

ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ ФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО НОСИТЕЛЯ Al-HMS

© Е. А. Ролдугина¹, Н. Н. Шаяхметов¹, А. Л. Максимов^{1,2}, Э. А. Караханов¹

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

² 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 мезопористого алюмосиликата Al-HMS. Мезопористый носитель и катализатор на его основе охарактеризованы методами низкотемпературной десорбции/адсорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака, просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофотозлектронной микроскопии и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа. Полученный катализатор исследован в реакции гидродеоксигенации модельного соединения бионефти — фурфурола в присутствии воды. Реакцию проводили при начальном давлении водорода 1–7 МПа в интервале температур 200–300°C. Показано, что исследуемый катализатор проявляет высокую активность в гидропревращении фурфурола: конверсия составила 100% за 1 ч при давлении водорода 5 МПа и температуре 200°C.

Ключевые слова: гидродеоксигенация; фурфурол; мезопористые материалы; наночастицы, рутений
DOI: 10.1134/S0044461819090159

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к переработке возобновляемого сырья растительного происхождения для получения биотоплива и ценных химических продуктов. Одним из перспективных источников биотоплива является лигнин-целлюлозная биомасса, представляющая собой древесные отходы пищевой промышленности [1]. Технология быстрого пиролиза позволяет получить из нее продукт, называемый бионефтью [2]. Бионефть содержит сотни органических соединений — продуктов термического разложения полимеров биомассы — целлюлозы (30–40 мас%), гемицеллюлозы (20–30 мас%) и лигнина (20–25 мас%), которые при-

надлежат к разным классам: низкомолекулярным спиртам, кислотам, эфирам, альдегидам, кетонам, фуранам, а также фенолам различного строения [1]. Основными соединениями, образующимися в ходе пиролиза целлюлозы, являются левоглюкозан, гидроксипропанальдегид, гидроксипропанон, фурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол, в ходе пиролиза гемицеллюлозы — уксусная кислота, гликоальдегид, фурфурол и ангидросахара, в ходе пиролиза лигнина — гваяколы, фенолы и синглы различного строения [3]. Распределение компонентов в бионефти напрямую зависит от типа биомассы и от условий быстрого пиролиза.

Сложный химический состав, высокое содержание кислорода и воды, образующейся в ходе пиролиза биомассы, обуславливают высокую полярность и кислотность бионефти, термическую нестабильность и несмешиваемость с углеводородами. Для повышения качества бионефти и обеспечения возможности ее совместной переработки с углеводородными нефтепродуктами на традиционном нефтеперерабатывающем оборудовании необходима дополнительная стадия облагораживания бионефти. Основными методами облагораживания бионефти являются этерификация [4], каталитический крекинг [5] и каталитическая гидродеоксигенация (ГДО) [6]. Недостатком этерификации бионефти является недостаточно эффективное удаление кислорода из состава бионефти, что может привести к ее реполимеризации [7]. Каталитический крекинг характеризуется быстрой дезактивацией катализатора, связанной с отложением кокса, и низким выходом жидкого продукта, обусловленным потерями углерода в результате реакций декарбонилирования/декарбоксилирования [8], к тому же обычно перед крекингом применяют одну или несколько стадий гидрообработки для стабилизации и деоксигенирования бионефти [9]. В связи с этим перспективной технологией облагораживания биосырья является ГДО, в ходе которой кислород удаляется из состава бионефти в виде воды, а уровень коксообразования существенно ниже, чем при каталитическом крекинге [10].

Создание катализаторов ГДО, проявляющих активность в переработке такого специфического биосырья, как бионефть, является актуальной задачей нефтехимии. Существует множество катализаторов ГДО — традиционные $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [11], катализаторы на основе переходных (Ni [12], Cu [13], Mo [14], W [15], Fe [16]) или благородных (Rh , Ru , Pt , Pd [17]) металлов, а также их смесей [18–20]. Интерес представляют катализаторы на основе благородных металлов, в частности Ru -содержащие катализаторы, поскольку при их применении отсутствует необходимость вводить в реакционную систему соединения серы. Они активны и стабильны в процессах, протекающих в присутствии воды, которая в реакциях ГДО бионефти образуется в значительных количествах, а также способны обеспечить эффективные гидрирование/деоксигенацию даже при мягких условиях процесса [21]. На активность катализаторов ГДО и распределение продуктов реакции существенное влияние оказывает природа носителя. Классический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в присутствии воды превращается в бемит $\text{AlO}(\text{OH})$, что вызывает блокировку и дезактивацию активных центров катализатора [22]. В качестве аль-

тернативы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ используют цеолиты [23], оксиды ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 и их смеси [19, 24], а также углеродные носители [25]. Недостатком последних является их затруднительная регенерация в промышленных условиях [1]. Особый интерес представляет ГДО с применением мезопористых носителей. В работах по ГДО модельных соединений бионефти в присутствии катализаторов на основе оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 и их мезопористых аналогов было отмечено, что последние проявляют большую каталитическую активность, выражающуюся в более высоких степенях деоксигенации и конверсии субстрата [26–30].

Фурфурол часто используется в качестве модельного соединения для изучения механизмов ГДО бионефти, поскольку является одним из основных продуктов пиролиза целлюлозной/гемицеллюлозной части биомассы, а также содержит характерные для состава бионефти фурановую и карбонильную группы.

Целью данной работы являлось изучение активности синтезированного Ru -содержащего катализатора на основе мезопористого материала Al-HMS в реакции гидродеоксигенации модельного соединения бионефти — фурфурола в присутствии воды.

Экспериментальная часть

Синтез мезопористого материала Al-HMS . Мезопористый материал Al-HMS ($\text{Si}/\text{Al} = 10$) синтезирован по методике, аналогичной приведенной в работе [30]. В качестве реагентов были использованы: гексадециламин ($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{N}$, Sigma-Aldrich, 98%), втор-бутоксид алюминия (Sigma-Aldrich, 97%), тетраэтоксисилан (Sigma-Aldrich, 99.99%), изопропанол (ИПС, ИРЕА 2000, ч.д.а.) и дистиллированная вода. Гель, содержащий темплат Al-HMS , имел следующий мольный состав: $20\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:5\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{N}:166\text{ИПС}:888\text{H}_2\text{O}$.

Синтез катализатора $\text{Ru}/\text{Al-HMS}$. Типичная методика синтеза катализатора $\text{Ru}/\text{Al-HMS}$ включает пропитку материала носителя раствором соли рутения в метаноле (Sigma-Aldrich, 99.8%) с последующим удалением избытка растворителя на ротационном испарителе. Для этого к раствору соли металла в 30 мл метанола при 25°C прибавляли рассчитанное количество носителя. Смесь перемешивали в течение 12 ч. 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. Полученный образец суспендировали в 15 мл метанола и 15 мл воды; к суспензии порциями при перемешивании добавляли 15 мл ох-

лаженного водного раствора NaBH_4 (Sigma-Aldrich, $\geq 98.0\%$), мольное отношение NaBH_4/Ru равно 10. Восстановление проводили в течение 12 ч. Для удаления буры, образовавшейся в качестве побочного продукта, полученную смесь 3 раза промывали водой, затем 3 раза метанолом. Полученный после восстановления катализатор сушили на воздухе, затем при 60, 100 и 250°C в течение 3 ч для каждой температуры. 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 теоретическое содержание рутения в катализаторе составляло 2 мас% (по данным энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа содержание Ru составило 1.79 мас%).

Приборы и методы. Изотермы адсорбции/десорбции азота регистрировали при температуре 77 К на приборе Gemini VII 2390. Перед измерениями образцы дегазировали при 350°C в течение 6 ч. Удельную поверхность определяли методом БЭТ с использованием адсорбционных данных в интервале относительных давлений (p/p_0) 0.04–0.20. Объем пор и распределение пор по размерам определяли из адсорбционной ветви изотерм с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды. 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- NH_3) на приборе Micromeritics Auto Chem 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 Auto Chem 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 ARL Quant'X в вакууме. Обработку результатов производили с помощью нестандартного 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 ($Al_{K\alpha} = 1486.6$ эВ). Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода $\text{C}1s$ с энергией связи 284.8 эВ. Энергия пропускания энергоанализатора — 160 эВ (обзорный спектр), 40 эВ (отдельные линии).

Проведение каталитических экспериментов. Каталитические эксперименты по ГДО фурфурола при повышенном давлении водорода и интенсивном перемешивании реакционной смеси проводили в стальном автоклаве объемом 45 мл, снабженном магнитной мешалкой и стеклянной пробиркой-вкладышем, в который помещали рассчитанное количество катализатора (0.1 г) и модельную смесь, содержащую 0.25 г фурфурола (Sigma-Aldrich, 99%) и 1 г воды. Автоклав герметизировали, наполняли водородом до давления 1–7 МПа. Реакцию проводили в интервале температур 200–300°C в течение 0.5–4 ч, контроль температуры осуществлялся с помощью термопары. По окончании реакции автоклав охлаждали ниже комнатной температуры. Катализатор отделяли от раствора центрифугированием. Для полного растворения органических соединений и гомогенизации реакционной смеси перед хроматографическим анализом в пробу добавляли изопропанол. Анализ продуктов гидрирования проводили на хроматографе Кристаллюкс 4000 М, снабженном ПИД и капиллярной колонкой Petrocol® DH 50.2 с неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксан (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

Методика синтеза носителя Al-HMS, а также его характеристики более подробно описаны ранее в работе [30]. Основные физико-химические характеристики мезопористого носителя Al-HMS приведены ниже:

Носитель	Площадь поверхности по модели БЭТ, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Диаметр пор, $\text{\AA}$	Объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Общее число кислотных центров, $\text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \text{NH}_3$
Al-HMS*	935	35	1.04	286

* Молярное отношение Si/Al в образце Al-HMS равно 10.

Образец Al-HMS обладает высокой удельной площадью поверхности $935 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и мезопористой структурой, что подтверждается данными низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, согласно которым образец характеризуется изотермой IV типа с петлей гистерезиса. Общее число кислотных центров в носителе Al-HMS ($\text{Si/Al} = 10$) согласно ТПД- NH_3 составляет $286 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \text{NH}_3$, в материале в основном присутствуют кислотные центры средней силы ($T_{\text{max}} \sim 300\text{--}500^\circ\text{C}$), а также небольшое число сильных кислотных центров ($T_{\text{max}} > 500^\circ\text{C}$) [29].

После нанесения металла катализатор Ru/Al-HMS был охарактеризован методами ПЭМ и РФЭС. Согласно ПЭМ Ru/Al-HMS обладает упорядоченной структурой с равномерно распределенными по поверхности носителя частицами рутения. На микрофотографиях ПЭМ можно выделить четкие каналы и гексагонально упорядоченные мезопоры размером $30\text{--}40 \text{ \AA}$ (рис. 1, а). Средний размер частиц рутения составляет около $1.4\text{--}1.8 \text{ нм}$ (рис. 1, б).

На рис. 2 приведена область высокого разрешения $\text{Ru}3d$ РФЭС-спектра для образца Ru/Al-HMS. Из-за наложения линий $\text{C}1s$ (285 эВ) и $\text{Ru}3d_{3/2}$ надежно может быть идентифицирован только компонент $\text{Ru}3d_{5/2}$ (280.1 эВ). Однако деконволюция спектра показала наличие двух состояний рутения с энергиями связи $\text{Ru}3d_{5/2}$ и $\text{Ru}3d_{3/2}$, равными 280.0 и 283.9 эВ , что соот-

ветствует металлическому рутению [30, 31]. Также в спектре наблюдаются максимумы при энергиях 281.0 , 282.2 , 285.2 и 287.9 эВ , соответствующие рутению в окисленном состоянии [31]. Согласно данным РФЭС около 69% рутения находится в металлическом состоянии.

Каталитическая активность полученного образца Ru/Al-HMS была оценена в реакции гидродеоксигенации модельного соединения бионефти (фурфурола) в присутствии воды при изменении трех параметров реакции: температуры, начального давления водорода и времени реакции.

Было изучено влияние температуры реакции на конверсию и состав продуктов ГДО фурфурола в присутствии Ru/Al-HMS (рис. 3). В интервале температур $200\text{--}300^\circ\text{C}$ конверсия фурфурола составляла 100% (2 ч, 5 МПа H_2).

При 200°C основными продуктами ГДО фурфурола были тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС, 35%) и цикlopентанол (47%). Также реакционная смесь содержала метилтетрагидрофуран/тетрагидрофуран (МТГФ + ТГФ, 2%, сум.) и одноатомные и двухатомные $\text{C}_4\text{--}\text{C}_5$ -спирты различного строения (1,2-пентандиол, 1,5-пентандиол, 2-пентанол, н-пентанол и н-бутанол, 9%, сум.). Следует отметить, что наряду со спиртами реакционная смесь может содержать соответствующие кетоны и альдегиды (циклопентанон, 2-пентанон, бутаналь и др.), однако их

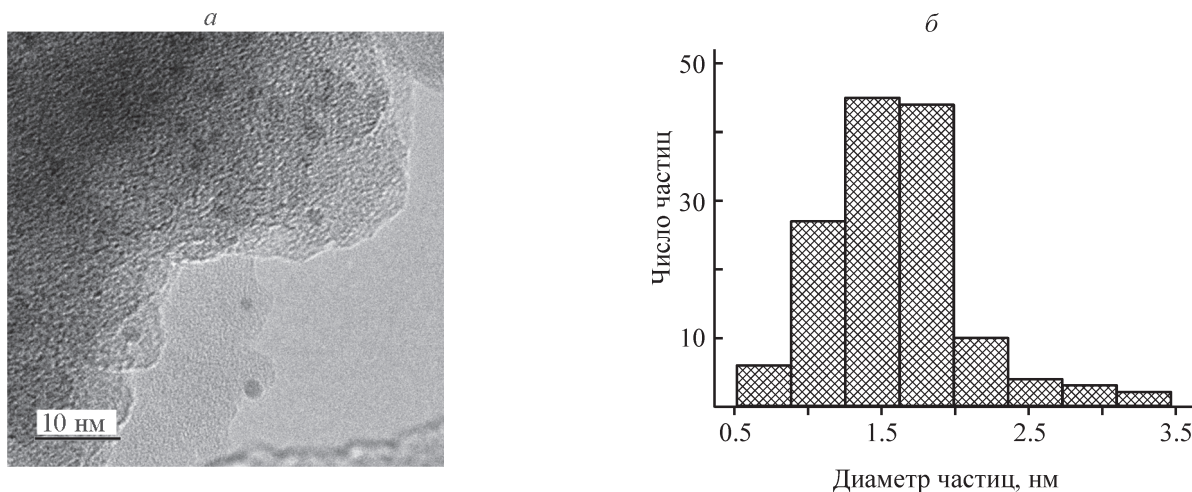


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ Ru/Al-HMS (а) и распределение частиц рутения по размерам (б).

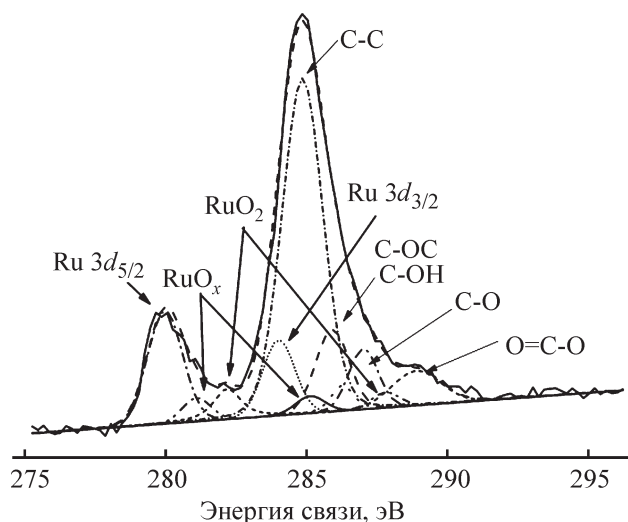


Рис. 2. Рентгенофотоэлектронный $Ru3d$ -спектр образца $Ru/Al-HMS$.

суммарное содержание не превышает 2%, что, вероятно, связано с большим числом кислотных центров у $Ru/Al-HMS$, наличие которых обуславливает преимущественное образование спиртов. По-видимому, $C=O$ -группы прочно фиксируются на кислотных центрах носителя, что замедляет десорбцию альдегидов/кетонов с поверхности катализатора и способствует их дальнейшему превращению в соответствующие спирты [32]. В продуктах также были детектированы соединения, полученные в результате конденсации между фурфуролом и (или) полупродуктами, образующимися в ходе ГДО [33, 34] (димеры различного строения, 7%, сум.). При увеличении температуры ГДО до $250^{\circ}C$ доли ТГФС и цикlopentанола снизились до 27 и 43% соответственно, при этом селективности по тетрагидрофуранам и C_4 – C_5 -спиртам незна-

чительно увеличились до 6 и 10% соответственно. Содержание продуктов конденсации в реакционной смеси возросло до 16%. Проведение реакции при $300^{\circ}C$ привело к резкому увеличению доли тетрагидрофуранов до 17% и C_4 – C_5 одноатомных спиртов до 36%, при этом селективность по пентандиолам снизилась до 2%, что свидетельствует о частичной деоксигенации OH -групп при $300^{\circ}C$. Селективности по ТГФС и цикlopentанолу снизились до 7 и 14% соответственно. Доля продуктов конденсации увеличилась до 23%. С одной стороны, образование тяжелых кислородсодержащих продуктов конденсации является нежелательным побочным процессом, поскольку эти компоненты могут адсорбироваться на активных центрах катализатора и снижать его активность [35, 36]. С другой — в условиях ГДО конденсированные фурановые производные могут быть преобразованы в C_{10}^{+} -алканы, которые могут выступать в качестве компонентов реактивного и дизельного топлива [37]. Таким образом, в ходе ГДО фурфурола в присутствии $Ru/Al-HMS$ в интервале температур 200 – $300^{\circ}C$ была получена многокомпонентная смесь продуктов (C_4 – C_5 -спирты, тетрагидрофураны, цикlopentанол, ТГФС и продукты конденсации). Повышение температуры ведет к активному образованию C_4 – C_5 -спиртов различного строения — продуктов раскрытия фуранового кольца — и тетрагидрофуранов, получаемых в результате гидрирования кольца и деоксигенации концевой OH -группы фурфурола [13, 38]. Повышение температуры реакции также приводит к росту доли продуктов конденсации.

Было показано, что начальное давление водорода существенно влияет на конверсию фурфурола и распределение продуктов ГДО (рис. 4). При давлении водорода 1 МПа конверсия фурфурола составила

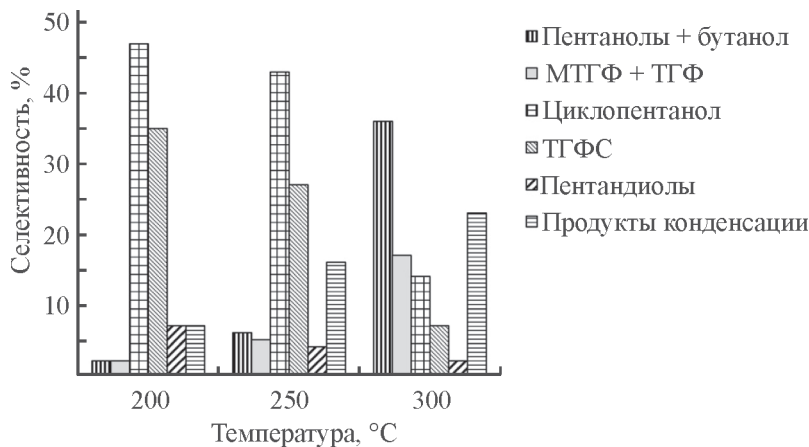


Рис. 3. Распределение продуктов ГДО фурфурола (2 ч, 5 МПа H_2) при различной температуре реакции в присутствии катализатора $Ru/Al-HMS$.

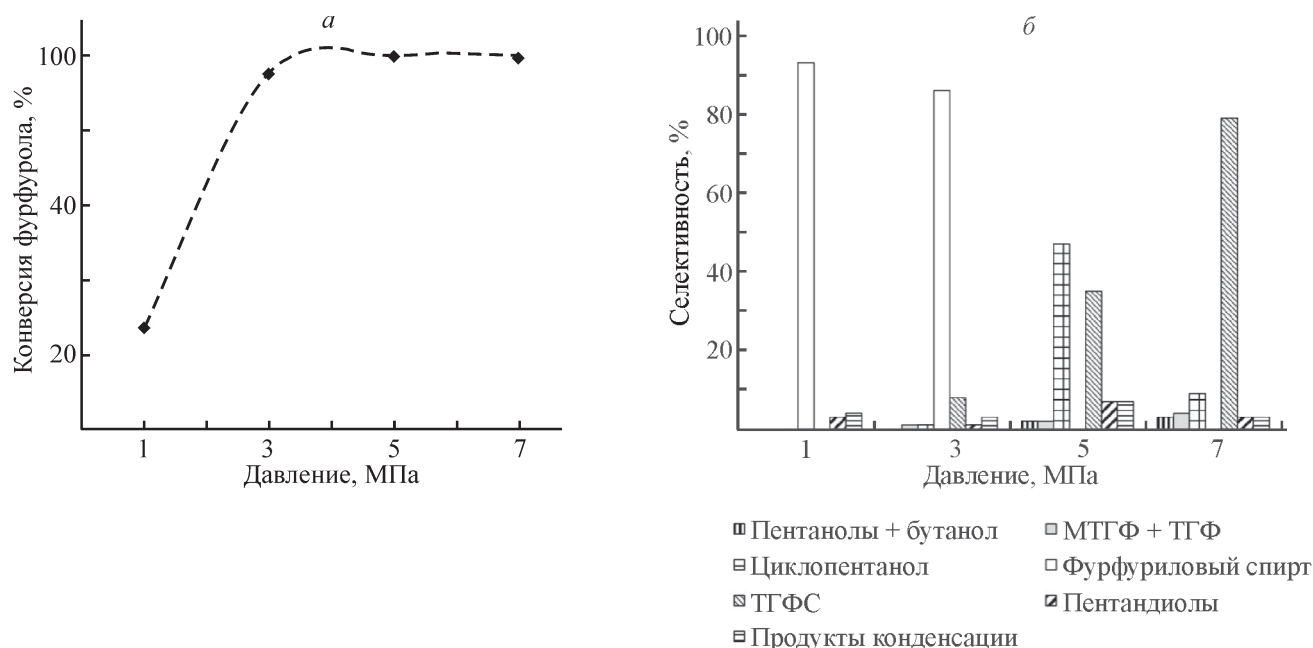


Рис. 4. Конверсия фурфурола (а) и распределение продуктов ГДО фурфурола (2 ч, 200°C) (б) при различном начальном давлении водорода в присутствии катализатора Ru/Al-HMS.

29%, основным продуктом реакции был фурфуриловый спирт с селективностью 93%. Повышение давления водорода до 3 МПа привело к резкому росту конверсии до 95%, основным продуктом реакции также оставался фурфуриловый спирт, однако его селективность снизилась до 83%. В небольших количествах были детектированы другие продукты ГДО фурфурола — ТГФС, циклопентанол, пентандиолы, МТГФ/ТГФ и продукты конденсации. При проведении ГДО при давлении водорода 5 МПа конверсия фурфурола достигла 100%, реакционная смесь в основном содержала ТГФС (35%) и циклопентанол (47%). ГДО фурфурола при высоком давлении водорода (7 МПа) привела к более селективному образованию ТГФС (79%), конверсия также составляла 100%. Из этого можно сделать вывод, что ГДО в присутствии Ru/Al-HMS при низком давлении водорода (<3 МПа) ведет к невысоким показателям конверсии фурфурола, при этом селективно образуется фурфуриловый спирт. При повышении давления до 5 МПа H_2 достигается полная конверсия фурфурола, однако реакция протекает параллельно по нескольким маршрутам, о чем свидетельствует сложный состав реакционной смеси после ГДО. При высоком давлении водорода (>5 МПа) в присутствии Ru/Al-HMS фурфуриловый спирт превращается преимущественно в ТГФС, что находится в соответствии с литературными данными по ГДО фурфурола в присутствии катализаторов на

основе благородных металлов [39, 40]. Однако следует отметить, что с точки зрения промышленной применимости проведение процессов с использованием высокого давления водорода усложняет конструкцию промышленных установок и требует больших материально-энергетических затрат [1].

На рис. 5 представлены результаты ГДО фурфурола при различном времени реакции. Через 0.5 ч проведения реакции конверсия фурфурола составила 35%, основным продуктом являлся фурфуриловый спирт (94%). В следовых количествах были детектированы тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС, 4%) и продукты конденсации (2%). При проведении ГДО в течение 1 ч конверсия фурфурола составила 90%, при этом наблюдалось снижение селективности по фурфуриловому спирту до 54% и возрастание селективности по ТГФС до 34%. Также в реакционной смеси с невысокими селективностями были детектированы тетрагидрофураны (МТГФ + ТГФ, 2%, сум.) и циклопентанол (1%). При увеличении времени реакции до 2 ч конверсия фурфурола достигла 100%, фурфуриловый спирт не был обнаружен в реакционной смеси, а количество ТГФС оставалось на том же уровне (35%). Существенно возросла селективность по циклопентанолу — до 47%. В реакционной смеси впервые были обнаружены продукты раскрытия фуранового кольца — пентандиолы (2%, сум.) и одноатомные C_4 – C_5 -спирты (пентанола и бутанол, 7%, сум.). При дальнейшем увеличении времени ре-

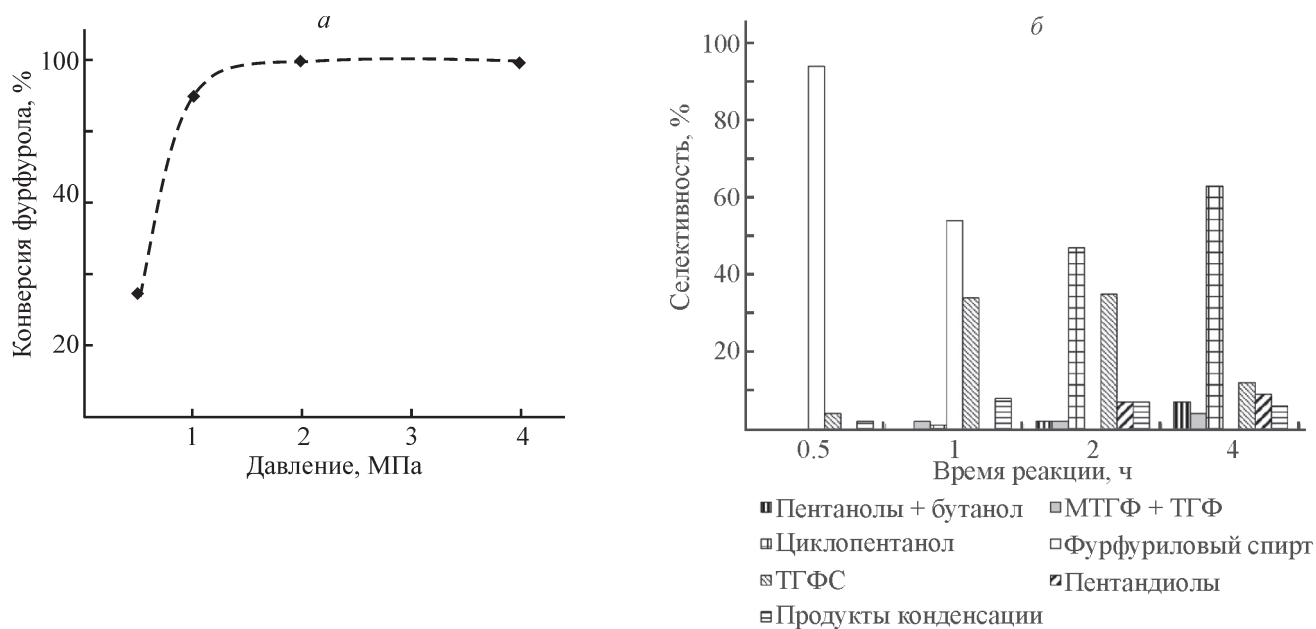
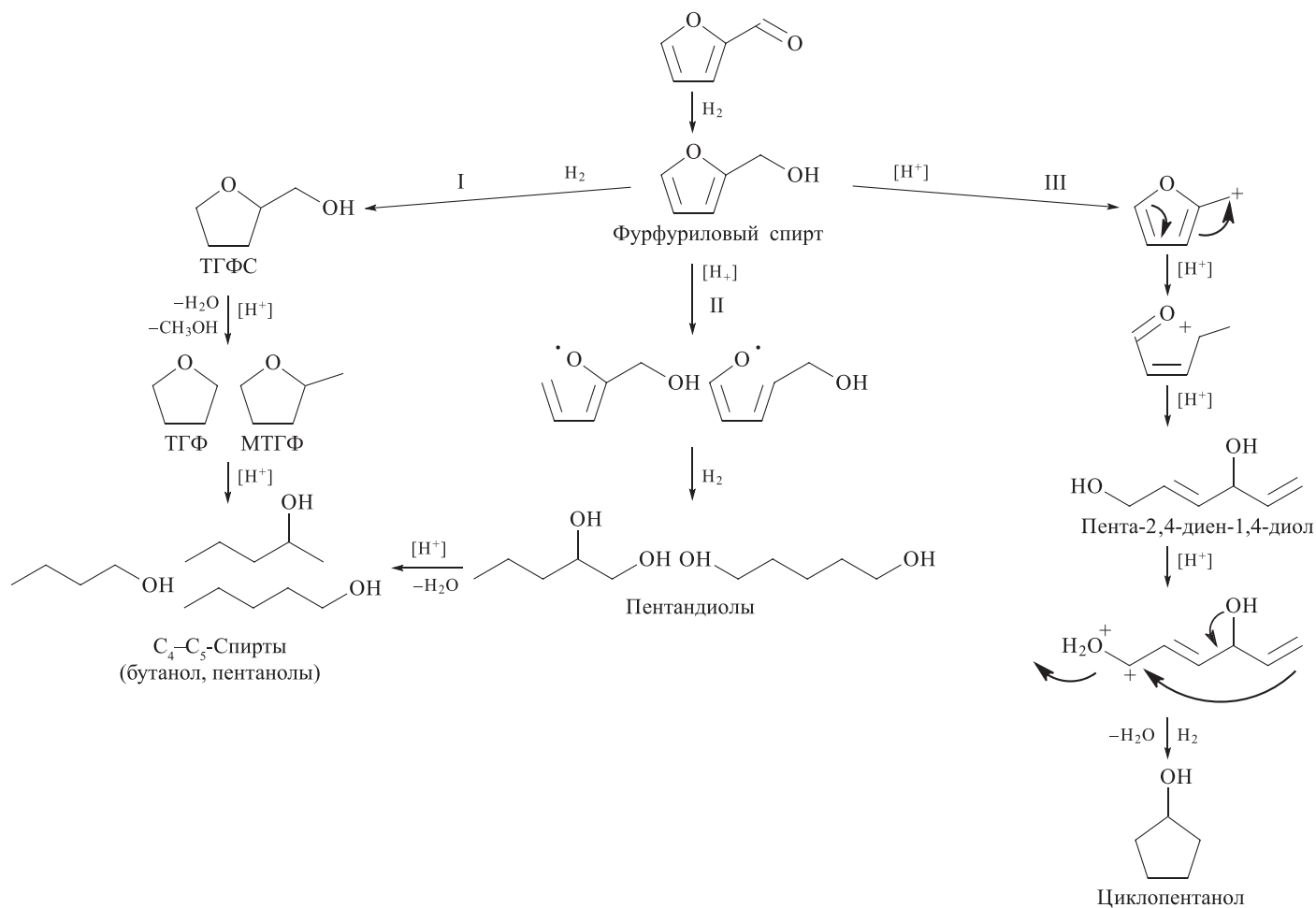


Рис. 5. Конверсия фурфуrolа (а) и распределение продуктов ГДО фурфуrolа (200°C, 5 МПа H₂) (б) при различном времени реакции в присутствии катализатора Ru/Al-HMS.

Схема возможных маршрутов ГДО фурфуrolа в присутствии Ru/Al-HMS катализатора



акции до 4 ч селективность по ТГФС снизилась до 12%, возросла селективность по цикlopентанолу до 62%. При этом наблюдалось постепенное увеличение селективности по тетрагидрофуранам (МТГФ + ТГФ, 4%, сум.) и спиртам (C_4 – C_5 -спирты — 7%, пентандиолы — 9%). При увеличении времени реакции с 0.5 до 1 ч содержание продуктов конденсации возросло до 7%, при дальнейшем увеличении времени реакции оно оставалось на постоянном уровне — 6–8%.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что синтезированный катализатор Ru/Al-HMS проявляет высокую активность в ГДО фурфурола (5 МПа H_2 , 200°C) — через 1 ч конверсия субстрата достигает 90%. В исследуемых условиях при малом времени реакции протекает двустадийное гидрирование фурфурола с образованием фурфурилового спирта на первой стадии и его дальнейшим превращением в ТГФС. При длительном времени реакции превращение фурфурола может протекать по нескольким маршрутам (см. схему). Наличие в реакционной смеси небольшого количества тетрагидрофуранов позволяет предположить, что в ходе ГДО может протекать дегидроксилирование/декарбонилирование образовавшегося ТГФС на кислотных центрах катализатора до МТГФ или ТГФ соответственно (см. схему, I) [41]. Также возможно дальнейшее раскрытие тетрагидрофуранового кольца, сопровождающееся образованием пентанолов и бутанола; последний был обнаружен в реакционной смеси в количествах не более 1–2%. Однако превращение ТГФС по этому пути является побочным процессом, о чем свидетельствуют низкие селективности по тетрагидрофуранам и бутанолу.

В ГДО фурфурола в присутствии воды на Ru-содержащих катализаторах образование спиртов возможно по другому механизму (см. схему, II) [42, 43]. Первоначально протекает формирование пентандиолов через раскрытие фуранового кольца по связям C_2 –O или C_5 –O с последующим гидрированием образованных интермедиатов до пентандиолов с линейной или разветвленной цепью. Пентандиолы в условиях ГДО могут подвергаться дальнейшей ступенчатой деоксигенации с образованием пентанолов и бутанолов, а затем соответствующих C_4 – C_5 -алканов.

Раскрытие фуранового кольца, протекающее в присутствии катализатора, обладающего кислотными центрами, может также приводить к образованию цикlopентанола (см. схему, III) [44, 45]. На кислотных центрах носителя фурфуриловый спирт подвергается дегидроксилированию с образованием фуранового метилкарбокатиона. Далее происходит карбокатионная перегруппировка с образованием промежуточного пента-2,4-диен-1,4-диола. Концевая ОН-группа

диола подвергается дегидроксилированию, после чего в результате енольной атаки на образовавшийся после отщепления ОН-группы карбокатионный центр происходит замыкание цикла с дальнейшим гидрированием кольца на металлических центрах катализатора с образованием цикlopентанола. Согласно литературным данным одним из факторов, определяющих природу образующихся продуктов, является сила взаимодействия металла с фурановым кольцом [12]. Сильное взаимодействие фурфурола с оксофильным рутением приводит преимущественно к образованию продуктов раскрытия кольца — C_4 – C_5 -спиртов, в то время как более слабое взаимодействие, например, в случае с Pd-содержащими катализаторами приводит к образованию фуранов [46, 47].

Выводы

В результате исследования закономерностей гидродеоксигенации модельного соединения бионефти фурфурола в присутствии воды на рутениевом катализаторе, содержащем мезопористый носитель Al-HMS, установлено, что реакция может протекать по нескольким маршрутам: гидрирование по схеме фурфурол => фурфуриловый спирт => тетрагидрофурфуриловый спирт с последующей деоксигенацией ОН-группы с образованием тетрагидрофуранов; гидрирование с раскрытием фуранового кольца и образованием линейных, разветвленных и циклических C_4 – C_5 -спиртов различного строения. Исследовано влияние температуры на протекание гидродеоксигенации: в интервале температур 200–300°C конверсия фурфурола составляет 100%, реакционная смесь содержит тетрагидрофурфуриловый спирт, C_4 – C_5 -спирты и тетрагидрофураны. Показано, что начальное давление водорода существенно влияет на превращение фурфурола. Повышение начального давления водорода в интервале 1–7 МПа приводит к увеличению конверсии фурфурола, при 5 МПа достигнута его полная конверсия.

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

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

Шаяхметов Нур Наилевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0380-7697>

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., Bidy M. J., McCormick R. L., Beckham G. T., Ferguson G. A., Czernik S., Magrini-Bair K. A., Foust T. D., Metelsk P. D., Hetrick C., Nimlos M. R.* A perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 407–453. DOI: 10.1039/C3GC41951G
- [2] *Mullen Ch. A., Boateng A. A.* Mild hydrotreating of bio-oils with varying oxygen content produced via catalytic fast pyrolysis // *Fuel.* 2019. V. 245. P. 360–367. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.02.027
- [3] *Shen D., Jin W., Hu J., Xiao R., Luo K.* An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: structures, pathways and interactions // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015. V. 51. P. 761–774. DOI: 10.1016/j.rser.2015.06.054
- [4] *Sundqvist T., Oasmaa A., Koskinen A.* Upgrading fast pyrolysis bio-oil quality by esterification and azeotropic water removal // *Energy Fuels.* 2015. V. 29. P. 2527–2534. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00238
- [5] *Santillan-Jimenez E., Pace R., Morgan T., Behnke C., Sajkowski D. J., Lappas A., Crocker M.* Co-processing of hydrothermal liquefaction algal bio-oil and petroleum feedstock to fuel-like hydrocarbons via fluid catalytic cracking // *Fuel Process. Technol.* 2019. V. 188. P. 164–171. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.02.018
- [6] *Lee I. G., Lee H., Kang B. S., Kim Y. M., Kim S. C., Jung S. C., Ko C. H., Park Y. K.* Hydrodeoxygenation of pyrolysis bio-oil over Ni impregnated mesoporous materials // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2018. V. 18. N 2. P. 1331–1335. DOI: 10.1166/jnn.2018.14907
- [7] *Diebold J. P., Czernik S.* Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage // *Energy Fuels.* 1997. V. 115. P. 1081–1091. DOI: 10.1021/ef9700339
- [8] *Galadima A., Muraza O.* In situ fast pyrolysis of biomass with zeolite catalysts for bioaromatics/gasoline production: A review // *Energy Convers. Manag.* 2015. V. 105. N 15. P. 338–354. DOI: 10.1016/j.enconman.2015.07.078
- [9] *Zhang Y., Brown T. R., Hu G., Brown R. C.* Techno-economic analysis of two bio-oil upgrading pathways // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 225. P. 895–904. DOI: 10.1016/j.cej.2013.01.030
- [10] *Ardiyanti A. R., Gutierrez A., Honkela M. L., Krause A., Heeres H. J.* Hydrotreatment of wood-based pyrolysis oil using zirconia-supported mono- and bimetallic (Pt, Pd, Rh) catalysts // *Appl. Catal. A: General.* 2011. V. 407. P. 56–66. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.08.024
- [11] *Lin Y.-C., Li C.-L., Wan H.-P., Lee H.-T., Liu C.-F.* Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol on Rh-based and sulfided CoMo and NiMo catalysts // *Energy Fuels.* 2011. V. 25. P. 890–896. DOI: 10.1021/ef101521z
- [12] *Banerjee A., Mushrif S. H.* Investigating reaction mechanisms for furfural hydrodeoxygenation on Ni and the effect of boron doping on the activity and selectivity of the catalyst // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. N 32. P. 18383–18394. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01301
- [13] *Sitthisa S., Resasco D. E.* Hydrodeoxygenation of furfural over supported metal catalysts: a comparative study of Cu, Pd and Ni // *Catal. Lett.* 2011. V. 141. N 6. P. 784–791. DOI: 10.1007/s10562-011-0581-7
- [14] *Lee W.-Sh., Wang Zh., Zheng W., Vlachos D. G., Bhan A.* Vapor phase hydrodeoxygenation of furfural to 2-methylfuran on molybdenum carbide catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 2340–2352. DOI: 10.1039/C4CY00286E
- [15] *Lin Zh., Chen R., Qu Zh., Chen J. G.* Hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates over metal carbides: from model surfaces to powder catalysts // *Green Chem.* 2018. V. 20. P. 2679–2696. DOI: 10.1039/C8GC00239H
- [16] *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: Environmental.* 2012. V. 115–116. P. 63–73. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.12.005
- [17] *Faba L., Díaz E., Ordóñez S.* Hydrodeoxygenation of acetone–furfural condensation adducts over alumina-supported noble metal catalysts // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2014. V. 160–161. P. 436–444. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.05.053
- [18] *Wang C., Luo J., Liao V., Lee J. D., Onn T. M., Murray Ch. B., Gorte R. J.* A comparison of furfural hydrodeoxygenation over Pt-Co and Ni-Fe catalysts at high and low H₂ pressures // *Catal. Today.* 2018. V. 302. P. 73–79. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.06.042
- [19] *Wang W., Zhang Ch., Chen G., Zhang R.* Influence of CeO₂ addition to Ni–Cu/HZSM-5 catalysts on hydrodeoxygenation of bio-oil // *Appl. Sci.* 2019. V. 9. N 6. P. 1257. DOI: 10.3390/app9061257
- [20] *Jiang Zh., Wan W., Lin Zh., Xie J., Chen J. G.* Understanding the role of M/Pt(III) (M = Fe, Co, Ni, Cu) bimetallic surfaces for selective hydrodeoxygenation of furfural // *ACS Catal.* 2017. V. 79. P. 5758–5765. DOI: 10.1021/acscatal.7b01682.
- [21] *Yao G., Wu G., Dai W., Guan N., Li L.* Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds

- over bi-functional Ru/H-Beta under mild conditions // *Fuel*. 2015. V. 150. P. 175–183. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.02.035
- [22] Mortensen P. M., Grunwaldt J.-D., Jensen P. A., Knudsen K. G., Jensen A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels // *Appl. Catal. A: General*. 2011. V. 407. N 1–2. P. 1–19. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.08.046
- [23] Zhang W., Chen J., Liu R., Wang Sh., Chen L., Li K. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic monomers and dimers to alkane fuels over bifunctional zeolite-supported metal catalysts // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2014. V. 24. P. 683–691. DOI: 10.1021/sc400401n
- [24] He Zh., Wang X. Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading // *Catal. Sustainable Energy*. 2012. V. 1. P. 28–52. DOI: 10.2478/cse-2012-0004
- [25] Luo J., Monai M., Yun H., Arroyo-Ramírez L., Wang C., Murray Ch. B., Fornasiero P., Gorte R. J. The H₂ pressure dependence of hydrodeoxygenation selectivities for furfural over Pt/C catalysts // *Catal. Lett.* 2016. V. 146. N 4. P. 711–717. DOI: 10.1007/s10562-016-1705-x
- [26] Ghampson T. I., Sepúlveda C., Garcia, R., García Fierro J. L., Escalona N., DeSisto W. J. Comparison of alumina- and SBA-15-supported molybdenum nitride catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol // *Appl. Catal. A: General*. 2012. V. 435–436. P. 51–60. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.05.039
- [27] Wang Y. X., Wu J. H., Wang S. N. Hydrodeoxygenation of bio-oil over Pt-based supported catalysts: importance of mesopores and acidity of the support to compounds with different oxygen contents // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 12635–12640. DOI: 10.1039/C3RA41405A
- [28] Phan T. N., Park Y.-K., Lee I.-G., Ko C. H. Enhancement of C–O bond cleavage to afford aromatics in the hydrodeoxygenation of anisole over ruthenium-supporting mesoporous metal oxides // *Appl. Catal. A: General*. 2017. V. 544. P. 84–93. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.06.029
- [29] An K., Musselwhite N., Kennedy G., Pushkarev V. V., Baker L. R., Somorjai G. A. Preparation of mesoporous oxides and their support effects on Pt nanoparticle catalysts in catalytic hydrogenation of furfural // *J. Colloid Interface Sci.* 2013. V. 392. P. 122–128. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.10.029
- [30] 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: General*. 2018. V. 553C. P. 24–35. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.01.008
- [31] Morgan D. J. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials // *Surf. Interface Anal.* 2015. V. 47. N 11. P. 1072–1079. DOI: 10.1002/sia.5852
- [32] Scirè S., Minicò S., Crisafulli C. Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over supported Pd and Pd-Ca catalysts: an investigation on the influence of different supports and Pd precursors // *Appl. Catal. A: General*. 2002. V. 235. N 1–2. P. 21–31. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00237-5
- [33] Fuente-Hernández A., Lee R., Béland N., Zamboni I., Lavoie J.-M. Reduction of furfural to furfuryl alcohol in liquid phase over a biochar-supported platinum catalyst // *Energies*. 2017. V. 10. N 3. P. 286. DOI: 10.3390/en10030286
- [34] Mariscal R., Maireles-Torres P., Ojeda M., Sádaba I., López Granados M. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels // *Energy Environ. Sci.* 2016. V. 9. P. 1144–1189. DOI: 10.1039/C5EE02666K
- [35] Li H.-L., Wang S.-Y., Wang W.-J., Ren J.-L., Peng F., Sun R.-C., Liang L. One-step heterogeneous catalytic process for the dehydration of xylan into furfural // *Bioresources*. 2013. V. 8. N 3. P. 3200–3211. DOI: 10.15376/biores.8.3.3200-3211
- [36] Yu W., Tang Y., Mo L., Chen P., Lou H., Zheng X. One-step hydrogenation–esterification of furfural and acetic acid over bifunctional Pd catalysts for bio-oil upgrading // *Bioresour. Technol.* 2011. V. 102. P. 8241–8246. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.06.015
- [37] Yang J., Li N., Li Sh., Wang W., Li L., Wang A., Wang X., Cong Y., Zhang T. Synthesis of diesel and jet fuel range alkanes with furfural and ketones from lignocellulose under solvent free conditions // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 4879–4884. DOI: 10.1039/c4gc01314j
- [38] Fu Z., Wang Z., Lin W., Song W. Conversion of furan derivatives for preparation of biofuels over Ni–Cu/C catalyst // *Energ. Source. Part A*. 2017. V. 39. N 11. P. 1176–1181. DOI: 10.1080/15567036.2017.1310959
- [39] Liu L.-J., Guo H.-M., Xue B., Lou H., Chen M. Hydrogenation in supercritical conditions catalyzed by palladium supported on modified activated carbon // *RSC Advances*. 2015. V. 5. N 82. P. 66704–66710. DOI: 10.1039/C5RA14284A
- [40] Li C., Xu G., Liu X., Zhang Y., Fu Y. Hydrogenation of biomass-derived furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol over hydroxyapatite-supported Pd catalyst under mild conditions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. N 31. P. 8843–8849. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02046
- [41] Shi D., Yang Q., Peterson C., Lamic-Humblot A.-F., Girardon J.-S., Griboval-Constant A., Stievenano L., Sougrati M. T., Briois V., Bagot P. A. J., Wojcieszak R., Paul S., Marceau E. Bimetallic Fe–Ni/SiO₂ catalysts for furfural hydrogenation: identification of the interplay between Fe and Ni during deposition-precipitation and thermal treatments // *Catal. Today*. 2019. V. 334. P. 162–172. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.11.041

- [42] Fang R. Q., Liu H. L., Luque R., Li Y. W. Efficient and selective hydrogenation of biomass-derived furfural to cyclopentanone using Ru catalysts // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 4183–4188. DOI: 10.1039/C5GC01462J
- [43] Nakagawa Y., Tomishige K. Production of 1,5-pentanediol from biomass via furfural and tetrahydrofurfuryl alcohol // *Catal. Today.* 2012. V. 195. P. 136–143. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.04.048
- [44] Hronec M., Fulajtarova K. Selective transformation of furfural to cyclopentanone // *Catal. Commun.* 2012. V. 24. P. 100–104. DOI: 10.1016/j.catcom.2012.03.020
- [45] Shen T., Hu R., Zhu C., Li M., Zhuang W., Tang C., Ying H. Production of cyclopentanone from furfural over Ru/C with $\text{Al}_{11.6}\text{PO}_{23.7}$ and application in the synthesis of diesel range alkanes // *RSC Advances.* 2018. V. 8. P. 37993–38001. DOI: 10.1039/C8RA08757A
- [46] Chatterjee C., Pong F., Sen A. Chemical conversion pathways for carbohydrates // *Green Chem.* 2015. V. 17. N 1. P. 40–71. DOI: 10.1039/C4GC01062K
- [47] Khromova S. A., Bykova M. V., Bulavchenko O. A., Ermakov D. Y., Saraev A. A., Kaichev V. V., Venderbosch R. H., Yakovlev V. A. Furfural hydrogenation to furfuryl alcohol over bimetallic Ni–Cu sol–gel catalyst: a model reaction for conversion of oxygenates in pyrolysis liquids // *Top. Catal.* 2016. V. 59. N 15–16. P. 1413–1423. DOI: 10.1007/s11244-016-0649-0
-