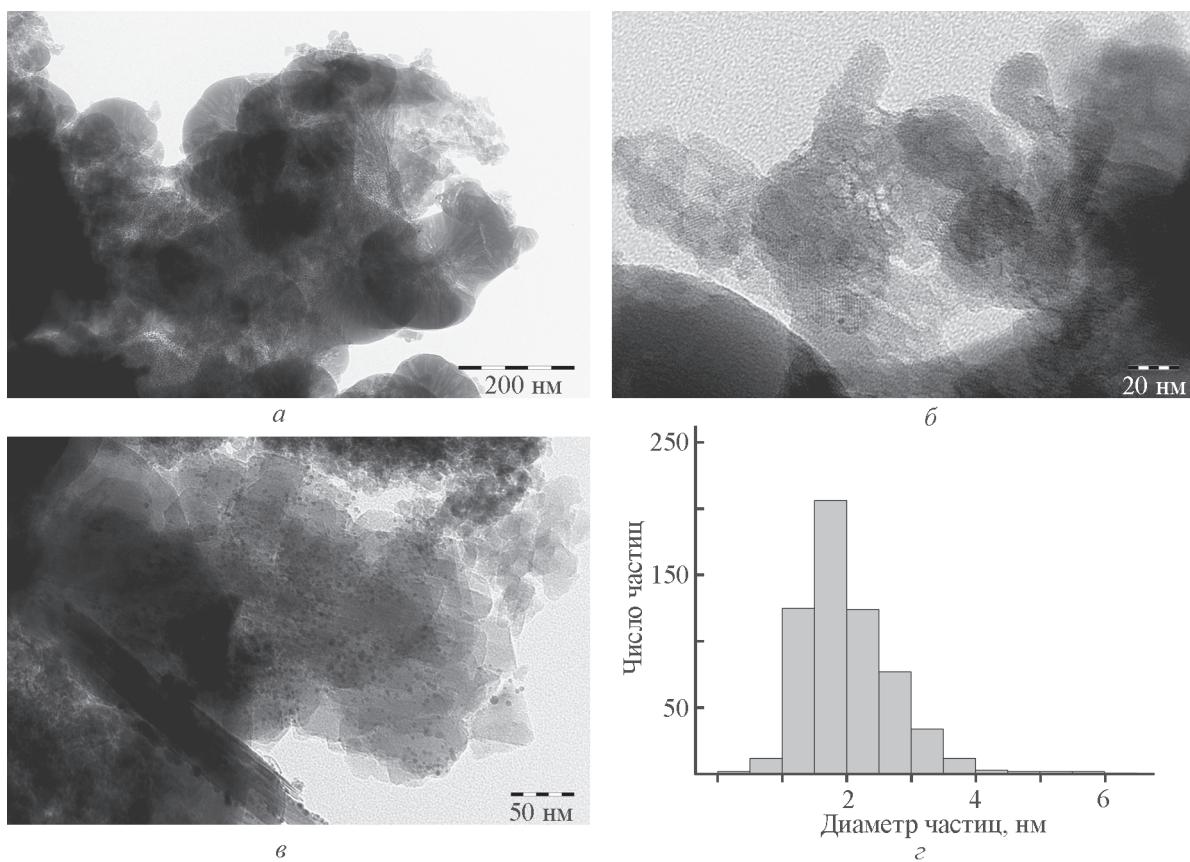


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ ZSM-5/MCM-41 (а, б), Ru/ZSM-5/MCM-41 (в) и распределение частиц рутения по размерам (г).

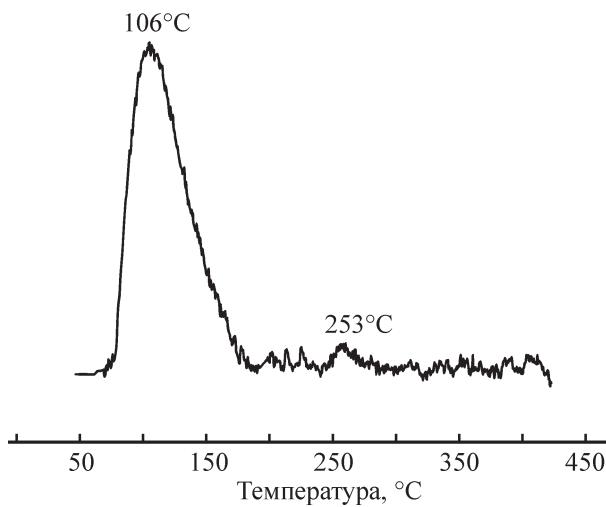


Рис. 4. Кривая термопрограммируемого восстановления водородом образца Ru/ZSM-5/MCM-41.

ями связи $\text{Ru}3d_{5/2}$ и $\text{Ru}3d_{3/2}$, равными 279.9 и 283.8 эВ, что соответствует металлическому рутению [32, 36]. Также в спектре наблюдаются максимумы при энергиях 280.8 и 285.2 эВ, соответствующие рутению в окисленном состоянии [36].

Каталитическая активность полученного образца Ru/ZSM-5/MCM-41 была оценена в реакции гидроdeoоксигенации модельного соединения бионефти (гвяжола) при 5 МПа H_2 в интервале температур 130–290°C в течение 3 ч. Массовое отношение гвяжола/вода, равное 1, было выбрано для приближения состава модельной смеси к составу реальной бионефти, в которой, как известно, содержание воды может варьироваться в интервале 15–40 мас% в зависимости от состава исходной биомассы и условий ее пиролиза [1]. Следует отметить, что в качестве модельной смеси для изучения ГДО обычно используют водный раствор, содержащий не более 8 мас% субстрата [9, 16]. В данной работе была поставлена задача изучить поведение катализатора в присутствии большого количества одного из фенолсодержащих компонентов бионефти — гвяжола (50%-ный водный раствор).

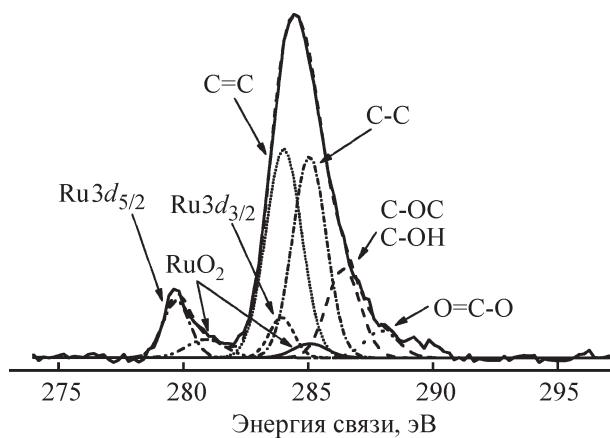


Рис. 5. Рентгенофотоэлектронный Ru3d спектр образца Ru/ZSM-5/MCM-41.

Была изучена активность Ru/ZSM-5/MCM-41 в реакции ГДО гвяжола в интервале температур 130–290°C. При 130°C конверсия гвяжола составляла 45% (рис. 6), при повышении температуры до 150°C конверсия резко возросла до 98%. В интервале температур 150–210°C показатель конверсии гвяжола был близок к 100%. При дальнейшем повышении температуры реакции наблюдалось постепенное снижение конверсии гвяжола, и при 230°C ее значение составляло 90%. Проведение ГДО при 250°C привело к резкому снижению конверсии до 68%. При более высоких температурах (270–290°C) значение конверсии гвяжола снизилось до постоянного значения ~50%.

Установлено, что температура реакции существенно влияет на распределение продуктов ГДО гвяжола (рис. 7). ГДО гвяжола при 130°C привела к образованию продуктов прямого гидрирования ароматического кольца гвяжола — метоксициклогексанола (с селективностью 62%) и гидрокси- и метоксициклогексанов (O-циклогексаны, 36%). В следовых количествах были обнаружены циклогексан, а также фенол и анизол (O-бензолы, ~1%). При повышении температуры от 150 до 190°C содержание метоксициклогексанола снижалось с 55 до 41%, количество

Таблица 3
Данные ТПВ- H_2 для Ru/ZSM-5/MCM-41

Температуры максимумов кривой восстановления, °C	106/253
Количество адсорбированного H_2 , ммоль·г _{кат} ⁻¹	0.194/0.01
Содержание рутения,* мас%	1.0

* Расчет содержания Ru был выполнен на основании допущения, что RuO_2 был восстановлен полностью.

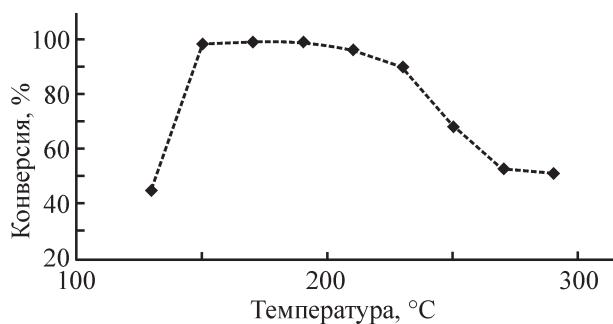


Рис. 6. Зависимость конверсии гваяколя от температуры в присутствии катализатора Ru/ZSM-5/MCM-41.

О-циклогексанов оставалось на уровне ~40%; при этом наблюдалось постепенное увеличение селективности по циклоалканам (циклогексан, в следовых количествах — метилциклогексан, метилцикlopентан) — от 3 до 19%. При 210°C состав реакционной смеси становился существенно сложнее. Содержание метоксициклогексанола снизилось до 24%, содержание гидрокси- и метоксициклогексанов — до 6% (суммарно); при этом резко возрастила селективность по циклоалканам — их содержание достигло 66%. Также в продуктах реакции были обнаружены продукты прямой деоксигенации гваяколя — анизол, фенол (O-бензолы, ~1%), бензол (2%) и циклогексен (2%). При дальнейшем повышении температуры (до 250°C) сохранялась тенденция к активному образованию циклоалканов (при снижающейся концентрации O-циклогексанов и метоксициклогексано-

ла) и постепенному увеличению селективности по бензолам. При 250°C была достигнута максимальная селективность по циклоалканам (78%); другими основными продуктами реакции являлись бензол (10%), фенол и анизол (O-бензолы, 6%). При этой температуре реакции в небольших количествах впервые были детектированы более тяжелые продукты ГДО гваяколя — метил- и диметилфенолы (полиметилфенолы, ≤2%). Дальнейшее повышение температуры до 270°C привело к резкому снижению концентрации циклоалканов до 42%, содержание O-циклогексанов и метоксициклогексанола не превышало 2 и 3% соответственно. При этом возросла доля фенола и анизола (O-бензолы, 29%), а также бензола (12%) и циклогексена (11%). Повышение температуры реакции до 290°C не внесло существенных изменений в распределение продуктов реакции. Селективность по циклоалканам слегка возросла до 50%, содержание гидрокси- и метоксициклогексана (O-циклогексанов) составило 1%, метоксициклогексанола в продуктах реакции не обнаружено. Селективности по O-бензолам и циклогексену незначительно снизились с 29 до 23% и с 11 до 9% соответственно. Селективность по бензолу увеличилась с 12 до 17%. При температурах реакции 270 и 290°C (как и при 250°C) полиметилфенолы были детектированы в следовых количествах (<2%).

На основании полученных результатов можно предположить, что ГДО гваяколя в исследуемых условиях в присутствии Ru/ZSM-5/MCM-41 протекает

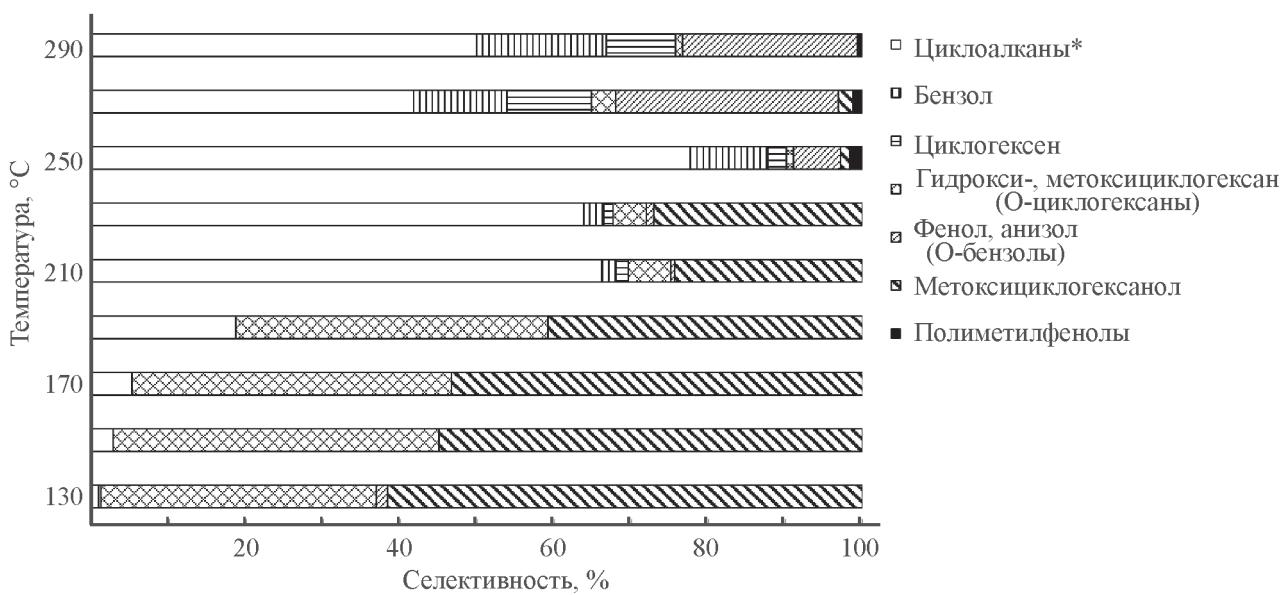


Рис. 7. Распределение продуктов ГДО гваяколя в присутствии катализатора Ru/ZSM-5/MCM-41 при различных температурах реакции (130–290°C).

* Циклоалканы — циклогексан, в следовых количествах — метилциклогексан, метилцикlopентан.

по двум параллельным маршрутам [37]. При низких температурах (до 210°C) преобладает прямое гидрирование ароматического кольца гваяколя с последующей деоксигенацией в соответствии со схемой гваякол → метоксициклогексанол → гидроксициклогексан → метоксициклогексан → циклогексан → метилциклогексан. При 210°C начинает протекать побочный процесс — прямая деоксигенация гваяколя с образованием фенола и анизола, затем бензола с последующим его гидрированием до циклогексена и циклогексана (гваякол → фенол → анизол → бензол → циклогексен → циклогексан). С повышением температуры этот маршрут протекает активнее — при 290°C селективность по бензолу составляет 19%. В интервале температур 210–250°C наблюдается увеличение скорости протекания первого маршрута, что выражается в резком увеличении селективности по циклоалканам (до 78% при 250°C) при снижении селективности по гидрокси- и метоксициклогексанам и метоксициклогексанолу до 2% (суммарно). При температуре реакции выше 250°C в продуктах реакции обнаружены циклоалканы (>40%), однако практически отсутствуют О-циклогексаны и метоксициклогексанол. По сравнению с более низкими температурами при 270°C в продуктах реакции содержится значительно больше фенола и анизола (О-бензолы, 6% при 250°C и 29% при 270°C соответственно). Другими основными полупродуктами являются бензол и циклогексен. Такое распределение продуктов свидетельствует о том, что при проведении ГДО при повышенных температурах (>250°C) преобладает второй маршрут реакции — прямая деоксигенация гваяколя с образованием бензола и последующим его гидрированием.

Протекание ГДО по двум маршрутам возможно в силу наличия у катализатора Ru/ZSM-5/MCM-41 бифункциональных свойств: гидрирование ароматического кольца гваяколя происходит на металлических активных центрах катализатора [9, 16], реакции деоксигенации — на кислотных центрах микро-мезопористого носителя [32, 37]. Для эффективной деоксигенации носитель должен иметь большое число кислотных центров, активных в исследуемом интервале температур; однако наличие сильных кислотных центров способствует образованию побочных продуктов полиметилирования, которые выступают прекурсарами кокса и снижают активность катализатора [32]. Следует отметить, что в реакции ГДО гваяколя в присутствии катализатора Ru/ZSM-5/MCM-41, обладающего высокой кислотностью ($1087 \text{ мкмоль}\cdot\text{г}^{-1}$), но не содержащего большого числа сильных кислотных центров (рис. 2), селективность по полиме-

тилфенолам не превышает 2% даже при повышенных температурах (>250°C). Развитая иерархическая структура носителя ZSM-5/MCM-41 обеспечивает максимальный доступ реагентов к активным центрам катализатора, что выражается в высоких показателях конверсии гваяколя при умеренных температурах реакции. Однако при температурах выше 250°C наблюдается резкое снижение конверсии гваяколя с >90 до 50%. Это может быть связано сdezактивацией катализатора при повышенных температурах, вызванной образованием промежуточных продуктов — анизола, фенола (O-бензолов) и полиметилфенолов, которые могут прочнее адсорбироваться на активных центрах катализатора по сравнению с гваяколом [38, 39].

Выводы

Исследована закономерность гидропревращения гваяколя в присутствии воды при массовом отношении вода/гваякол, равном 1, на рутениевом катализаторе, содержащем микро-мезопористый носитель ZSM-5/MCM-41. Установлено, что реакция может протекать по двум маршрутам: гидрирование ароматического кольца гваяколя с последующей деоксигенацией кислородсодержащих групп или прямая деоксигенация гваяколя с образованием бензола и последующим его гидрированием до циклогексана. Показано, что температура существенно влияет на механизм реакции: при температурах до 250°C преобладает гидрирование/деоксигенация с высокоселективным образованием циклогексана, при температурах выше 250°C более активно протекает прямая деоксигенация с образованием бензола и затем циклогексана. При этом в интервале температур 150–230°C конверсия гваяколя достигает >90%, при дальнейшем повышении температуры реакции конверсия гваяколя снижается до 50%.

Финансирование работы

Работы проведены при финансовой поддержке государства в лице Министерства науки и высшего образования РФ; уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57717X0239.

Конфликт интересов

Соавтор Максимов А. Л. является главным редактором «Журнала прикладной химии», остальные соавторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Глотов Александр Павлович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2877-0395>

Винокуров Владимир Арнольдович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0570-6577>

Родугина Екатерина Алексеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9194-1097>

Исаков Артемий Леонидович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0394-4328>

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф., 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] Talmadge M. S., Baldwin R. M., Biddy M. J., McCormick R. L., Beckham G. T., Ferguson G. A., Czernik S., Magrini-Bair K. A., Foust T. D., Mettelsk P. D., Hetrick C., Nimlos M. R. // Green Chem. 2014. V. 16. P. 407–453.
- [2] Mortensen P. M., Grunwaldt J.-D., Jensen P. A., Knudsen K. G., Jensen A. D. // Appl. Catal. A: General. 2011. V. 407. N 1–2. P. 1–19.
- [3] Wildschut J., Mahfud F. H., Venderbosch R. H., Heeres H. J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 10324–10334.
- [4] Zhang X., Zhang Q., Wang T., Ma T., Yu Y., Chen L. // Bioresour. Technol. 2013. V. 134. P. 73–80.
- [5] Chen C.-J., Lee W.-S., Bhan A. // Appl. Catal. A: General. 2016. V. 510. P. 42–48.
- [6] Echeandia S., Arias P. L., Barrio V. L., Pawelec B., Fierro J. L. G. // Appl. Catal. B: Environmental. 2010. V. 101. P. 1–12.
- [7] Olcese R., Bettahar M. M., Malaman B., Ghanbaja J., Tibavizco L., Petitjean D., Dufour A. // Appl. Catal. B: Environmental. 2013. V. 129. P. 528–538.
- [8] Sun J., Karim A. M., Zhang H., Kovarik L., Li X. S., Hensley A. J., McEwen J.-S., Wang Y. // J. Catal. 2013. V. 306. P. 47–57.
- [9] Lee C. R., Yoon J. S., Suh Y. W., Choi J. W., Ha J. M., Suh D. J., Park Y. K. // Catal. Commun. 2012. V. 17. P. 54–58.
- [10] Gutierrez A., Kaila R. K., Honkela M. L., Sluur R., Krause A. O. I. // Catal. Today. 2009. V. 147. P. 239–246.
- [11] Maximov A. L., Zolotukhina A. V., Kulikov L. A., Kardasheva Y. S., Karakhanov E. A. // React. Kinet. Mech. Cat. 2016. V. 117. N 2. P. 729–743.
- [12] Maximov A. L., Zolotukhina A. V., Mamedli A. A., Kulikov L. A., Karakhanov E. A. // ChemCatChem. 2018. V. 10. N 1. P. 222–233.
- [13] Vinokurov V. A., Glotov A. P., Chudakov Y. A., Stavitskaya A. V., Ivanov E. V., Gushchin P. A., Zolotukhina A. V., Maximov A. L., Karakhanov E. A., Lvov Yu. M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. N 47. P. 14043–14052.
- [14] Karakhanov E. A., Maximov A. L., Zolotukhina A. V., Mamedli A. A., Vutolkina A. V., Ivanov A. O. // Catalysts. 2017. V. 7. N 3. P. 86–112.
- [15] Venderbosch R. H., Ardiyanti A. R., Wildschut J., Oasmaa A., Heeres H. J. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2010. V. 85. P. 674–686.
- [16] Yao G., Wu G., Dai W., Guan N., Li L. // Fuel. 2015. V. 150. P. 175–183.
- [17] Yang Y., Ochoa-Hernández C., de la Peña O'Shea V. A., Pizarro P., Coronado J. M., Serrano D. P. // Appl. Catal. B: Environmental. 2013. V. 145. P. 91–100.
- [18] Kniazeva M. I., Maximov A. L. // Catalysts. 2018. V. 8. N 12. P. 644.
- [19] Bykova M. V., Bulavchenko O. A., Ermakov D. Y., Lebedev M. Y., Yakovlev V. A., Parmon V. N. // Catal. Ind. 2011. V. 3. P. 15–22.
- [20] Vutolkina A. V., Glotov A. P., Zanina A. V., Makhmutov D. F., Maximov A. L., Egazar'yants S. V., Karakhanov E. A. // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 156–166.
- [21] Glotov A., Stavitskaya A., Chudakov Y., Ivanov E., Huang W., Vinokurov V., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E., Lvov Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2019. V. 92. N 1. P. 61–69.
- [22] Naranov E. R., Maximov A. L. // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 94–101.
- [23] Phan T. N., Ko C. H. // Catal. Today. 2018. V. 303. P. 219–226.
- [24] Velu S., Kapoor M. P., Inagaki S., Suzuki K. // Appl. Catal. A: General. 2003. V. 245. P. 317–331.
- [25] Wang Y., Wu J., Wang S. // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 12635–12640.
- [26] Glotov A., Levshakov N., Stavitskaya A., Artemova M., Gushchin P., Ivanov E., Vinokurov V., Lvov Y. // Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 5507–5510.
- [27] Glotov A., Levshakov N., Vutolkina A., Lysenko S., Karakhanov E., Vinokurov V. // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 135–141.
- [28] Wang L., Zhang J., Yi X., Zheng A., Deng F., Chen Ch., Ji Y., Liu F., Meng X., Xiao F.-Sh. // ACS Catal. 2015. V. 5. N 5. P. 2727–2734.
- [29] Hunns J. A., Arroyo M., Lee A. F., Escola J. M., Serrano D., Wilson K. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 2560–2564.
- [30] Naranov E. R., Sadovnikov A. A., Maximov A. L., Karakhanov E. A. // Micropor. Mesopor. Mater. 2018. V. 263. P. 150–157.
- [31] Наранов Е. Р., Бадеева А. С., Садовников А. А., Кардашев С. В., Максимов А. Л., Лысенко С. В., Винокуров В. А., Караканов Э. А. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 4. С. 367–375 [Naranov E. R., Badeeva A. S., Sadovnikov A. A., Kardashev S. V., Maksimov A. L., Lysenko S. V., Vinokurov V. A., Karakhanov E. A. // Petrol. Chem. 2016. V. 56. N 7. P. 599–606].

- [32] Roldugina E. A., Naranov E. R., Maximov A. L., Karakhanov E. A. // Appl. Catal. A: General. 2018. V. 553C. P. 24–35.
- [33] Serrano D. P., Escola J. M., Briones L., Medina S., Martínez A. // Fuel. 2015. V. 144. P. 287–294.
- [34] Глотов А. П., Ставицкая А. В., Чудаков Я. А., Артемова М. И., Смирнова Е. М., Демихова Н. Р., Шабалина Т. Н., Гуреев А. А., Винокуров В. А. // Наногетерогенный катализ. 2018. Т. 3. № 2. С. 124–129 [Glotov A. P., Stavitskaya A. V., Chudakov Ya. A., Artemova M. I., Smirnova E. M., Demikhova N. R., Shabalina T. N., Gureev A. A., Vinokurov V. A. // Petrol. Chem. 2018. V. 58. N 14. P. 1221–1226].
- [35] Pavankumar V., Srikanth Ch. S., Rao A. N., Charry K. V. R. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14. N 4. P. 3137–3146.
- [36] Morgan D. J. // Surf. Interface Anal. 2015. V. 47. N 11. P. 1072–1079.
- [37] Xing J., Song L., Zhang C., Zhou M., Yue L., Li X. // Catal. Today. 2015. V. 258. P. 90–95.
- [38] Быкова М. В., Заварухин С. Г., Трусов Л. И., Яковлев В. А. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 1. С. 41–50 [Bykova M. V., Zavarukhin S. G., Trusov L. I., Yakovlev V. A. // Kinet. Catal. 2013. V. 54. N 1. P. 40–48].
- [39] Chiu Ch., Genest A., Borgna A., Rösch N. // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 4178–4188.