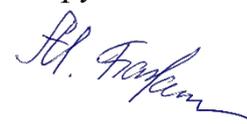


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Баженова Мария Александровна

**Гидрооблагораживание компонентов лигнинной бионефти
на гетерогенных катализаторах на основе пористых
ароматических каркасов**

1.4.12. Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор

Караханов Эдуард Аветисович

кандидат химических наук

Куликов Леонид Андреевич

Москва – 2024

Оглавление

1. Введение.....	3
2. Обзор литературы.	9
2.1. Лигнинная бионефть: получение, свойства, методы облагораживания.	9
2.2. Гидродеоксигенация компонентов лигнинной бионефти: механизм	14
2.3. Катализаторы гидродеоксигенации лигнинной бионефти	19
2.3.1. <i>Неблагородные металлы</i>	20
2.3.2. <i>Благородные металлы</i>	24
2.3.3. <i>Носители катализаторов</i>	29
3. Экспериментальная часть.....	40
3.1. Реактивы, использованные в работе	40
3.2. Синтез пористых ароматического каркаса.....	42
3.3. Синтез катализаторов	46
3.4. Проведение каталитических экспериментов	49
3.5. Аналитическое оборудование.....	51
4. Обсуждение результатов.	53
4.1. Синтез и модификация пористых ароматических каркасов.....	53
4.2. Синтез катализаторов	60
4.3. Каталитические испытания.....	76
5. Заключение	117
6. Список сокращений	120
7. Список литературы	122

1. Введение

Актуальность темы исследования

Ежегодно в России образуется около 200 миллиардов тонн растительных отходов, большая часть которых подвержена захоронению или сжиганию. В то же время, их переработка имеет широкие перспективы для производства биотоплив и химических веществ с добавленной стоимостью, хотя в настоящий момент количество таких технологий ограничено.

Основная составляющая растительных отходов – лигноцеллюлозная биомасса – включает в себя три основных компонента: целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин. Лигнин – биополимер, состоящий из множества фенилпропановых звеньев – представляет особый интерес. Жидкий продукт пиролиза лигнина – лигнинная бионефть – содержит разнообразные ароматические соединения с кислородсодержащими функциональными группами, которые могут обеспечить сырьевую базу для получения как компонентов топлив, так и различных химических веществ, имеющих широкое практическое применение в нефтехимии и нефтепереработке (растворители, мономеры для создания полимеров, компоненты фармацевтических препаратов, химические реактивы).

Состав получаемых из бионефти продуктов зависит от выбранного способа её переработки и используемого катализатора. Так, один из способов заключается в гидрооблагораживании бионефти, в ходе которого происходит гидрирование и гидродеоксигенация входящих в её состав соединений до ароматических и нафтеновых углеводородов, замещенных фенолов и циклогексанолов. Высокую активность в данном процессе демонстрируют наночастицы благородных металлов, которые зачастую используются в нанесённом на носитель виде. Свойства носителя, особенности его строения и взаимодействия с наночастицами металлов влияют на активность, селективность и стабильность получаемой каталитической системы. Изучение влияния данных параметров на особенности протекания реакции гидродеоксигенации - актуальная задача, необходимая для разработки новых подходов и методов синтеза катализаторов переработки лигнинной бионефти в требуемые продукты и развития научной базы в области гетерогенного катализа.

Высокий интерес для разработки катализаторов гидродеоксигенации представляют пористые ароматические каркасы (Porous Aromatic Frameworks, PAFs) - полимеры с жесткой упорядоченной структурой, состоящей из соединенных друг с другом фрагментов ароматических молекул. Развитая пористость и ароматическая природа материалов могут обеспечить эффективную стабилизацию металлических наночастиц, а также открывают широкие возможности для модификации структуры с целью тонкой настройки кислотно-

основных характеристик, получаемых катализаторов. Высокая стабильность структуры PAF при высоких температурах, в водных, кислотных и основных средах позволяет использовать их в качестве носителей для катализаторов гидрооблагораживания лигнинной бионефти.

Степень разработанности темы диссертации

Для гидрирования и гидродеоксигенации компонентов лигнинной бионефти уже исследованы как традиционные катализаторы гидроочистки на основе сульфидов металлов, так и каталитические системы на основе благородных и переходных металлов, нанесенных на оксид алюминия, силикаты и алюмосиликаты. Несмотря на активность таких систем в рассматриваемом процессе, их чувствительность к водно-кислотной среде бионефти неизбежно ведет к деструкции структуры носителя в процессе реакции, необратимой перестройке активной фазы и потере активности. Материалы на основе углерода, такие как угли, углеродные нанотрубки и наносферы, так же были изучены в качестве носителей активной фазы. Несмотря на более высокую стабильность в водных средах по сравнению с неорганическими носителями, такие материалы характеризуются микропористой структурой, затрудняющей диффузию субстратов к активным центрам, а также слабой контролируемостью процессов модификации. Вышеперечисленных недостатков лишены современные полимерные материалы, применение которых в качестве носителей катализаторов гидрооблагораживания бионефти мало изучено. Таким образом, особый интерес для исследования в данной области представляют органические полимеры, в частности, пористые ароматические каркасы, благодаря их развитой пористой структуре, широким возможностям модификации структуры, а также стабильности в водно-кислотных средах.

Цель работы заключалась в создании новых катализаторов на основе наночастиц палладия, платины и рутения, иммобилизированных в поры пористых ароматических каркасов различного строения и состава, и изучении закономерностей протекания на них реакций гидрирования и гидродеоксигенации соединений лигнинной бионефти.

В рамках работы были поставлены **следующие задачи:**

- Синтезировать пористые ароматические каркасы и провести модификацию их структуры ионообменными группами.
- Синтезировать на основе полученных пористых полимеров катализаторы, содержащие наночастицы благородных металлов (палладия, платины и рутения);

- Установить состав, строение и структурные особенности синтезированных носителей и катализаторов, исследовать взаимосвязь между ними и методом нанесения металла;
- Провести испытания синтезированных катализаторов в гидропереработке модельных соединений лигнинной бионефти и исследовать основные закономерности их превращения в продукты;
- Установить влияние структурных особенностей катализаторов на их активность и стабильность в гидропереработке соединений лигнинной бионефти, а также на пути протекания каталитических реакций.

Объект и предмет исследования

Объект исследования – катализаторы гидрирования и гидродеоксигенации компонентов лигнинной бионефти на основе наночастиц благородных металлов, иммобилизованных на пористые ароматические полимеры.

Предмет исследования – взаимосвязь строения и состава катализаторов и их каталитических свойств в гидрировании и гидродеоксигенации компонентов лигнинной бионефти.

Методология и методы исследования

Синтез пористого ароматического каркаса PAF-30 осуществляли по реакции кросс-сочетания Сузуки между тетракис-(*p*-бромфенил)метаном и 4,4-дифенилдиборной кислотой. Данный материал модифицировали сульфогруппами путем его обработки хлорсульфоновой кислотой с получением полимеров PAF-30-SO₃H/*x*, где *x*=2.5, 5 и 7.5, что соответствует 2.5, 5 и 7.5 масс. % серы соответственно. Нанесение металлов осуществлялось методом пропитки раствором соли соответствующего металла с последующим его восстановлением.

Строение и состав полученных пористых ароматических каркасов и катализаторов на их основе подтверждали методами: ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), кислотного-основного титрования.

Каталитические эксперименты проводили в стальных автоклавах; анализ состава продуктов реакции осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии, двумерной хроматографии и хроматомасс-спектроскопии.

Научная новизна

- Впервые исследовано гидрирование и гидродеоксигенация компонентов лигнинной бионефти на катализаторах на основе наночастиц благородных металлов, нанесенных на пористые ароматические каркасы.
- Впервые показано протекание в ходе гидродеоксигенации ароматических субстратов их алкилирования спиртами в присутствии катализаторов на основе пористых ароматических каркасов, содержащих в структуре сульфо-группы.
- Впервые катализаторы на основе пористых ароматических носителей применены для гидропереработки смеси, состоящей из ароматических кислород-содержащих субстратов, взятых в близких к образцам реальной лигнинной бионефти пропорциях. Показана возможность получения углеводородов нафтенового ряда при переработке данной смеси, а также высокая стабильность применяемых катализаторов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Показана возможность создания на основе пористых ароматических каркасов стабильных и активных катализаторов, содержащих наночастицы благородных металлов, для получения углеводородов из сырья растительного происхождения, а именно из соединений, входящих в состав лигнинной бионефти, а также их смесей. Изучены закономерности протекания каталитических превращений ароматических кислород-содержащих субстратов на синтезированных катализаторах, и установлено влияние на состав продуктов реакции строения носителя, наличия в нём функциональных групп и содержания, а также метода нанесения металла на носитель. Полученные результаты могут найти применение при создании катализаторов широкого круга процессов, в том числе селективного гидрирования и гидродеоксигенации.

Результаты работы могут быть использованы в учебных заведениях и научно-исследовательских организациях, занимающихся исследованиями в области нефтехимии и разработки технологий переработки возобновляемого сырья.

Положения, выносимые на защиту:

- Расположение наночастиц платины и рутения и их распределение по размерам зависит от количества и расположения $-SO_3H$ групп в структуре PAF, а также от источника металла.

- Катализаторы на основе нанесённых на пористые ароматические каркасы наночастиц благородных металлов проявляют высокую активность в гидрировании и гидродеоксигенации кислородсодержащих ароматических субстратов.
- Состав продуктов гидродеоксигенации ароматических кислород-содержащих субстратов зависит от наличия и концентрации в катализаторе сульфо-групп, а также от расположения в катализаторе и доступности для молекул субстратов наночастиц металлов.
- Присутствующие в катализаторах доступные для молекул субстратов сульфо-группы активны в алкилировании ароматических соединений спиртами.

Апробация результатов

Материалы диссертации были представлены на XII Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием), 5–9 октября 2021 г., г. Грозный; XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», 12–23 апреля 2021 г., Москва, Россия; 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists "Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level», 16-19 мая 2021 г., г. Новосибирск, Россия.

Публикации:

Результаты диссертационной работы опубликованы в 7 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра РИНЦ «eLibrary Science Index», международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия, а также 4 тезиса докладов на международных и российских научных конференциях.

Личный вклад автора:

Автор Баженова М.А. лично проводила синтез пористых ароматических каркасов и катализаторов на их основе, а также каталитические эксперименты и обработку полученных результатов. Автор принимал участие в постановке задач и планировании эксперимента, в обработке и интерпретации данных физико-химических методов исследования и результатов каталитических экспериментов, занимался подготовкой статей и тезисов докладов к публикации, участвовал в научных конференциях. В опубликованных в соавторстве работах по теме диссертационной работы вклад Баженовой М.А. заключается в постановке целей и задач исследования, проведении каталитических экспериментов и формулировании выводов по полученным результатам и является основополагающим, за

исключением 4 работ¹, где вклад автора состоял в проведении каталитических экспериментов по гидродеоксигенации компонентов лигнинной бионефти.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 142 страницах машинописного текста, содержит 68 рисунков и 24 таблицы. Список литературы включает 228 наименований.

¹ 1. Bazhenova M.A., Kulikov L.A., Bolnykh Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks for vanillin hydrogenation: Tuning the activity and selectivity by introducing functional groups // *Catalysis Communications* – 2022. – Vol. 170. – P. 106486. JIF (WoS) = 3.4, 1.11 п.л., доля вклада 20%;

2. Куликов Л.А., Баженова М.А., Больных Ю.С., Макеева Д.А., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Алкилирование гваякола спиртами на пористых ароматических каркасах, модифицированных сульфогруппами // *Нефтехимия* – 2022. – Т. 62, № 6. – С. 932–941. ИФ РИНЦ 1.53, 1.11 п.л., доля вклада 15% [перевод: Kulikov L.A., Bazhenova M.A., Bolnykh Yu S., Makeeva D.A., Terenina M.V., Kardasheva Yu S., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Alkylation of Guaiacol with Alcohols on Porous Aromatic Frameworks Modified with Sulfo Groups // *Petroleum Chemistry* – 2022. – Vol. 62 – P. 1195–1203. JIF (WoS) = 1.3, 1.11 п.л., доля вклада 15%];

3. Калинина М.А., Куликов Л.А., Чередниченко К.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Влияние сульфо-групп в структуре пористых ароматических каркасов на активность платиновых катализаторов в гидродеоксигенации компонентов лигнинной бионефти // *Нефтехимия*. – 2021. – Т. 61, №5. – С. 692–703. ИФ РИНЦ 1.53, 1.34 п.л., доля вклада 15% [перевод: Kalinina M.A., Kulikov L.A., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. The Effect of Sulfonate Groups in the Structure of Porous Aromatic Frameworks on the Activity of Platinum Catalysts Towards Hydrodeoxygenation of Biofuel Components // *Petroleum Chemistry* – 2021. – Vol. 61, № 1 – P. 692–703. JIF (WoS) = 1.3, 1.34 п.л., доля вклада 15%];

4. Куликов Л.А., Макеева 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. – Vol. 61, № 4. – P. 461–472. ИФ РИНЦ 1.53, 1.34 п.л., доля вклада 20% [перевод: Kulikov L.A., Makeeva D.A., Kalinina M.A., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Pt and Ru catalysts based on porous aromatic frameworks for hydrogenation of lignin biofuel components // *Petroleum Chemistry* – 2021. – Vol. 61, № 7 – P. 711–720. JIF (WoS) = 1.3, 1.34 п.л., доля вклада 20%].

2. Обзор литературы.

2.1. Лигнинная бионефть: получение, свойства, методы облагораживания.

Истощение ископаемых ресурсов при текущем росте энергопотребления и увеличении численности населения в последние десятилетия привели к росту спроса на альтернативные источники сырья, в частности, биомассу. Лигноцеллюлозная биомасса – сухое растительное вещество, составляющее основу клеточных стенок растений, например древесины хвойных и лиственных пород, непищевых отходов растительного происхождения (опилки, щепа, солома, шелуха, жмыхи и др.) – представляет собой богатый источник возобновляемого органического сырья. В состав биомассы входят три основных полимерных компонента: целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин, соотношение которых зависит от типа исходного сырья [1,2] (рис. 1).

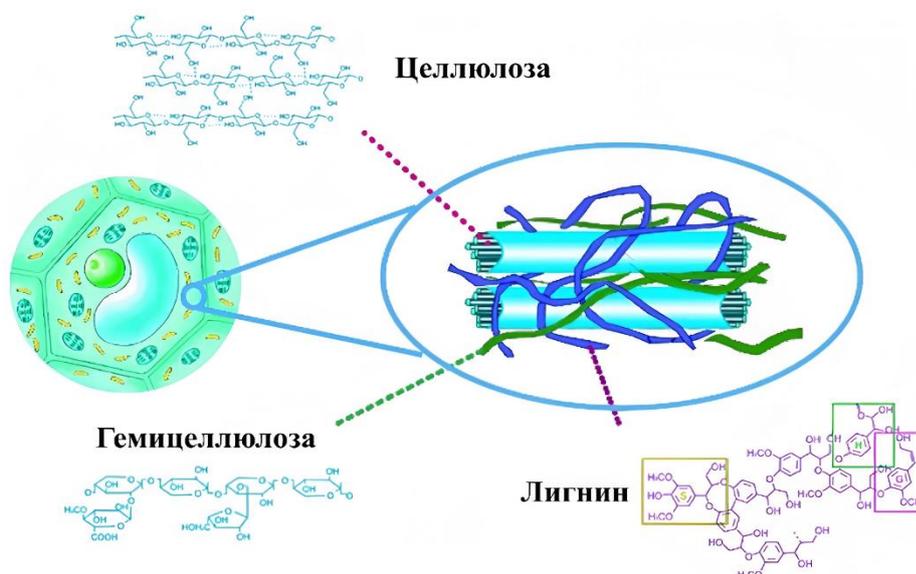


Рисунок 1. Основные компоненты лигноцеллюлозной биомассы [3].

Среди компонентов лигноцеллюлозной биомассы лигнин отличается особой химической ценностью. Его ароматическая природа позволяет использовать его в качестве сырья для получения БТК фракции, фенолов различного строения, а также циклических насыщенных углеводородов. В настоящий момент лигнин образуется в огромных количествах как отход производства агро- и лесопромышленного комплекса, подлежащий утилизации или захоронению. Однако в условиях истощающихся запасов ископаемого углеродного сырья и активного развития «зелёной» экономики такой подход считается нерациональным, в связи с чем все больше исследований мирового научного сообщества посвящено созданию эффективных способов переработки лигнина в ценные продукты [4].

Одним из таких способов является пиролитическая конверсия лигнина, в результате которой могут быть получены твердые, газообразные и жидкие продукты. Твердый продукт – биоуголь – используют в качестве твёрдого топлива. Газообразный продукт – биогаз, состоящий из метана, оксидов углерода, водорода, аммиака, сероводорода и различных летучих органических соединений – находит применение в газохимии. Жидкий продукт – бионефть, представляет собой смесь воды (20–30 масс. %), детектируемых с помощью метода ГХ/МС органических соединений (20–30 масс. %), водорастворимых (28–36 масс. %), и водонерастворимых олигомеров (15–23 масс. %) [5]. Состав и выход получаемой бионефти зависит от условий пиролиза лигнина: температуры процесса, скорости нагрева сырья и степени его измельченности, длительности температурной обработки и др. [6]. Например, при низких температурах (350-450°C) и длительном (450-550 сек) пребывании лигнинного сырья в реакторе происходит преимущественное образование твёрдых (35%) и газообразных (35%) продуктов. При повышении температуры процесса до 900°C и уменьшении времени контакта сырья (<0.5 сек) удаётся увеличить выход бионефти до 75% [7,8].

Лигнинная бионефть характеризуется высоким содержанием кислорода (40-45 масс. %) при общем содержании углерода 50-55 масс. %, что сильно отличает её от нефти ископаемой [9–14]. Так, атомные соотношения О/С и Н/С для бионефти лежат в диапазонах 0.1-0.5 и 1.0-1.7, соответственно, в то время как для нефти диапазоны этих значений составляют 0.05-0.1 для О/С и 1.8-2.5 для Н/С. Согласно данным ЯМР-спектроскопии, бионефть содержит ароматические углеводороды с различными кислородсодержащими функциональными группами, в частности, гидрокси-, метокси- и карбонильными. Анализ бионефти методом газовой хромато-масс-спектрометрии позволил идентифицировать более 50 соединений фенольного ряда, а также алифатические карбоновые кислоты, альдегиды и кетоны. На рисунке 2 представлены структурные формулы ароматических соединений, обнаруженных в лигнинной бионефти в наибольшей концентрации [10]. Такой богатый химический состав делает бионефть привлекательным сырьём для получения как компонентов топлив, так и различных химических веществ с высокой добавленной стоимостью: фенолов, ароматических углеводородов, спиртов, органических кислот.

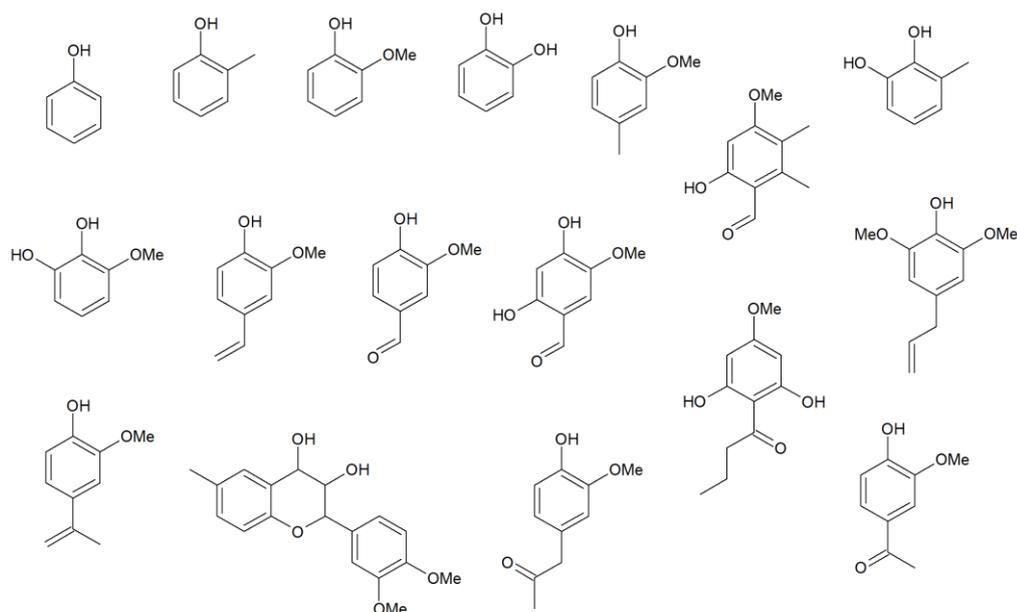


Рисунок 2. Структурные формулы компонентов, обнаруженных в составе лигнинной бионефти.

Между тем, высокая доля кислородсодержащих соединений и воды в бионефти затрудняет её переработку при помощи традиционных методов. Низкий уровень pH, обусловленный наличием уксусной и муравьиной кислот, затрудняет также ее транспортировку и хранение. Кроме того, происходит постепенное повышение вязкости и снижение текучести бионефти за счет склонности содержащихся в ее составе непредельных соединений к полимеризации. Совместная переработка бионефти с нефтяными фракциями также затруднена из-за присутствия в бионефти воды и других соединений с высокой полярностью, деактивирующих катализаторы крекинга, гидроочистки и деароматизации. Для решения данной проблемы необходимо использовать методы предварительного улучшения характеристик бионефти [15].

Один из способов облагораживания бионефти – гидрокрекинг, в результате которого происходит расщепление крупных молекул на более мелкие при использовании катализаторов, нанесенных на различные алюмосиликаты. В процессе осуществляется два типа реакций: (1) расщепление больших молекул на более мелкие и (2) их гидрирование. При относительно высоких температурах и давлениях (300–400°C и 10–20 МПа, соответственно) побочными продуктами гидрокрекинга выступают газ и кокс [16].

Каталитический крекинг позволяет получать из бионефти ароматические углеводороды и низшие олефины в результате протекания серии реакций дегидратации, декарбоксилирования, декарбонилирования, ароматизации и конденсации (рис. 3) [17]. Процесс осуществляется при температурах 350–500°C и атмосферном давлении с

использованием высококислотных цеолитных катализаторов. С одной стороны, каталитический крекинг привлекает экономической доступностью и гибкостью процесса, а получаемые в результате низшие олефины представляют особую ценность для химической промышленности. С другой стороны, для крекинга бионефти характерны низкие выходы целевых продуктов (10-30%), а также интенсивное образование CO, CO₂ и кокса, кроме того, водная среда способствует дезактивации катализаторов [18].

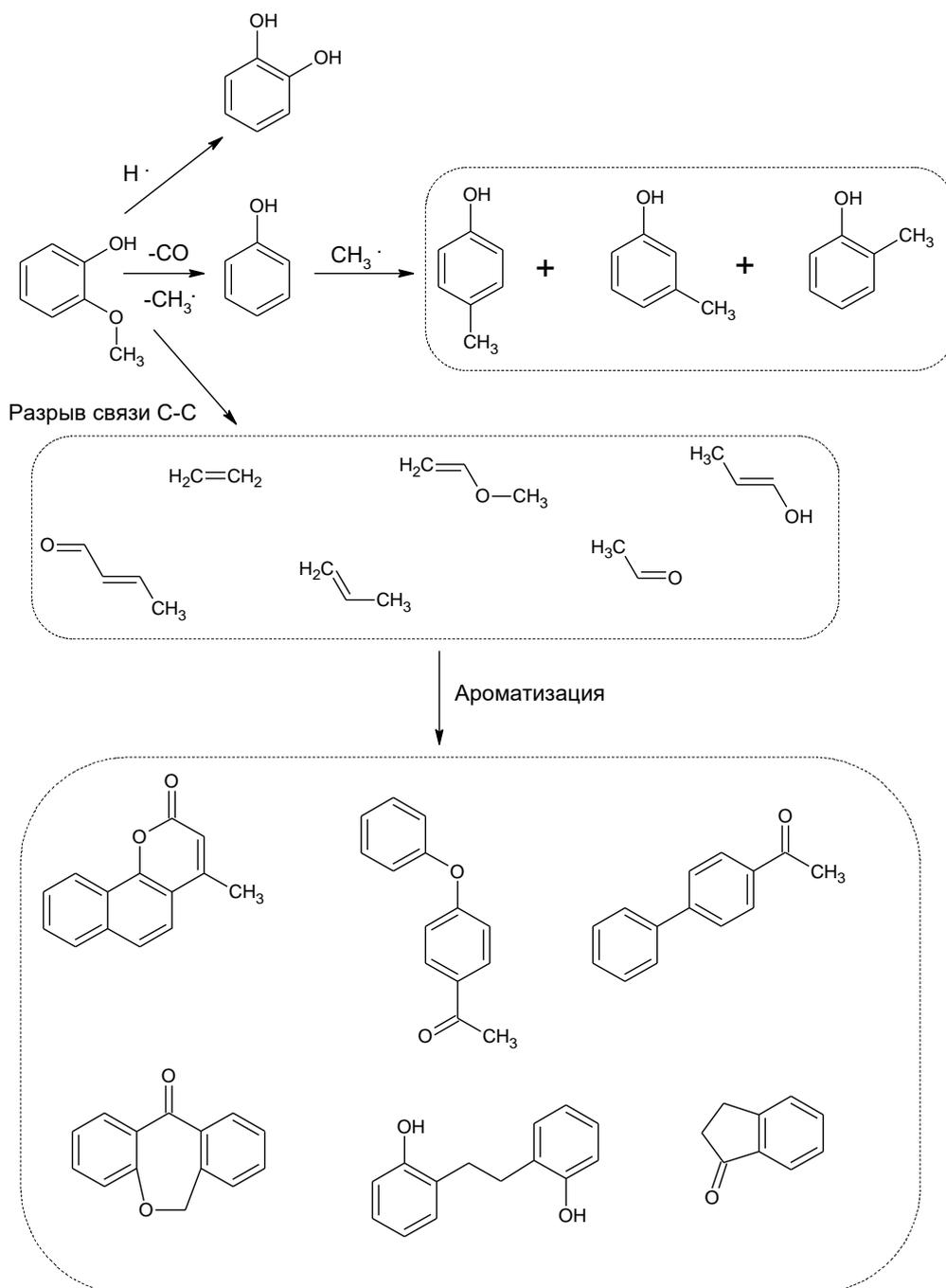


Рисунок 3. Схема путей протекания каталитического крекинга на примере молекулы гваякола.

Среди всего многообразия изучаемых методов улучшения характеристик бионефти, наибольший интерес представляет гидродеоксигенация (ГДО) – каталитический процесс

удаления кислорода и кислородсодержащих фрагментов молекул в результате гидрогенолиза связи С–О. Кроме того, в ходе проведения ГДО может протекать гидрирование непредельных соединений, в результате чего образуются насыщенные углеводороды и их производные (рис. 4). При этом гидродеоксигенация в отличие от крекинга позволяет сохранить длину углеродной цепочки молекул исходного сырья.

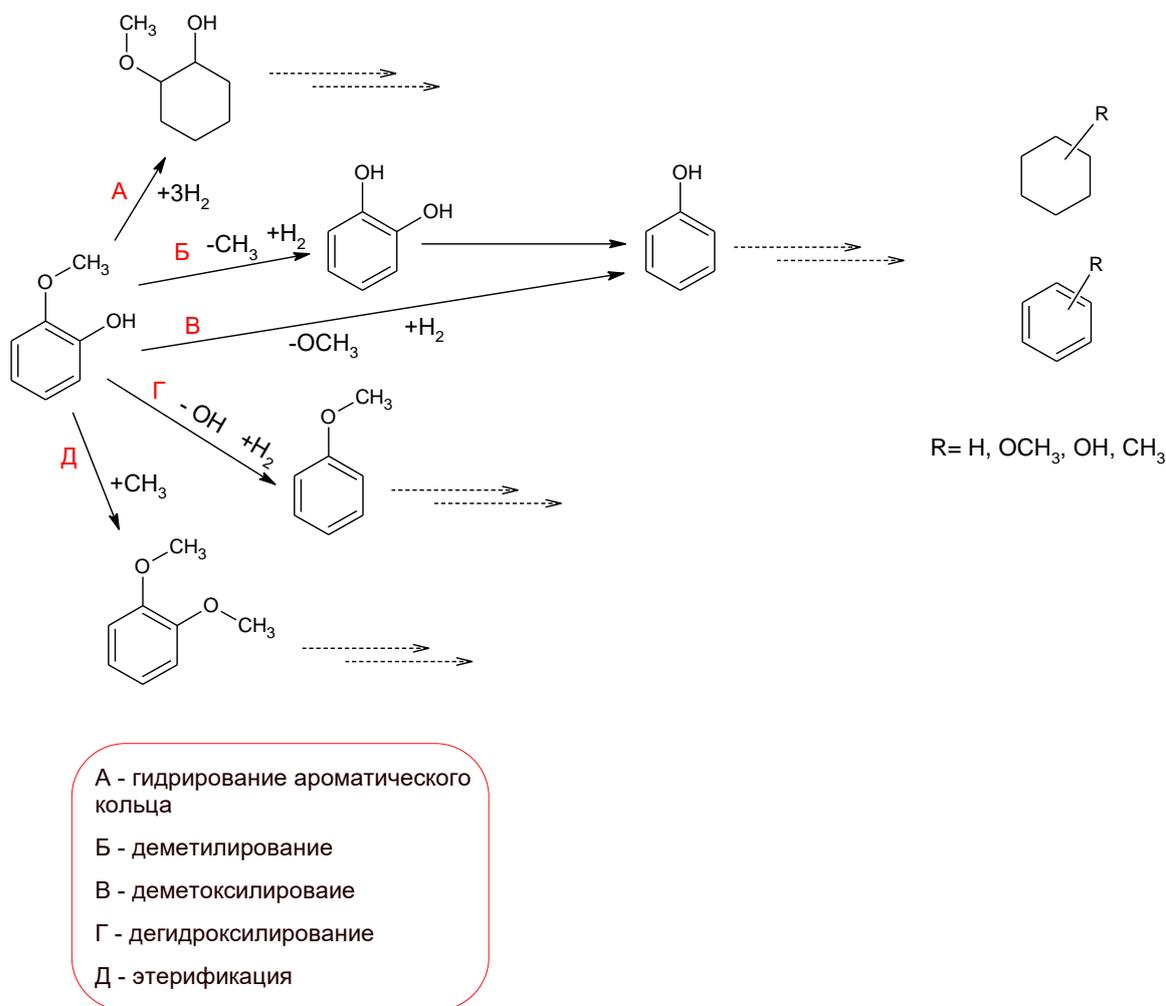


Рисунок 4. Схема основных путей гидродеоксигенации гваякола.

К преимуществам этого метода гидрооблагораживания бионефти можно отнести:

- 1) удаление кислорода из молекулы в виде воды; образование оксидов углерода практически не происходит;
- 2) увеличение соотношения Н/С и снижение О/С, что повышает стабильность бионефти и ее теплотворную способность;
- 3) образование меньшего количества нестабильных ненасыщенных соединений [19];

- 4) возможность получения различных продуктов (фенолов, нафтенов, ароматических углеводородов) путем подбора условий и катализаторов.

В общем случае цель проведения ГДО – получение продуктов с меньшим содержанием кислорода по сравнению с исходным сырьём. В зависимости от условий проведения ГДО, выбранного катализатора, а также компонентного состава бионефти продуктами могут быть как ароматические углеводороды и фенолы, так и различные циклогексанола, циклогексаноны и циклоалканы. Все эти продукты находят применение в промышленности для получения растворителей, мономеров для создания полимеров, компонентов фармацевтических препаратов, химических реактивов. Пути образования описанных выше продуктов и особенности протекания различных реакций в ходе проведения ГДО бионефти и её отдельных компонентов будут рассмотрены в следующем разделе.

2.2. Гидродеоксигенация компонентов лигнинной бионефти: механизм

Из-за крайне нерегулярной и труднопредсказуемой структуры лигнина, свойства получаемой из него бионефти могут сильно меняться в зависимости от источника лигнина и способов его предварительной обработки. По этой причине подбор оптимальных условий гидропереработки бионефти представляет собой сложную задачу, для решения которой требуется знание особенностей превращения входящих в ее состав молекул – как в индивидуальном виде, так и в составе смесей – на используемых катализаторах [20]. Как правило, для этого изучают особенности протекания процесса ГДО на выбранных катализаторах на примере одного или нескольких соединений, входящих в состав бионефти, и модельных смесей. Помимо этого, особое внимание уделяется изучению влияния на состав продуктов таких факторов, как температура, давление водорода, наличие и природа растворителя, наличие промоторов. Установление закономерностей превращений модельных соединений помогает не только прогнозировать состав продуктов гидропереработки бионефти, но и совершенствовать состав катализаторов.

Известно, что характер адсорбции молекулы субстрата на частицах активной фазы катализатора напрямую влияет не только на активность катализатора в ГДО, но и на состав продуктов реакции. В большинстве случаев исследование особенностей протекания процесса гидродеоксигенации проводят на примере гваякола – простейшего модельного соединения лигнинной бионефти. Его молекула состоит из бензольного кольца и связанных с ним гидроксо- и метокси-групп, что позволяет ему адсорбироваться на поверхности катализатора как минимум тремя различными способами (рис. 5).

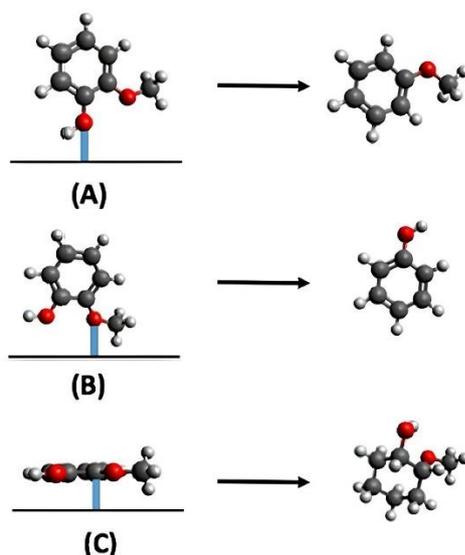


Рисунок 5. Адсорбция молекулы гваякола через атом кислорода гидроксо- группы (А), через атом кислорода метокси- группы (В) и через ароматическое кольцо (С) [21].

Параллельная адсорбция молекулы происходит благодаря π -электронному облаку бензольного кольца, притом наличие двух донорных заместителей при нем увеличивает электронную плотность, благодаря чему сила адсорбции молекулы гваякола на поверхности катализатора оказывается выше по сравнению с, например, бензолом. Кроме того, молекула гваякола может адсорбироваться на поверхности катализатора и атомами кислорода, причем в ряде случаев данный способ адсорбции носит диссоциативный характер с расщеплением связи O–H [22], O–CH₃ или OCH₂–H [23]. Примеры наиболее стабильных состояний адсорбированной молекулы гваякола на поверхности (А) Fe (110), (В) Co (0001), (С) Ni (111), (D) Cu (111), (E) Pd (111) и (F) Pt (111) представлены на рисунке 6 [24]. Расчеты демонстрируют, что для связи C–C ароматического кольца наиболее предпочтительным оказывается мостиковое положение между атомами металлов [25].

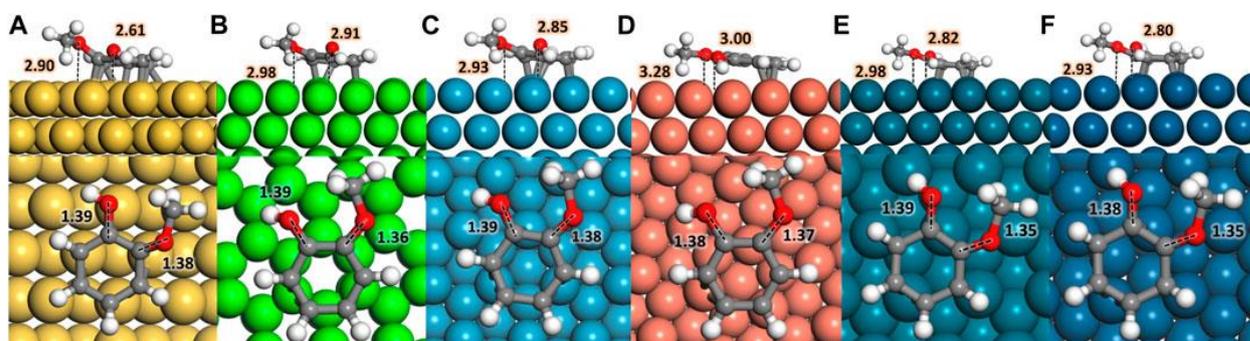


Рисунок 6. Вид сверху и сбоку на молекулу гваякола, адсорбированную на (А) Fe (110), (В) Co (0001), (С) Ni (111), (D) Cu (111), (E) Pd (111) и (F) Pt (111). Красным, белым и серым цветом представлены кислород, водород и углерод, соответственно. Другими цветами изображены атомы металлов. Расстояния указаны в Å [24].

На рисунке 7 приведены примеры соединений, образующихся на поверхности катализаторов в ходе различных процессов, происходящих с адсорбированной молекулой гваякола [26]. Путь А (дегидрирование) осуществляется через увеличение длины связи $\text{OCH}_2\text{-H}$ с последующим ее разрывом, в результате которого происходит отщепление водорода и образование 2-метилена-окси-фенола. Путь Б (деметилование) представляет собой прямое удаление метильной группы, протекающее через увеличение длины связи $\text{C}_{\text{арил}}\text{O-CH}_3$ с образованием катехолата водорода. Путь В включает в себя увеличение расстояния между $\text{C}_{\text{арил}}\text{O-H}$ и последующее дегидрирование. По данному пути чаще всего происходит образование анизола за счет разложения образованного промежуточного продукта, что установлено экспериментально. В пути Г (деметоксилирование) связь $\text{C}_{\text{арил}}\text{-OCH}_3$ разрывается с образованием 2-гидроксифенила, который затем может быть гидрирован с образованием фенола. И, наконец, путь Д включает в себя удлинение связи $\text{C}_{\text{арил}}\text{-OH}$ и следующее далее прямое удаление -OH группы (дегидроксилирование). Таким образом, удаление кислорода (гидрогенолиз связи C-O) обеспечивается путями Г ($\text{C}_{\text{арил}}\text{-OCH}_3$) и Д ($\text{C}_{\text{арил}}\text{-OH}$).

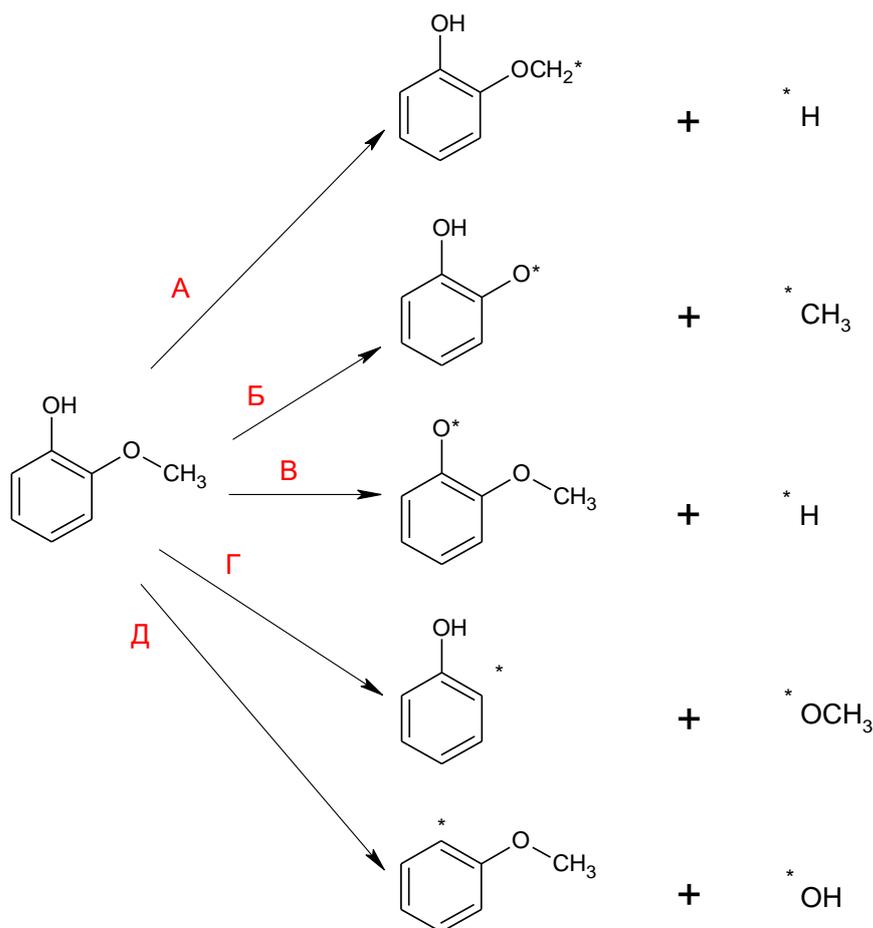


Рисунок 7. Пути превращения молекулы гваякола, адсорбированной на поверхности катализатора [26]

Однако следует отметить, что то, какой путь протекания реакции окажется энергетически более и менее выгодным, будет также существенно зависеть от состава и типа используемого катализатора.

Гидродеоксигенация – сложный процесс, состоящий из ряда параллельных и последовательных реакций, обусловленных наличием в структуре молекул различных функциональных групп.

Обычно рассматривают два принципиально разных пути превращения кислородсодержащих компонентов лигнинной бионефти (рис. 8): приводящий к получению циклоалканов (1) и ароматических соединений (2). Первый путь включает в себя как гидрирование ароматического кольца, так и гидрогенолиз связей С–О. Второй подразумевает прямую гидродеоксигенацию путем разрыва связи С_{арил}–О с образованием ароматических соединений.

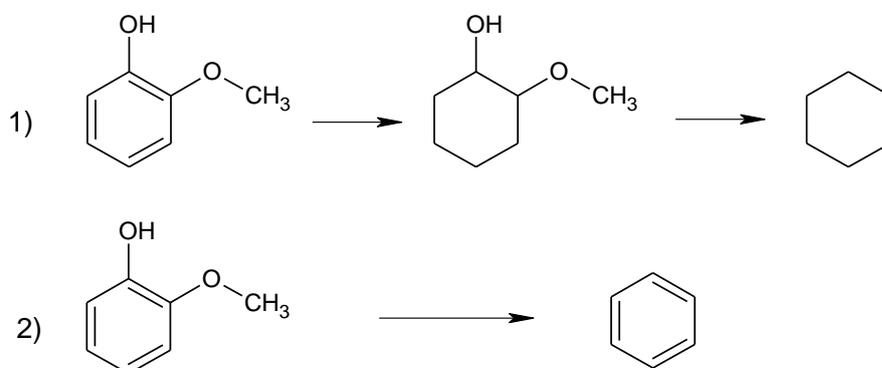


Рисунок 8. Схемы двух возможных типов превращений гваякола.

На рисунке 9 представлена более подробная схема гидродеоксигенации гваякола. Конечными продуктами в рассматриваемой схеме являются бензол или циклогексан, которые можно селективно получать путем подбора каталитической системы. Так, при ГДО гваякола, пирокатехин и следовые количества фенола могут быть получены в результате термического разложения (процесс без участия катализатора), в то время как каталитические превращения приводят к образованию множества других продуктов гидрирования и гидродеоксигенации.

Так, на первой стадии превращения гваякол подвергается одной из четырех реакций:

- 1) гидрированию ароматического кольца,
- 2) деметоксилированию,
- 3) деметилированию,
- 4) дегидроксилированию.

Гидрирование ароматического кольца (1) происходит при относительно низких температурах и позволяет получить 2-метоксициклогексанол. Деметоксилирование (2)

приводит к образованию фенола и метанола. Деметилирование (3) позволяет получить пирокатехин, из которого при последующем дегидроксилировании может быть получен фенол. Дегидроксилирование (4) приводит к образованию анизол и происходит только при высоких температурах.

На второй стадии полученные промежуточные продукты подвергаются дальнейшей гидродеоксигенации. Так, из 2-метоксициклогексанола (1) можно получать циклогексан через цепочку превращений: 2-метоксициклогексанол → циклогексанол → циклогексен → циклогексан. Следует отметить, что для деметоксилирования 2-метоксициклогексанола до циклогексанола требуются кислотные центры, в то время как гидрирование циклогексена до циклогексана происходит на активных центрах металла. Поэтому, как правило, этот путь преобразования гваякола осуществляют на бифункциональных катализаторах. Метоксициклогексанол также может преобразовываться в циклогексанон, а затем в циклогексанол.

Другой первичный промежуточный продукт – фенол (2, 3) – обычно сначала превращается в циклогексанол или в бензол. Гидрирование ароматического кольца молекулы бензола, как и дегидратация циклогексанола приводят к образованию циклогексана. При этом металлические центры способствуют протеканию первого пути, тогда как кислотные центры – второго, поэтому соотношение между концентрациями доступных кислотных и металлических активных центров определяет преимущественный путь превращения фенола в циклогексан. Кроме того, за счет протекания реакции метилирования фенол может быть преобразован в о-крезол или толуол. При этом о-крезол и толуол могут далее трансформироваться в такие производные, как 2,6-диметилфенол и 2,3,5,6-тетраметилфенол, 1,2,3-триметилбензол и 1,2,3,4,5-пентаметилбензол. Такие реакции переноса метильной группы происходят на кислотных центрах. Анизол, продукт дегидроксилирования (4) гваякола, чаще всего преобразуется в фенол и о-крезол посредством кислотно-катализируемых реакций деметилирования и деметилирования-метилирования соответственно.

Помимо гваякола, также изучаются превращения других производных фенольных мономеров, таких как циклогексанон, эвгенол, 2,6-диметоксифенол, ванилин [27–34].

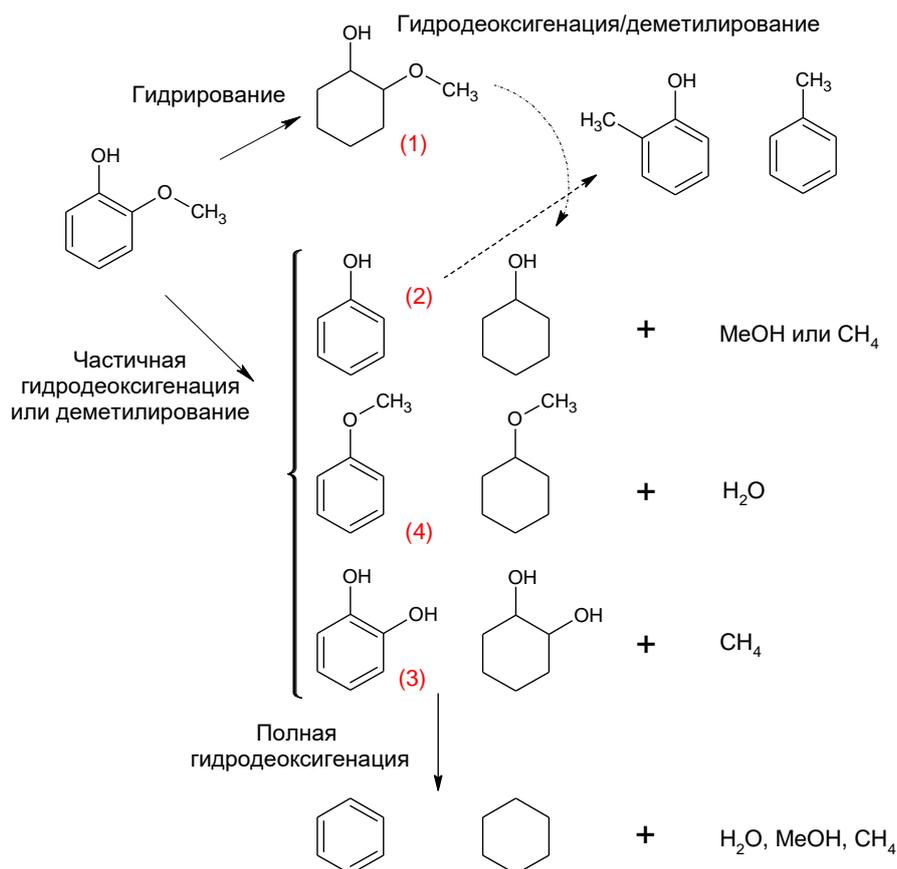


Рисунок 9. Принципиальная схема возможных путей превращения гваякола [35].

Таким образом, ГДО — это сложный процесс, включающий в себя различные возможные пути превращения субстратов и их производных, поэтому разработка эффективных катализаторов, позволяющих направленно выбирать путь превращений и соответственно получать высокие выходы желаемых продуктов становится актуальной задачей.

2.3. Катализаторы гидродеоксигенации лигнинной бионефти

Подавляющее большинство катализаторов, изучаемых в гидрооблагораживании бионефти, состоит из двух компонентов: активной фазы на основе металла (Pt, Ru, Ni, Fe, Cu и др.) и носителя (оксиды переходных металлов, мезопористый кремнезем, углерод и др.) [36–40]. Металлические центры в данных системах ответственны за адсорбцию и активацию субстратов и водорода. Роль носителя в общем случае сводится к стабилизации активной фазы на стадии синтеза катализатора и в ходе каталитических превращений, а также способствованию протекания гидродеоксигенации при наличии кислотных центров. Помимо этого, важны устойчивость носителя в реакционной среде и возможность модификации структуры.

2.3.1. Неблагородные металлы

Первые исследования по гидрооблагораживанию лигнинной бионефти проводили на традиционных сульфидных катализаторах гидроочистки нефтяного сырья, таких как $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [41,42]. В этих системах атомы кобальта или никеля выступают в роли промоторов, увеличивающих электронную плотность на атомах молибдена и уменьшающих таким образом силу связи Mo-S . Благодаря этому сульфид молибдена легче восстанавливается водородом. В ходе данного процесса на поверхности частиц катализатора образуются как связи S-H , так и свободные вакансии, появляющиеся вследствие удаления H_2S (рис. 10) [43,44]. В результате адсорбции молекул субстратов данные вакансии заполняются атомами кислорода, после чего протекает гидрогенолиз связи C-O под действием адсорбированного водорода. Получающийся ароматический продукт десорбируется с поверхности катализатора, после чего катализатор вновь восстанавливается водородом с образованием вакансии на поверхности.

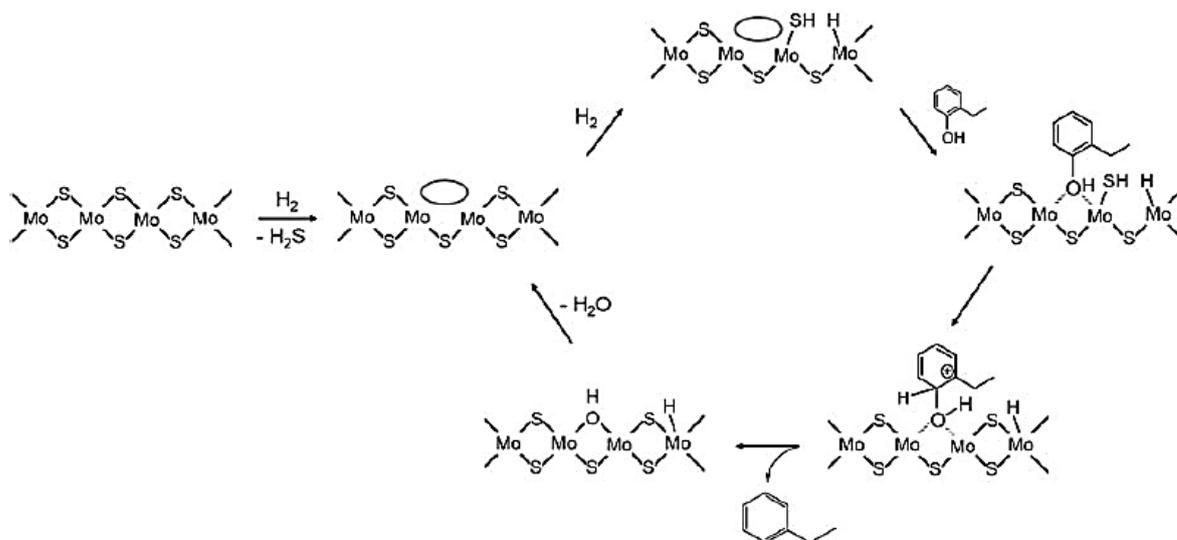


Рисунок 10. Схема гидродеоксигенации этилфенола на сульфидных катализаторах [45].

Несмотря на широкое распространение сульфидных катализаторов в промышленности и хорошо изученный механизм реакции, их применение для процесса гидрооблагораживания бионефти ограничено. Сила связи Mo-O значительно выше, чем Mo-S , из-за чего удаление с поверхности катализатора атомов кислорода протекает медленнее и сложнее, чем атомов серы [46,47]. В результате происходит постепенное снижение активности катализатора вплоть до полной его деактивации. Для обеспечения стабильности сульфидной формы катализатора и сохранения его активности на протяжении всего процесса необходимо периодическое введение сульфидирующих добавок (тиофена, H_2S , CS_2) приводящее к загрязнению смеси продуктов сернистыми соединениями [48].

Во избежание проблем, связанных с необходимостью добавления серосодержащих компонентов, катализаторы на основе переходных металлов могут использоваться в иных формах: оксидов, карбидов, нитридов, фосфидов. Применение таких систем в катализе также получило широкое распространение благодаря их доступности и низкой стоимости [49,50]. Среди них наибольшую активность в гидрировании ароматических субстратов проявляют катализаторы на основе никеля и его соединений. Авторы работы [51] сравнили активность катализаторов на основе Ni, Co и Fe, нанесенных на SiO₂, в ГДО фенола (275°C, 10 МПа, 5 часов). Активность каталитических систем снижалась в ряду Ni/SiO₂ >> Co/SiO₂ > Fe/SiO₂. Для никелевого катализатора конверсия субстрата достигала 80% с преимущественным образованием циклогексанола и циклогексана, в то время как для кобальтового и железного катализаторов конверсия не превышала 4% [52].

Также описано применение в гидродеоксигенации модельных соединений бионефти катализаторов на основе соединений никеля с фосфором, бором и азотом [53–55]. Так, фосфор образует с никелем различные фазы, например Ni₁₂P₅, Ni₂P, Ni₃P₄, Ni₃P, за счёт чего происходит изменение электронной структуры поверхности катализатора и его свойств [56]. В частности, катализаторы на основе фазы Ni₂P обладают сравнимой с благородными металлами активностью в гидродеоксигенации. Этот эффект обеспечивается наличием как металлических центров, отвечающих за осуществление гидрогенолиза и гидрирования, так и кислотных. Ni^{δ+}, несущий положительный заряд вследствие неполного восстановления фосфида, выступает в роли кислотных центров Льюиса. В результате реакции воды с соединениями фосфора возникают новые кислотные центры Брэнстеда в виде групп P–OH [57–59] (рис. 11).

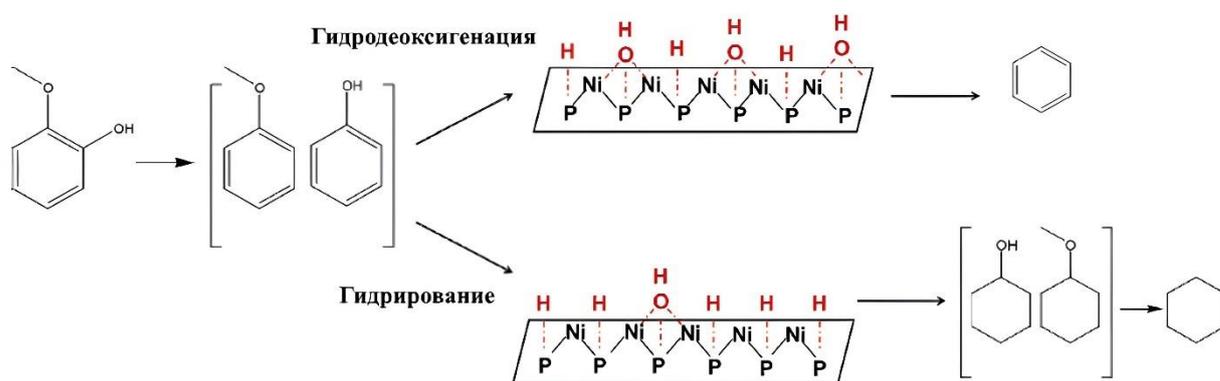


Рисунок 11. Предполагаемый механизм гидродеоксигенации гваякола на катализаторе Ni₂P [60].

В работе [61] изучали активность катализаторов на основе карбидов, фосфидов, нитридов и оксидов молибдена, нанесённых на диоксид титана TiO₂, в гидродеоксигенации фенола при температурах 350°C и 400°C и давлении водорода 2.5 МПа. Все

рассматриваемые молибденовые катализаторы демонстрировали высокую селективность по продукту прямой гидродеоксигенации – бензолу, при этом их активность при 400°C менялась в ряду $\text{Mo}_2\text{C} > \text{MoO}_3 > \text{MoP} > \text{Mo}_2\text{N}$ (рис. 12).

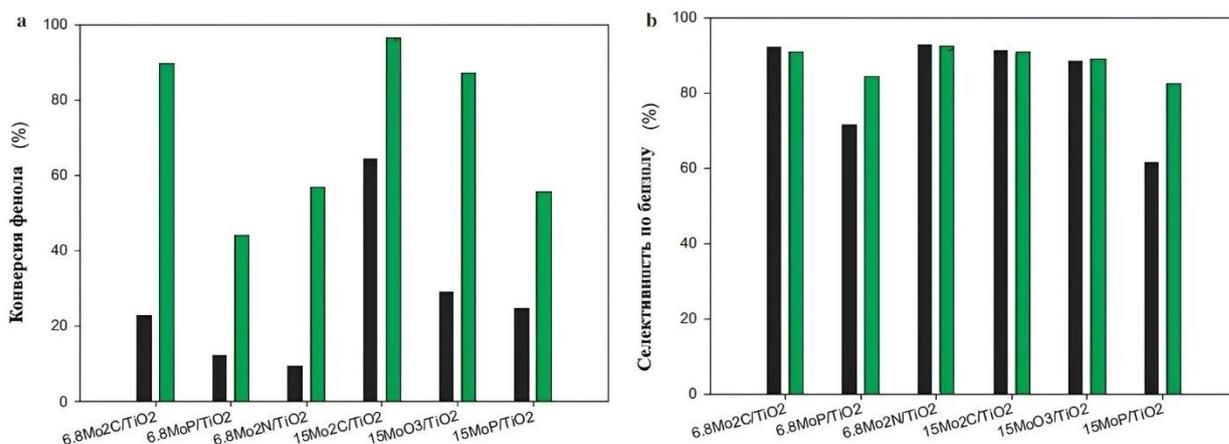


Рисунок 12. Конверсия фенола (а) и селективность по бензолу (б) для катализаторов, протестированных при 350°C (черная полоса) и 400°C (зеленая полоса), 2.5 МПа H_2 [61].

Также распространение получили катализаторы ГДО на основе двух и более металлов и их соединений, например, Co-Mo [62,63], Fe-Ni [64], Pd-Fe [65]. Они имеют отличные от монометаллических катализаторов состав и электронное строение поверхности, благодаря чему их каталитические свойства также отличаются. Например, в работе [66] исследовали ГДО анизол в присутствии катализаторов на основе карбидов молибдена и никеля при температуре 320°C и давлении водорода 6 МПа. Для монометаллического Mo-катализатора конверсия анизол составила 75%, а основным продуктом реакции был бензол, в то время как для Ni-Mo катализатора на основе карбидов обоих металлов была отмечена высокая селективность по циклогексану (> 70%), что объясняли большим количеством металлического никеля на поверхности катализатора, который способствует активации молекул водорода. Введение добавок Fe и Co к Pd способствует увеличению активности катализаторов в разрыве связей C–O, что связывают с оксофильностью этих металлов [67]. Следует отметить, что данные металлы рассматривают именно как второй компонент биметаллических катализаторов, поскольку диссоциация водорода, также необходимая для протекания гидрогенолиза, на них протекает слабо [68].

Введение добавки другого металла может изменять свойства катализатора, даже если она добавляется к носителю, а не к активной фазе. Так Амбурса и др. в своей работе продемонстрировали увеличение активности катализатора NiCu/Ti-MCM-41 в ГДО гваякола по сравнению с его аналогом, не содержащим добавки Ti (NiCu/MCM-41) [69].

Результаты исследования показывают, что модификация MCM-41 добавками титана приводит к формированию в его структуре сильных кислотных центров Льюиса и Брэнстеда, обеспечивающих протекание реакции гидрогенолиза и дегидратации, соответственно, а также способствует увеличению дисперсности CuO и NiO, ответственных за активацию субстрата и диссоциацию H₂. Благодаря этому, катализатор NiCu/Ti-MCM-41 проявил большую активность в конверсии гваякола в циклогексан (селективность 50.09%) по сравнению с катализатором NiCu/MCM-41 (селективность 10.57%) (рис. 13).

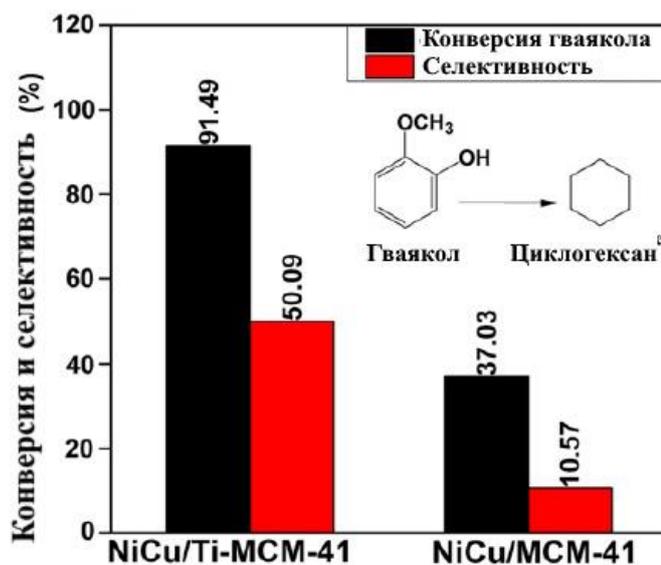


Рисунок 13. Гидродеоксигенация гваякола на катализаторах NiCu/MCM-41 и NiCu/Ti-MCM-41(260 °С, 10 МПа, 6 ч) [69].

В работе [70] изучали влияние введения кислотного оксида Nb₂O₅ в катализатор CoMoS/Nb₂O₅-γ-Al₂O₃. Добавка позволила повысить активность катализатора в реакции деоксигенации гваякола с 72 до 98% при температуре 340 °С, давлении H₂ 4 МПа (рис. 14). Полученные результаты демонстрируют, что модификация Nb₂O₅ ослабляет взаимодействие металл-носитель, повышает степень сульфидирования Mo и дисперсность фазы MoS₂, что приводит формированию большего числа активных центров. За счет этого происходит образование большего количества Брэнстедовских кислотных центров, что значительно способствует расщеплению связей C_{арил}-O фенольных соединений и, следовательно, увеличивает выход углеводородов, особенно бензола.

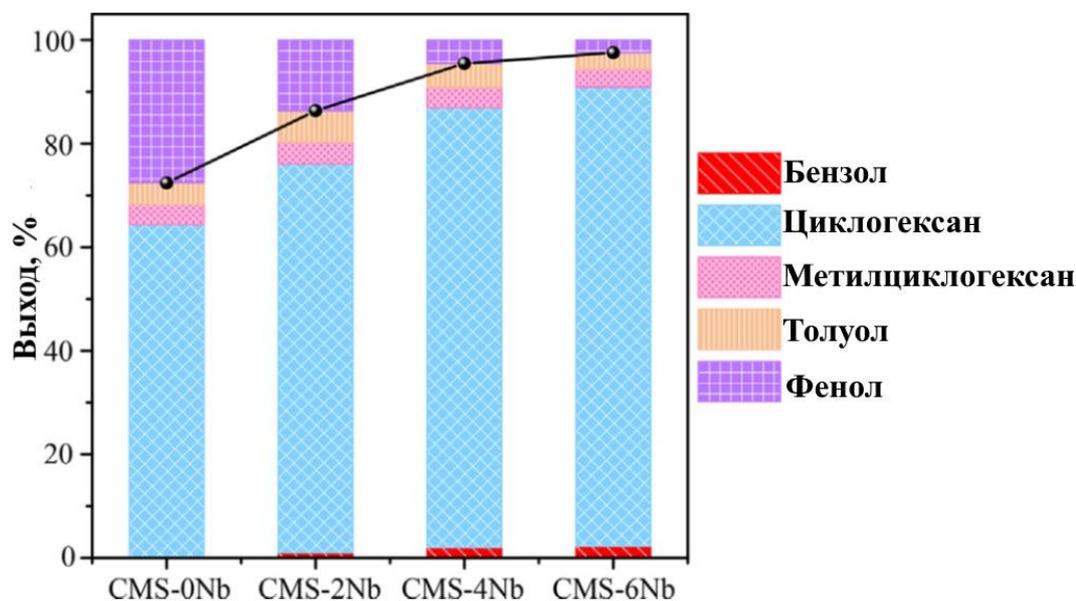


Рисунок 14. Гидродеоксигенация гваякола на катализаторах $\text{CoMoS/Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием Nb_2O_5 . Условия реакции: 10 масс. % гваякола/декалина, 5 мл катализатора, 340 °С, 6 часов, 4.0 МПа H_2 [70].

Хотя катализаторы на основе переходных металлов демонстрируют относительно высокую активность в ГДО модельных соединений лигнинной бионефти, они требуют жестких условий реакции (температуры более 300°С, давление H_2 более 2.5 МПа), и зачастую чувствительны к водно-кислотным средам. В связи с этим, катализаторам на основе благородных металлов, несмотря на их высокую стоимость, уделяется все больше внимания исследователей.

2.3.2. Благородные металлы

Многочисленные исследования посвящены использованию катализаторов на основе благородных металлов в гидрировании компонентов лигнинной бионефти [71–75]. В отличие от переходных металлов, диссоциативная адсорбция молекул водорода на металлах платиновой группы (Pd, Pt, Ru и Rh) протекает при более низких температурах. Это позволяет использовать катализаторы на их основе в более мягких условиях, что, в свою очередь, снижает вероятность протекания побочных реакций полимеризации и коксования участников реакции [76].

Телес и др. исследовали влияние типа металла, нанесённого на диоксид кремния, на ГДО фенола [77]. Для катализаторов Pd/SiO₂ и Pt/SiO₂ механизм реакции включает образование таутомерного интермедиата, который затем подвергается гидрированию. Для Ru/SiO₂, напротив, более характерна прямая гидродеоксигенация (рис. 15). Расчеты методом DFT показали, что у Ru выше сродство к кислороду, чем у Pd и Pt, что и способствует его прямому удалению [78,79].

к кислороду: на поверхности металла образуются оксофильные центры, на которых происходит активация адсорбированной молекулы субстрата, разрыв связей C–O и последующее удаление кислородсодержащей группы.

Направление протекания реакции зависит не только от природы благородного металла, но и от размеров его частиц. Авторы работы [81] исследовали активность рутениевых катализаторов в реакции ГДО фенола. Было отмечено, что с уменьшением размера наночастиц активность катализатора в гидродеоксигенации возрастает, а в гидрировании наоборот, уменьшается. Схожие результаты были получены в исследовании [82]: авторы установили, что активность в расщеплении связей $C_{алкил}-O$ и $C_{арил}-O$ коррелирует с диаметром наночастиц рутения в катализаторе. Так, конверсия гваякола на катализаторах $Ru^{1.2}NbO_4$ и $Ru^{1.8}NbO_4$, в которых размер наночастиц составлял 1.2 и 1.8 нм, составила 51% и 38%, а выход бензола составил 17% и 10%. В то же время, на катализаторах $Ru^{2.5}NbO_4$ и $Ru^{5.3}NbO_4$, где средний размер наночастиц рутения был 2.5 и 5.3 нм, конверсия составила уже 13 и 8%, в то время как выход бензола был меньше 2%. Расчеты с помощью теории функционала плотности (DFT) показали, что чем меньше диаметр частиц рутения, тем больше в них доля атомов на ступенях и ребрах частиц, где, по мнению авторов, ниже энергия активации процессов разрыва связей $C_{алкил}-O$ и $C_{арил}-O$.

Однако, единого мнения о влиянии размерного эффекта на активность катализаторов в гидродеоксигенации в настоящий момент нет. Так, в работе [83], авторы изучали активность платиновых катализаторов Pt/IWI-SiO₂, Pt/FSP-SiO₂ и Pt/SG-SiO₂ в гидродеоксигенации гваякола. Средний размер наночастиц в данных системах составил 1.6, 3.3 и 15.0 нм, соответственно. Конверсия гваякола уменьшалась в ряду Pt/IWI-SiO₂ (86%) > Pt/FSP-SiO₂ (10%) > Pt/SG-SiO₂ (7%). Катализатор Pt/IWI-SiO₂ демонстрировал самую низкую селективность по 2-метоксициклогексанолу, равную 51%, в то время как для Pt/FSP-SiO₂ и Pt/SG-SiO₂ она была выше и составляла 78 и 69%, соответственно. При этом селективность Pt/IWI-SiO₂ по продуктам гидродеоксигенации – циклогексану, метоксициклогексану и циклогексанолу – была выше и составляла 38% по трем вышеуказанным продуктам, в то время как для катализаторов Pt/FSP-SiO₂ и Pt/SG-SiO₂ значения были ниже (24 и 17%, соответственно). Высокую активность катализатора Pt/IWI-SiO₂ в гидродеоксигенации гваякола по сравнению с Pt/FSP-SiO₂ и Pt/SG-SiO₂ связывают с меньшим средним размером платиновых наночастиц. В то же время, авторы работы [84] отмечают, что при гидрооблагораживании производных лигнина (т.е. гваяколов и фенола) мелкие наночастицы Pt более активны в гидрировании ароматического кольца, в то время как более крупные обеспечивают разрыв связи C–O.

Влиять на активность катализатора в деоксигенации можно также введением кислот в реакционную среду. Так, при гидропревращении гваякола на катализаторе Pt/C основным продуктом был циклогексанол (конверсия 80%, селективность 68%), но при добавлении в реакционную среду фосфорной кислоты H_3PO_4 основным продуктом был циклогексан (конверсия 78%, селективность 85%), получаемый путем полной гидродеоксигенации гваякола [74]. Аналогичные результаты были получены и в работе [85] на катализаторе Pd/C (рис. 16): после добавления фосфорной кислоты основным продуктом реакции был циклогексан, выход которого составил 87% за 0.5 ч. Та же каталитическая система (Pd/C + H_3PO_4) была испытана в гидропереработке и других модельных соединений бионефти – пропилгваякола, эвгенола, 4-аллил-2,6-диметоксифенола [86]. За полчаса реакции были получены продукты полной гидродеоксигенации с селективностью 70% по циклоалканам. Конверсия всех исследуемых субстратов была выше 90%.

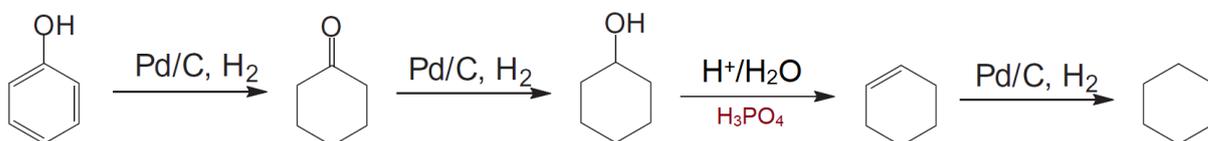


Рисунок 16. Схема протекания ГДО фенола в присутствии Pd/C и H_3PO_4 (0.0106 моль фенола, 0.04 г катализатора, 80 мл H_2O - H_3PO_4 (0.5% масс. H_3PO_4), 200°C, 5 МПа H_2 , 30 мин) [85].

Благодаря способности к диссоциативной адсорбции водорода при мягких условиях, благородные металлы также используют в роли промоторов. Так, Хонг и др. обнаружили, что добавление палладия в катализаторы на основе железа способствует росту активности катализатора в ГДО м-крезола [87,88]. Как показано на рисунке 17, катализатор 2Pd10Fe/C продемонстрировал значительно более высокий выход бескислородных ароматических соединений (бензол/толуол), чем 10Fe/C и 5Pd/C при 350°C.

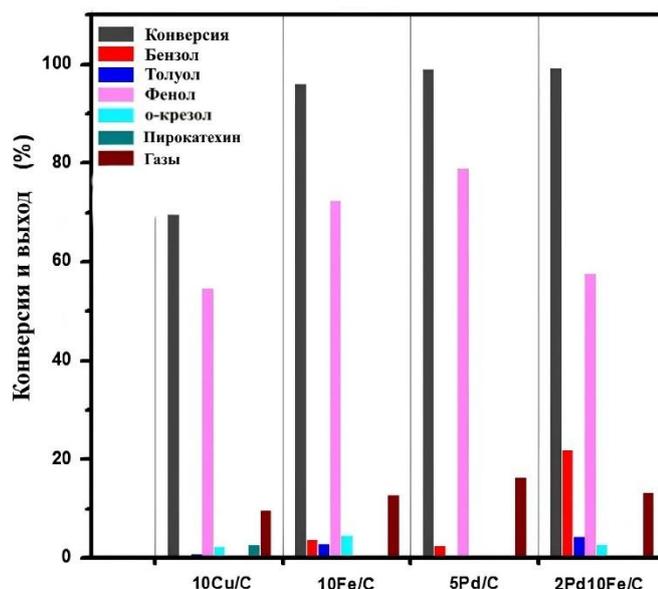


Рисунок 17. Конверсия и распределение продуктов реакции ГДО гваякола для катализаторов 10Cu/C, 10Fe/C, 5Pd/C, 2Pd10Fe/C (100 мг катализатора, 350 °С, $P_{\text{гваякол}} = 0.4$ кПа, $P_{\text{H}_2} = 40$ кПа.[88].

Нанесенные на $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторы основе никеля и палладия: Ni, Pd, Ni-Pd и Ni@Pd SD были испытаны в ГДО гваякола при 350°C, 400°C и 450°C при атмосферном давлении (таблица 1) [89]. Для всех испытанных катализаторов основным продуктом гидродеоксигенации был фенол. Более 55% продуктов, полученных на монометаллических Pd и Ni катализаторах при 350°C и 400°C были продуктами деметилирования и алкилирования, а не гидродеоксигенации. Катализаторы, содержащие оба металла – Ni-Pd и Ni@Pd SD – демонстрировали при 400°C более высокий процент выхода продуктов гидродеоксигенации – фенола, анизола и крезола – 71 и 72%, соответственно. Увеличение степени гидродеоксигенации связывают с уменьшением прочности адсорбции молекул водорода и субстрата на поверхности металла, поскольку ранее было показано, что их сильная связь с поверхностью металлов ингибирует реакцию.

Таким образом, системы на основе благородных металлов демонстрируют более высокую активность в гидрооблагораживании компонентов лигнинной бионефти в относительно мягких условиях (температуре и давлении), а также более высокую стабильность, за счет большей устойчивости к воздействию воды. Кроме того, загрузка металла может быть до 10 раз меньше, чем та, которая используется в катализаторах на основе неблагородных металлов.

Таблица 1. Конверсия и селективность реакции ГДО гваякола на нанесенных на SiO₂-Al₂O₃ никелевых и палладиевых катализаторов.

Катализаторы*	Температура /°C	Конв. /%	Селективность /%			
			анизол	фенол	крезол	другие ^a
Ni	350	5.1	0.01	29.8	7.5	62.7
	400	7.1	1.4	42.3	10.2	46.1
	450	12.4	3.0	59.7	17.0	20.3
Pd	350	5.6	1.0	20.8	4.6	73.6
	400	6.7	0.92	23.4	7.7	68.0
	450	11.9	3.4	43.8	13.6	39.2
Ni-Pd	350	12.9	1.7	60.6	7.8	29.9
	400	16.2	1.4	61.3	8.3	28.1
	450	18.4	2.4	67.8	10.3	18.6
Ni@Pd SD	350	10.5	1.5	43.8	9.3	45.4
	400	14.2	2.3	59.9	10.0	27.9
	450	19.1	5.3	66.2	13.3	15.3

Условия реакции: 0.2 г катализатора, 0.8 г силикагеля, 0.012 мл/мин гваякола, 60 мл/мин H₂, 1 ч. *Во всех катализаторах металл нанесен на SiO₂-Al₂O₃. ^a Основные «другие» продукты: пирокатехин, вератрол и метилгваякол.

2.3.3. Носители катализаторов

Классическая роль носителей заключается в обеспечении высокой дисперсности и стабилизации частиц активной фазы, что в большинстве случаев достигается за счёт развитой поверхности, обеспечиваемой системой пор и каналов. Кроме того, носитель может существенным образом влиять на активность и стабильность катализаторов, в том числе путем изменения электронной плотности на поверхности наночастиц и создания стерических ограничения для диффузии молекул определенного строения [90–92]. В случае катализаторов гидродеоксигенации не менее важно, чтобы носитель был устойчивым к действию воды и содержащихся в исходном сырье органических кислот [93,94]. В литературе описаны катализаторы гидродеоксигенации на основе разнообразных носителей (таблица 2), которые можно классифицировать по их природе, размеру пор и кислотным свойствам.

Таблица 2. Примеры носителей для катализаторов ГДО компонентов лигнинной бионефти.

Природа носителя	Пористость	Низкая кислотность / не кислотные	Средняя / высокая кислотность
Неорганические носители	Микропористые	ZSM-5 [95]	ZSM-5 (11.5) [96]
		Meso-ZSM-5 (33) [95]	γ -Al ₂ O ₃ [99]
	Мезопористые	TiO ₂ [81]	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ [99]
		ZrO ₂ [97]	Al-MCM-41 (20) [100]
		MMZ _{Beta} (300) [96]	Al-SBA-15 [101]
		MCM-41 [81]	Meso Beta (20) [96]
		SBA-15 [81]	HNT-t [98]
		HNT [98]	
	Макропористые/непористые	OM-Co ₃ O ₄ [102]	
		SiO ₂ [103]	Nb ₂ O ₅ [105]
TiO ₂ [104]			
Органические носители	Микропористые	CARF [106]	
		Vulcan Carbon [106]	
		AC [106]	NAC [99]
		Graphite [106]	
		POP [107]	
	C [107]		
	Мезопористые	HSAG [108]	
		MIL-101 [109]	SO ₃ H-MIL-101 [109]
		POP [107]	Al-MIL-53 [111]
	Макропористые/непористые	NSMR [110]	
CNF [108]		CNT _{ox} - [112]	
		MWCNT [106]	

Неорганические носители

Основными носителями, используемыми для гидродеоксигенации ароматических кислородсодержащих субстратов, являются оксиды металлов, цеолиты, алюмосиликаты и др. [113], ввиду наличия в их структуре кислотных центров. При этом известно, что кислотные центры Бренстеда способствуют протеканию реакции гидродеоксигенации за счет протонирования атомов кислорода в молекулах субстратов и продуктов их гидрирования с последующим отщеплением молекул воды или метанола [114], а кислотные центры Льюиса – за счет обеспечения лучшей адсорбции фенольных соединений [115].

В работе [116] исследовали активность Pd-, Pt-, Ru- и Rh-содержащих катализаторов на основе Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ и NAC (активированного угля, обработанного азотной кислотой) в ГДО гваякола (250°C, 4 МПа H₂). Для катализаторов на основе Al₂O₃ и NAC наблюдались более низкие выходы циклогексана, чем для SiO₂-Al₂O₃, обладающего большей кислотностью (рис. 18).

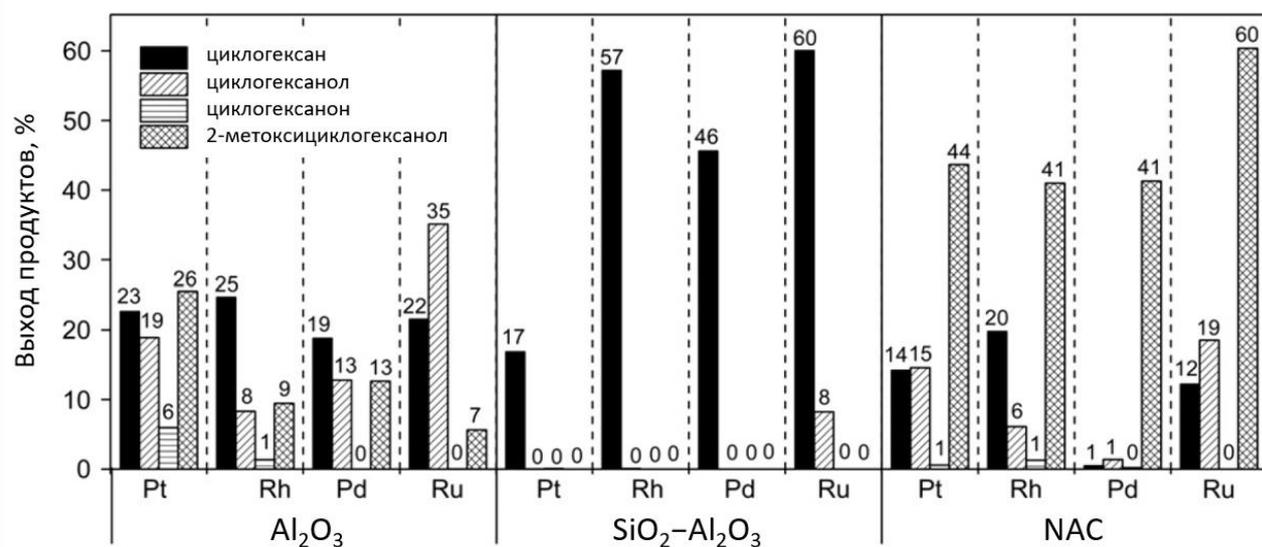


Рисунок 18. Распределение продуктов ГДО гваякола на Pd-, Pt-, Ru- и Rh-содержащих катализаторах на основе Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ и NAC (0.4 г катализатора (3-5 масс. % металла), 7.5 масс. % гваякола в 40 мл додекана, 250°C, 4 МПа H₂, 1 ч. [116].

Ещё один пример широко исследуемых для процесса ГДО неорганических носителей – цеолиты, представляющие собой алюмосиликаты с микро-мезопористой структурой заданного строения. Цеолитные материалы привлекательны в качестве носителей активной фазы для катализаторов ГДО благодаря их высоким площадям поверхности, разнообразию структурных типов и возможности регулирования кислотности с помощью изменения соотношения Si/Al на этапе синтеза.

Палладиевые катализаторы на основе цеолитов ZSM-5 (средний размер пор 3 нм) и Meso-ZSM-5 (средний размер пор 8.4 нм), также были изучены в реакции ГДО гваякола (200°C, 4 МПа H₂) [95]. За 5 часов реакции конверсия гваякола составили 86% и 39%, а выход циклогексана – 28% и 10% для катализаторов Pd/Meso-ZSM-5 и Pd/ZSM-5, соответственно. Однако данные материалы склонны к закоксуыванию: так, была отмечена потеря около 8 масс. % образца при термогравиметрическом анализе Pd/Meso-ZSM-5 через 5 часов реакции, связанная с разложением образовавшегося кокса. Проблема закоксуывания катализатора из-за высокой кислотности носителя в ГДО процессах наблюдали также для катализаторов на основе цеолитов Y, Beta и др. [117–119].

Платиновые катализаторы на основе цеолитных материалов были испытаны в гидродеоксигенации гваякола (250°C, 4 МПа H₂) в работе [96]. Катализатор Pt/HZSM-5 показал самую низкую конверсию субстрата (15%), хотя имел самую высокую кислотность (соотношение Si/Al = 11.5). Столь низкий показатель конверсии связывают с малым размером пор HZSM-5 (0.56 нм), который меньше кинетического диаметра молекул гваякола (0.668 нм) и поэтому препятствует их диффузии в поры. В то же время катализатор

Pt/MMZ_{Beta} с большим размером пор (2.4 нм), но относительно низким количеством кислотных центров (Si/Al = 300) так же демонстрировал низкую конверсию гваякола (34%). Таким образом, если кислотных центров недостаточно, активность может быть низкой, даже несмотря на большой размер пор. В то же время катализатор Pt/Meso Beta, имеющий как большие поры (9.7 нм), так и высокую кислотность (Si/Al = 20), демонстрировал конверсию гваякола более 90%, при этом основным продуктом был циклогексан (26%).

В качестве носителей катализаторов ГДО также были исследованы оксиды циркония, титана, кремния. Так, проводилось исследование ГДО фенола в присутствии Ru-содержащего катализатора на основе оксида титана и MCM-41 [120]. В работе было продемонстрировано влияние природы носителя на механизм протекания ГДО фенола. Для катализатора Ru/MCM-41 было отмечено преимущественное образование циклогексанона и циклогексана благодаря наличию как металлических центров, так и кислотных центров Брэнстеда в структуре носителя. На катализаторе Ru/TiO₂ наблюдалась прямая деоксигенация фенола до бензола с селективностью 85%. Селективность этого катализатора была значительно выше, чем для всех других систем. Данный факт авторы статьи объясняли «эффектом спилловера» на носителе TiO₂: малые частицы Ru способствуют диссоциации водорода, который, в свою очередь, может диффундировать к носителю, где восстанавливает Ti⁴⁺ до Ti³⁺ с образованием кислотных центров Льюиса (рис. 19).

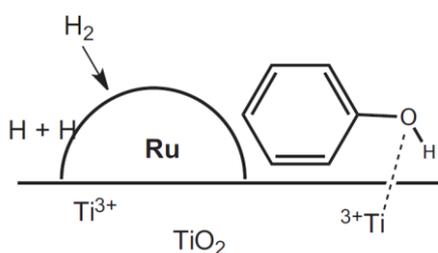


Рисунок 19. Гидрооблагораживание фенола на катализаторе Ru/TiO₂ (15 мл фенола, 0.1 г катализатора, 300°C, 4.5 МПа H₂, 1 ч) [120].

Pd-катализаторы на основе ZrO₂ и SiO₂ были исследованы в работе [97] в гидродеоксигенации крезола (300°C, 0.1 МПа H₂). В случае катализатора Pd/SiO₂ основными продуктами реакции являлись продукты гидрирования ароматического кольца субстрата – 3-метилциклогексанол и 3-метилциклогексанон. В то же время, катализатор Pd/ZrO₂ демонстрировал высокую селективность по продукту прямой деоксигенации – толуолу. При этом было доказано, что такая отличительная особенность катализатора Pd/ZrO₂ обусловлена синергетическим взаимодействием между металлом и циркониевым носителем, а не суммой независимых вкладов реакций, протекающих на металлических и кислотных центрах. Так оксофильные центры, представленные катионами Zr⁴⁺ (кислотные

центры Льюиса), находятся вблизи палладиевых частиц, что благоприятствует взаимодействию кислорода карбонильной группы в таутомере м-крезола с металлическими активными центрами и гидрированию соответствующего промежуточного продукта с последующей дегидратацией и образованием толуола.

В работе [121] была исследована активность Ru-катализаторов на основе оксидов циркония, титана и их композита $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ в гидродеоксигенации гваякола ($200\text{--}260^\circ\text{C}$, 3 МПа H_2). Активность катализаторов, а также селективность по бензолу и циклогексану увеличивалась в ряду $\text{Ru/TiO}_2 < \text{Ru/ZrO}_2 < \text{Ru/TiO}_2\text{-ZrO}_2$. Было показано, что свойства носителей оказывают существенное влияние на каталитическую активность Ru-катализаторов в гидродеоксигенации гваякола. Для катализатора Ru/TiO_2 поверхность частиц Ru была частично покрыта фазой TiO_x ($x = 1, 2$), образующейся при миграции атомов Ti с поверхности носителя на поверхность наночастиц при восстановлении Ru. Присутствие ZrO_2 в композитном носителе $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ препятствует этой миграции, что способствует росту активности Ru-катализатора в реакции ГДО. Оксиды титана TiO_2 и циркония ZrO_2 обычно характеризуются невысокой площадью поверхности, однако благодаря своим специфическим свойствам данные материалы рассматриваются в качестве перспективных носителей для катализаторов гидродеоксигенации [122,123]. Их двойственная кислотно-основная природа, с одной стороны, способствует снижению скорости коксовых отложений (благодаря основным свойствам), а с другой – росту выходов продуктов гидродеоксигенации компонентов бионефти (за счет кислотных свойств).

Немало исследований посвящено изучению катализаторов на основе мезопористых силикатов (MCM-41, SBA-15) [124–126]. Данные материалы характеризуются высокой площадью поверхности, развитой системой пор и каналов, а также меньше подвержены закоксовыванию ввиду слабой кислотности. Высокая площадь поверхности SBA-15 обеспечивает легкое диспергирование наночастиц металлов с узким распределением по размерам.

В работе [100] исследовали никелевые катализаторы на основе мезопористого силиката MCM-41 с разным содержанием алюминия Al-MCM-41-X ($X = 10, 20, 40, 60$) в ГДО анизола (400°C , 0.1 МПа H_2). При снижении молярного соотношения Si/Al с 60 до 20 и, соответственно, увеличении кислотности, конверсия анизола увеличилась с 48 до 64%. Снижение конверсии до 60% при дальнейшем уменьшении отношения Si/Al до 10 можно объяснить отрицательным влиянием введения Al на площадь поверхности и объем пор носителя, что затрудняет диффузию и адсорбцию анизола к активным центрам.

Влияние введения алюминия в структуру носителя на активность катализатора в гидродеоксигенации м-крезола также изучали для SBA-15 [101]. В данной работе были

синтезированы палладиевые катализаторы на основе SBA-15, дополнительно функционализированного алюминием с содержанием 5, 20 и 40 масс.%. Увеличение кислотных свойств за счет введения 5 масс.% алюминия у катализатора Pd/Al5-SBA привело к увеличению его активности в ГДО м-крезола (конверсия составила 29% для Pd/Al5-SBA, а для Pd/SBA - 6%) и селективности по отношению к метилциклогексану (30% для Pd/Al5-SBA и 14% для Pd/SBA). Однако дальнейшее увеличение содержания алюминия привело к уменьшению конверсии м-крезола, что связано со снижением доступности активных центров.

Рутениевые катализаторы, нанесенные на нанотрубки (HNT) и их аналог (HNT-t), обработанный кислотой, тестировались в ГДО гваякола (120-180 °С, 3 МПа H₂) [98]. Конверсия гваякола на катализаторе Ru/HNT составила 92%. Основными продуктами реакции были циклогексанол и 2-метоксициклогексанол, а селективность по циклогексанолу достигла 52%. Ru-катализатор на основе кислотного травления HNT (Ru/HNT-t) проявил более высокую активность в ГДО гваякола. Более того, катализатор демонстрировал более высокую селективность по циклогексану (12.6%) по сравнению с Ru/HNT (5%). Более высокая селективность по циклогексану по сравнению с аналогом Ru/HNT связывают с большим количеством кислотных центров в носителе HNT-t.

В литературе описаны примеры использования катализаторов гидрооблагораживания компонентов лигнинной бионефти на основе непористых носителей или носителей с макропорами [102,103,127]. Так, авторы работы [102] синтезировали Ru-катализатор на макропористом носителе OM-Co₃O₄. Катализатор Ru/OM-Co₃O₄ был активен в ГДО анизола и демонстрировал выход циклогексана 92% (250°C, 0.5 МПа H₂). Отсутствие значительных диффузионных ограничений макропористой структуры OM-Co₃O₄ обуславливает высокую каталитическую активность Ru/OM-Co₃O₄.

Ряд работ также посвящен созданию катализаторов на основе основных носителей, например, MgO, CeO₂ или CaO [128–130]. Несмотря на устойчивость данных материалов к спеканию и закоксовыванию, каталитические системы на их основе не получили широкого распространения из-за низких конверсий и селективностей по целевым продуктам ГДО.

Таким образом, установлено, что наличие кислотных центров обеспечивает протекание реакций дегидратации, гидролиза и трансалкилирования, а также вносит вклад в повышение степени деоксигенации ароматических кислородсодержащих субстратов [113,131–133].

Однако, несмотря на все описанные преимущества неорганических носителей, их применение для синтеза катализаторов ГДО ограничено, так как они зачастую

чувствительны к водно-кислой среде бионефти, способствующей необратимому разрушению носителя и вымыванию активной фазы.

Органические носители

В поисках стабильных в среде бионефти носителей исследователи обратили внимание на материалы на основе углерода (активированный уголь, углеродные нановолокна и нанотрубки, графит, пористые полимеры) [134–136]. Носители на основе углерода характеризуются электронной проводимостью и стабильностью в водных средах [137]. Одним из самых распространенных органических носителей стал активированный уголь, благодаря его коммерческой доступности и инертной природе [138]. Это в основном микропористый материал (<2 нм), характеризующийся высокими значениями удельной площади поверхности. Несмотря на наличие развитой поверхности, микропористая структура активированного угля ограничивает диффузию субстратов как в его поры, так и из них, что приводит к снижению активности катализаторов на его основе. Кроме того, процессы модификации для активированных углей неконтролируемы, поэтому направленная настройка кислотно-основных свойств будущего носителя становится невозможной.

Углеродные нанотрубки имеют некоторые преимущества перед активированными углями, например, более низкую плотность и, соответственно, большую доступность активных центров. В частности, доступная внутренняя поверхность нанотрубок может выполнять роль «нанореактора», что обеспечивает повышение селективности реакции по целевому продукту или промежуточному соединению и способствует повышению активности [139].

В работе [106] в гидродеоксигенации гваякола (270°C, 4 МПа H₂) были испытаны рутениевые катализаторы, нанесенные на углеродные носители: многослойные углеродные нанотрубки (MWCNT), углеродный аэрогель (CARF), сажу (Vulcan carbon), активированный уголь (AC) и графит (Graphite). Конверсия ГДО гваякола на катализаторах уменьшалась в ряду: Ru/MWCNT (98%) > Ru/AC (96%) > Ru/CARF (82%) > Ru/Vulcan carbon (77%) > Ru/graphite (15%). Катализатор Ru/MWCNT демонстрировал не только самую высокую конверсию гваякола 98%, но и самый высокий выход циклогексана – 35%, в то время как для остальных катализаторов он не превышал 25%. Более высокую активность Ru/MWCNT связывали с большим содержанием мезопор в материале MWCNT по сравнению с другими углеродными носителями, что обеспечивало более высокую доступность реагентов к частицам Ru, осажденным в порах.

Результаты, полученные в работе [108] так же показали, что выбор носителя влияет на активность и селективность каталитической системы. Для катализаторов на основе активированного угля (Re/AC), углеродного материала, имеющего структуру графита (Re/HSAG), и многослойных углеродных нанотрубок (Re/MWCNT-X) основным полученным продуктом при ГДО гваякола был фенол с селективностью в диапазоне от 58 до 73% (350°C, 5 МПа H₂). В случае катализатора Re/CNT (на основе углеродных нанотрубок), была отмечена высокая селективность по пирокатехину (44%). Кроме того, примечательно, что Re/CNT продемонстрировал самую высокую селективность по отношению к крезолу (15%) и метиланизолу (8%) и самую низкую селективность по отношению к фенолу (16%).

В работе [140] была синтезирована серия Pd-катализаторов, нанесенных на пористые углеродные наносферы: Pd@APF, Pd@APF-H₂O₂(2.3 нм) и Pd@APF-H₂O₂(6.4 нм). Они были испытаны в реакции ГДО ванилина (20-140°C, 4 МПа H₂). Кислородсодержащие функциональные группы (-COOH) на поверхности этих углеродных носителей, полученные после обработки материала H₂O₂, представляли собой кислотные центры Брэнстеда, способствующие разрыву связи С-О производных биомассы (рис. 20).

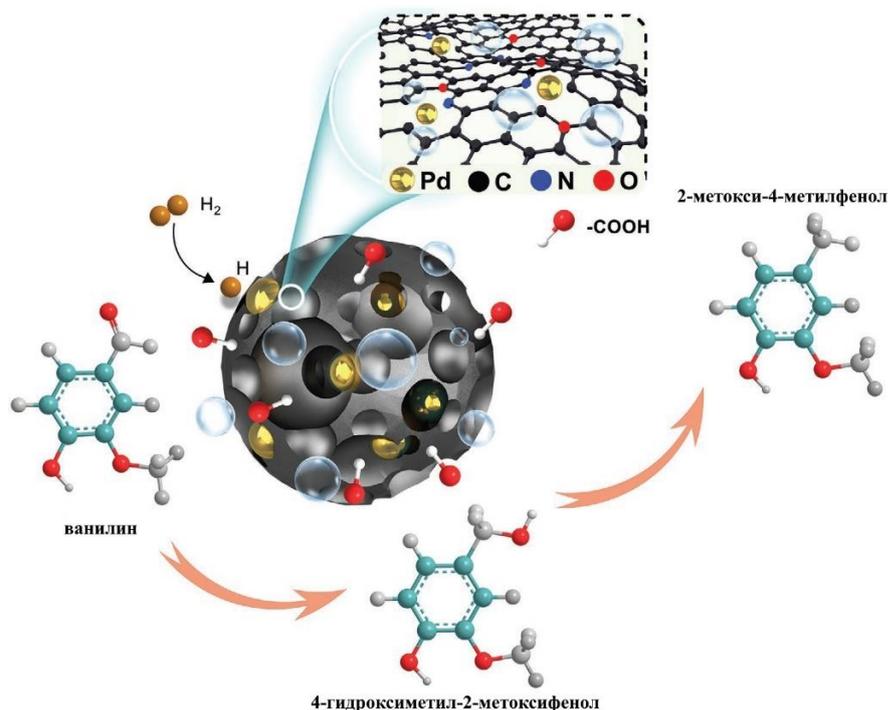


Рисунок 20. Строение палладиевого катализатора на основе углеродных наносфер [140].

Рост содержания кислородсодержащих групп на поверхности наносфер привел к росту гидрофильности и дисперсности катализатора в водных растворах. Кроме того, обработка пероксидом водорода позволила увеличить конверсию ванилина до 2-метокси-5-метилфенола с 0 до 99%. Однако, дальнейшего превращения субстрата до продукта полной гидродеоксигенации добиться не удалось.

Поиск перспективных углеродных носителей для создания катализаторов ГДО привел исследователей к изучению в данном процессе катализаторов на основе различных классов микро-/мезопористых углеродных полимеров: ковалентно-органических (COF, Covalent Organic Framework) [141], металл-органических (MOF, Metal-Organic Framework) [142,143] и пористых органических полимеров (POP, Porous Organic Polymer) [144,145]. При этом особое место среди такого типа носителей занимают именно POP: в отличие от MOF и COF, синтез которых традиционно осуществляется с помощью обратимых реакций конденсации, POP синтезируют с помощью необратимых реакций кросс-сочетания, что определяет их более прочную структуру. Это обеспечивает высокую стабильность POP во многих агрессивных средах [146].

В гидродеоксигенации ванилина были протестированы палладиевые катализаторы на основе металл-органического каркаса MIL-101(Cr), его сульфированного аналога SO₃H-MIL-101(Cr) и угля [109]. За 2 часа при температуре 100°C и давлении H₂ 0.5 МПа, на катализаторе Pd/SO₃H-MIL-101(Cr) конверсия ванилина составила 100% при 100% селективности по 2-метокси-4-метилфенолу. В то же время Pd/MIL-101(Cr) и коммерчески доступный Pd/C демонстрировали более низкую конверсию ванилина (86 и 55%, соответственно), селективность по 2-метокси-4-метилфенолу для них составила 82 и 22%, соответственно. Более высокие показатели активности и селективности для Pd/SO₃H-MIL-101(Cr) связывают с большим содержанием мезопор в материале SO₃H-MIL-101(Cr) по сравнению с углем, а также большей кислотностью этого носителя по сравнению как с MIL-101(Cr), так и с углем.

В работе [107] сравнивали катализаторы на основе фосфида кобальта, нанесенного на ряд материалов: пористый органический полимер, синтезированный на основе трифениламина (POP), TiO₂, Al₂O₃, уголь (C) и уголь, допированный азотом (NC). Катализатор на основе POP (Co_xP@POP) демонстрировал самую высокую конверсию ванилина (вплоть до 100%), в то время как для катализаторов Co_xP@TiO₂, Co_xP@Al₂O₃, Co_xP@C и Co_xP@NC этот показатель составил 38, 60, 70 и 78%, соответственно. Кроме того, катализатор на основе пористого органического полимера демонстрировал высокую селективность по продуктам гидродеоксигенации 2-метокси-4-метилфенолу (82%) и п-крезолу (18%). Столь высокая активность Co_xP@POP в реакции ГДО по сравнению с другими катализаторами может быть объяснена особыми свойствами POP: высокой площадью поверхности, обеспечивающей быструю и легкую диффузию субстрата и продукта, упрощенной адсорбцией органических субстратов на пористом каркасе за счет гидрофобных и π-π взаимодействий между ароматическим альдегидом и ароматическим

каркасом POP, а также наличием в его структуре азотсодержащих групп, обеспечивающих передачу электронной плотности на поверхность металла.

На основе наносферического мезопористого резорцин-формальдегидного полимера были синтезированы катализаторы Ru-NSMR и Pd-NSMR, которые затем были испытаны в гидродеоксигенации гваякола [110]. Основным продуктом реакции в обоих случаях был продукт гидрирования гваякола – 2-метоксициклогексанол, а циклогексана – продукта полной гидродеоксигенации – в составе продуктов реакции обнаружено не было. Катализатор Ru-NSMR проявил большую активность, чем Pd-NSMR. В то же время, следует отметить, что палладиевый катализатор на основе мезопористого полимера был активнее, чем Pd/C, что авторы статьи связывают с упрощением адсорбции гваякола, обусловленному мезопористой структурой носителя NSMR и π - π взаимодействию гваякола с ароматическими звеньями полимера.

Привлекательными структурами для использования в качестве носителей для каталитических систем на основе наночастиц и комплексов переходных металлов становятся также такие материалы, как пористые ароматические каркасы (PAF, Porous Aromatic Framework). Они представляют собой пористые структуры, состоящие из соединенных между собой бензольных колец и характеризующиеся высокой площадью поверхности (500–5600 м²/г). Их структурные параметры и физико-химические характеристики задаются условиями синтеза и особенностями строения исходного мономера [147]. Более того, тонкая настройка свойств получаемого материала возможна благодаря модификации его структуры различными функциональными группами.

PAFs обладают прочным каркасом, обеспечиваемым углерод-углеродными ковалентными связями между его молекулярными звеньями. Благодаря этому такие материалы обладают высокой термической и механической стабильностью, а также устойчивы в агрессивных водных, кислотных и щелочных средах. Также по сравнению со многими популярными носителями, например, цеолитами, SiO₂ и Al₂O₃, они устойчивы в среде бионефти.

Катализаторы на основе PAF были успешно испытаны в реакциях гидрирования [91,148], гидроформилирования [149] и эпоксицирования [150]. Так, активные и селективные рутениевые катализаторы на основе пористых ароматических каркасов были испытаны в гидрировании левоулиновой кислоты – компонента целлюлозной части бионефти [151]. Катализатор Ru-PAF-30(COD) оказался наиболее активным в указанной реакции благодаря высокой удельной поверхности и высокой дисперсности наночастиц рутения. Катализаторы на основе модифицированных носителей Ru-PAF-30-SO₃H(COD) и Ru-PAF-30-NH₂ демонстрировали высокую стабильность

благодаря наличию функциональных групп в структуре носителя. Комбинация высокодисперсных наночастиц рутения с Брэнстедовскими кислотными центрами (сульфогруппами) в Ru-PAF-30-SO₃H(COD) позволила получить достаточно высокий выход димера леулиновой кислоты (22%).

Таким образом, пористые ароматические каркасы представляются перспективными материалами для синтеза катализаторов ГДО, благодаря их пористой структуре, высокой стабильности в водно-кислотных средах, широкому разнообразию методов модификации. Между тем, количество исследований, посвященных изучению катализаторов гидродеоксигенации компонентов лигнинной бионефти на основе наночастиц благородных металлов нанесенных в поры этих органических углеродных полимеров, ограничено.

3. Экспериментальная часть²

3.1. Реактивы, использованные в работе

При синтезе пористых ароматических каркасов и катализаторов на их основе использовали следующие вещества:

- Тетрафенилметан, приготовленный по методике [152];
- Бром (Русхим, ч.)
- Бифенил-4,4'-диборная кислота (Aldrich, 95%);
- Трифенилфосфин (Sigma-Aldrich, 99%)
- Соляная кислота (Сигма-тек, х.ч.),
- Пероксид водорода (тех., Русхим)
- Боргидрид натрия (Aldrich, 98%);
- Этанол (Иреа 200, х.ч.);
- Диметилформаид (Химмед, х.ч.);
- Тетрагидрофуран (Химмед, х.ч.);
- Карбонат калия (Реалхим, ч);
- Хлорид натрия (Химмед, 99%);
- Гидроксид натрия (Экос-1. х.ч.);

² При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

- [1] Куликов Л.А., Баженова М.А., Макеева Д.А., Теренина М.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидрирование соединений лигнинной фракции бионефти в присутствии катализаторов на основе пористого ароматического каркаса // *Нефтехимия*. – 2022. – Vol. 62, № 6. – P. 825–836.
- [2] Bazhenova M.A., Kulikov L.A., Makeeva D.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of Lignin-Based Compounds over Ruthenium Catalysts Based on Sulfonated Porous Aromatic Frameworks // *Polymers (Basel)*. – 2023. – Vol. 15, № 23. – P. 4618.
- [3] Kulikov L.A., Bazhenova M.A., Bolnykh I.S., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydroconversion of Guaiacol Family Molecules Over Platinum Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks // *Catalysis Letters*. – 2024. – №154. – P.6106-6122.
- [4] Bazhenova M.A., Kulikov L.A., Bolnykh Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks for vanillin hydrogenation: Tuning the activity and selectivity by introducing functional groups // *Catalysis Communication*. – 2022. – Vol. 170. – P. 106486.
- [5] Куликов Л.А., Баженова М.А., Больных Ю.С., Макеева Д.А., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Алкилирование гваякола спиртами на пористых ароматических каркасах, модифицированных сульфогруппами // *Нефтехимия*. – 2022. – Vol. 62, № 6. – P. 932–941.
- [6] Калинина М.А., Куликов Л.А., Чередниченко К.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Влияние сульфо-групп в структуре пористых ароматических каркасов на активность платиновых катализаторов в гидродеоксигенации компонентов лигнинной бионефти // *Нефтехимия*. – 2021. – Vol. 61, № 5. – P. 692–703.
- [7] Куликов Л.А., Макеева 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. – Vol. 61, № 4. – P. 461–472.

- Трифенилфосфин (Sigma-Aldrich, 95%);
- Ацетат палладия (II) (Aldrich, 97%)
- Хлорсульфоновая кислота (Sigma-Aldrich, 99%);
- Дихлорметан (Компонент-реактив, х.ч.)
- Ацетон (Экрос, ос.ч.);
- Серная кислота (СигмаТек, х.ч.);
- Хлороформ (х.ч. Компонент-Реактив)
- 1,5-циклооктадиен (Sigma-Aldrich, 99%);
- Параформальдегид (95%, Sigma-Aldrich),
- Оксид фосфора (V) (х.ч., Химмед)
- Хлорид рутения (Aurat Russia, $\geq 46.5\%$ Ru)
- Триэтиламин (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, USA, 98%)
- Ацетон (Компонент-Реактив, х.ч.)
- Тетрахлорпалладат калия (Sigma–Aldrich, 98%);
- Гексахлорплатиновая (IV) кислота гексагидрат (Merck, ч)
- Тетраамминплатина (II) хлорид гидрат (Sigma-Aldrich, 98%)
- н-Додекан (Acros Organics, 99%);
- Уксусная кислота (Русхим х.ч.)
- Изопропанол (Компонент-реактив, х.ч.)

В качестве субстратов в работе были использованы следующие реактивы:

- Гваякол (ABCR, 98%);
- Вератрол (Sigma-Aldrich, >99%);
- Пирокатехин (Sigma-Aldrich, >99%);
- 2-метокси-4-этилфенол (Sigma-Aldrich, >99%);
- 2-метокси-4-пропилфенол (Sigma-Aldrich, >99%);
- 2-метокси-4-аллилфенол (Sigma-Aldrich, >99%);
- 2,6-диметоксифенол (Sigma-Aldrich, >99%);
- 2,6-диметокси-4-метилфенол (Sigma-Aldrich, >99%);
- 2,6-диметокси-4-аллилфенол (Sigma-Aldrich, >99%);
- 4-этилфенол (Sigma-Aldrich, >99%);
- О-крезол (ABCR, 98%);
- П-крезол (ABCR, 98%);
- Ванилин (Русхим, 99 %)

- Салициловый альдегид (ACROS Organics, 99%)
- Анисовый альдегид (ACROS Organics, 99%)
- 2-метоксигидрохинон (Sigma-Aldrich, >99%);
- Циклогексанол (Экос-1, х.ч.)

Чистота субстратов контролировалась методом газо-жидкостной хроматографии. Очистку растворителей проводили по описанным в литературе методикам.

3.2. Синтез пористых ароматического каркаса

Синтез тетракис-(4-бромфенил)метана

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную капельной воронкой, якорем магнитной мешалки и обратным холодильником с щелочной ловушкой, помещали тетрафенилметан (13.5 г, 42.1 ммоль) и аккуратно прибавляли по каплям бром (15 мл, 90.3 ммоль). Далее реакцию вели еще в течение 5 часов. По истечении указанного времени к полученному тёмно-оранжевому продукту прибавляли этанол (300 мл). Осадок отделяли фильтрованием и промывали насыщенным раствором NaHSO_3 (3×120 мл). После высушивания осадка в вакууме при 60°C был получен светло-желтый порошок тетракис-(4-бромфенил)метана массой 19.8 г. Выход продукта составил 76%. Схема синтеза представлена на рисунке 21.

ЯМР ^1H δ (м.д.) (ДМСО- d_6): 7.03 (8H, d, $J=8.62$ Гц); 7.50 (8H, d, $J=8.53$ Гц).

ЯМР ^{13}C δ (м.д.) (ДМСО- d_6): 63.26; 119.99; 131.12; 132.40; 144.57.

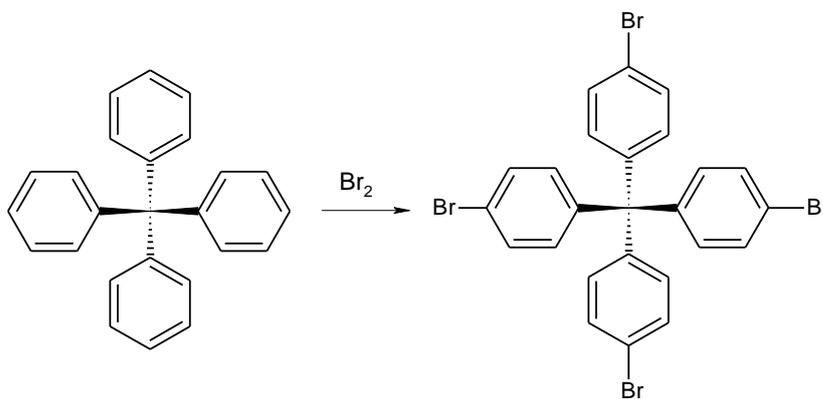


Рисунок 21. Схема синтеза тетракис-(4-бромфенил)метана

Синтез материала PAF-30 [153]

В одnogорлой колбе емкостью 250 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, растворяли тетраakis-(4-бромфенил)метан (2 г, 3.14 ммоль) и бифенил-4,4'-диборную кислоту (1.52 г, 6.29 ммоль) в 100 мл ДМФА. К полученному раствору добавляли ацетат палладия Pd(OAc)₂ (70.6 мг, 0.314 ммоль), трифенилфосфин PPh₃ (452 мг, 1.726 ммоль) и 2М раствор карбоната калия K₂CO₃ (13 мл, 26 ммоль). Раствор дегазировали методом «freeze-pump-thaw» после чего колбу оснастили обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и вели реакцию при интенсивном перемешивании в течение 24 часов, поддерживая температуру 140°C. Выпавший осадок отфильтровывали, переносили в стакан емкостью 100 мл и обрабатывали в течении 40 минут раствором концентрированной концентрированной HCl (50 мл) с добавлением H₂O₂ (200 мкл) в воде (50 мл) для удаления остатков палладия. Затем осадок вновь отфильтровывали и промывали ТГФ (200 мл), хлороформом (60 мл) и этанолом (200 мл). После высушивания в вакууме в течение 6 часов был получен светло-серый порошок пористого ароматического каркаса PAF-30 массой 1.74 г. Схема синтеза представлена на рисунке 22.

ЯМР ТВ. ТЕЛА ¹H MAS δ (м.д.): 7.8

ЯМР ТВ. ТЕЛА ¹³C CP MAS δ (м.д.): 66, 129, 132, 141, 147

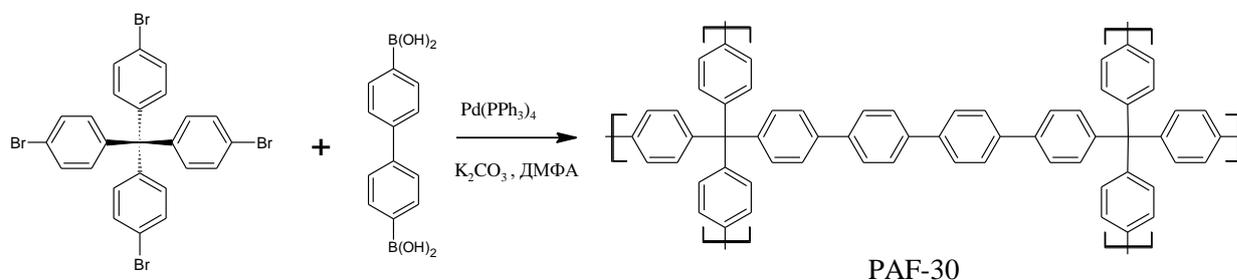


Рисунок 22. Схема синтеза пористого ароматического каркаса PAF-30

Синтез материалов PAF-30-SO₃H/2.5, PAF-30-SO₃H/5.0 и PAF-30-SO₃H/7.5

В одnogорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали PAF-30 (500 мг), добавляли дихлорметан (25 мл) и охлаждали до 0°C. К полученной суспензии медленно добавляли хлорсульфоновую кислоту HSO₃Cl (100 мкл, 167 мкл и 250 мкл для синтеза PAF-30-SO₃H/2.5, PAF-30-SO₃H/5.0 и PAF-30-SO₃H/7.5 соответственно) и перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. После завершения реакции суспензию выливали в стакан со льдом, твердый продукт

отфильтровывали, дважды промывали водой до нейтрального pH промывного раствора, ТГФ (50 мл) и выдерживали в вакууме в течение 3 часов. Продукт представлял собой порошок светло-голубого (PAF-30-SO₃H/2.5), голубого (PAF-30-SO₃H/5) и синего (PAF-30-SO₃H/7.5) цвета, массой 504, 510 и 523 мг соответственно. Схема синтеза представлена на рисунке 23.

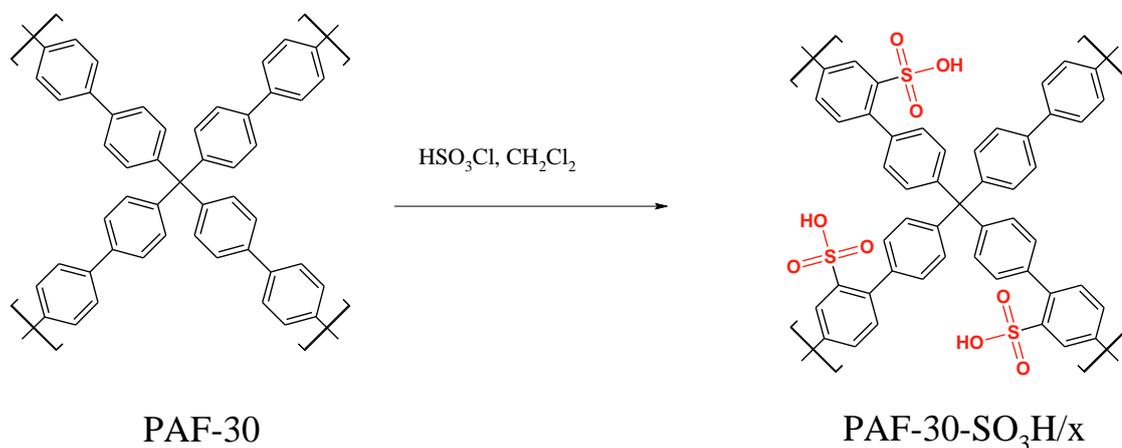


Рисунок 23. Схема синтеза сульфированных полимеров

Синтез материала PAF-30-NH₂ [154]

Трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, обратным холодильником и капельной воронкой помещали в баню со льдом, а затем наливали охлажденную до 0°C трифторуксусную кислоту (50 мл). В полученный раствор поместили PAF-30 (1 г) и перемешивали в течение 20 мин, после чего медленно добавляли 300 мкл дымящей азотной кислоты. Суспензию перемешивали в течение 10 часов, а затем её выливали в охлажденную воду и фильтровали осадок, который далее промывали водой (100 мл), этанолом (100 мл) и сушили в вакууме в течение 8 часов. Так был получен материал PAF-30-NO₂. Полученный образец (0.8 г) поместили в одnogорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, и приготовили его суспензию в 150 мл ТГФ, после чего добавляли к ней хлорид олова (11 г, 48.7 ммоль). Полученную смесь кипятили при перемешивании в течение 6 часов, затем охлаждали и добавляли 10%-ый раствор NaOH (50 мл). Полученный твердый продукт отфильтровали и несколько раз промывали 10%-м раствором NaOH при перемешивании для полного удаления остатков соединений олова, а затем промывали водой (100 мл), ТГФ (100 мл) и сушили в вакууме в течение 6 часов. Продукт представлял собой порошок желтого цвета массой 525 мг. Общая схема синтеза представлена на рисунке 24.

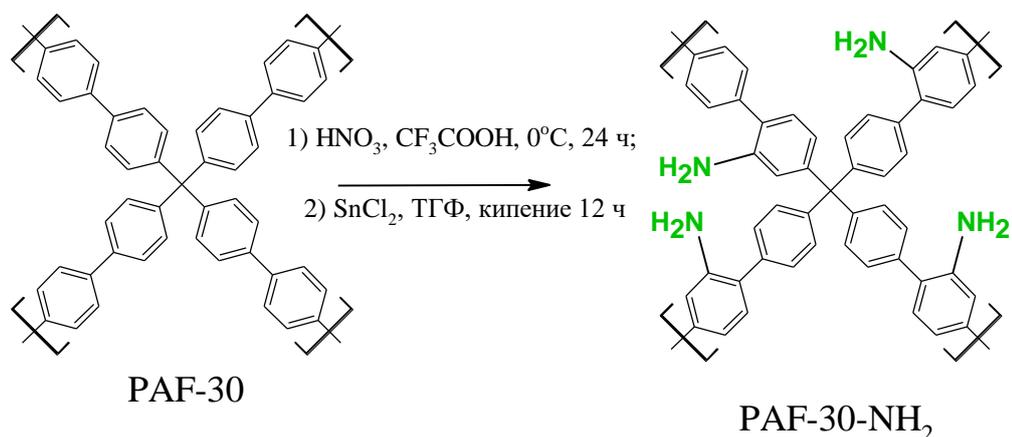


Рисунок 24. Схема синтеза пористого ароматического каркаса, модифицированного амино-группами.

Синтез материала PAF-30-TEA [155]

Синтез носителя PAF-30-TEA проводили в две стадии. На первой стадии был синтезирован хлорметилованный материал PAF-30-CH₂Cl [156]. В круглодонную колбу (объемом 50 мл), снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, помещали параформальдегид (1 г) и концентрированную HCl (20 мл). После растворения параформальдегида к смеси добавляли P₂O₅ (4 г), ледяную AcOH (6.0 мл) и помещали пористый полимер PAF-30 (200 мг). Реакцию проводили при 90°C в течение 3 дней. Полученный материал отделяли фильтрованием, промывали водой (4 x 50 мл) и этанолом (2 x 50 мл), а затем сушили в вакууме в течение 5 часов при 70°C. Полученный материал представлял собой желтый порошок массой 192 мг.

Полученный полимер PAF-30-CH₂Cl (150 мг) помещали в колбу объемом 100 мл, добавляли триэтиламин (30 мл) и кипятили с обратным холодильником в течение 3 дней. Твердый продукт затем отфильтровывали, промывали 1 М NaOH (50 мл), водой (50 мл), этанолом (50 мл) и окончательно сушили в вакууме. Полученный материал PAF-30-[CH₂NEt₃]⁺OH⁻ массой 164 мг был назван PAF-30-TEA. Общая схема синтеза представлена на рисунке 25.

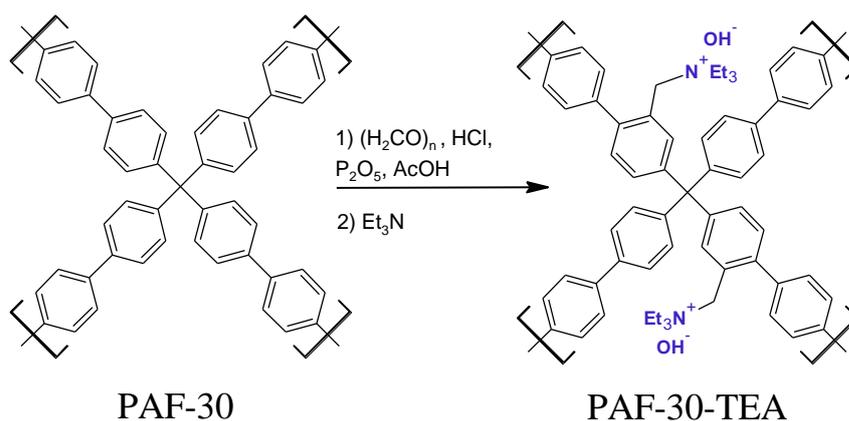


Рисунок 25. Схема синтеза PAF-30 модифицированного четвертичными аммониевыми группами.

3.3. Синтез катализаторов

Синтез Pd-PAF-30 [155]

В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещали PAF-30 (100 мг) и перемешивали с раствором Pd(OAc)₂ в хлороформе (10 мл 1.9 ммоль/л) при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем к полученной суспензии по каплям добавляли раствор 80 мг боргидрида натрия в 5 мл водно-метанольной смеси (1:1 мл) и перемешивали в течение 12 часов. Реакционная смесь постепенно темнела. После реакции полученный твердый продукт отделяли центрифугированием, промывали этанолом (2 × 50 мл), водой (2 × 50 мл), ТГФ (2 × 50 мл) и высушивали в вакууме.

Синтез Pd-PAF-30-SO₃H/7.5, Pd-PAF-30-TEA, Pd-PAF-30-NH₂ [155]

Процедура синтеза аналогична описанной выше, но для Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 и Pd-PAF-30-NH₂ пропитку носителя проводили из раствора Pd(OAc)₂ в метаноле (10 мл 1.9 ммоль/л), а для синтеза Pd-PAF-30-TEA – из раствора K₂[PdCl₆] в метаноле (10 мл 1.9 ммоль/л). Также катализатор на основе PAF-30-SO₃H/7.5 после центрифугирования дополнительно промывали уксусной кислотой (50 мл) для удаления остаточных катионов Na⁺.

Синтез Ru-PAF-30 [157]

В колбе объемом 25 мл, снабженной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, готовили раствор RuCl₃ (10.8 мг, 0.052 ммоль) в 10 мл этанола. Затем к полученному раствору добавляли 100 мг пористого ароматического каркаса PAF-30 и вели перемешивание суспензии в течение суток. Далее смесь упаривали на роторном испарителе,

к сухому остатку добавляли 5 мл этанола, перемешивали и к получающейся суспензии добавляли по каплям 10 мл охлажденного раствора NaBH_4 (400 мг, 10.5 ммоль) в системе вода-метанол (1:1), после чего вели перемешивание еще в течение суток. Полученный серый осадок выделяли фильтрованием и промывали этанолом (50 мл), водой (50 мл), снова этанолом (50 мл) и хлористым метиленом (50 мл), затем высушивали в вакууме в течение 4 ч.

Синтез Ru(COD)-PAF-30

В одnogорлой колбе объемом 25 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, готовили раствор RuCl_3 (10.8 мг, 0.052 ммоль) в 10 мл этанола и 1,5-циклооктадиена (1 мл). Затем к полученному раствору добавляли 100 мг пористого ароматического каркаса PAF-30 и перемешивали суспензию в течение суток. Далее при перемешивании к суспензии добавляли по каплям 5 мл охлажденного раствора NaBH_4 (200 мг, 10.5 ммоль) в системе вода-метанол (1:1), после чего вели перемешивание еще в течение суток. Полученный осадок серого цвета выделяли фильтрованием и промывали этанолом (50 мл), дважды водой (50 мл), снова этанолом (50 мл) и затем высушивали в вакууме в течение 4 ч.

Синтез Ru-PAF-30-SO₃H/X (X = 2.5, 5, 7.5).

RuCl_3 (10.8 мг, 0,052 ммоль) и 10 мл этанола помещали в одnogорлую колбу емкостью 25 мл, снабженную якорем магнитной мешалки. После растворения RuCl_3 к смеси добавляли 100 мг PAF-30-SO₃H/X и полученную суспензию оставляли перемешиваться на 24 часа. Затем охлаждали до 0°C и к суспензии по каплям при интенсивном перемешивании добавляли 15 мл охлажденного раствора NaBH_4 (400 мг, 21 ммоль) в системе вода/метанол (1:1); затем реакционную смесь перемешивали еще в течение 24 часов. Полученный серый осадок отфильтровывали, промывали этанолом (50 мл), уксусной кислотой (50 мл), водой (50 мл), этанолом (50 мл) и сушили в вакууме в течение 4 ч. Уксусную кислоту использовали для удаления остаточных катионов Na^+ .

Синтез Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/X (X = 2.5, 5, 7.5)

Процедура аналогична описанной выше, но в синтезе данных катализаторов на стадии приготовления раствора RuCl_3 был добавлен 1,5-циклооктадиен (0.125 мл).

Синтез Pt-PAF-30 [157]

В колбе объемом 25 мл, снабженной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, готовили раствор $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (12.4 мг, 0.024 ммоль) в 10 мл ацетона. Затем к полученному раствору добавляли 100 мг пористого ароматического каркаса PAF-30

и вели перемешивание суспензии в течение суток. Далее смесь упаривали на роторном испарителе, к сухому остатку добавляли 5 мл этанола, перемешивали и к получающейся суспензии добавляли по каплям 10 мл охлажденного раствора NaBH_4 (100 мг, 2.6 ммоль) в системе вода-метанол (1:1), после чего вели перемешивание еще в течение суток. Полученный серый осадок выделяли фильтрованием и промывали этанолом (50 мл), водой (50 мл), снова этанолом (50 мл) и хлористым метиленом (50 мл), затем высушивали в вакууме в течение 4 ч.

Синтез Pt-PAF-30-SO₃H/5 [158]

В односторонней колбе объемом 25 мл, снабженной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, готовили раствор $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (12.4 мг, 0.024 ммоль) в 10 мл ацетона. Затем к полученному раствору добавляли 100 мг пористого ароматического каркаса PAF-30-SO₃H/5 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 NaBH_4 (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), 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.

Синтез Pt(N)-PAF-30-SO₃H/X, X=5 и 7.5

Раствор $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (8.56 мг) в этаноле (7 мл) и воде (5 мл) помещали в круглодонную колбу объемом 50 мл и снабженную якорем магнитной мешалки перемешивали при 70°C в течение 1 часа. Затем добавляли 100 мг PAF-30-SO₃H/x и получившуюся суспензию перемешивали еще в течение 24 ч при той же температуре. После этого осадок отделяли фильтрованием и диспергировали в этаноле (10 мл). Полученную суспензию охлаждали до 0°C и по каплям добавляли охлажденный раствор NaBH_4 (150 мг) в 20 мл водно-этанольной смеси (1:1). Полученную смесь перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Твердый продукт отфильтровывали и дважды промывали водой (50 мл) и уксусной кислотой (30 мл). Полученный катализатор снова отфильтровывали и промывали водой (50 мл) до нейтрального значения pH, затем этанолом (50 мл) и ТГФ (50 мл). Полученные платиновые катализаторы сушили в вакууме при 70°C.

3.4. Проведение каталитических экспериментов

Все реакции гидрирования-деоксигенации проводили в стальном автоклаве, снабженном якорем магнитной мешалки. В пробирку помещали рассчитанные количества катализатора (2-5 мг), субстрата (0.24-0.45 ммоль) и растворителя (300-500 мкл), автоклав герметизировали, наполняли водородом до давления 3 МПа и помещали в печь, снабженную термопарой и терморегулятором, предварительно нагретую до необходимой температуры (70-350 °С). Отсчет времени реакции начинали с момента нагрева автоклава до требуемой температуры. По окончании реакции автоклав охлаждали ниже комнатной температуры и разгерметизировали. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

Анализ продуктов реакции

Продукты реакции анализировали методом газо-жидкостной хроматографии. Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе «Hewlett-Packard» с пламенно-ионизационным детектором и колонкой 50 м × 0.32 мм × 0.52 μm (привитая фаза HP-1). В качестве газа-носителя использовали гелий при постоянном давлении 1.5 атм. Запись и анализ хроматограмм проводили на компьютере с использованием программы HP ChemStation Rev. A. 06. 01 (403). Условия анализа приведены в таблице 3.

Таблица 3. Условия ГЖХ анализа продуктов реакции.

Температура детектора, °С	300
Температура испарителя, °С	300
Начальная температура колонки, °С	40
Конечная температура колонки, °С	250
Скорость нагрева колонки, °С/мин	10
Время до начала нагрева, мин	5
Время после окончания нагрева, мин	25

Для анализа многокомпонентных смесей использовали метод газовой хромато-масс-спектрологии на приборе Leco Pegasus® GC×GC-HRT 4D с параллельным детектированием компонентов на времяпролетном масс-спектрометре и пламенно-ионизационном детекторе. Оборудование приобретено за счет средств Программы развития Московского университета. Установление структуры компонентов осуществляли при помощи анализа масс-спектров, используя библиотеку NIST v.2.3 от 04.05.2017.

Оценку количества получаемых продуктов проводили по площадям пиков на хроматограмме, зарегистрированной с помощью ПИД-детектора.

Для идентификации субстратов и продуктов реакции использовали времена удерживания соответствующих эталонных стандартов. Для расчета конверсии (*Conv*, %) была использована следующая формула:

$$Conv (\%) = \frac{\sum_i S_i - S_{\text{субстрата}}}{\sum_i S_i} \times 100\% \quad (1)$$

где S_i – площади пиков компонентов реакционной смеси, выраженные в % или единицах мВ×мин.

Для количественного анализа использовали метод абсолютной калибровки. Для расчета селективности (*Sel*, %) и выхода (*n*, %) каждого *i*-го продукта реакции использовали следующие формулы:

$$Sel_i (\%) = \frac{S_i}{\sum_i S_i - S_{\text{субстрата}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$n_i = \frac{Conv (\%) \times Sel_i (\%)}{100 \%} \quad (3)$$

Активность катализаторов (*A*, ч⁻¹) рассчитывали, как отношение количества прореагировавшего субстрата ($v_{\text{субстрата}}$, моль) к количеству металла (v_{Me} , моль) в единицу времени (*t*, ч) с учетом дисперсности наночастиц металла в катализаторе (*D*) [159]:

$$A = \frac{Conv (\%) \times v_{\text{субстрата}}}{t(\text{ч}) \times v_{Me} \times D \times 100 \%} \quad (4)$$

Дисперсность наночастиц металла в катализаторах, характеризующая долю атомов металла на поверхности наночастицы, рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{X}{d_{Me}} \quad (5)$$

где d_{Me} (нм) – значение максимума распределения частиц по размерам, полученное путем статистической обработки микрофотографий просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), *X* (нм) – параметр, характеризующий отношение атомарного объема фазы металла к величине площади поверхности частицы, индивидуальный для каждого металла: Pd – 0.885 нм, Pt – 1.03 нм, Ru – 0.91 нм [140] [141].

3.5. Аналитическое оборудование

Полученные пористые ароматические каркасы и катализаторы на их основе были исследованы методами ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), элементного CHNS анализа, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, кислотно-основного титрования и РФЭ-спектроскопии.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры регистрировали в диапазоне 4000–500 см⁻¹ на приборе Nicolet “IR-200” (Thermo Scientific) с использованием метода многократного нарушения полного внутреннего отражения при помощи приставки Multi-Reflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм.

Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота. Регистрацию изотерм адсорбции-десорбции азота проводили при температуре 77 К на приборе Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics). Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 120°C в течение 6 ч. Расчет площади поверхности проводили с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (BET) на основе данных адсорбции в диапазоне относительных давлений $P/P_0 = 0.05–0.2$. Распределение пор по размерам для всех полученных образцов было рассчитано с использованием модели 2D-NLDFT для адсорбции N₂ на углеродных материалах со стандартными щелевыми порами с использованием программного обеспечения SAIEUS. Общий объем пор был определен исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 = 0.965$.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения. Анализ катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) проводили на приборе JEOL JEM-2100F/Cs/GIF (разрешение изображения: 0.19 нм). Потенциал электронного пучка составлял 200 кВ. Исследование катализаторов методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было выполнено на приборе Libra 200 FE HR при ускоряющем напряжении 200 кВ. Обработку микрофотографий производили с помощью программного обеспечения ImageJ.

Элементный анализ. Содержание металлов в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000 (SHIMADZU). Содержание серы и азота в материалах изучено с использованием элементного CHNS-анализатора Thermo Flash 2000, с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХС РАН».

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Исследования катализаторов с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на приборе VersaProbe II PHI 5000. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматизированное Al K α излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощностью 50 Вт. Шкалу энергии связи прибора калибровали по линиям Au 4f – 84.0 эВ и Cu 2p $_{3/2}$ – 932.6 эВ. Энергия пропускания энергоанализатора – 117.4 эВ (обзорный спектр), 23.5 эВ (отдельные линии). Анализ спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца (GL20). Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C 1s с энергией связи 284.5 эВ.

Потенциометрическое кислотно-основное титрование. Для измерения концентрации сульфогрупп использовали методику, описанную в работе [161]. Бюретку заполняли 0.01 М раствором гидроксида натрия и закрывали известково-натриевой трубкой. В колбу для титрования емкостью 200–250 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, вносили 0.0500 г навески материала и 0.0300 г NaCl (для повышения ионной силы раствора и облегчения массопереноса ионов H $^+$), а затем добавляли 50.00 г NaCl. мл воды. Полученную смесь интенсивно перемешивали в течение 15 мин перед регистрацией начального значения рН для достижения равновесия. Смесь титровали раствором NaOH, записывая значения рН через пять минут после каждого добавления титранта.

4. Обсуждение результатов³.

4.1. Синтез и модификация пористых ароматических каркасов

Для получения пористых ароматических каркасов, модифицированных функциональными группами, предварительно был синтезирован полимер PAF-30 при помощи реакции кросс-сочетания Сузуки между тетракис-(*p*-бромфенил)метаном и 4,4-дифенилдиборной кислотой [162,163] (рис. 26).

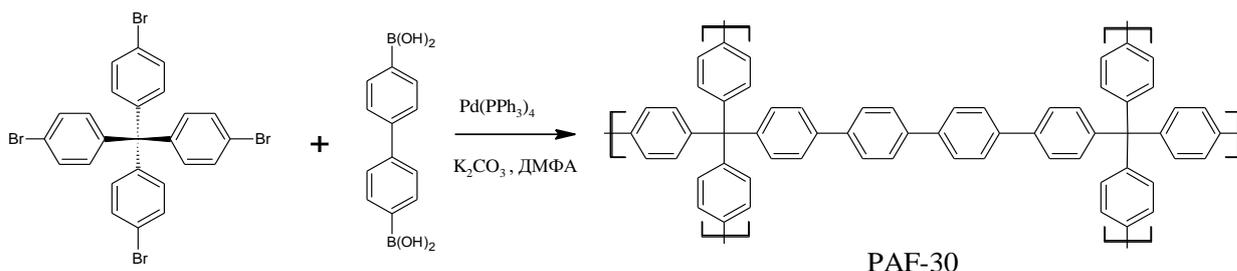


Рисунок 26. Схема синтеза пористого ароматического каркаса PAF-30.

По данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота удельная площадь поверхности синтезированного материала составила $484 \text{ м}^2/\text{г}$, а общий объем пор –

³ При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

- [1] Куликов Л.А., Баженова М.А., Макеева Д.А., Теренина М.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидрирование соединений лигнинной фракции бионефти в присутствии катализаторов на основе пористого ароматического каркаса // *Нефтехимия*. – 2022. – Vol. 62, № 6. – P. 825–836.
- [2] Bazhenova M.A., Kulikov L.A., Makeeva D.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of Lignin-Based Compounds over Ruthenium Catalysts Based on Sulfonated Porous Aromatic Frameworks // *Polymers (Basel)*. – 2023. – Vol. 15, № 23. – P. 4618.
- [3] Kulikov L.A., Bazhenova M.A., Bolnykh I.S., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydroconversion of Guaiacol Family Molecules Over Platinum Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks // *Catalysis Letters*. – 2024. – №154. – P.6106-6122.
- [4] Bazhenova M.A., Kulikov L.A., Bolnykh Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks for vanillin hydrogenation: Tuning the activity and selectivity by introducing functional groups // *Catalysis Communication*. – 2022. – Vol. 170. – P. 106486.
- [5] Куликов Л.А., Баженова М.А., Больных Ю.С., Макеева Д.А., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Алкилирование гваякола спиртами на пористых ароматических каркасах, модифицированных сульфогруппами // *Нефтехимия*. – 2022. – Vol. 62, № 6. – P. 932–941.
- [6] Калинина М.А., Куликов Л.А., Чередниченко К.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Влияние сульфо-групп в структуре пористых ароматических каркасов на активность платиновых катализаторов в гидродеоксигенации компонентов лигнинной бионефти // *Нефтехимия*. – 2021. – Vol. 61, № 5. – P. 692–703.
- [7] Куликов Л.А., Макеева 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. – Vol. 61, № 4. – P. 461–472.

0.28 см³/г [157]. На графике распределения пор по размерам, полученного по модели 2D-NLDFT, присутствует два максимума при 0.9 нм и 2.8 нм, что позволяет сделать предположение о мезопористой структуре материалов (рис. 27). Вид изотерм адсорбции азота подтверждает это предположение: резкий подъем на изотерме адсорбции в области низких относительных давлений ($p/p_0 = 0 - 0.05$) указывает на наличие микропор в пористом каркасе. В области относительных давлений 0.1–0.9 изотерма адсорбции постепенно поднимается, не выходя на плато, а между кривыми адсорбции и десорбции наблюдается петля гистерезиса, соответствующая типу H4, характерному для мезопористых материалов. Также стоит отметить, что кривые адсорбции и десорбции не замыкаются даже при давлении $p/p_0 = 0.05$, что характерно для материалов с узким устьем входа в поры.

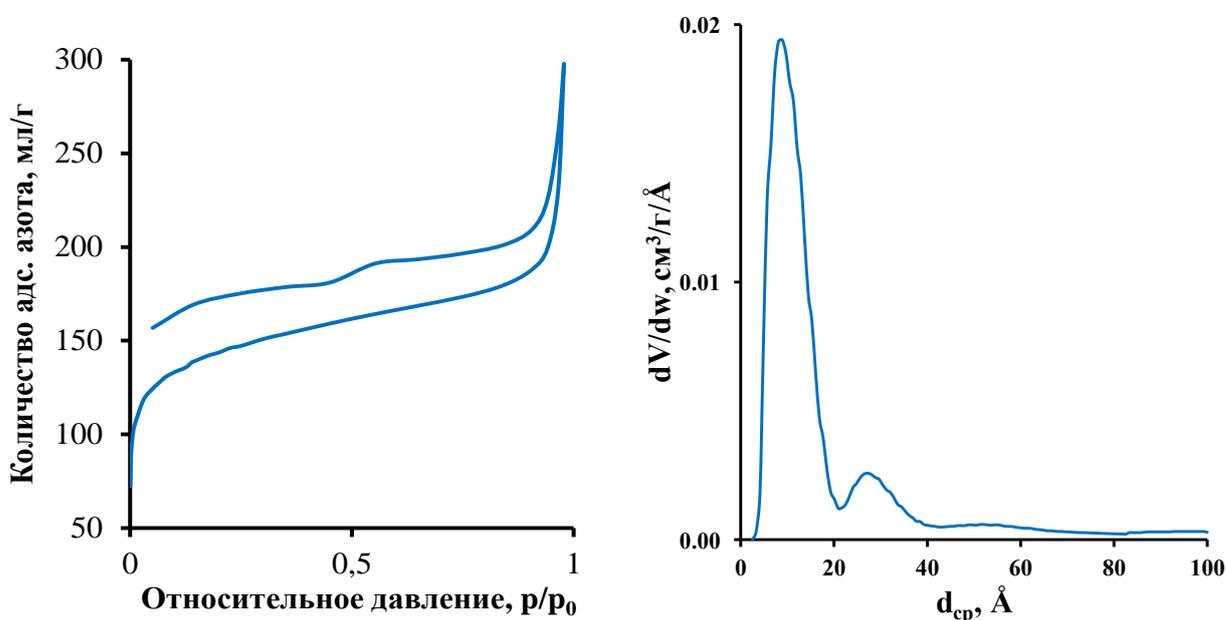


Рисунок 27. Изотерма низкотемпературной сорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам для материала PAF-30 [157].

Для получения сульфированных пористых ароматических каркасов материал PAF-30 сульфировали при помощи раствора хлорсульфоновой кислоты в дихлорметане, варьируя концентрацию сульфорирующего агента (рис. 28). В результате были получены материалы PAF-30-SO₃H/2.5, PAF-30-SO₃H/5 и PAF-30-SO₃H/7.5 с теоретическим содержанием серы 2.5, 5 и 7.5 масс. % (таблица 4). Также на основе PAF-30 был синтезирован материал PAF-30-TEA при помощи модификации структуры анионообменными группами $-\text{[CH}_2\text{NEt}_3\text{]OH}$ на основе четвертичного азота [155]. Наконец, был проведён синтез материала PAF-30-NH₂ путём обработки PAF-30 азотной кислотой и восстановлением NO₂-групп до NH₂-групп хлоридом олова (II).

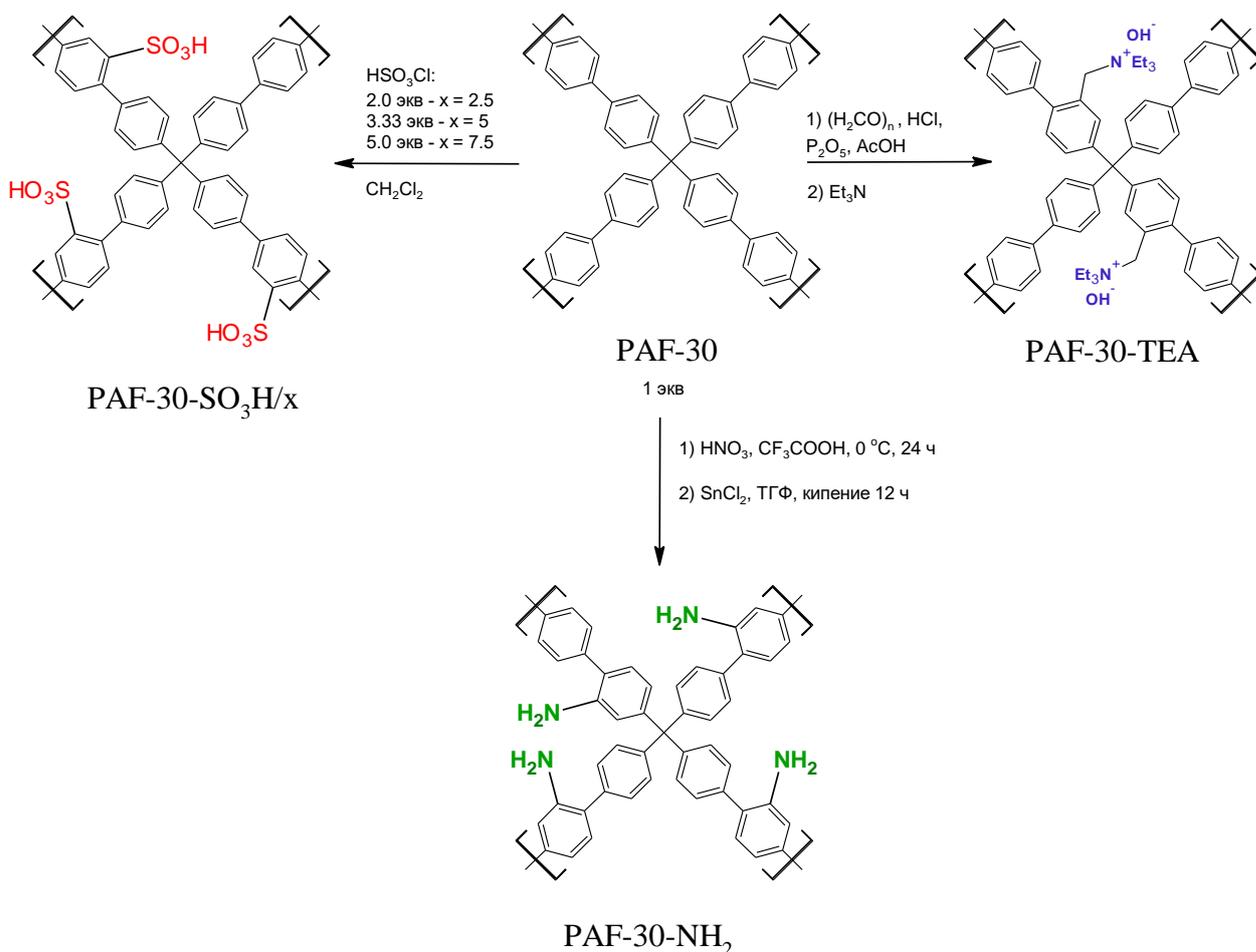


Рисунок 28. Схема синтеза PAF-30-TEA, PAF-30-NH₂ и PAF-30-SO₃H/x ($x = 2.5, 5$ или 7.5)

Таблица 4. Текстурные характеристики, содержание серы, азота и кислотность полученных материалов.

Материал	$S_{\text{ВЕТ}}^{(1)}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{t\text{-plot}}^{(2)}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$\frac{S_{t\text{-plot}}}{S_{\text{ВЕТ}}}$, % ⁽³⁾	$V_{\text{пор}}^{(4)}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$\omega(\text{S})$ или $\omega(\text{N})$, масс. %	Кислотность, $\text{ммоль}(\text{H}^+)/\text{г}$
PAF-30 [157]	484	254	52	0.28	—	—
PAF-30-SO ₃ H/2.5	427	253	59	0.19	2.53 (S)	0.82
PAF-30-SO ₃ H/5	369	139	37	0.09	5.01 (S)	1.64
PAF-30-SO ₃ H/7.5	197	-	-	0.08	7.46 (S)	2.34
PAF-30-TEA [155]	417	196	47	0.14	0.55 (N)	—
PAF-30-NH ₂	346	63	18	0.36	5.38 (N)	—

(1) Удельная площадь поверхности, определенная по модели БЭТ;

(2) Площадь микропор, определённая по модели t-plot;

(3) Вклад микропор в значение удельной площади поверхности, определённый как отношение $S_{t\text{-plot}}$ к $S_{\text{ВЕТ}}$;

(4) Общий объём пор в материале, определённый по модели ВДН

По результатам элементного анализа, содержание серы в синтезированных пористых ароматических каркасах соответствует теоретическому (таблица 4). С увеличением содержания серы в материалах уменьшается удельная площадь поверхности и объём пор, что связано с заполнением пространства пор сульфо-группами (рис. 29). Изотерма

адсорбции для материала PAF-30-SO₃H/2.5 демонстрирует загиб кривой в области относительных давлений ($P/P_0 = 0.45$), расстояние между кривыми адсорбции и десорбции азота небольшое, а сами кривые параллельны друг другу. Для материала PAF-30-SO₃H/5 уже не наблюдается загиба кривой, а кривая десорбции более пологая. При переходе к материалу PAF-30-SO₃H/7.5 кривая десорбции становится еще более параллельной оси абсцисс, что означает что десорбция азота еще больше затруднена и диффузия из пространства пор в объем ограничена.

Вклад микропор в значение удельной площади поверхности уменьшается при увеличении количества эквивалентов хлорсульфоновой кислоты до 3.33 (материал PAF-30-SO₃H/5), добавляемой при сульфировании полимера PAF-30, что связано с блокировкой доступа молекул азота к микропорам полимеров.

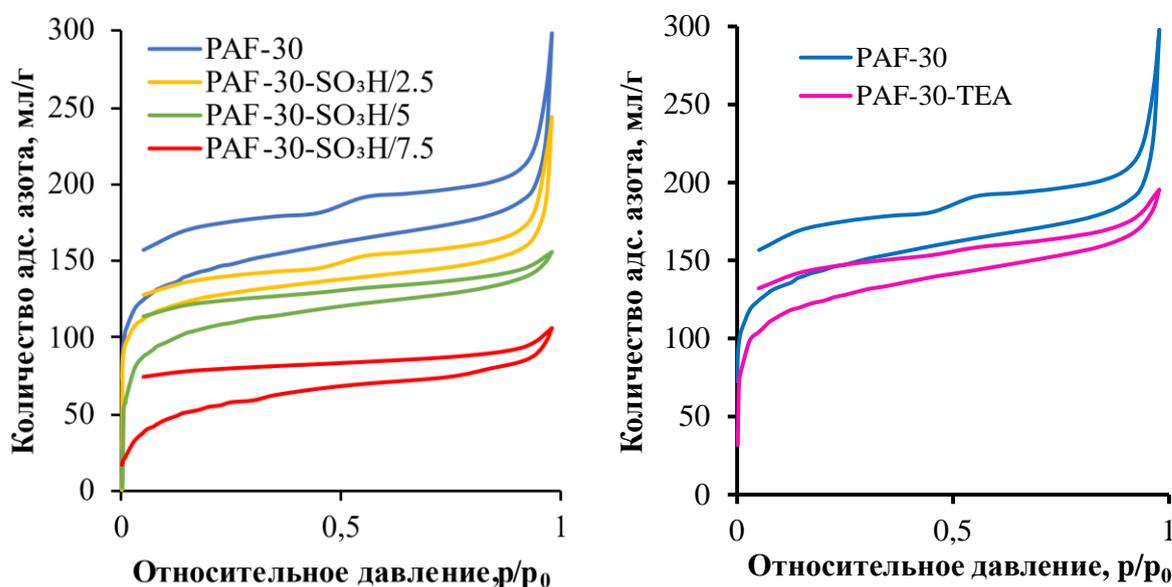


Рисунок 29. Изотермы адсорбции материалов PAF-30, PAF-30-SO₃H/ x ($x = 2.5, 5, 7.5$) и PAF-30-TEA [155].

Введение групп $-\text{[CH}_2\text{NEt}_3\text{]}^+$ в поры PAF-30 также уменьшило объем доступного порового пространства, о чем можно судить по уменьшению расстояния между кривыми адсорбции и десорбции для материала PAF-30-TEA. При этом так же, как и в случае сульфированного материала PAF-30-SO₃H/5 наблюдается уменьшение доли площади микропор с 52 до 47% [155].

Изотермы адсорбции углекислого газа при 25°C для образцов PAF-30 и PAF-30-SO₃H/5 и PAF-30-NH₂ показаны на рисунке 30.

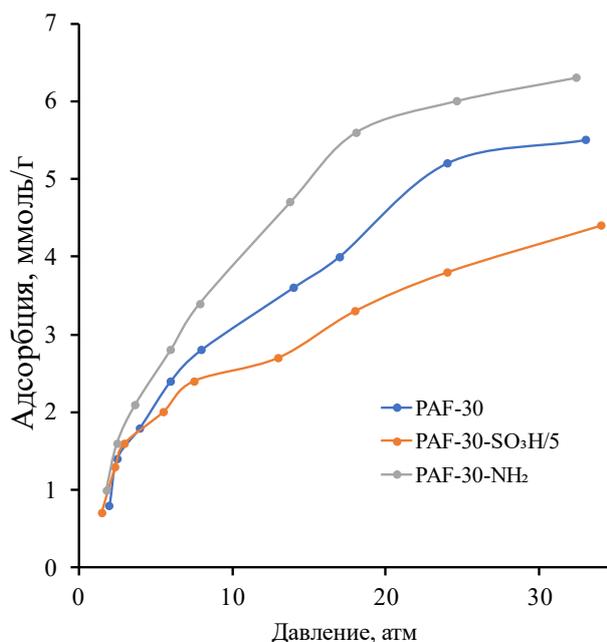


Рисунок 30. Изотерма адсорбции углекислого газа на PAF-30 и PAF-30-SO₃H/5 и PAF-30-NH₂ при 25°C.

Для полученных образцов характерна адсорбция типа I, согласно классификации IUPAC, которая соответствует адсорбции на микропористом теле. Изотермы адсорбции CO₂ демонстрируют крутой подъем при более низких давлениях (5-10 атм), переходя в умеренный наклон между 10-30 атм. Из полученных данных видно, что введение полярных -SO₃H групп в структуру образца PAF-30 приводит к снижению его адсорбционной емкости (~20%) при сохранении формы кривой адсорбции. В то же время введение основных -NH₂ групп, напротив, обеспечивает предпочтительное взаимодействие с кислотными молекулами CO₂, что приводит к увеличению сорбционной емкости. Величины адсорбции CO₂ на образце PAF-30 сопоставимы с известными в литературе ковалентно-органическими каркасами (covalent organic frameworks, COF). Так, при 25°C и p = 1 атм адсорбция углекислого для PAF-30 составляет 0.9 ммоль/г, что достаточно близко к материалам типа cSTF (cSTF-400 - 1.8 ммоль/г; cSTF-450 – 1.3 ммоль/г, cSTF-500 – 1.2 ммоль/г) [164], STF-1 (1.4 ммоль/г) в тех же условиях [165]. Кроме того, полученные величины адсорбции сопоставимы и с другими ковалентными каркасами, функционализированными различными группами (-COOH, -OH, -CH₂CH₂COOMe и др.) [166]. Например, материал H₂P-COF-COOH (функционализированный группой -COOH) имеет емкость по CO₂ - 1.7 ммоль/г (25°C, 1 атм), а материал H₂P-COF-OH (функционализированный группой -OH) – 0.79 ммоль/г (25°C, 1 атм) [166].

Кислотность сульфированных полимеров, характеризующая концентрацию сульфогрупп в материале, определяли при помощи кислотно-основного титрования. Значение кислотности постепенно увеличилось от 0 для PAF-30 до 2.34 ммоль/г для PAF-30-SO₃H/7.5, что коррелирует с содержанием сульфогрупп в материалах. По данным элементного анализа PAF-30-TEA содержит 0.55 масс. % азота, что соответствует концентрации групп $-\text{[CH}_2\text{NEt}_3]^+$ 0.39 ммоль/г.

Введение $-\text{[CH}_2\text{NEt}_3]^+$ и SO₃H-групп в структуру ароматических каркасов было также подтверждено появлением новых полос поглощения в ИК-спектрах исследуемых образцов (рис. 31). Новые сигналы, появившиеся при 1193 и 1095 см⁻¹, можно отнести к O=S=O-симметричному и асимметричному колебаниям связи соответственно. В то же время, полосы поглощения при 631 и 1030 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям связей C-S и S-O соответственно [167].

В отличие от ИК-спектров сульфированных ароматических каркасов PAF-30-SO₃H/x (x = 2.5, 5, 7.5), ИК-спектр материала PAF-30-TEA почти идентичен спектру исходного полимера PAF-30 (рис. 31). С одной стороны, это может быть связано с более низкой концентрацией функциональных групп в PAF-30-TEA по сравнению с материалами серии PAF-30-SO₃H. С другой стороны, полоса поглощения при 1637 см⁻¹, характерная для групп $-\text{[CH}_2\text{NEt}_3]^+$ [168,169], имеет низкую интенсивность [155]. ИК-спектр материала PAF-30-NH₂ содержит полосу поглощения при 1608 см⁻¹, соответствующую деформационным колебаниям амино-группы.

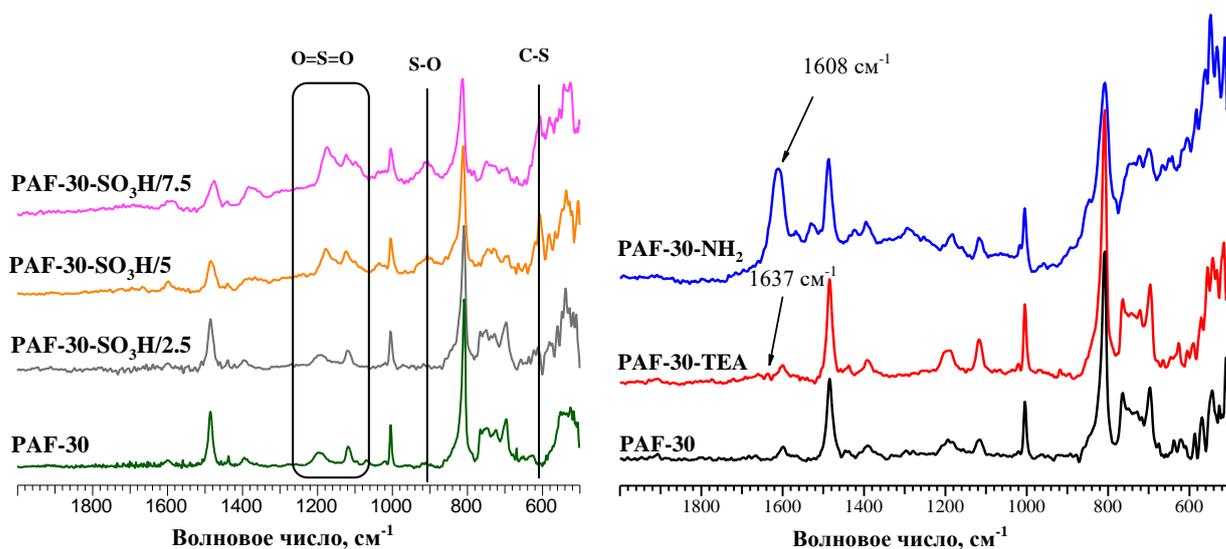


Рисунок 31. ИК-спектры материалов PAF-30, PAF-30-SO₃H/x (x = 2.5, 5, 7.5), PAF-30-TEA [155] и PAF-30-NH₂.

Наличие сульфогрупп в материалах так же подтверждено при помощи РФЭ-спектроскопии. Спектры области S 2p (рис. 32) содержат пики с энергиями связи 169.6 эВ

и 168.4 эВ, которые соответствуют состояниям $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ групп $-\text{SO}_3\text{H}$ соответственно [170,171]. Концентрация атомов серы в приповерхностном слое материалов составляет 1.0-3.9 ат. % (таблица 5).

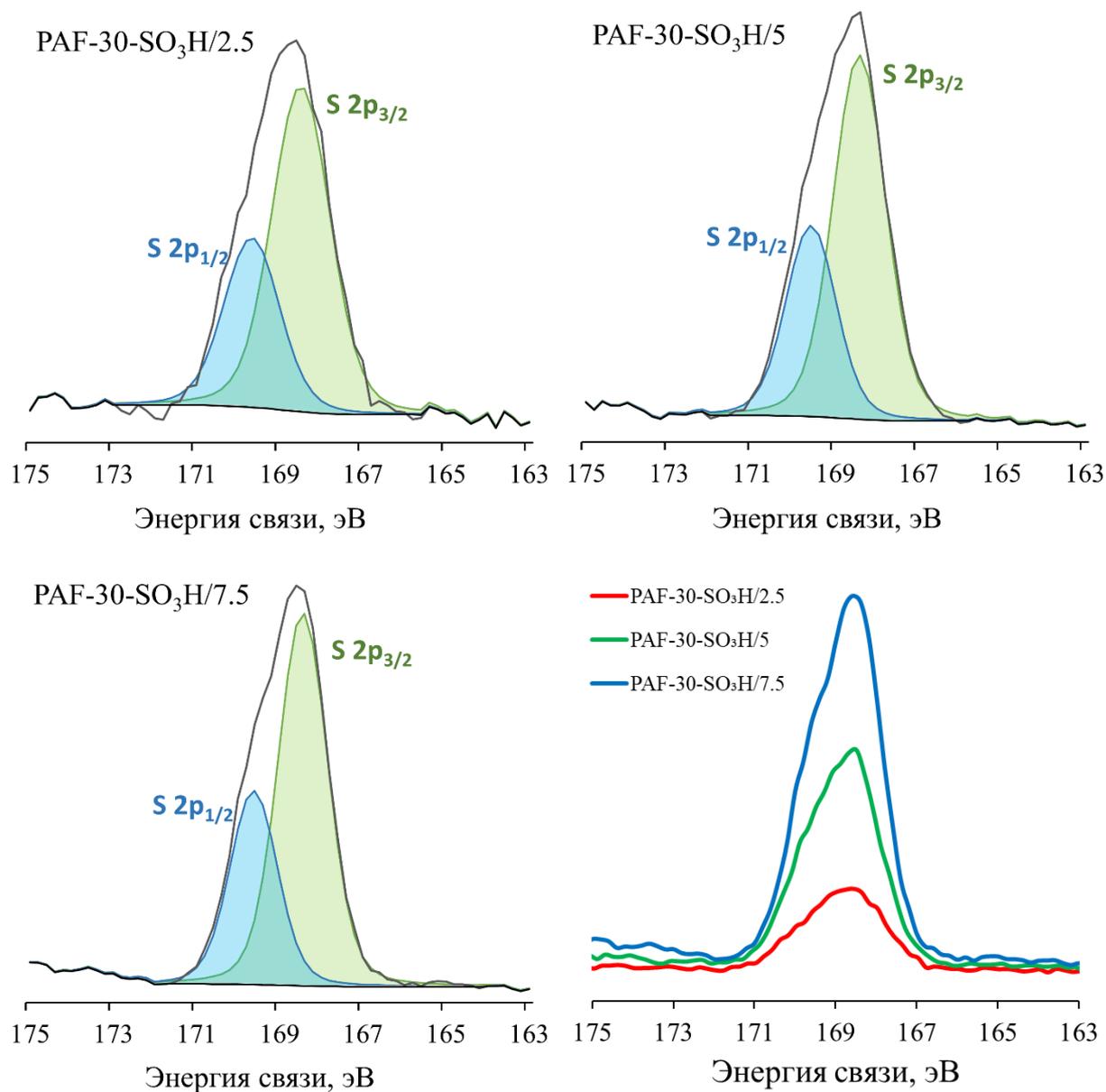


Рисунок 32. РФЭ-спектры линии S 2p для материалов PAF-30-SO₃H/X (X = 2.5, 5, 7.5).

Таблица 5. Концентрация элементов в приповерхностном слое для синтезированных сульфо-материалов.

Материалы	Концентрация элементов, ат. %			
	C	O	P	S
PAF-30-SO ₃ H/2.5	92.0	6.4	0.6	1.0
PAF-30-SO ₃ H/5	87.1	10.1	0.5	2.3
PAF-30-SO ₃ H/7.5	80.9	14.6	0.6	3.9

4.2. Синтез катализаторов

Катализаторы Pt-PAF-30 и Ru-PAF-30 были синтезированы путем иммобилизации наночастиц металлов в пористый ароматический каркас методом пропитки в избытке растворителя [157]. Концентрация металлов в катализаторах, согласно данным ИСП-АЭС, составила 5.6 масс. % для Pt-PAF-30 и 1.9 масс. % для Ru-PAF-30. Для обоих катализаторов, согласно данным ПЭМ, можно отметить равномерное распределение наночастиц металлов по поверхности носителя (рис. 33). Для Pt-PAF-30 размер наночастиц платины составляет от 1 до 6 нм, а распределение частиц по размерам описывается гамма-функцией и имеет максимум при 2.9 нм. Диапазон значений размеров наночастиц рутения в катализаторе Ru-PAF-30 шире и составляет 2.5 – 10 нм. График распределения наночастиц также описывается гамма-функцией с максимумом при 4.8 нм, однако он обладает большей ассиметричностью.

Для синтеза рутениевого катализатора Ru(COD)-PAF-30 также был протестирован альтернативный метод нанесения металла: рутений наносили из раствора RuCl_3 в этиловом спирте в присутствии 1,5-циклооктадиена. Данное соединение способно образовывать комплексы с рутением (например, Ru(COD)(COT) , Ru(COD)Cl_2) [172–175], которые также применяли в ряде работ для иммобилизации наночастиц рутения в порах носителей [173,176,177]. Предполагается, что данный подход позволит препятствовать образованию крупных наночастиц рутения на поверхности носителя и способствовать более равномерному нанесению металла по его объёму.

Для проверки данной гипотезы катализатор Ru(COD)-PAF-30 был исследован при помощи метода просвечивающей электронной микроскопии (рис. 33). Действительно, на ПЭМ-микрофотографии синтезированного таким образом катализатора видно равномерное расположение частиц рутения по носителю, а максимум графика их распределения по размерам составляет около 2 нм. По данным элементного анализа содержание металла в катализаторе Ru(COD)-PAF-30 составило около 1.5 масс. %, что сравнимо с содержанием металла в Ru-PAF-30 (1.9 масс. %).

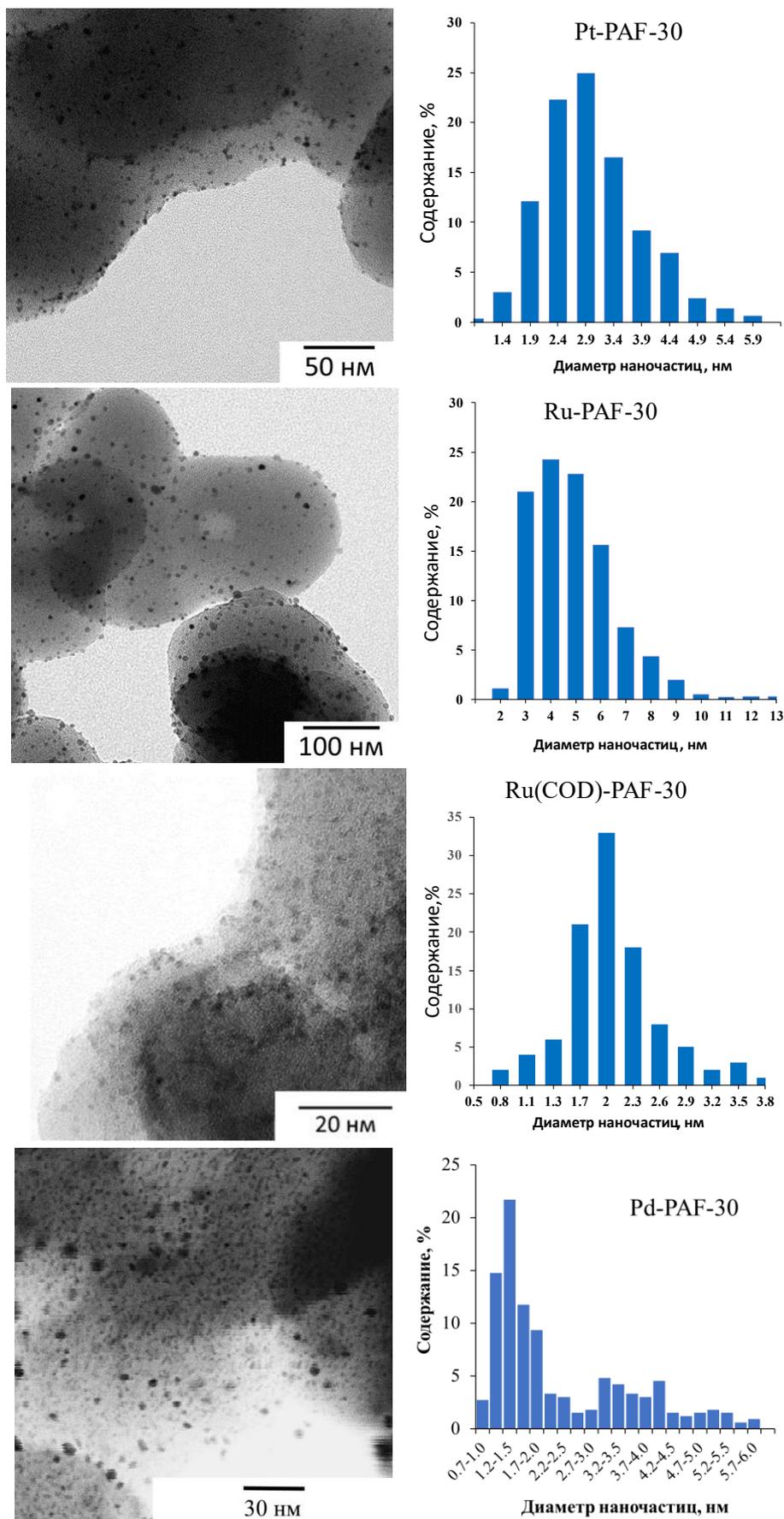


Рисунок 33. Микрофотографии ПЭМ и графики распределения частиц металла по размерам для катализаторов Pt-PAF-30 [157], Ru-PAF-30 [157], Ru(COD)-PAF-30 и Pd-PAF-30 [155].

Синтез палладиевого катализатора Pd-PAF-30 осуществляли методом пропитки раствором Pd(OAc)₂ с последующим восстановлением металла боргидридом натрия [155]. По данным элементного анализа содержание палладия в Pd-PAF-30 составило 0.84 масс. %. Согласно микрофотографиям ПЭМ (рис. 33) размер наночастиц Pd в катализаторе Pd-PAF-30 составляет от 0.7 до 6.0 нм, при этом график распределения частиц по размерам имеет два локальных максимума со значениями 1–1.5 нм и 4 нм. Более мелкие частицы (до 2.5 нм) равномерно распределены по материалу, а более крупные расположены преимущественно на периферии частиц носителя.

Состав приповерхностного слоя катализаторов исследован методом РФЭС (таблица 6, рис. 34). В платиновом катализаторе Pt-PAF-30 весь металл присутствует в восстановленной форме Pt⁰. В свою очередь, рутениевые катализаторы содержат металл в виде RuO₂ и RuO₂×H₂O [178], что может быть связано с высоким сродством рутения к кислороду. Отсутствие фазы Ru⁰ может также указывать на высокую дисперсность полученных наночастиц металла. В палладиевом катализаторе Pd-PAF-30 61% металла присутствует в восстановленной форме Pd⁰.

Таблица 6. Параметры РФЭС-спектров катализаторов на основе PAF-30 [155,157]

Катализатор	Фаза	Содержание, %	Энергии связи, эВ	
Pt-PAF-30	Pt ⁰	100	Pt 4f _{7/2} – 71.0 эВ	Pt 4f _{5/2} – 74.9 эВ
Ru-PAF-30	RuO ₂	55	Ru 3d _{5/2} – 281.0 эВ	Ru 3d _{3/2} – 285.1 эВ
	RuO ₂ ×H ₂ O	46	Ru 3d _{5/2} 282.2 эВ	Ru 3d _{3/2} – 286.4 эВ
Ru(COD)- PAF-30	RuO ₂	50	Ru 3d _{5/2} – 281.1 эВ	Ru 3d _{5/2} – 282.2 эВ
	RuO ₂ ×H ₂ O	50	Ru 3d _{3/2} – 285.3 эВ	Ru 3d _{3/2} – 286.3 эВ
Pd-PAF-30 [154]	Pd ⁰	61	Pd 3d _{5/2} – 336.2 эВ	Pd 3d _{3/2} – 341.5 эВ
	PdO	39	Pd 3d _{5/2} 337.4 эВ	Pd 3d _{3/2} – 342.7 эВ

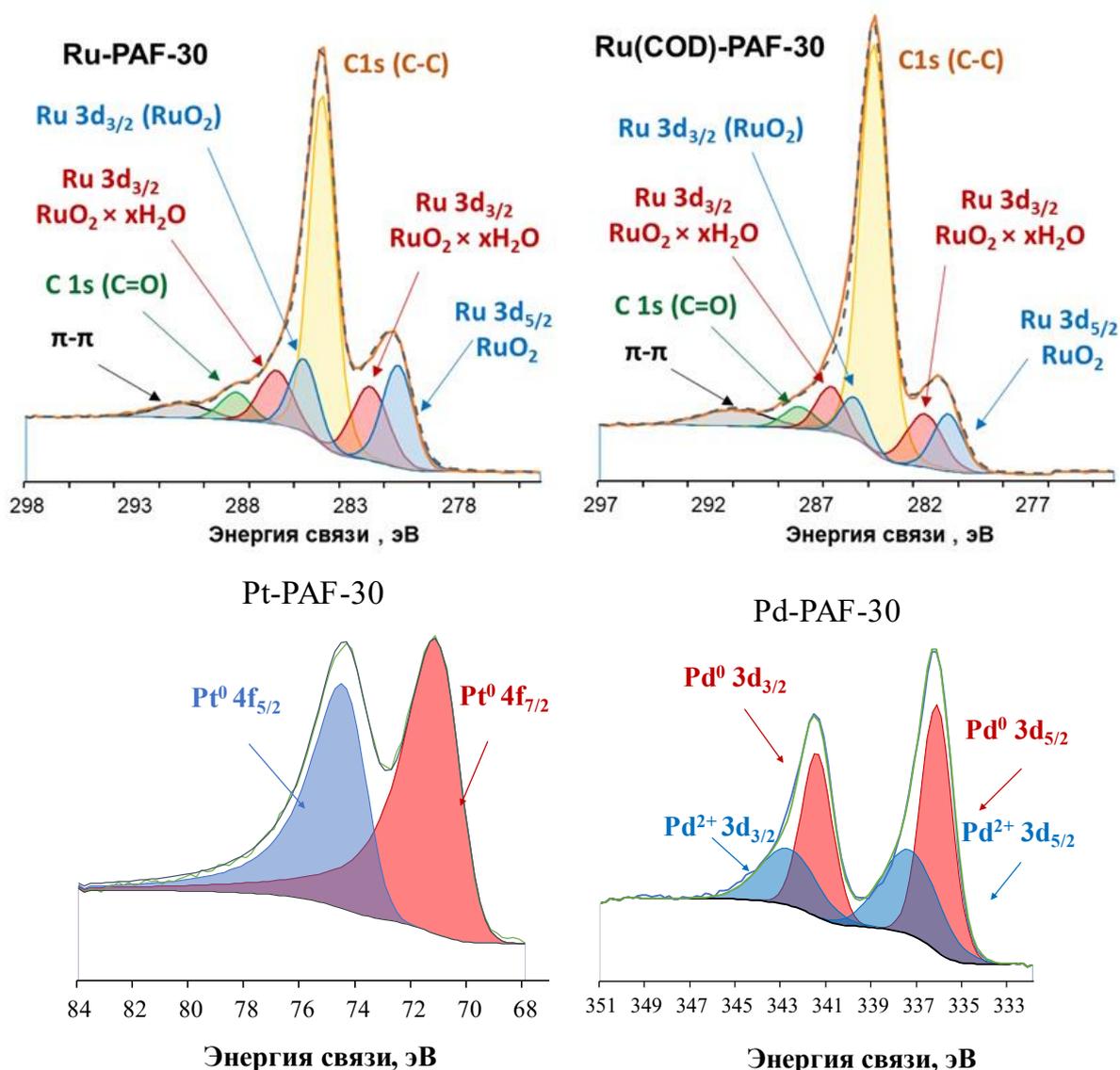


Рисунок 34. РФЭ-спектры катализаторов Ru-PAF-30, Ru(COD)-PAF-30, Pt-PAF-30 и Pd-PAF-30 [154,157].

Для синтеза катализаторов на основе модифицированных носителей также применяли метод пропитки с последующим восстановлением металла боргидридом натрия. Так, для синтеза катализаторов Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 (Pd – 0.74 масс. %) и Pd-PAF-30-NH₂ (Pd – 3.9 масс. %) использовали метанольный раствор Pd(OAc)₂, а для синтеза Pd-PAF-30-TEA (Pd – 1.41 масс. %) – метанольный раствор K₂[PdCl₆] [155]. Размер частиц металла в обоих катализаторах Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 и Pd-PAF-30-TEA хорошо описывается нормальным распределением, а максимумы плотности распределения равны 3.5 нм и 4 нм соответственно (рис. 35). Элементное картирование для катализатора Pd-PAF-30-TEA, полученное при помощи энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), также подтверждает равномерное распределение как металла, так и функциональных групп в катализаторе Pd-PAF-30-TEA (рис. 36).

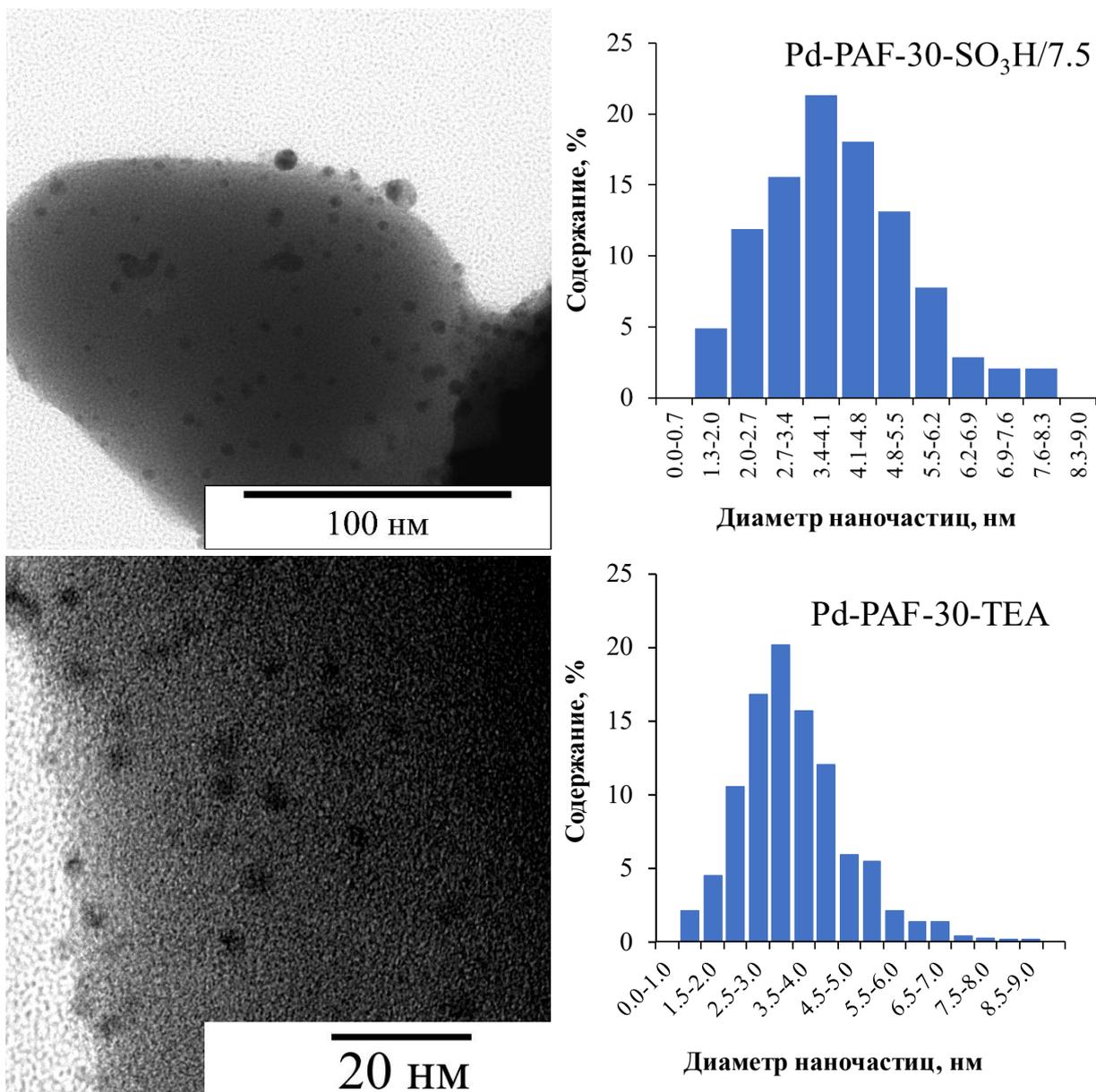


Рисунок 35. Микрофотографии ПЭМ и графики распределения наночастиц металла по размерам для катализаторов Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 и Pd-PAF-30-TEA[155].

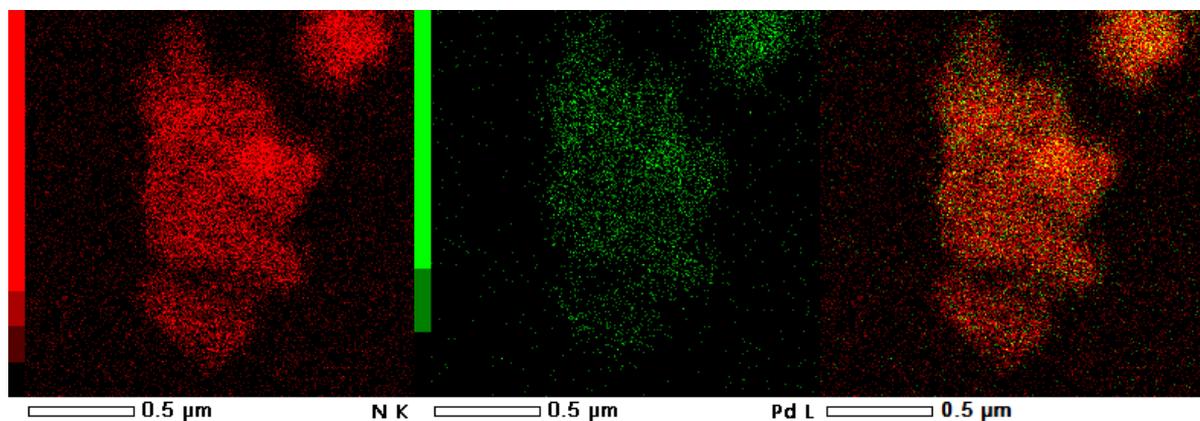


Рисунок 36. Элементное картирование для катализатора Pd-PAF-30-TEA (N- красный, Pd – зеленый)[155].

Можно отметить, что на микрофотографии катализатора Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 наблюдаются наночастицы большого размера (15-20 нм), расположенные не внутри пор носителя, а на его поверхности. Предположительно, это связано с неподходящим источником металла: даже в метаноле ацетат палладия Pd(OAc)₂ не диссоциирует полностью до ионов, и в растворе присутствуют соединения состава [Pd(OAc)₂]_n (n = 1, 2, 3, и тп.) и [Pd_n(OAc)_{n-1}]⁺·(OAc)⁻ [179]. В результате неполной диссоциации соли палладия на ионы эффективность нанесения металла внутрь пор снижается, что и приводит к образованию наночастиц Pd на поверхности носителя при восстановлении. Таким образом, в случае модифицированных функциональными группами ароматических каркасов правильный выбор источника палладия и способа его нанесения играет ключевую роль в иммобилизации наночастиц металла внутри пор носителя.

То же правило действительно и для платиновых катализаторов. Так, на микрофотографиях катализатора Pt-PAF-30-SO₃H/5 (Pt – 6.74 масс. %), синтезированного путем пропитки носителя раствором гексахлорплатиновой кислоты, присутствуют наночастицы платины диаметром от 1.3 до 8 нм, а их размер хорошо описывается нормальным распределением с максимумом при 3.8 нм (рис. 37) [158]. Однако значительное количество наночастиц платины также расположено не внутри пор носителя, а на его поверхности, что можно объяснить ограниченной диффузией ионов [PtCl₆]²⁻ внутри пор материала за счет электростатического отталкивания от групп –SO₃⁻.

В то же время, замена источника металла на соль [Pt(NH₃)₄]Cl₂·xH₂O, которая при растворении в воде диссоциирует на ионы [Pt(NH₃)₄]²⁺ и Cl⁻, позволяет получать катализаторы с равномерным распределением наночастиц платины по объёму носителя, а сами они расположены внутри пор PAF. С применением данного метода были синтезированы катализаторы Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 (Pt – 5.1 масс. %) и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 (Pt – 4.7 масс. %). На микрофотографиях ПЭМ (рис. 37) синтезированных катализаторов видно, что оба катализатора содержат хорошо диспергированные наночастицы металла, распределение которых по размерам близко к нормальному и имеет максимум при 2.3 нм для Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и 2.7 нм для Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5.

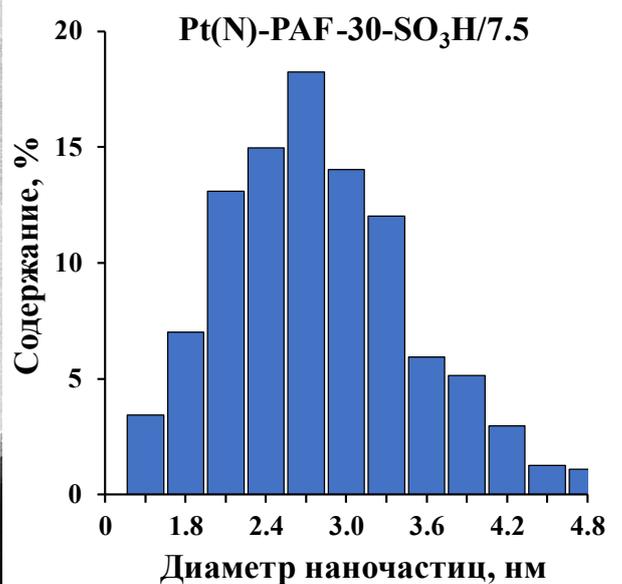
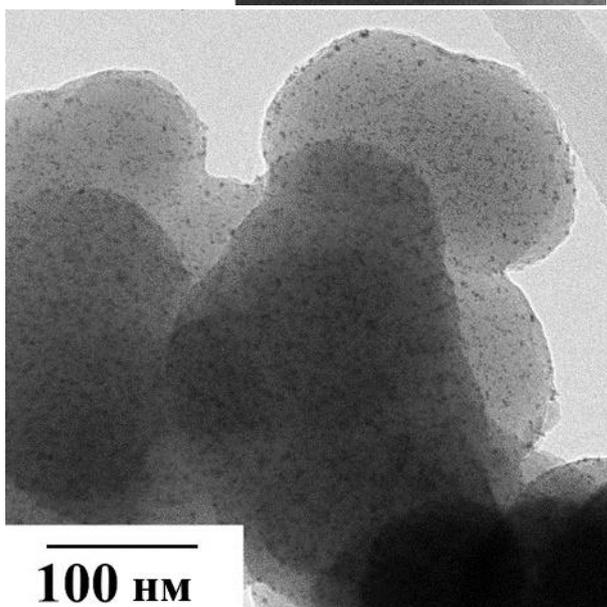
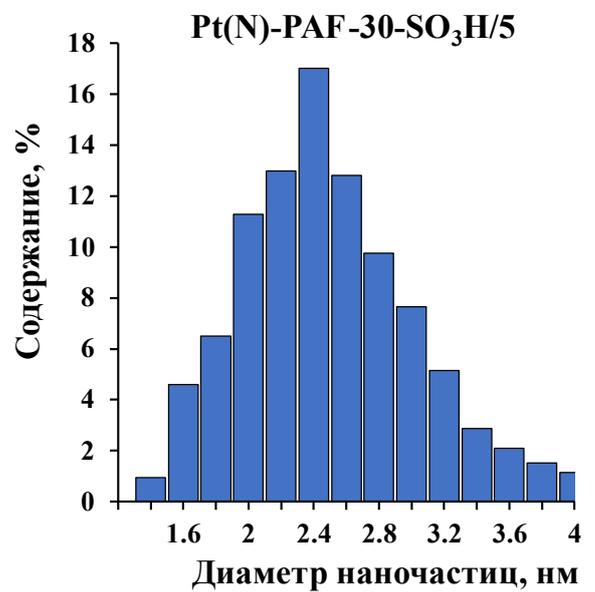
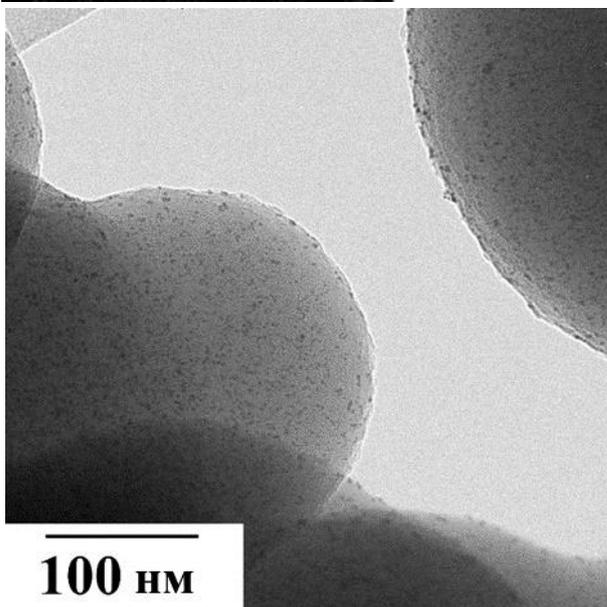
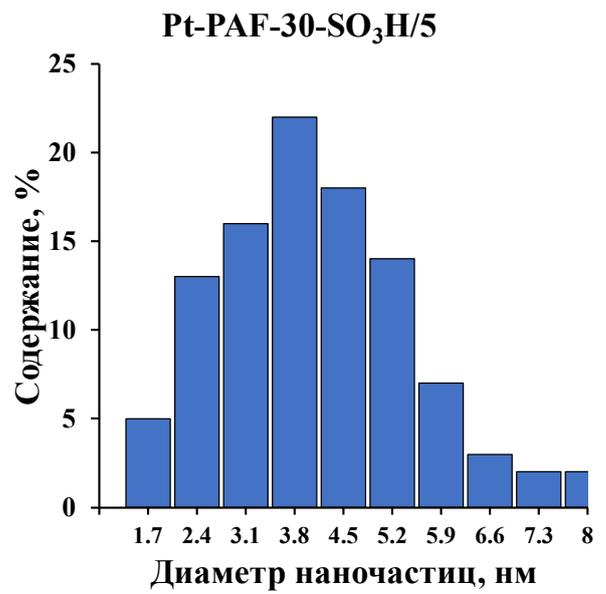
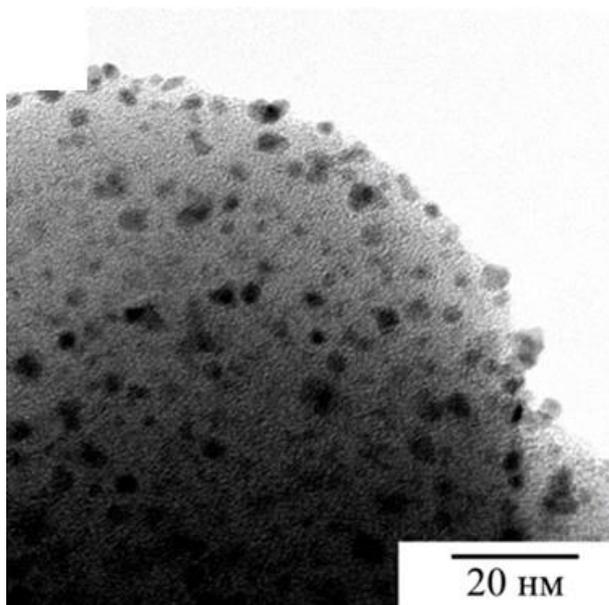


Рисунок 37. Микрофотографии ПЭМ и распределение частиц по размерам для катализаторов Pt-PAF-30-SO₃H/5 [158], Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5.

Согласно данным РФЭС (таблица 7, рис. 38), платина в катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H/5 присутствует в единственной форме Pt⁰ [158]. Энергии связи линий Pt⁰ 4f_{7/2} и Pt⁰ 4f_{5/2} составляют 71.0 эВ и 74.9 эВ, что согласуется с литературными данными [180,181]. Отсутствие положительного сдвига энергии связи, обусловленного взаимодействием наночастиц платины с сульфированным носителем может быть связано с пространственным разделением сульфо-групп равномерно распределенных по носителю и наночастиц металла преимущественно расположенных на поверхности частиц полимера [182].

По результатам РФЭС в спектрах Pt 4f образцов Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 наблюдаются два набора пиков, связанных с двумя состояниями платины - Pt⁰ и Pt^{δ+} (рис. 38). Пик Pt⁰ 4f_{7/2}, характерный для положений металлического состояния платины наблюдается при 71.3 эВ [180,183], и отличается от указанного в литературе значения (71.0 эВ), что может быть обусловлен взаимодействием наночастиц платины с сульфированным носителем из-за электроноакцепторной природы сульфогрупп [182] (таблица 7) или размерным эффектом. Подобная тенденция наблюдалась ранее для металлических частиц размером в несколько нанометров в нанесенных катализаторах и объяснялась электронными эффектами, имеющими место при фотоэмиссии электронов из малых частиц [183].

Другое электронное состояние Pt соответствует энергии связи 72.2 и 72.3 эВ, которая в литературе не отнесена ни к одной степени окисления. Это значение является промежуточным между значениями для Pt (71.1 эВ) и PtO (72.4 эВ) и может указывать на наличие слоя оксида платины на поверхности наночастиц металла [184].

Таблица 7. Параметры РФЭС-спектров для Pt катализаторов

Катализатор	Фаза	Содержание, %	Энергии связи, эВ	
			Pt 4f _{7/2}	Pt 4f _{5/2}
Pt-PAF-30 [158]	Pt ⁰	100	71.0	74.9
Pt-PAF-30-SO ₃ H/5 [158]	Pt ⁰	100	71.0	74.9
Pt(N)-PAF-30-SO ₃ H/5	Pt ⁰	40	71.3	74.6
	Pt ^{δ+}	60	72.2	75.5
Pt(N)-PAF-30-SO ₃ H/7.5	Pt ⁰	42	71.3	74.6
	Pt ^{δ+}	58	72.3	75.6

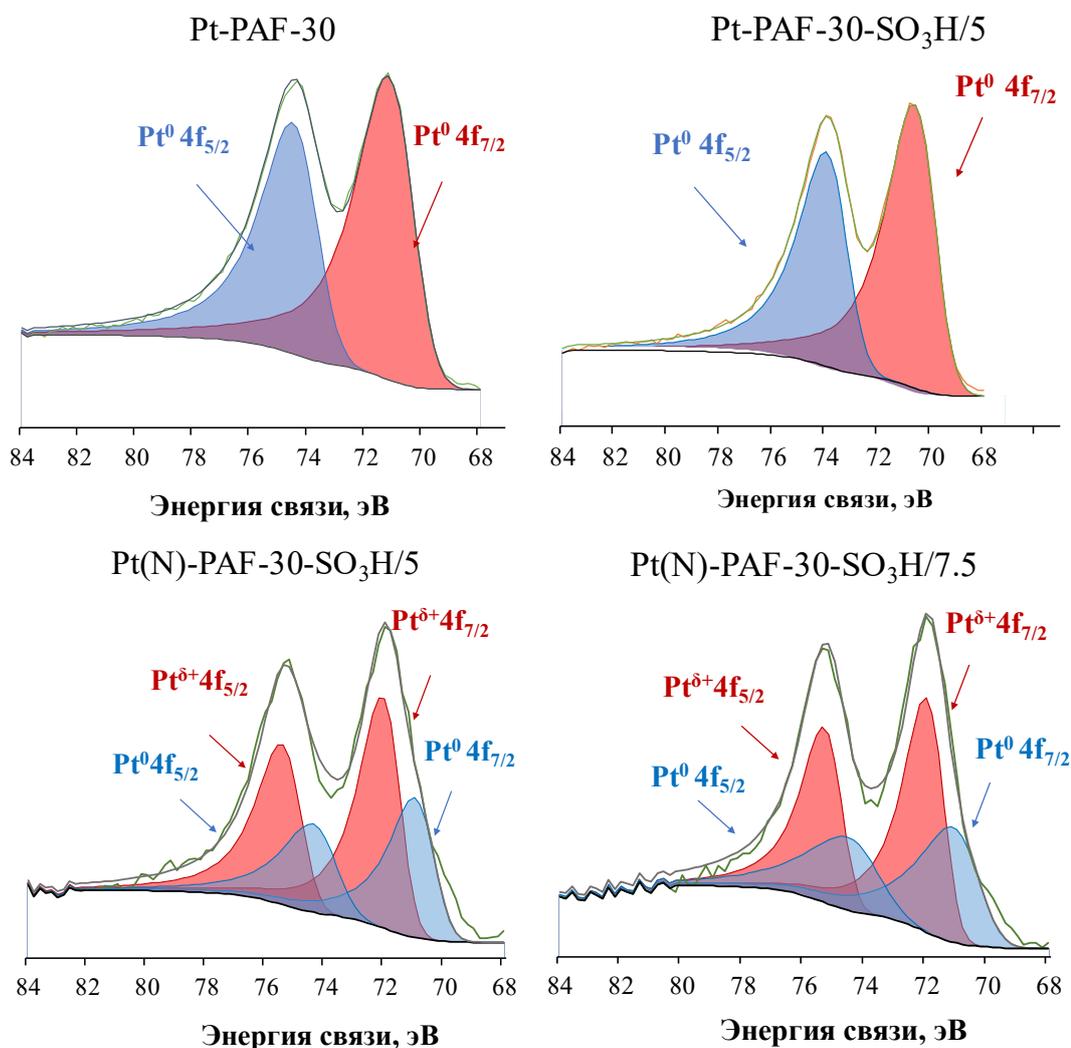


Рисунок 38. РФЭ-спектры катализаторов Pt-PAF-30[158], Pt-PAF-30-SO₃H[158], Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5.

Синтез рутениевых катализаторов на основе сульфированных пористых ароматических каркасов типа PAF-30-SO₃H осуществляли путём пропитки материалов раствором хлорида рутения RuCl₃ с последующим восстановлением металла боргидридом натрия. Пропитку осуществляли при помощи двух ранее описанных методов: в присутствии 1,5-циклооктадиена (Метод Б, серия катализаторов Б) и в его отсутствии (Метод А, серия катализаторов А). С одной стороны, ранее было показано, что нанесение металла в присутствии 1,5-циклооктадиена на PAF-30 эффективнее и позволяет получать наночастицы рутения со средним размером около 2 нм в порах носителя. С другой, использование данной методики применительно к сульфированным пористым ароматическим каркасам может оказаться излишним ввиду возможности диссоциации хлорида рутения на ионы при его растворении. Таким образом, в Серии А были приготовлены катализаторы Ru-PAF-30-SO₃H/2.5, Ru-PAF-30-SO₃H/5 и

Ru-PAF-30-SO₃H/7.5, а в Серии Б – катализаторы Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/2.5, Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5 и Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/7.5.

Расположение металла во всех катализаторах было исследовано при помощи ПЭМ. На микрофотографиях катализаторов серии А (рис. 39) наблюдается большое количество агломератов наночастиц рутения на поверхности частиц носителя, а также небольшое количество частиц малого размера (до 2 нм), вероятно расположенных внутри пор материала. Во всех случаях распределение отдельных частиц по размерам описывается гамма-функцией, максимумы которых составляют 2.8 нм, 3.8 нм и 2.7 нм для катализаторов Ru-PAF-30-SO₃H/2.5 (Ru – 1.47 масс. %), Ru-PAF-30-SO₃H/5 (Ru – 4.67 масс. %) и Ru-PAF-30-SO₃H/7.5 (Ru – 0.51 масс. %) соответственно.

Для катализаторов серии Б, синтезированных в присутствии 1,5-циклооктадиена, эффективность нанесения металла зависела от содержания сульфогрупп в носителе. Для Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/2.5 (Ru – 0.79 масс. %) характерны мелкие наночастицы со средним размером 2.2 нм, распределенные равномерно по носителю (рис. 40), а агломераты наночастиц не были обнаружены. На микрофотографиях Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5 (Ru – 0.76 масс. %), наблюдается значительно меньше наночастиц металла, хотя большинство из них находятся в порах носителя, а максимум распределения частиц по размерам составляет 2.5 нм. Также было отмечено наличие небольшого количества агломератов наночастиц на поверхности носителя. В катализаторе Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/7.5 (Ru – 0.47 масс. %) с наибольшим содержанием серы значительная часть металла расположена вне пор носителя, а содержание металла было наименьшим среди всех рутениевых катализаторов.

Таким образом, применение 1,5-циклооктадиена действительно способствует введению наночастиц рутения преимущественно в поры носителя и в случае сульфированных ароматических каркасов. В то же время, содержание металла в получаемых катализаторах получается меньше, чем в отсутствие 1,5-циклооктадиена, а эффективность иммобилизации наночастиц внутри пор зависит также от текстурных характеристик носителя и от содержания сульфо-групп в материале.

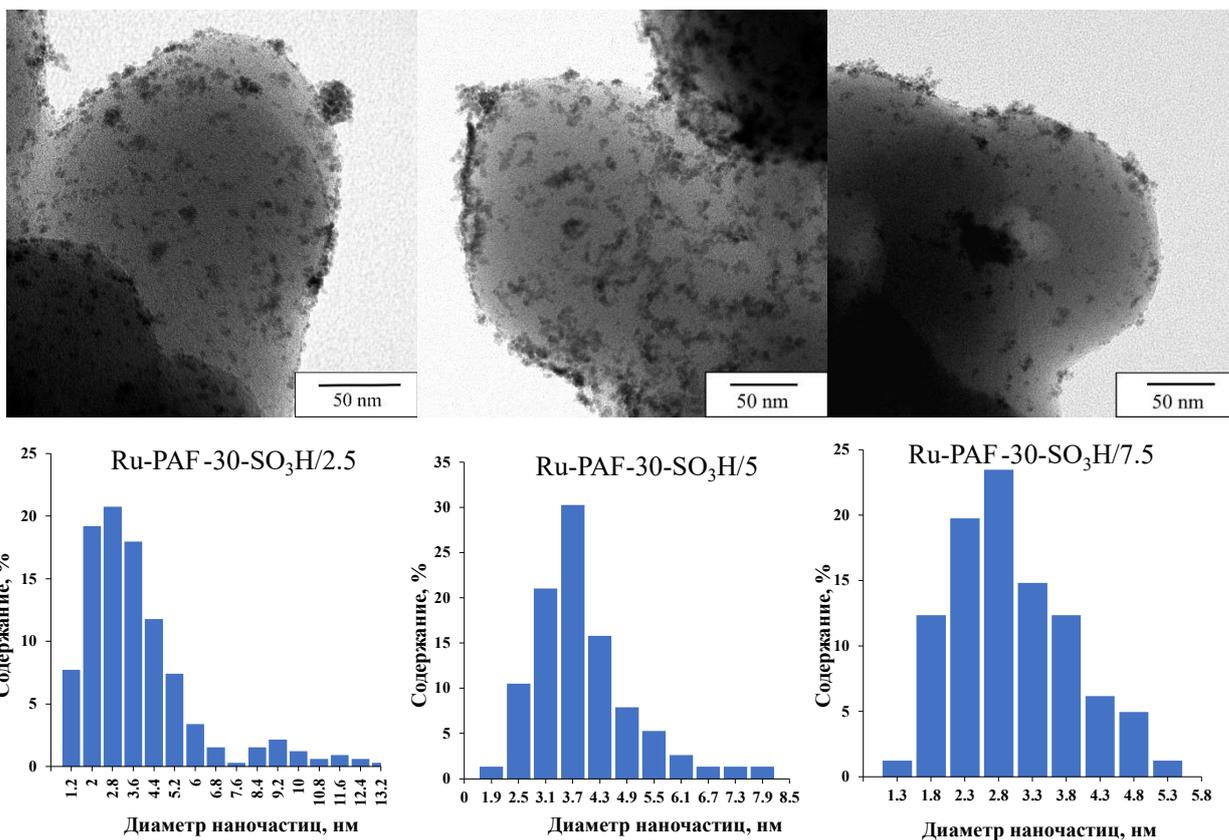


Рисунок 39. Микрофотографии ПЭМ и распределение частиц по размерам для катализаторов Ru-PAF-30-SO₃H/2.5, Ru-PAF-30-SO₃H/5, и Ru-PAF-30-SO₃H/7.5.

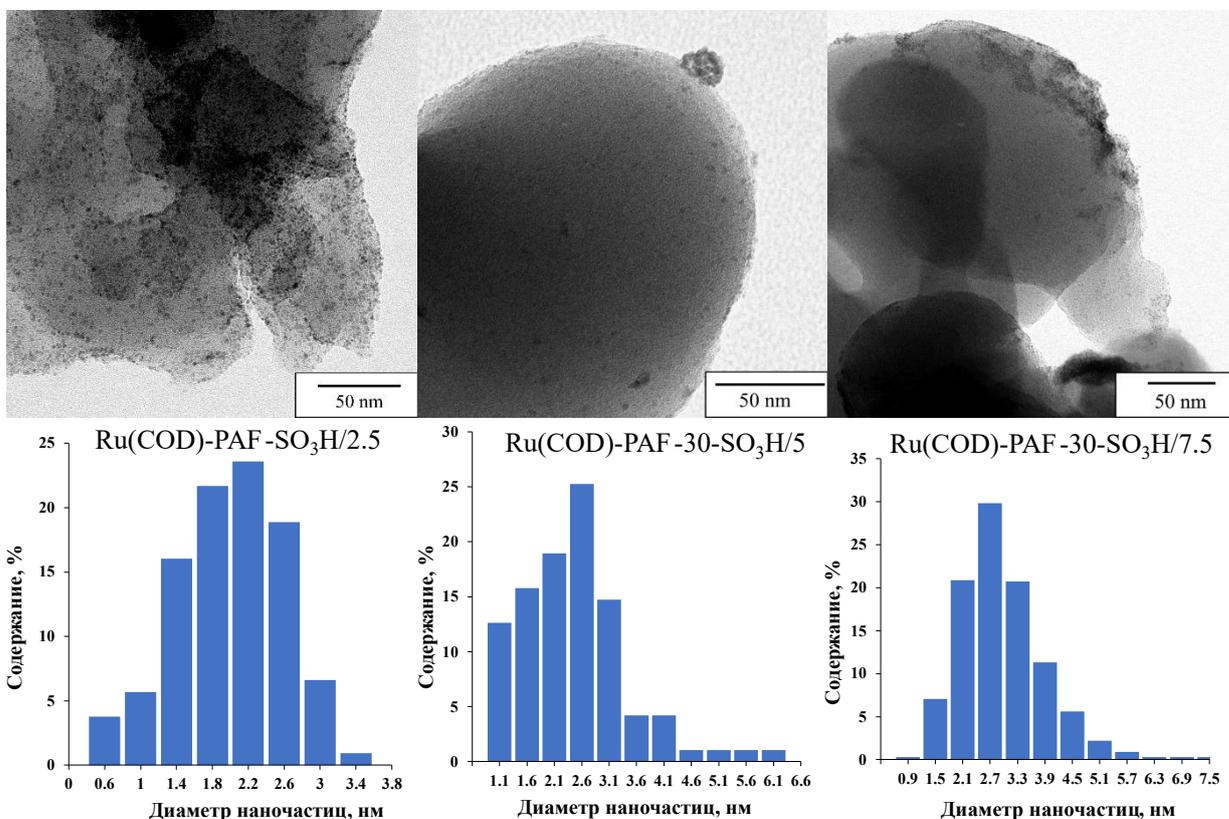


Рисунок 40. Микрофотографии ПЭМ и распределение частиц по размерам для катализаторов Ru(COD)-PAF 30-SO₃H/2.5, Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5, и Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/7.5.

Иммобилизация рутения внутри пор носителей также была доказана при помощи картирования ЭДС (рис. 41) и низкотемпературной адсорбции азота (рис. 42). В катализаторе Ru-PAF-30-SO₃H/5 – рутений и сера сконцентрированы в разных областях материала, в то время как в катализаторе Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5 распределение серы и рутения в материале более равномерное, даже несмотря на наличие областей с явным преобладанием металла.

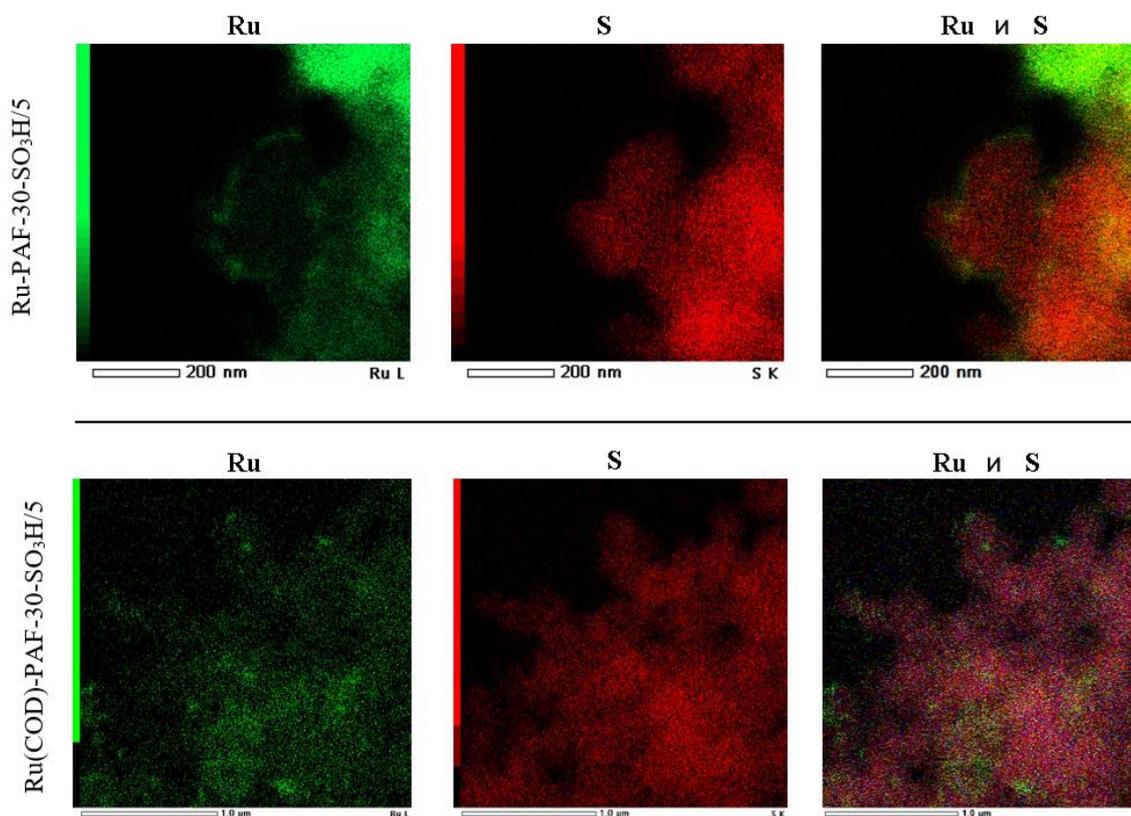


Рисунок 41. Элементное картирование для катализаторов Ru-PAF-30-SO₃H/5 и Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5

Кроме того, из-за 3D-пористой структуры носителя при расположении наночастиц на его поверхности блокирования части пор не происходит, и в отличие от иммобилизации наночастиц внутри пор площадь поверхности меняется менее значительно. Так, площадь поверхности всех катализаторов снизилась после нанесения металла, но в случае катализаторов серии Б, синтезированных с использованием 1,5-циклооктадиена, площадь уменьшилась сильнее, даже несмотря на меньшее содержание металла в катализаторах.

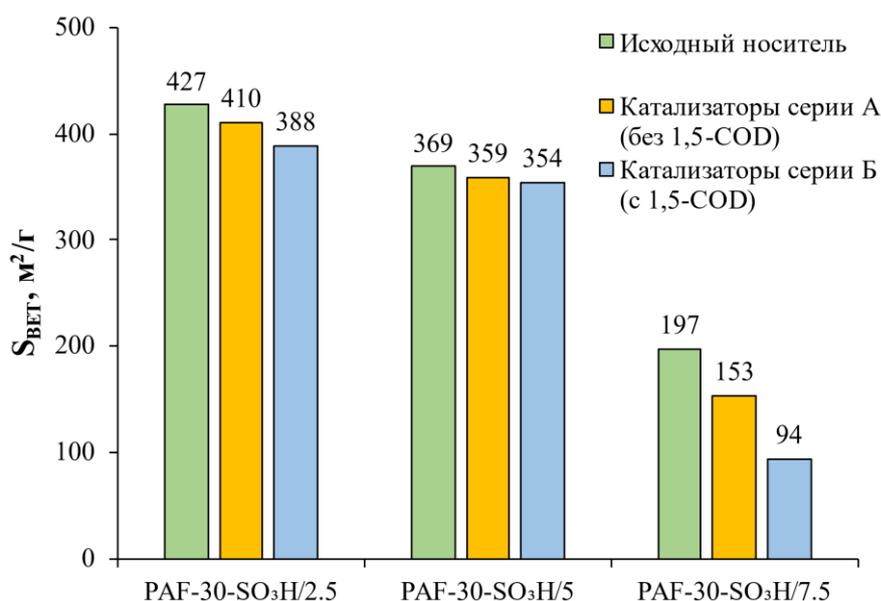


Рисунок 42. Удельная площадь поверхности носителей и рутениевых катализаторов, синтезированных при помощи метода А и метода Б.

Синтезированные катализаторы были исследованы также методом РФЭС (рис. 43, рис. 44, таблица 8). В спектрах линии S 2p катализаторов не обнаружено существенных изменений по сравнению с исходными носителями. Однако между катализаторов серии А и серии Б есть различия в спектрах линий C1s/Ru3d (рис. 44): РФЭС-спектры рутения демонстрируют три дублета Ru-3d ($3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$, $\Delta = 4.17$ эВ) с энергиями связи Ru $3d_{5/2}$ ~280.1–281.2, ~281.2–281.4 и ~282.3–282.4 эВ, которые могут быть отнесены к металлическим состояниям Ru⁰, RuO₂ и RuO₂ × H₂O соответственно [178].

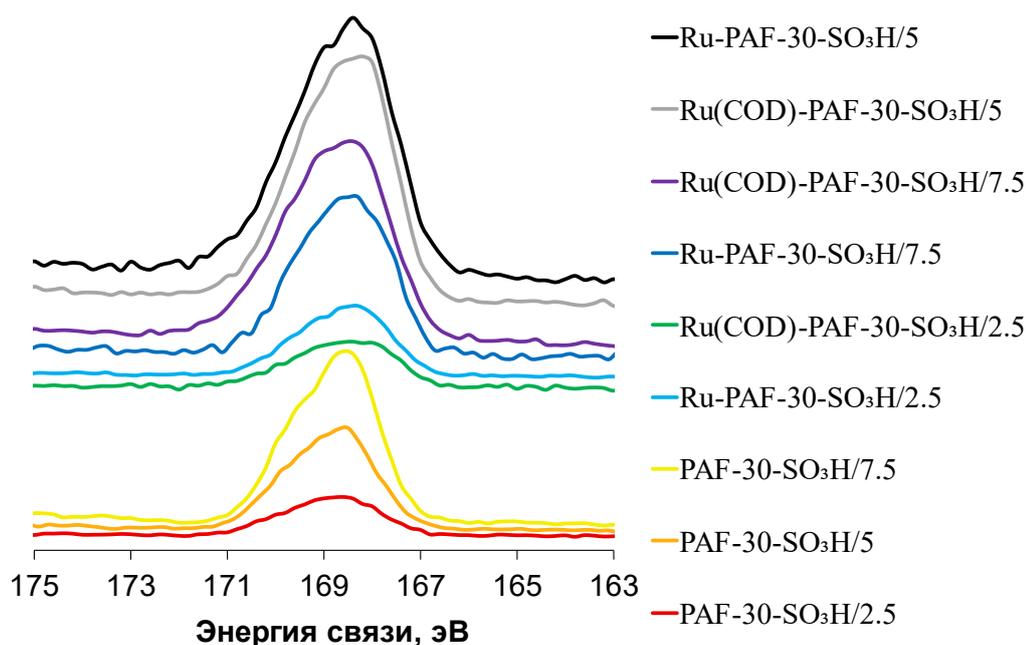


Рисунок 43. РФЭС-спектры линии S 2p для сульфированных полимеров и рутениевых катализаторов на их основе.

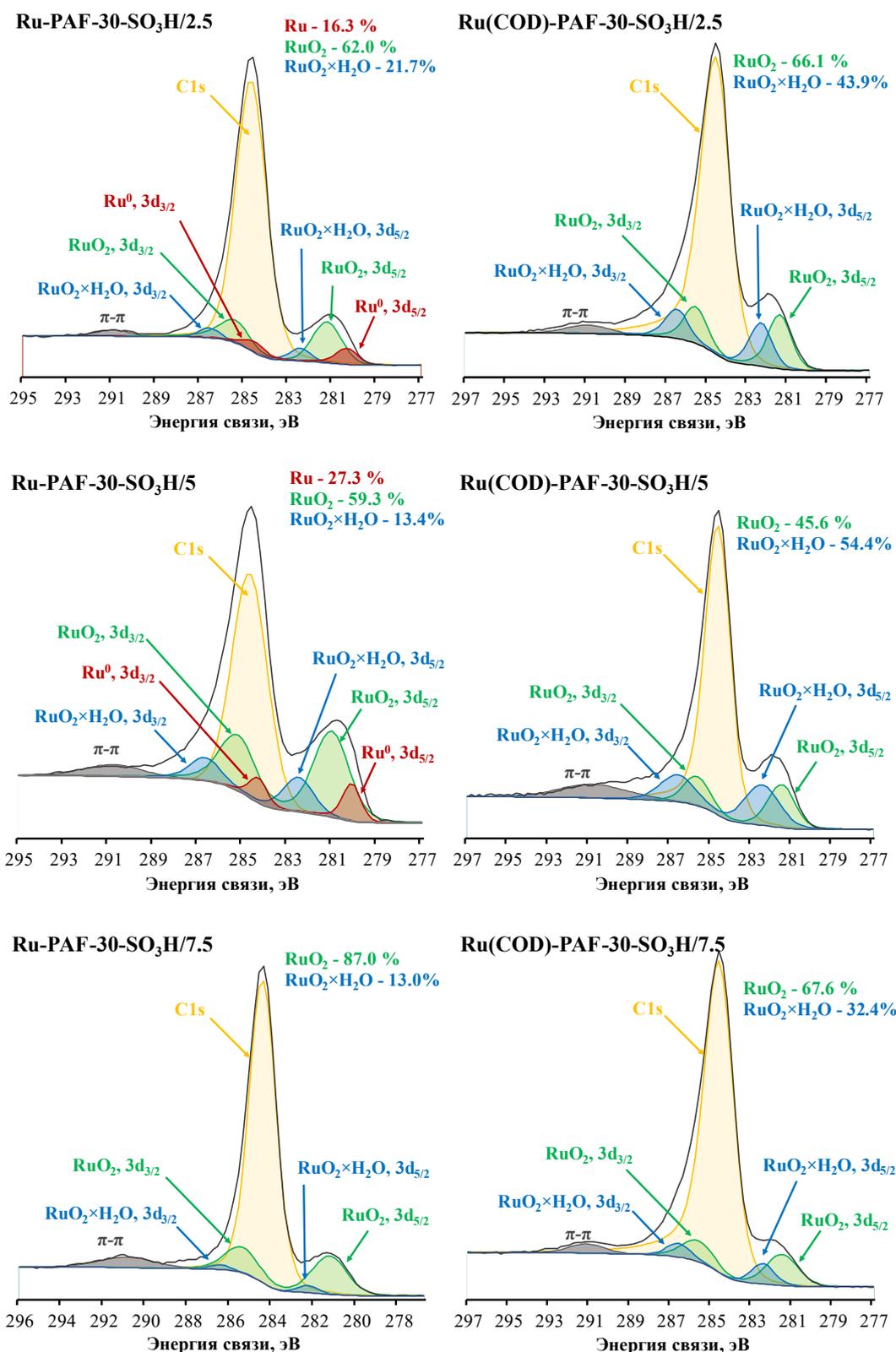


Рисунок 44. РФЭ-спектры C1s и Ru3d для рутениевых катализаторов.

Катализаторы Ru-PAF-30-SO₃H/2.5 и Ru-PAF-30-SO₃H/5 содержат рутений во всех перечисленных выше химических состояниях, а Ru-PAF-30-SO₃H/7.5 содержит примерно 87% RuO₂ и 13% RuO₂×H₂O. Наличие фазы Ru⁰ в катализаторах Ru-PAF-30-SO₃H/2.5 и Ru-PAF-30-SO₃H/5 можно объяснить наличием крупных наночастиц рутения на

поверхности зёрен носителя. В то же время катализаторы, синтезированные с использованием COD, вообще не содержат Ru^0 , а соотношение $\text{RuO}_2 \times \text{H}_2\text{O} / \text{RuO}_2$ в них выше.

Таблица 8. Параметры РФЭ-спектров для полученных рутениевых катализаторов.

Катализатор	Фаза	Содержание, %	Энергии связи, эВ	
			Ru 3d _{5/2}	Ru 3d _{3/2}
Ru-PAF-30-SO ₃ H/2.5	Ru^0	16	280.19	284.36
	RuO_2	62	281.10	285.27
	$\text{RuO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$	22	282.30	286.47
Ru-PAF-30-SO ₃ H/5	Ru^0	27	280.10	284.27
	RuO_2	59	281.17	285.34
	$\text{RuO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$	14	282.46	286.63
Ru-PAF-30-SO ₃ H/7.5	RuO_2	87	281.36	285.53
	$\text{RuO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$	13	282.40	286.57
Ru(COD)-PAF-30-SO ₃ H/2.5	RuO_2	66	281.37	285.54
	$\text{RuO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$	44	282.31	286.48
Ru(COD)-PAF-30-SO ₃ H/5	RuO_2	46	281.40	285.57
	$\text{RuO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$	54	282.36	286.53
Ru(COD)-PAF-30-SO ₃ H/7.5	RuO_2	68	281.39	285.56
	$\text{RuO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$	32	282.34	286.51

Таким образом, были синтезированы Pd, Pt и Ru катализаторы на основе носителя PAF-30 и его производных – материала PAF-30-TEA, содержащего анионообменные группы $[\text{CH}_2(\text{NEt})_3]^+$, и серии материалов PAF-30-SO₃H/x (x = 2.5, 5, 7.5), модифицированных катионообменными сульфо-группами, проявляющими также кислотные свойства. Основные характеристики катализаторов представлены в таблице 9.

Таблица 9. Основные характеристики синтезированных катализаторов.

Катализатор	Содержание металла и гетероатомов*, масс. %	Средний размер наночастиц, нм **	Расположение наночастиц
Pd-PAF-30 [155]	Pd – 0.84	1.5, 4	В порах и на поверхности носителя
Pd-PAF-30-SO ₃ H/7.5 [155]	Pd – 0.74, S – 7.46	3.5	Преимущественно на поверхности носителя
Pd-PAF-30-TEA [155]	Pd – 1.41, N – 0.55	4	Преимущественно в порах носителя
Pt-PAF-30 [158]	Pt – 5.6	2.9	Преимущественно на поверхности носителя

Продолжение таблицы 9

Катализатор	Содержание металла и гетероатомов*, масс. %	Средний размер наночастиц, нм **	Расположение наночастиц
Pt-PAF-30-SO ₃ H/5 [158]	Pt – 6.74, S – 5.01	3.8	Преимущественно на поверхности носителя
Pt(N)-PAF-30-SO ₃ H/5	Pt – 5.1, S – 5.01	2.3	Преимущественно в порах носителя
Pt(N)-PAF-30-SO ₃ H/7.5	Pt – 4.7, S – 7.46	2.7	Преимущественно в порах носителя
Ru-PAF-30 [157]	Ru – 1.9	4.9	Преимущественно на поверхности носителя
Ru-PAF-30-SO ₃ H/2.5	Ru – 1.47, S – 2.53	2.8	Преимущественно в порах носителя Наблюдается большое количество агломератов
Ru-PAF-30-SO ₃ H/5	Ru – 4.67, S – 5.01	3.8	Преимущественно в порах носителя Наблюдается большое количество агломератов
Ru-PAF-30-SO ₃ H/7.5	Ru – 0.5, S – 7.46	2.7	Преимущественно в порах носителя Наблюдается большое количество агломератов
Ru(COD)-PAF-30	Ru – 1.5	2	Преимущественно в порах носителя
Ru(COD)-PAF-30-SO ₃ H/2.5	Ru – 0.79, S – 2.53	2.2	Преимущественно в порах носителя
Ru(COD)-PAF-30-SO ₃ H/5	Ru – 0.76, S – 5.01	2.5	Преимущественно в порах носителя Наблюдается большое количество агломератов
Ru(COD)-PAF-30-SO ₃ H/7.5	Ru – 0.47, S – 7.46	2.6	Преимущественно агломераты

*-содержание гетероатомов в носителе катализатора;

** - под «средним размером» наночастиц подразумевается максимум распределения наночастиц по размерам

4.3. Каталитические испытания

Синтезированные катализаторы были испытаны в гидродеоксигенации* различных модельных соединений лигнинной бионефти, простейшим представителем которых является фенол [157]. Поскольку содержание воды в бионефти, получаемой быстрым пиролизом биомассы, достигает 60% [185], то реакции проводили со смесью, состоящей на 50 масс. % из фенола и 50 масс. % из воды. Также была исследована активность катализаторов в гидродеоксигенации фенола в присутствии изопропанола. Схема превращения фенола в различные продукты представлена на рисунке 45.

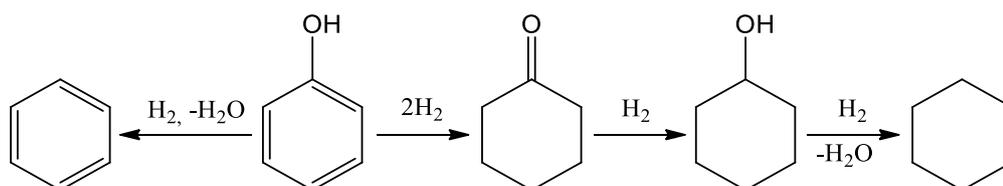


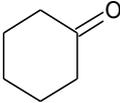
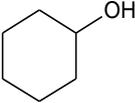
Рисунок 45. Схема гидродеоксигенации фенола [157]

Для платинового катализатора Pt-PAF-30 было достигнуто практически полное превращение фенола в циклогексанол за 4 ч в среде изопропанола, тогда как в воде конверсия составила только 77% (таблица 10). Катализатор Ru-PAF-30 за тот же период (4 ч) продемонстрировал противоположную закономерность: 100% превращение фенола в циклогексанол было достигнуто в среде воды, и только 64% - в среде изопропанола. Высокая активность рутениевого катализатора в воде связана с высоким сродством рутения к кислороду, что вызывает диссоциативную адсорбцию молекул воды на поверхности металлических наночастиц с образованием частиц H_{ads} и OH_{ads}. Образующиеся частицы H_{ads} также участвуют в гидрировании. Активность платинового же катализатора уменьшается с увеличением полярности растворителя. Катализатор на основе палладия Pd-PAF-30 не проявил активности в реакции гидрирования фенола в обоих растворителях.

Выбор растворителя влиял не только на конверсию фенола, но и на состав продуктов реакции. В обоих растворителях для всех катализаторов в качестве основных продуктов были обнаружены циклогексанол и продукт неполного гидрирования фенола – циклогексанон. При использовании Pt-PAF-30 продукты реакции также содержали циклогексан, выход которого был выше в случае реакции в присутствии изопропанола. В реакциях с Ru-PAF-30 образования циклогексана не наблюдалось, что может быть связано с иным механизмом адсорбции субстрата на поверхность рутениевых наночастиц, а также с меньшей активностью катализатора в гидрировании.

* - под «продуктами гидродеоксигенации» будут подразумеваться те, где увеличивается соотношение Н/С и уменьшается О/С по сравнению с исходной молекулой; «продуктами гидрирования» - те, где увеличивается Н/С при неизменном О/С; «продуктами деоксигенации» - те, где незначительно меняется Н/С и уменьшается О/С.

Таблица 10. Гидродеоксигенация фенола в присутствии катализаторов Pt-PAF-30 и Ru-PAF-30 [157]

Катализатор	Растворитель	Время, ч.	Конверсия, %	Выход продуктов, %		
						
Pt-PAF-30	<i>i</i> -PrOH	0.5	54	6	11	37
		1	79	3	-	76
		2	94	9	-	85
		4	98	11	-	87
	Вода	0.5	52	2	15	35
		1	69	2	-	67
		2	76	2	-	74
		4	77	2	-	75
Ru-PAF-30	<i>i</i> -PrOH	0.5	-	-	-	-
		1	14	-	1	13
		2	36	-	4	32
		4	64	-	6	58
	Вода	0.5	32	-	5	27
		1	46	-	7	39
		2	76	-	1	75
		4	100	-	-	100
Pd-PAF-30	<i>i</i> -PrOH	2	-	-	-	-
	Вода	2	-	-	-	-

Условия реакции: 300 мг фенола, 300 мкл воды, 3 мг катализатора, 3.0 МПа Н₂, 80°C.

Таким образом, платиновый катализатор Pt-PAF-30 был наиболее активным среди всех синтезированных как в присутствии изопропанола, так и в присутствии воды, однако оптимальным растворителем для него является изопропиловый спирт. Рутениевый катализатор Ru-PAF-30 проявил наибольшую активность в среде воды, поэтому с ним дальнейшие эксперименты проводили в этом растворителе.

Было исследовано влияние температуры на протекание процесса гидрирования фенола (рис. 46). Для Pt-PAF-30 конверсия субстрата увеличивалась с ростом температуры, и полное превращение фенола было достигнуто уже при 150°C. В случае Ru-PAF-30 конверсия фенола снижалась при повышении температуры от 80 до 190°C. Следует

отметить, что единственной реакцией, протекающей на этом катализаторе, была реакция гидрирования ароматического кольца, поэтому учитывая экзотермический характер данной реакции, повышение температуры закономерно смещало равновесие в сторону реагентов, что и приводило к уменьшению степени превращения субстрата [186]. Дальнейшее повышение температуры до 250°C привело к увеличению активности катализатора – предположительно, благодаря восстановлению оксида рутения на поверхности наночастиц до металлического рутения.

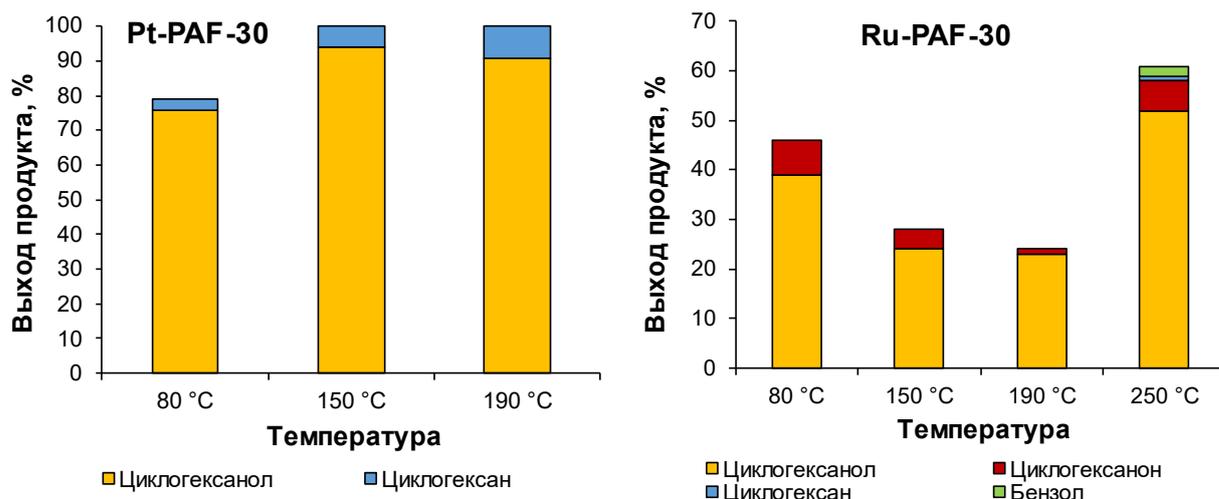


Рисунок 46. Гидрирование фенола на катализаторах Ru-PAF-30 и Pt-PAF-30 при различных температурах. Условия реакции: 300 мкл растворителя, 300 мг фенола, 3 мг катализатора, 30 атм H₂, 1 час [157].

Синтезированные катализаторы были испытаны в гидропревращении гваякола (рис. 47) в оптимальных растворителях: Pt-PAF-30 и Pd-PAF-30 – в присутствии изопропилового спирта, а Ru-PAF-30 – в присутствии воды.

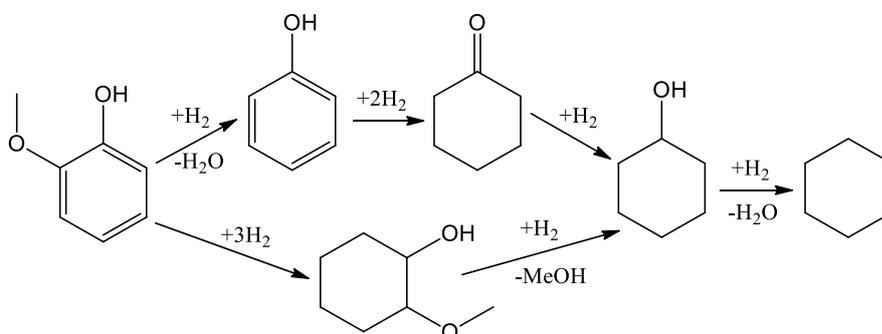


Рисунок 47. Схема гидродеоксигенации гваякола [157]

Ни один из катализаторов не проявил высокой активности при температуре 80 °C (конверсия гваякола была менее 5%), в связи с чем на примере рутениевого катализатора

Ru-PAF-30 была изучена зависимость конверсии гваякола и состава продуктов его превращений от температуры в диапазоне 150–350 °С (рис. 48). В интервале температур 150–250 °С конверсия гваякола возрастала, в первую очередь за счет увеличения выходов циклогексанола и 2-метоксициклогексанола, образующихся при гидродеоксигенации и гидрировании, соответственно. Дальнейшее увеличение температуры реакции привело к уменьшению конверсии и резкому увеличению содержания фенола в продуктах реакции. При 350 °С фенол стал основным продуктом реакции. Потерю каталитической активности при нагревании свыше 250 °С можно объяснить несколькими причинами: сдвигом равновесия между ароматическими субстратами и продуктами их гидрирования в сторону первых; снижение растворимости водорода, что приводит к замедлению гидрирования субстрата; и/или возможное спекание наночастиц рутения при температуре выше 250 °С. Поскольку конверсия гваякола была максимальной при 250 °С, то данную температуру приняли как оптимальную, и дальнейшие эксперименты проводили при ней.

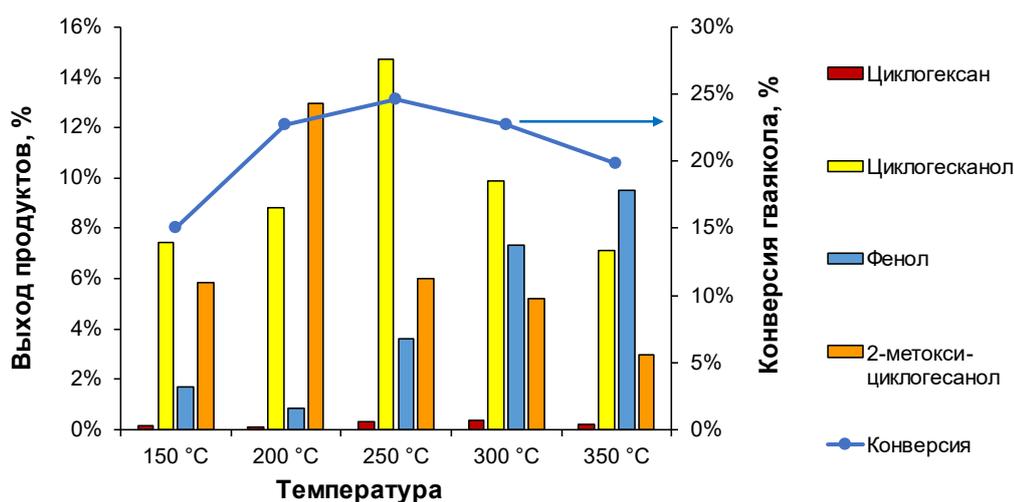


Рисунок 48. Гидрирование гваякола на катализаторе Ru-PAF-30 при различных температурах. Условия реакции: 3 МПа H₂, 1 ч, 300 мкл воды, 300 мг гваякола, 3 мг катализатора.

Катализаторы Pt-PAF-30, Pd-PAF-30, Ru-PAF-30, и Ru(COD)-PAF-30 были испытаны в гидродеоксигенации гваякола при 250 °С (рис. 49) [187]. Как и в случае фенола, катализатор Pd-PAF-30 не проявил заметной активности в ГДО гваякола. В присутствии Pt-PAF-30 происходило образование 2-метоксициклогексанола и циклогексанола – основных продуктов гидрирования и гидродеоксигенации гваякола. Уже за первый час реакции их выход составил 21 и 16% соответственно, хотя с течением времени скорость их образования уменьшалась. По истечении 4 часов кривые накопления продуктов вышли на плато, а максимальные выходы 2-метоксициклогексанола и циклогексанола составили 35 и 16%.

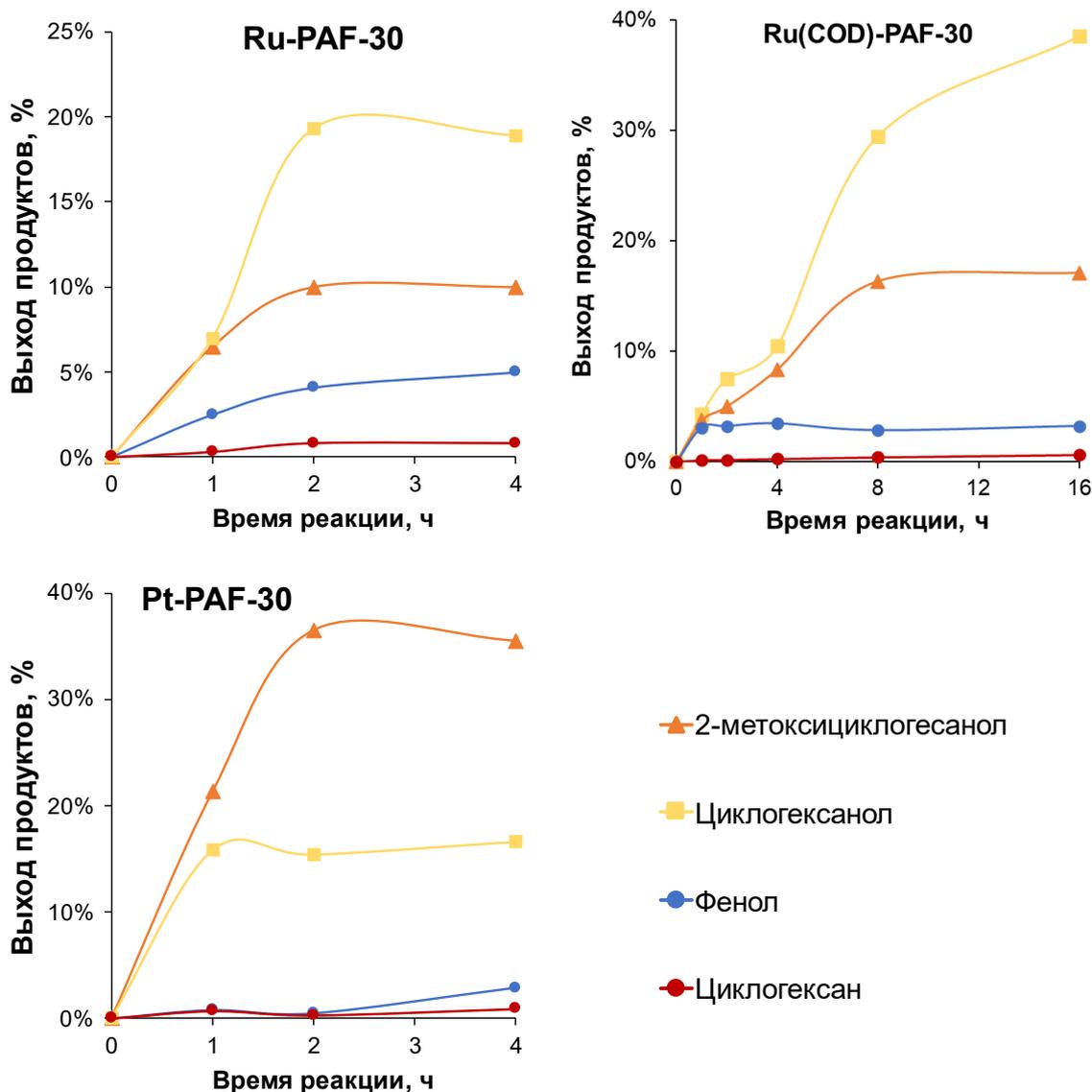


Рисунок 49. Гидрирование гваякола на катализаторах Ru-PAF-30[157], Pt-PAF-30[188], Ru(COD)-PAF-30. Условия реакции: 3 МПа H_2 , 1 ч, 300 мкл воды (изопропанол при Pt-PAF-30), 300 мг гваякола, 3 мг катализатора.

В случае Ru-PAF-30 и Ru(COD)-PAF-30 продукты реакции также содержали 2-метоксициклогексанол и циклогексанол, образующиеся в результате гидрирования и гидродеоксигенации субстрата. В то же время, в отличие от реакции на Pt-PAF-30, главным продуктом был именно циклогексанол. Также наблюдалось образование фенола, выход которого достигал 5%. Предполагается, что разрыв связи C-O с образованием как фенола, так и циклогексанола, происходит в процессе присоединения водорода к адсорбированным на наночастицах металла молекулам субстрата. Авторы работы, посвященной гидрированию гваякола на рутениевом катализаторе на основе активированного угля, пришли к выводу, что начальный этап включает плоскостепенную адсорбцию гваякола на поверхности наночастиц рутения. На следующем этапе адсорбированная молекула претерпевает серию квазиравновесных присоединений атомов водорода с образованием

частично гидрированных промежуточных продуктов гваякола. Эти реакции включают как полное гидрирование промежуточных продуктов до 2-метоксициклогексанола, так и их деметоксилирование до фенола и продуктов его гидрирования. Кроме того, на распределение продуктов может влиять размер частиц: более крупные частицы увеличивают долю продуктов гидрирования, а не деоксигенации.

Добиться полного превращения гваякола в продукты гидрирования и гидродеоксигенации не удалось ни для одного из катализаторов – даже при проведении реакции в течение 16 часов в присутствии Ru(COD)-PAF-30 конверсия составила около 60%. В связи с этим, было принято решение о проведении реакций при более низких значениях соотношения субстрат:катализатор. Исследование влияния соотношения субстрат:катализатор в диапазоне 10:1 – 100:1 (масс:масс) на конверсию гваякола и состав продуктов реакции проводили с использованием катализаторов Ru(COD)-PAF-30 и Ru-PAF-30 (рис. 50). Для обоих катализаторов уменьшение соотношения субстрат:катализатор приводило к увеличению конверсии гваякола и селективности образования циклогексанола. При этом, несмотря на идентичный состав продуктов реакции для обоих рутениевых катализаторов, при высоких концентрациях гваякола (соотношении катализатор:субстрат 1:100 и 1:50) более высокую активность демонстрировал катализатор Ru-PAF-30, что может быть связано с более высокой доступностью наночастиц рутения, которые в этом катализаторе в большом количестве расположены на поверхности носителя.

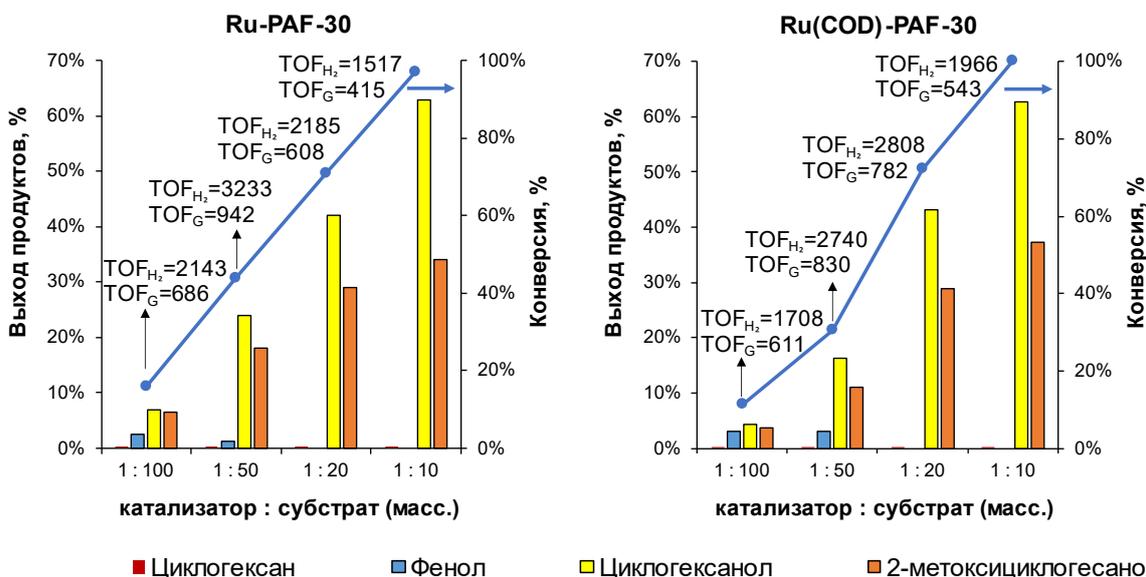
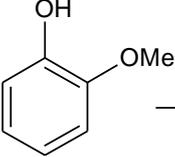
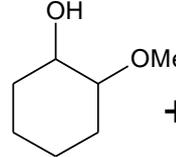
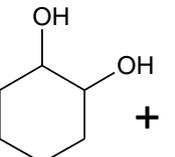
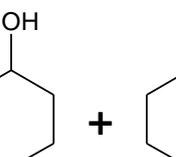
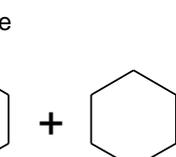
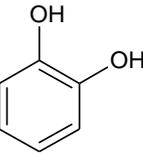
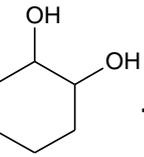
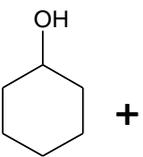
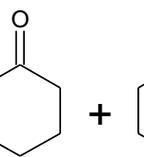
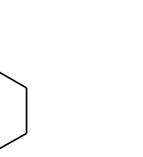
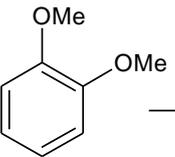
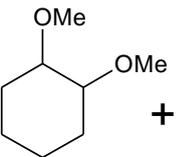
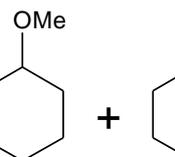
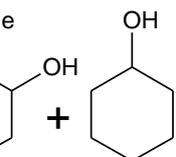
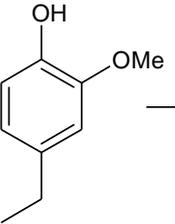
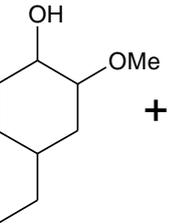
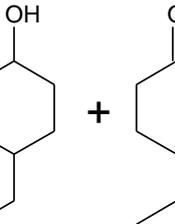
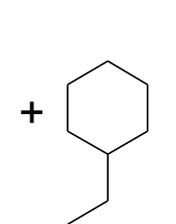
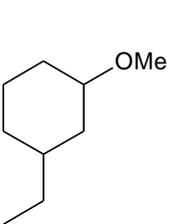
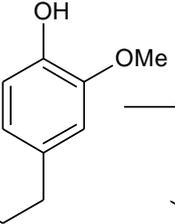
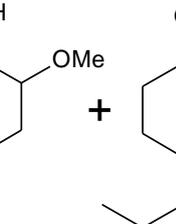
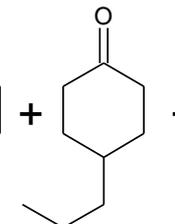
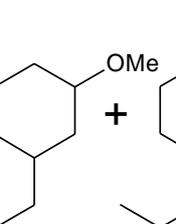
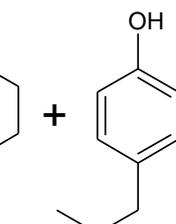


Рисунок 50. Гидродеоксигенация гваякола на катализаторах Ru-PAF-30 и Ru(COD)-PAF-30 при различных соотношениях субстрат:катализатор. Условия реакции: 3 МПа H₂, 250°C, 1 ч, 300 мкл воды, 3 мг катализатора, 30–300 мг гваякола. TOF_G (ч⁻¹) – значение TOF, рассчитанное по количеству вступивших в превращение молекул гваякол, TOF_{H₂} (ч⁻¹) – значение TOF, рассчитанное по количеству вступивших в превращение молекул водорода.

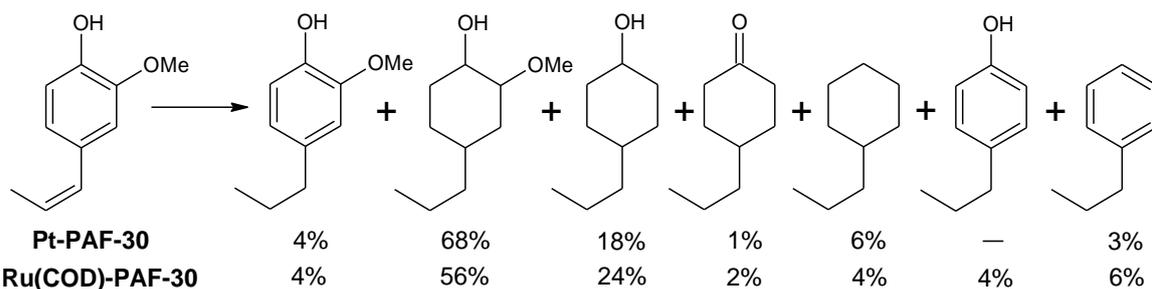
Однако, при дальнейшем уменьшении соотношения субстрат:катализатор большую удельную активность, выраженную в единицах TOF_G и TOF_{H_2} , проявлял уже катализатор Ru(COD)-PAF-30. В случае обоих катализаторов наибольшие значения удельных активностей были получены при соотношении субстрат:катализатор равном 50:1 (масс:масс), при котором конверсия гваякола составляет 25-45%. Однако, для получения максимального выхода продуктов гидрирования-гидродеоксигенации дальнейшие эксперименты было решено проводить при наиболее низком соотношении субстрат:катализатор.

Синтезированные катализаторы Pt-PAF-30 и Ru(COD)-PAF-30 также применили для гидрирования и других модельных компонентов лигнинной бионефти (таблица 11). Оба катализатора проявили высокую активность в гидропревращении исследуемых ароматических кислородсодержащих соединений. В реакциях с Ru(COD)-PAF-30 в большинстве случаев происходило как гидрирование ароматического кольца, так и отщепление одной или нескольких кислород-содержащих групп (-ОН, -ОМе). При этом наблюдалась зависимость состава продуктов превращения от структуры субстрата. Так, в случае 1,2-диметоксибензола образовывался преимущественно продукт гидрирования бензольного кольца – 1,2-диметоксициклогексан (выход 76–82%) – и в значительно меньшей степени 2-метоксициклогексанол (выход 7–9%), получающийся при деметилировании субстрата до гваякола и его последующем гидрировании. В случае же субстратов, структурные формулы которых содержат ОН-группы при бензольном кольце, протекала и реакция гидрирования бензольного кольца, и реакция деоксигенации. Для относительно небольших по размеру молекул (гваякол, пирокатехин) большой выход продукта полной гидродеоксигенации – циклогексана – был достигнут на катализаторе Pt-PAF-30. В то же время, превращение производных гваякола – 4-этилгваякола, 4-пропилгваякола и изоэвгенола – на данном катализаторе протекало заметно медленнее и с образованием преимущественно продуктов гидрирования. На рутениевом катализаторе Ru(COD)-PAF-30 переработка 4-этил- и 4-пропилгваякола приводила к образованию соответствующих циклогексанолов в качестве основных продуктов. Подобная разница в составе продуктов гидропереработки между двумя катализаторами может быть связана с их разной оксофильностью и, как следствие, с разными механизмами адсорбции молекул субстратов и их превращением на поверхности наночастиц металлов: рутений обладает бóльшим сродством к кислороду, что выражается в бóльших значениях энергии диссоциации Me-O [189–191].

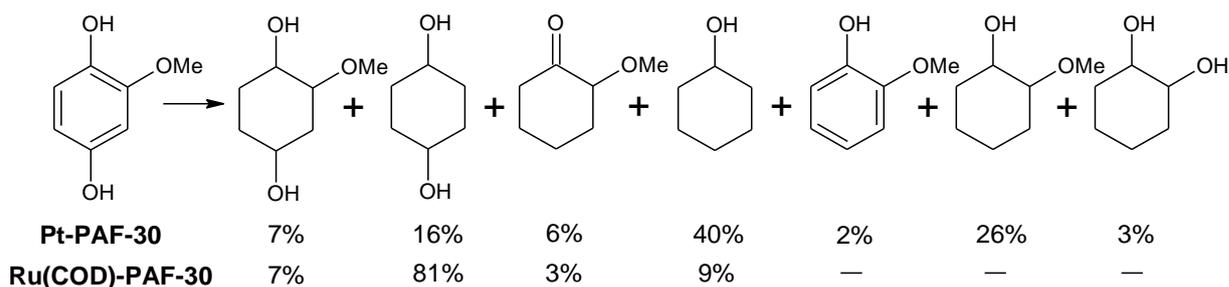
Таблица 11. Состав продуктов гидрирования модельных соединений лигнинной бионефти на катализаторах Ru(COD)-PAF-30 и Pt-PAF-30.

		<i>гваякол*</i>										
	→		+		+		+		+			
Pt-PAF-30		31%		2%		5%		31%		26%		
Ru(COD)-PAF-30		38%		—		62%		—		—		
		<i>пирокатехин*</i>										
	→		+		+		+					
Pt-PAF-30		45%		40%		—		15%				
Ru(COD)-PAF-30		—		93%		7%		—				
		<i>вератрол*</i>										
	→		+		+		+					
Pt-PAF-30		82%		—		10%		—				
Ru(COD)-PAF-30		76%		5%		7%		9%				
		<i>этилгваякол</i>										
	→		+		+		+		+			
Pt-PAF-30		40%		8%		—		—		3%		
Ru(COD)-PAF-30		26%		65%		5%		4%		—		
		<i>пропилгваякол</i>										
	→		+		+		+		+		+	
Pt-PAF-30		39%		7%		—		2%		9%		—
Ru(COD)-PAF-30		13%		78%		2%		—		4%		3%

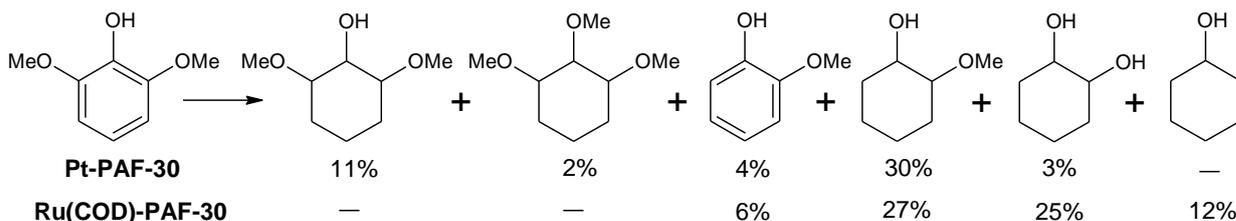
ИЗОЭВГЕНОЛ



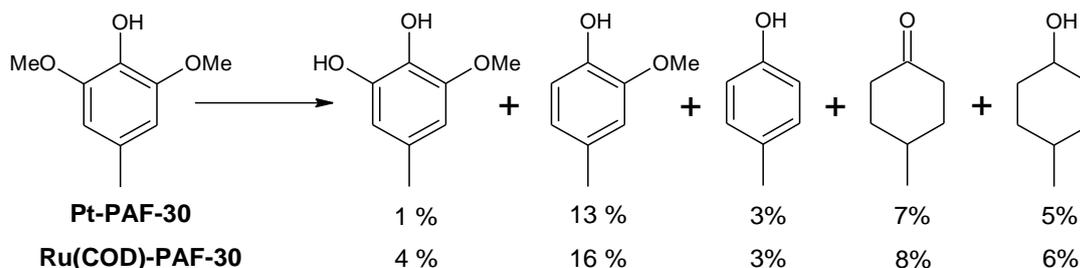
2-метоксигидрохинон



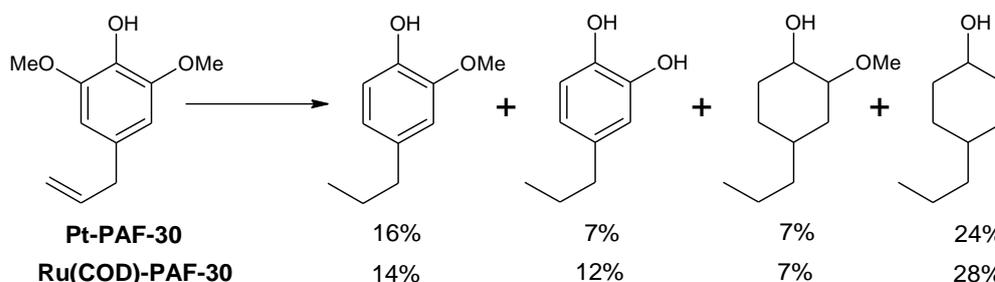
2,6-диметоксифенол



4-метил-2,6-диметоксифенол



4-аллил-2,6-диметоксифенол



Условия реакции: 250°C, 2 ч (* - время реакции 1 ч), 3 МПа H₂, 300 мкл растворителя (вода для Ru(COD)-PAF-30, изопропанол для Pt-PAF-30), 2 мг катализатора, 0.2325 ммоль субстрата

Данная закономерность нарушается, однако, для изоэвгенола: как в случае Pt-PAF-30, так и в случае Ru(COD)-PAF-30, главными продуктами были 4-пропил-2-метоксициклогексанол (выходы 68 и 56% соответственно) и 4-пропилциклогексанол (выходы 18 и 24% соответственно). Предположительно, наличие двойной связи в молекуле данного субстрата изменяет способ адсорбции субстрата на поверхность рутения за счет сопряжения ароматических колец с двойными связями. Гидродеоксигенация трикислородных (3-О) субстратов, а именно 2-метоксигидрохинона и 2,6-диметоксифенола и его производных, в большинстве случаев протекала с меньшими выходами, однако на обоих катализаторах происходила гидродеоксигенация субстрата с образованием соответствующих (2-О) и (1-О) продуктов превращения.

На примере гваякола показано, что синтезированные катализаторы сопоставимы по активности с другими рутениевыми и платиновыми катализаторами, полученными на углеродных и полимерных носителях (таблица 12). Для Ru-PAF-30 и Pt-PAF-30 значения TOF составили 415 и 134 ч⁻¹ соответственно. Гидрирование гваякола на Ru-NMSP (катализатор, синтезированный из наносферического мезопористого полимера NMSP) дает в качестве основного продукта 2-метоксициклогексанол, в меньших количествах образуются циклогексанол и циклогексанон (TOF=226). При использовании Pt/C (TOF=459) и Ru/C (TOF=192) в качестве катализатора в аналогичных условиях реакции гидрогенаты содержали в основном циклогексанол и 2-метоксициклогексанол (а в случае Ru/C - дополнительно фенол).

Таблица 12. Гидродеоксигенация гваякола на различных рутениевых и платиновых катализаторах

Условия реакции	Продукты	Ссылка
Ru-PAF-30 – 3 мг (1.9% Ru), 250°C, 3 МПа H ₂ , 1 ч, гваякол – 30 мг, вода – 0.3 мл	2-Метоксициклогексанол – 36% Циклогексанол – 64%	[157]
Ru(COD)-PAF-30 – 3 мг (1.5% Ru), 250°C, 3 МПа H ₂ , 1 ч, гваякол – 30 мг, вода – 0.3 мл	2-Метоксициклогексанол – 38% Циклогексанол – 62%	
Ru-NSMR – 5 мг (4.0% Ru), 200°C, 4 МПа H ₂ , 2 ч, гваякол – 111 мг, вода – 2.0 мл	2-Метоксициклогексанол – 74% Циклогексанол – 18% Циклогексанон – 8%	[192]
Ru/C – 5 мг (5.0% Ru), 200°C, 2 МПа H ₂ , 2 ч, гваякол – 200 мг, вода – 6.0 мл	2-Метоксициклогексанол – 12% Циклогексанол – 35% Фенол – 12%	[193]

Условия реакции	Продукты	Ссылка
Ru/C – 50 мг (5.0% Ru), 260°C, 3 МПа H ₂ , 4 ч, гваякол – 100 мг, октан – 20 мл	2-Метоксициклогексанол – 51% Циклогексанол – 29%, Циклогексан – 20%	[194]
Pt-PAF-30 – 5 мг (5.58% Pt), 250°C, 3 МПа H ₂ , 2 ч, гваякол – 50 мг, пропанол-2 – 0.5 мл	2-Метоксициклогексанол – 31% Метоксициклогексан – 31% Циклогексанол – 5% Циклогександиол – 1.2–2% Циклогексан – 26%	[195]
Pt/C – 5 мг (5.0% Pt), 200°C, 2 МПа H ₂ , 2 ч, гваякол – 200 мг, вода – 6.0 мл	2-Метоксициклогексанол – 21% Циклогексанол – 52%	[193]

Так как катализатор на основе палладия Pd-PAF-30 оказался наименее активным в реакции ГДО фенола и гваякола, то его и другие палладиевые катализаторы (Pd-PAF-30-TEA и Pd-PAF-30-SO₃H/7.5) было решено использовать для процесса низкотемпературного гидрирования ванилина (рис. 51) [155]. В зависимости от состава и структуры катализатора возможно протекание селективного гидрирования карбонильной группы в молекуле ванилина с образованием ванилинового спирта, так и его дальнейшая деоксигенация до креозола – 4-метилгваякола. Селективное гидрирование может быть полезно для получения ценных химических соединений, используемых при производстве лекарств, парфюмерной продукции, пластификаторов. Исчерпывающее же гидрирование позволяет с минимальным воздействием на углеродный скелет молекул удалить из бионефти склонные к окислению и конденсации карбонильные соединения, тем самым увеличить её стабильность.

Для гидродеоксигенации ванилина были применены три палладиевых катализатора: выше описанный Pd-PAF-30; катализатор Pd-PAF-30-TEA, в котором наночастицы палладия располагаются внутри пор материала PAF-30-TEA, содержащего четвертичные аммониевые группы $-\text{[CH}_2\text{NEt}_3\text{]}^+$; и катализатор Pd-PAF-30-SO₃H/7.5, в котором палладий находится в виде наночастиц как внутри пор носителя, так и на его внешней поверхности, а сам носитель содержит кислотные SO₃H-группы.

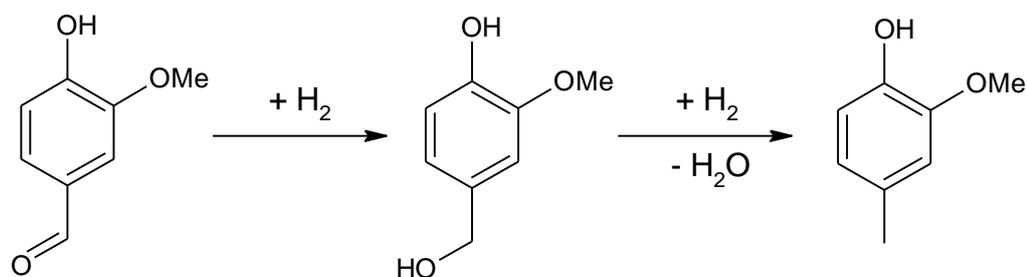


Рисунок 51. Схема реакции гидродеоксигенации молекулы ванилина [155].

Для катализатора Pd-PAF-30 полная конверсия ванилина в ванилиновый спирт (75%) и п-креозол (25%) наблюдалась уже через 30 мин реакции (рис. 52). С увеличением времени реакции выход п-креозола существенно возрастал: за 1 ч реакции он составил 93%, а полная конверсия была достигнута за 2 ч. Столь высокая активность Pd-PAF-30 может быть связана с малым размером наночастиц палладия (1–1.5 нм), которые проявляют бóльшую активность в гидродеоксигенации, чем их более объемные аналоги. Еще более активным катализатором был Pd-PAF-30-SO₃H/7.5, содержащий кислотные группы: выход п-креозола за 30 мин на Pd-PAF-30 составил 25%, а на Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 – 85%.

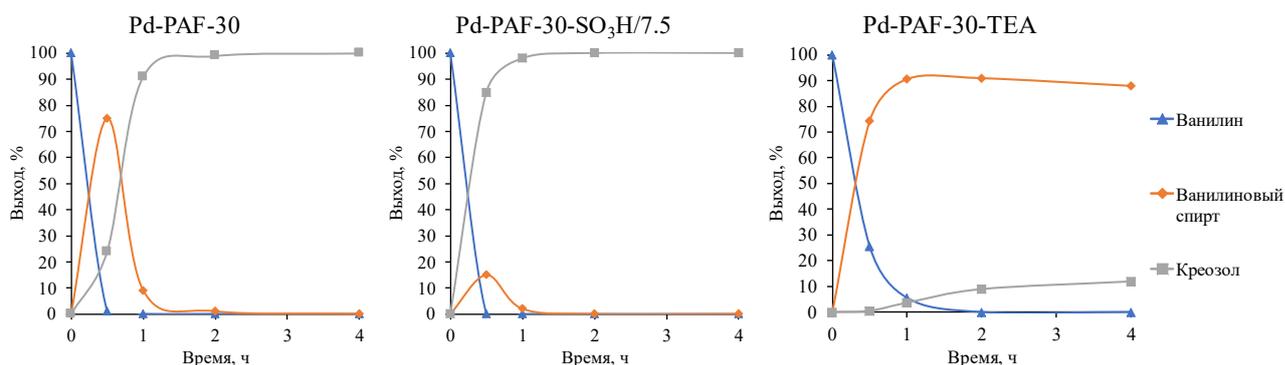


Рисунок 52. Гидрирование ванилина на катализаторах Pd-PAF-30, Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 и Pd-PAF-30-TEA при разных временах реакции. Условия реакции: 2 мг катализатора, 1.5 мл 0.173 М раствора ванилина в изопропиловом спирте, 70 °С, 1 МПа H₂ [155].

Присутствие кислотных центров -SO₃H привело к ускорению реакции гидродеоксигенации ванилина с образованием п-креозола, что также наблюдалось во многих исследованиях [196–198]. Точный механизм участия кислотных групп все еще обсуждается. Следует отметить, что скорость гидрогенолиза одинарной связи С-О зависит не только от присутствия и количества кислот Брэнстеда [199,200], но и от температуры реакции, полярности растворителя [201,202], дисперсности металлов [203], концентрации кислородных функциональных групп носителя (для углеродных носителей) [204] и электронных свойств поверхности палладия [205]. Однако, точка зрения авторов работы [200] кажется более вероятной. Согласно ей кислотные группы могут влиять на адсорбцию [H] на носителе вблизи границы раздела металл-носитель и переносить заряд

частицам Pd, а также непосредственно участвовать в гидрогенолизе связи С-О молекулы субстрата, сорбированного на поверхности частицы.

В реакции с Pd-PAF-30-TEA основным продуктом был ванилиновый спирт, а скорость гидрирования была ниже, чем с Pd-PAF-30 и Pd-PAF-30-SO₃H/7.5, несмотря на более высокое содержание палладия. Причина столь высокой селективности образования ванилинового спирта на Pd-PAF-30-TEA может быть связана с блокировкой активных центров наночастиц палладия алкиламмониевыми группами [206] или с взаимодействием противоионов –CH₂[NEt₃]⁺ группы с поверхностью наночастиц палладия и соответственно изменением адсорбции субстрата и водорода. Также это может быть связано с пониженной кислотностью этого катализатора. Для подтверждения влияния функциональных групп были проведены эксперименты с Pd-PAF-30 и мономерными аналогами PAF-30-SO₃H/7.5 и PAF-30-TEA – п-толуолсульфокислотой и гидроксидом тетраэтиламмония (таблица 13).

Таблица 13. ГДО ванилина на палладиевых катализаторах с добавками п-толуолсульфокислоты и гидроксидом тетраэтиламмония [155]

Катализатор	Время реакции	Выход, %	
		Ванилиновый спирт	Креозол
Pd-PAF-30		0	100
Pd-PAF-30 + [NEt ₄]OH *	2 ч	85	<1
Pd-PAF-30-TEA		91	9
Pd-PAF-30		75	24
Pd-PAF-30 + p-TsOH **	15 мин	20	80
Pd-PAF-30-SO ₃ H/7.5		15	85

Условия реакции: 2 мг катализатора, 1.5 мл 0.173 М раствора ванилина в изопропиловом спирте, 70 °С, 1 МПа H₂. * Гидроксид тетраэтиламмония – 0.1 мкл; ** п-толуолсульфокислота – 1 мг.

Так как основной задачей было изучить влияние наличия и природы функциональных групп на скорость разрыва связи С-О, то время реакции выбиралось таким, чтобы за выбранное время в продуктах реакции было как можно меньше продукта гидродеоксигенации, и при этом удалось достоверно отследить изменение его содержания при добавлении мономерного аналога и сравнить с результатами полученными для соответствующего катализатора на основе модифицированного носителя. Так, для оценки влияния введения кислотных центров время реакции было выбрано коротким - 15 мин. За это время на катализаторе Pd-PAF-30 образуется 75% ванилинового спирта (продукта

гидрирования) и только 24% п-креозола (продукта гидродеоксигенации). Добавление расчетного количества п-толуолсульфокислоты (моделирующей сульфогруппы на носителе в катализаторе Pd-PAF-30-SO₃H/7.5) ускоряет деоксигенацию ванилинового спирта до п-креозола, и продукты реакции содержат 80% п-креозола и 20% ванилинового спирта. Это соотносится с результатами, демонстрируемыми катализатором Pd-PAF-30-SO₃H/7.5, уже содержащим сульфо- группы (15% ванилинового спирта и 85% креозола).

При проведении реакции в течение 2 ч на катализаторе Pd-PAF-30 наблюдалась полная конверсия ванилина в креозол. Введение гидроксида тетраэтиламмония полностью изменило состав продуктов реакции: преобладающим продуктом стал ванилиновый спирт (85%), а п-креозол присутствовал лишь в следовых количествах. Аналогичные результаты наблюдались для катализатора Pd-PAF-30-TEA.

Pd-PAF-30-TEA также был испытан в гидродеоксигенации ванилина при различных температурах (рис. 53). Как и ожидалось, повышение температуры процесса привело к росту скорости реакции. Так, повышение температуры на каждые 10 °С сокращало время полной гидродеоксигенации ванилина примерно в 1.5–2 раза. Также ускорилось и отщепление гидроксо-группы от ванилинового спирта с образованием п-креозола, хотя при всех рассматриваемых температурах данный процесс протекал крайне медленно.

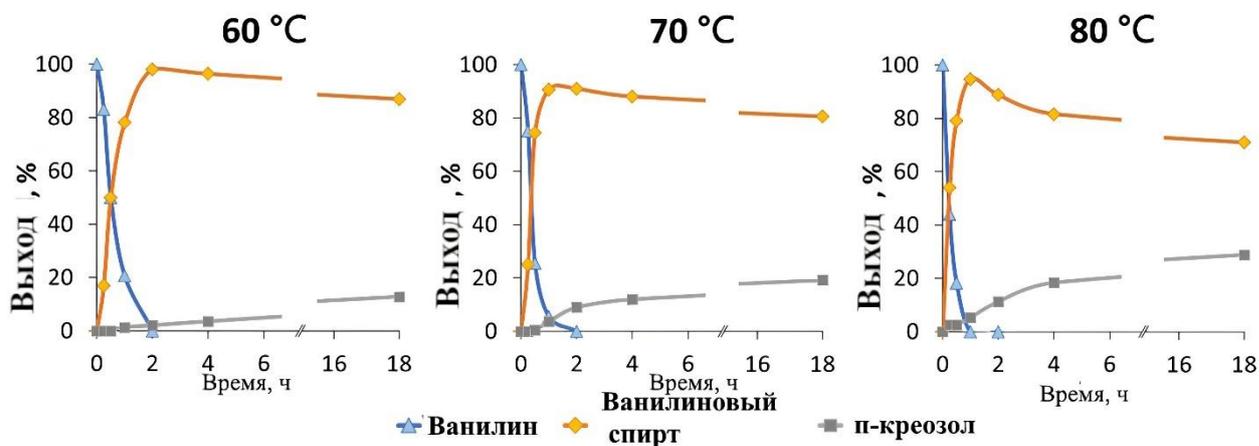


Рисунок 53. Гидрирование ванилина на катализаторе Pd-PAF-30-TEA при различных температурах и временах реакции. Условия реакции: 2 мг катализатора, 1.5 мл 0.173 М раствора ванилина в изопропиловом спирте, 1 МПа H₂ [155].

Также была исследована возможность повторного использования катализаторов (рис. 54, 55). Катализаторы Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 и Pd-PAF-30 постепенно теряли свою активность, вероятно, за счет выщелачивания металлов с внешней поверхности частиц PAF или из их пор, что подтверждается снижением содержания палладия до 0.41 и 0.38 масс. % соответственно. Также в случае Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 после 6 циклов повторного применения наблюдалось небольшое снижение содержания серы (<0.5%), а в продуктах

реакции, начиная с второго цикла был обнаружен эфир, полученный взаимодействием изопропилового и ванилинового спиртов. Напротив, Pd-PAF-30-TEA демонстрировал высокую стабильность по меньшей мере шесть циклов без значительной потери активности и селективности по отношению к ванилиновому спирту. Уменьшение содержания палладия было незначительным, а конечное содержание металла составило 1.37 масс. %.

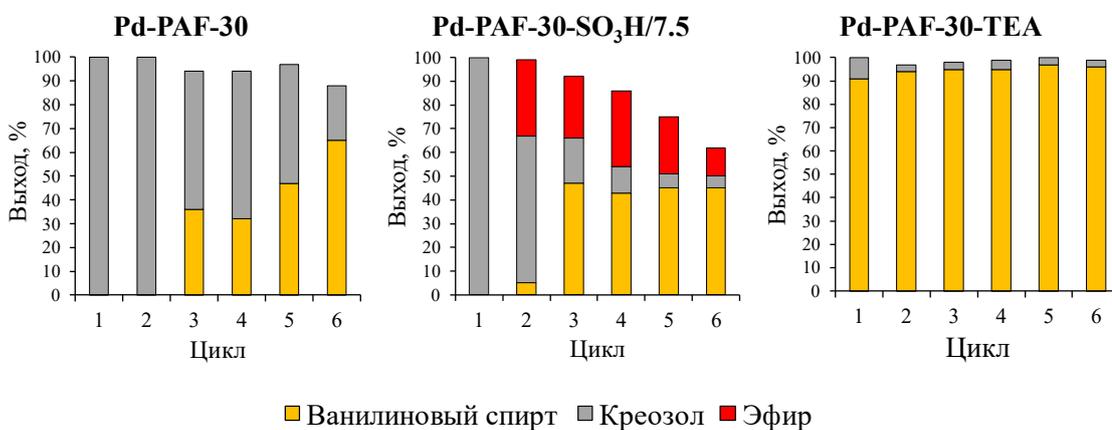


Рисунок 54. Повторное использование катализаторов на основе PAF-30 при гидрировании ванилина. Условия реакции: 2 мг катализатора, 1.5 мл 0.173 М раствора ванилина в изопропиловом спирте, 1 МПа H_2 [155].

Pd-PAF-30 Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 Pd-PAF-30-TEA

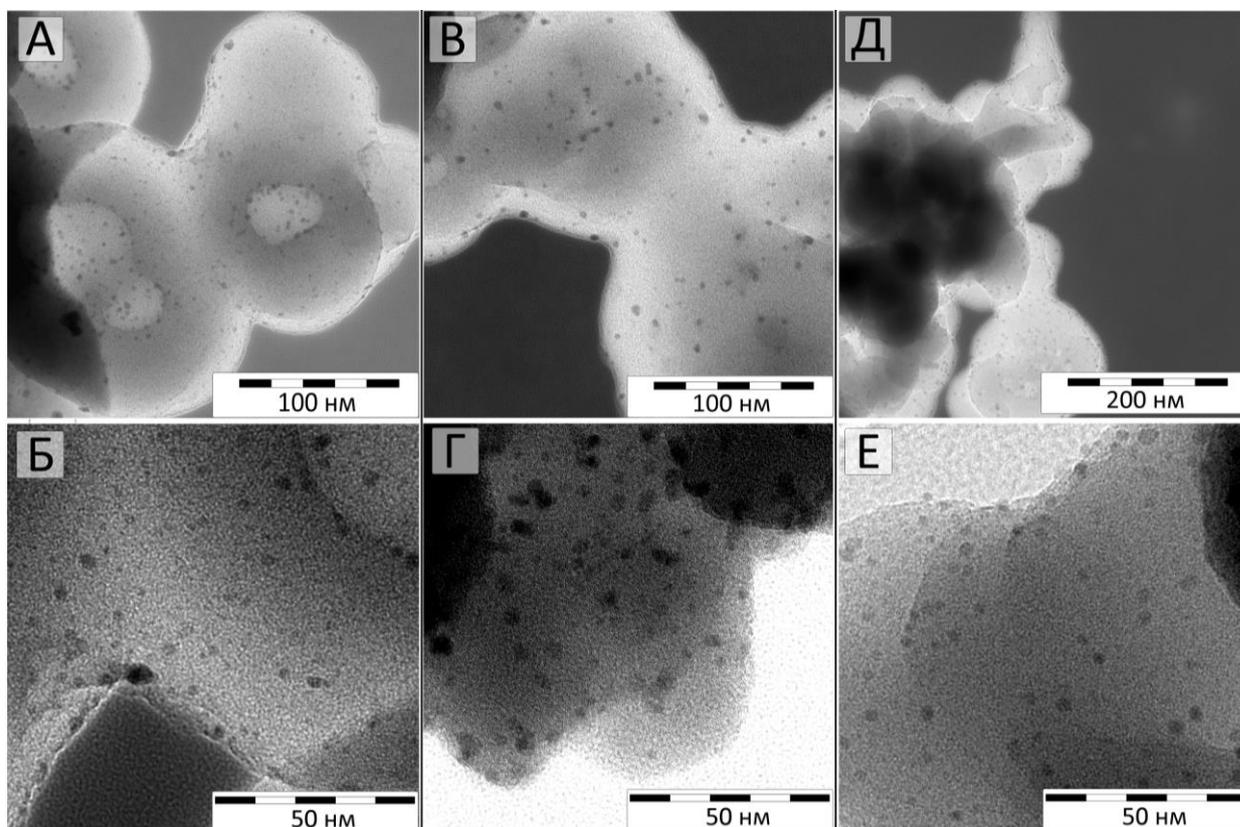


Рисунок 55. Микрофотографии катализаторов Pd-PAF-30 (А, Б), Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 (В, Г) и Pd-PAF-30-TEA (Д, Е) после 6 циклов [155].

Синтезированные палладиевые катализаторы были испытаны в реакции с другими ароматическими карбонильными соединениями – анисовым и салициловым альдегидами (рис. 56). Как и в случае ванилина, рассматриваемые субстраты в ходе реакции подвергаются гидрированию и дальнейшей деоксигенации. Полная конверсия всех субстратов наблюдалась на катализаторах Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 и Pd-PAF-30 (рис. 57). Как и ожидалось, благодаря наличию Бренстедовских кислотных центров на катализаторе Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 образовывались преимущественно продукты гидродеоксигенации. В случае Pd-PAF-30 реакция как с ванилином, так и салициловым альдегидом привела к образованию примерно равных количеств продуктов гидрирования и гидродеоксигенации, тогда как реакция с анисовым альдегидом дает единственный продукт п-метокситолуол.

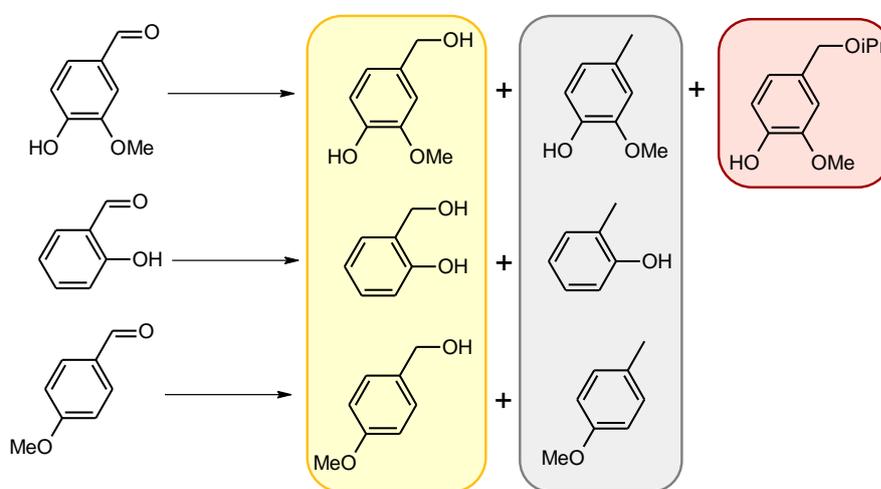


Рисунок 56. Схема гидродеоксигенации ванилина, салицилового и анисового альдегидов [155].

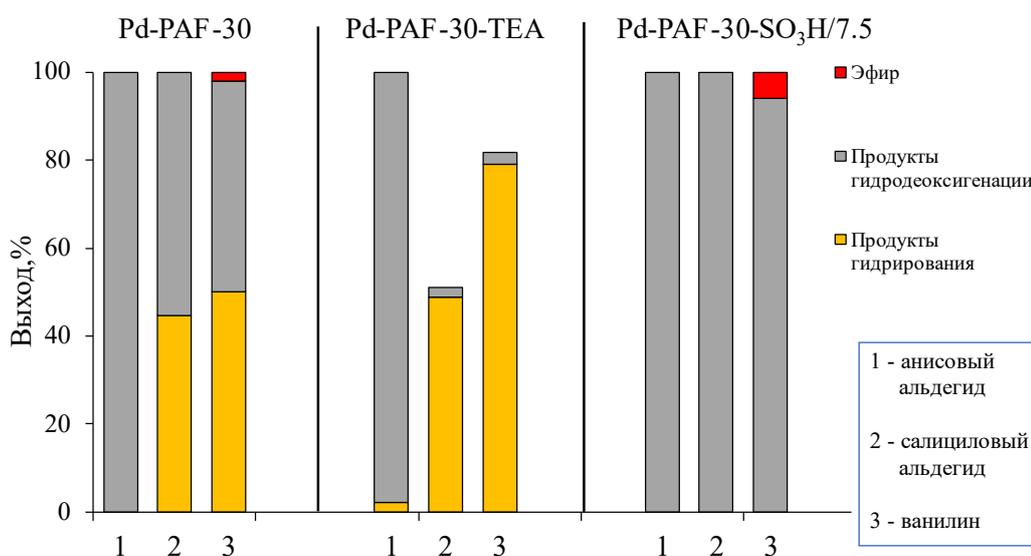


Рисунок 57. Гидродеоксигенация ванилина, салицилового и анисового альдегидов [155].

В случае анисового альдегида на катализаторе Pd-PAF-30-TEA основным продуктом реакции также является п-метокситолуол, тогда как для ванилина и салицилового альдегида наблюдается преимущественное образование соответствующих спиртов с высокой селективностью. Однако, конверсия этих субстратов не достигала 100%. В связи с тем, что все эти ароматические альдегиды содержат электронодонорные группы [205], скорее всего разница в каталитической активности во многом связана с разной силой адсорбции молекул на поверхности наночастиц палладия и скорости их взаимодействия с адсорбированным водородом.

Таким образом, скорости реакций гидрирования и деоксигенации на Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 настолько высоки, что после адсорбции субстратов на поверхности палладия их превращение в продукты гидродеоксигенации происходит очень быстро. В случае Pd-PAF-30 субстраты быстро гидрируются до соответствующих спиртов, а затем десорбируются с поверхности палладия. Скорость дальнейшей деоксигенации зависит от того, насколько легко молекулы спирта будут реадсорбироваться на поверхности наночастиц. Анисовый альдегид благодаря отсутствию стерических затруднений диффундирует к наночастицам палладия и легко адсорбируется на их поверхности, что приводит к высокому выходу продукта гидродеоксигенации. Молекула салицилового альдегида содержит группу -ОН в орто-положении, а атом водорода в ней образует водородную связь с кислородом карбонильной группы. Это затрудняет адсорбцию салицилового альдегида на поверхности наночастиц палладия, из-за чего скорости гидрирования и деоксигенации этого субстрата становятся ниже. Ванилин является наиболее «объемной» молекулой, и ее диффузия к активным центрам катализатора, как ожидается, будет медленнее, чем для других субстратов. Это относится и к катализатору Pd-PAF-30-TEA: гидрирование анисового альдегида протекает значительно быстрее, чем ванилина и салицилового альдегида из-за отсутствия диффузионных или адсорбционных ограничений и в результате образуется п-метокситолуол. Напротив, гидрирование ванилина и салицилового альдегида дает конверсию 50–80% с селективностью >95% по соответствующему спирту.

Активность синтезированных палладиевых катализаторов была также изучена в среде воды (рис. 58). Конверсия ванилина на Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 в п-креозол приблизительно такая же, как и в изопропиловом спирте, а Pd-PAF-30-TEA демонстрирует чуть более высокую активность в реакции гидродеоксигенации. Однако активность PdPAF-30 в ГДО в воде снизилась – вероятно, из-за меньшей гидрофильности ароматического PAF-30 и худшего диспергирования катализатора в реакционных средах.

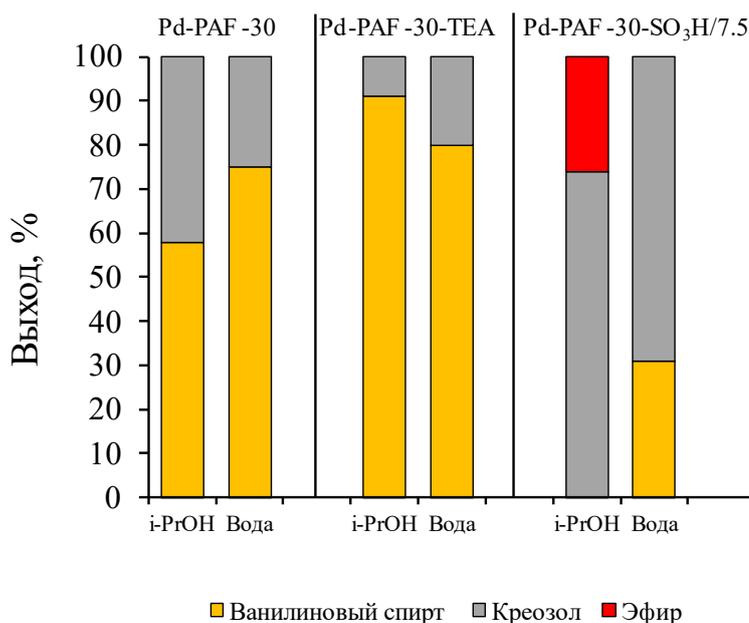


Рисунок 58. Гидрирование ванилина в воде и изопропиловом спирте. Условия реакции: 2 мг катализатора, 1.5 мл 0.173 М раствора ванилина в изопропиловом спирте, 70 °С, 2 ч, 1 МПа Н₂ [155].

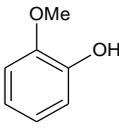
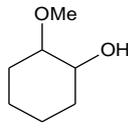
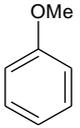
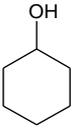
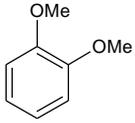
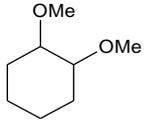
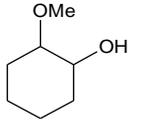
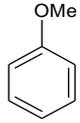
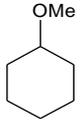
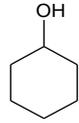
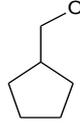
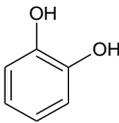
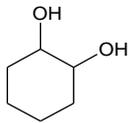
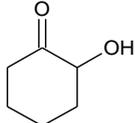
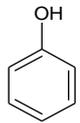
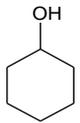
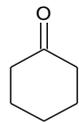
Таким образом в случае с ванилином все палладиевые катализаторы показали высокую активность в реакции гидрирования связи $-C=O$, однако стабильность и активность в деоксигенации зависели от наличия функциональных групп в структуре PAF. Катализатор Pd-PAF-30 был активен в реакции гидродеоксигенации и стабилен при повторном использовании. В качестве продуктов реакции были обнаружены ванилиновый спирт и п-креозол. Модификация PAF-30 сульфогруппами значительно повысила активность катализатора в деоксигенации, однако не привела к заметному увеличению стабильности. Напротив, модификация PAF-30 группами $-[CH_2NEt_3]^+$ снизила активность в деоксигенации, при увеличении селективности катализатора Pd-PAF-30-TEA в гидрировании ароматических альдегидов в спирты и также увеличила стабильность.

Простота методов модификации PAF и высокая химическая стабильность позволяют легко регулировать свойства получаемых катализаторов. Результаты каталитических экспериментов на примере палладиевых катализаторов показали, что, введение в структуру PAF сульфогрупп позволяет значительно облегчить разрыв связи C-O, и тем самым увеличить выход продуктов деоксигенации. Поэтому далее были синтезированы рутениевые и платиновые катализаторы на основе сульфированных пористых ароматических каркасов типа PAF-30-SO₃H/x (x=2.5, 5, 7.5) [207].

Рутениевые катализаторы синтезировали методом пропитки носителя. Для получения катализаторов Ru-PAF-30-SO₃H/2.5, Ru-PAF-30-SO₃H/5 и Ru-PAF-30-SO₃H/7.5

(серия А) использовали раствор RuCl_3 , а для синтеза $\text{Ru}(\text{COD})\text{-PAF-30-SO}_3\text{H/2.5}$, $\text{Ru}(\text{COD})\text{-PAF-30-SO}_3\text{H/5}$ и $\text{Ru}(\text{COD})\text{-PAF-30-SO}_3\text{H/7.5}$ (серия Б) – раствор RuCl_3 в присутствии 1,5-циклооктадиена. Обе серии катализаторов были протестированы в реакции ГДО гваякола, вератрола и пирокатехина. В таблице 14 приведен состав продуктов ГДО рассматриваемых субстратов, возможные пути образования которых представлены на рисунке 59.

Таблица 14. Состав продуктов ГДО гваякола, пирокатехина и вератрола на рутениевых катализаторах серии А.

Субстрат/катализатор	Продукты реакции и их выходы, %							
								
Ru-PAF-30 [157]	63	—	34	—				
Ru-PAF-30-SO ₃ H/2.5	56	—	26	2				
Ru-PAF-30-SO ₃ H/5	35	2	8	55				
Ru-PAF-30-SO ₃ H/7.5	—	4	7	19				
								
Ru-PAF-30 [157]	95	1	—	—	3	—	—	
Ru-PAF-30-SO ₃ H/2.5	66	22	—	7	2	—	3	
Ru-PAF-30-SO ₃ H/5	46	7	—	6	18	2	18	
Ru-PAF-30-SO ₃ H/7.5	2	2	2	—	—	11	57	
								
Ru-PAF-30 [157]	58	—	1	41	—	—	<1	
Ru-PAF-30-SO ₃ H/2.5	47	13	4	24	1	8	2	
Ru-PAF-30-SO ₃ H/5	13	—	—	73	1	12	—	
Ru-PAF-30-SO ₃ H/7.5	—	—	—	—	5	—	—	

Условия реакции: 250 °С; 2 ч; 3 МПа H_2 ; 500 мкл воды; 5 мг катализатора; и 0.38 ммоль субстрата.

Для гваякола можно наблюдать протекание как гидрирования бензольного кольца без расщепления связей С-О, так и образование продуктов гидродеоксигенации, таких как циклогексанол и циклогексан.

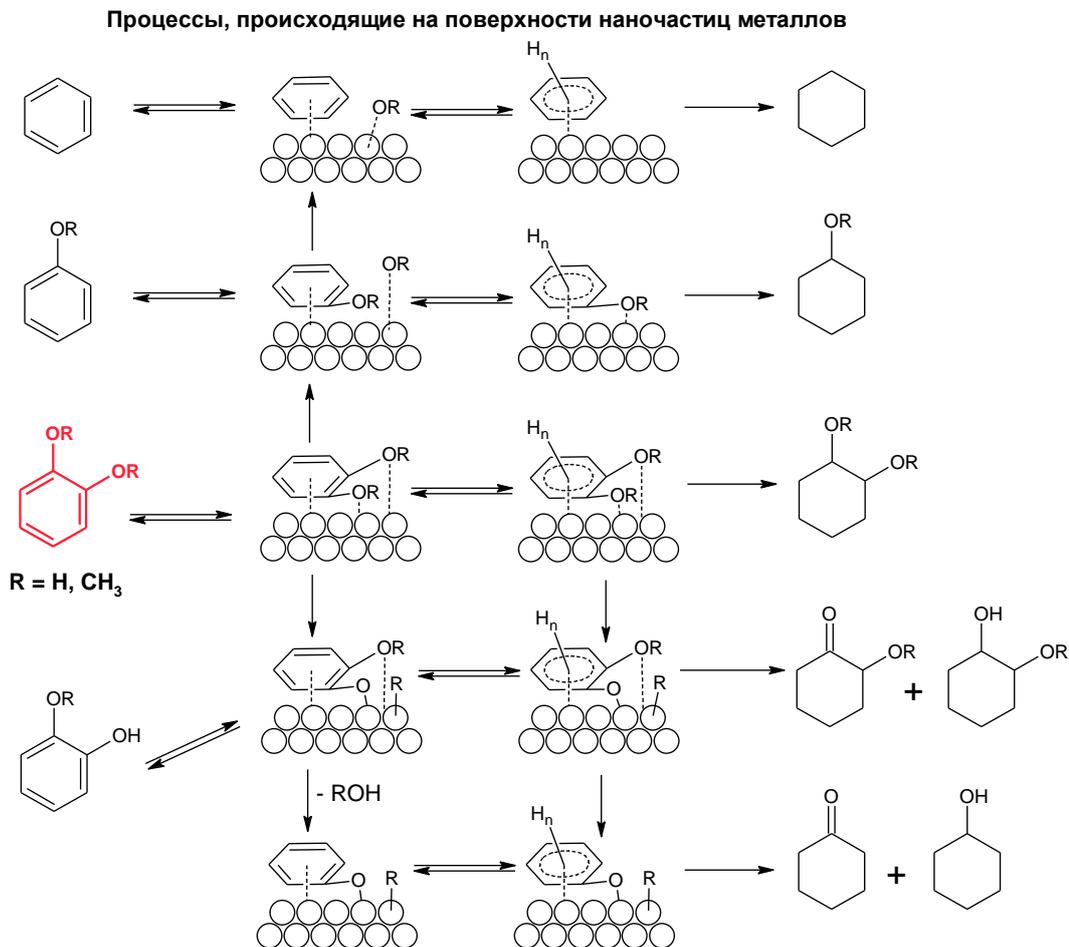


Рисунок 59. Пути превращения молекул ароматических субстратов в различные продукты реакции.

Отметим, что разрыв связи $C_{\text{арил}}-O$ протекает преимущественно на поверхности наночастиц рутения [188,208], в то время как связи $C_{\text{алкил}}-O$ – на кислотных центрах [209]. В то же время, близкое расположение кислотных к поверхности металла способно увеличивать интенсивность протекания разрыва связи $C_{\text{арил}}-O$ [210], способствуя тем самым повышению и выхода конечного продукта ГДО – циклогексана.

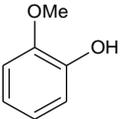
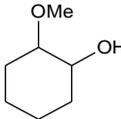
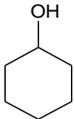
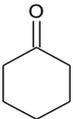
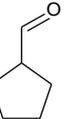
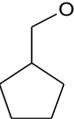
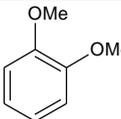
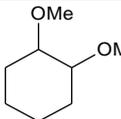
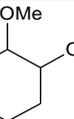
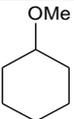
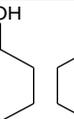
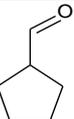
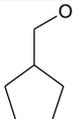
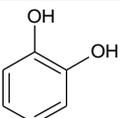
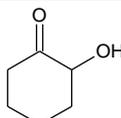
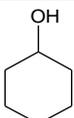
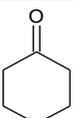
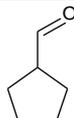
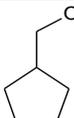
На катализаторе Ru-PAF-30-SO₃H/2.5 реакция протекает практически так же, как и на катализаторе Ru-PAF-30 (таблица 15): продукты реакции содержат 2-метоксициклогексанол (56%) и циклогексанол (26%), в то время как продукт полной ГДО — циклогексан — наблюдается лишь в следовых количествах (<2%). Вероятнее всего, количества сульфо-групп в катализаторе недостаточно для интенсивного протекания кислотно-катализируемых процессов дегидратации. Катализатор Ru-PAF-30-SO₃H/5 проявляет существенно более высокую активность в гидродеоксигенации гваякола: выход циклогексана на данном катализаторе составляет уже 55%, а продукта гидрирования, 2-метоксициклогексанола – 35%. При дальнейшем увеличении концентрации кислотных центров (катализатор Ru-PAF-30-SO₃H/7.5) основным продуктом реакции становится циклогексан, однако конверсия уменьшается: несмотря на самую большую селективность образования циклогексана (63%) на катализаторе Ru-PAF-30-SO₃H/7.5, конверсия гваякола составляет всего 30%. Мы предполагаем, что причиной его столь низкой активности может служить низкое содержание металла (0.51 масс. %) при высоком отношении -SO₃H/Ru.

При гидрировании вератрола (1,2-диметоксибензол) наблюдались схожие зависимости состава продуктов реакции от состава катализатора: в случае катализатора Ru-PAF-30-SO₃H/2.5 реакция также идёт схожим с Ru-PAF-30 образом с преимущественным образованием продуктов гидрирования ароматического кольца. В то же время, введение сульфо-групп в структуру PAF привело к существенному увеличению выхода 2-метоксициклогексанола (до 22%), образование которого возможно при деметилировании вератрола на поверхности наночастиц рутения. Также можно отметить наличие в продуктах метоксициклогексана (7%), циклогексанола (2%) и циклогексана (3%), образующихся с участием кислотных центров. Использование катализатора Ru-PAF-30-SO₃H/5 с большим количеством сульфо-групп привело к ещё большему росту выхода продуктов гидродеоксигенации и уменьшению выхода продукта гидрирования. Так, выходы 1,2-диметоксициклогексана и 2-метоксициклогексанола на катализаторе Ru-PAF-30-SO₃H/5 составили 46 и 7% соответственно, а выходы циклогексанола и циклогексана увеличились до 18%. Кроме того, продукты реакции содержали небольшое количество циклопентилметанола (2%), образование которого, вероятно, происходит по механизму, аналогичному пинаколиновой перегруппировке, из 1,2-циклогексанола [211]. В

случае катализатора Ru-PAF-30-SO₃H/7.5 продукты практически полностью состоят из циклогексана (57%) и циклопентилметанола (11%).

Гидрирование пирокатехина (1,2-дигидроксibenзола) протекает с аналогичными закономерностями: с увеличением содержания серы в катализаторах происходит уменьшение выхода продукта гидрирования (1,2-циклогександиола) и увеличение выхода продуктов гидродеоксигенации – циклогексанола и циклогексана. Однако, интересно отметить, что на катализаторе Ru-PAF-30-SO₃H/7.5 единственным продуктом реакции был циклогексанон, а конверсия пирокатехина была крайне низкой – 5%. Кроме того, для данного катализатора наблюдается зависимость конверсии от количества OH-групп в молекуле субстрата и уменьшается в ряду: вератрол (C₆H₄(OMe)₂, 74%) – гваякол (C₆H₄(OMe)(OH), 30%) – пирокатехин (C₆H₄(OH)₂, 5%).

Таблица 15. Состав продуктов ГДО гваякола, пирокатехина и вератрола на рутениевых катализаторах серии Б

							Продукты алкилирования	
Ru(COD)-PAF-30-SO ₃ H/2.5	33	40	—	—	—	16	—	
Ru(COD)-PAF-30-SO ₃ H/5	—	—	44	8	11	1	19	
Ru(COD)-PAF-30-SO ₃ H/7.5	—	—	—	—	—	—	—	
								
Ru(COD)-PAF-30-SO ₃ H/2.5	26	10	7	6	—	—	—	13
Ru(COD)-PAF-30-SO ₃ H/5	3	—	—	—	18	2	7	11
Ru(COD)-PAF-30-SO ₃ H/7.5	—	—	—	—	—	—	—	—
								
Ru(COD)-PAF-30-SO ₃ H/2.5	7	20	—	—	1	1		
Ru(COD)-PAF-30-SO ₃ H/5	10	—	70	15	5	—		
Ru(COD)-PAF-30-SO ₃ H/7.5	—	—	—	—	—	—		

Условия реакции: 250 °С; 2 ч; 3 МПа H₂; 500 мкл воды; 5 мг катализатора; и 0.38 ммоль субстрата.

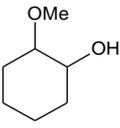
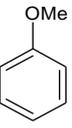
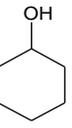
По сравнению с катализаторами серии А, катализаторы серии Б проявляют в среднем более низкую активность, но при этом для них больше проявляется влияние кислотных групп в структуре носителя на состав продуктов реакции. Так, уже в катализаторе с наименьшим содержанием серы Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/2.5 выход циклогексана составил 19% в реакции с гваяколом и 13% - в реакции с вератролом. Различия в распределении продуктов в реакциях на катализаторах Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/2.5 и Ru-PAF-30-SO₃H/2.5 могут быть связаны с меньшим размером части рутения (2.2 нм против 2.9 нм), а также с более тесным расположением рутения и сульфо-групп в катализаторе Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/2.5. Меньшая активность катализаторов серии Б может быть связана с присутствием наночастиц металла внутри пор носителей, что затрудняет диффузию субстратов к ним. Более того, с увеличением содержания сульфо-групп в материалах диффузия субстратов и их адсорбция на поверхности наночастиц рутения ещё больше затрудняется. Например, катализатор Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/7.5 не проявил активности в гидрировании субстратов, несмотря на схожее с катализатором Ru-PAF-30-SO₃H/7.5 содержание рутения.

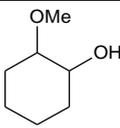
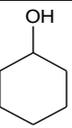
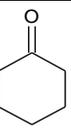
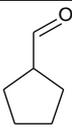
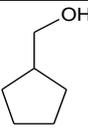
Весьма интересные результаты получены на катализаторе Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5. Для всех исследованных субстратов наблюдалось образование в значительных количествах карбонильных соединений – циклогексанона и циклопентилкарбальдегида. Предположительно, это явление может быть связано с достаточно близким расположением наночастиц металлов и Бренстедовских кислотных центров: сульфо-группы взаимодействуют с карбонильными соединениями, образуя в результате частичного гидрирования субстратов, дезактивируя карбонильную группу и предотвращая ее дальнейшее гидрирование [212]. Скорее всего, в таких условиях десорбция кетона становится более предпочтительной, чем его дальнейшее гидрирование.

Пригодность катализаторов к повторному использованию была проверена на примере катализаторов Ru-PAF-30-SO₃H/5 и Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5 (таблица 16). В обоих случаях наблюдается снижение активности катализаторов. Возможные причины снижения активности – смывание металла, закупорка пор катализаторов продуктами реакции и гидролиз сульфо- групп [213]. В случае катализатора Ru-PAF-30-SO₃H/5 выход циклогексана существенно снижается с 55 до 11%, тогда как выход циклогексанола незначительно увеличивается. Также после третьего цикла было замечено наличие небольшого количества продуктов алкилирования гваякола метанолом. Катализатор Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5 также теряет активность, однако снижается выход всех продуктов, включая продукты алкилирования. Для установления причин снижения

активности катализаторы исследовали после 3-го цикла испытаний методами РФЭС и ПЭМ (рис. 60, 61).

Таблица 16. Состав продуктов гидрирования гваякола в экспериментах по повторному использованию катализаторов Ru-PAF-30-SO₃H/5 и Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5.

Ru-PAF-30-SO₃H/5						
Цикл / Конверсия, %					Продукты алкилирования	
Цикл 1 / К=100 %	35	2	8	55	—	
Цикл 2 / К=86 %	39	—	12	35	—	
Цикл 3 / К=58 %	27	—	14	11	6	

Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5							
Цикл / Конверсия, %							Продукты алкилирования
Цикл 1 / К=83 %	—	—	44	8	11	1	19
Цикл 2 / К=52 %	4	2	31	2	—	1	11
Цикл 3 / К=28 %	2	2	12	—	—	2	8

Условия реакции: 250 °С; 2 ч; 3 МПа Н₂; 500 мкл воды; 5 мг катализатора; и 0.38 ммоль гваякола

По данным ПЭМ, оба катализатора содержат наночастицы Ru после 3-го каталитического цикла, однако их количество, особенно в случае катализатора Ru-PAF-30-SO₃H/5 существенно меньше (рис. 60). По данным ИСП-АЭС содержание металлов в катализаторах снизилось и составило 1.31 и 0.41 масс. % для Ru-PAF-30-SO₃H/5 и Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5 соответственно. РФЭ-спектры линий С 1s и Ru 3d демонстрируют, что рутений в обоих катализаторах полностью восстановлен и присутствует в фазе Ru(0) (рис. 61). Кроме того, в спектрах обоих катализаторов наблюдается присутствие новых компонентов, предположительно С-О и О-С=О. Также интенсивность этих компонентов выше в случае катализатора Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5.

Таким образом, введение сульфо-групп действительно способствует увеличению выхода продуктов гидродеоксигенации, при этом стратегия введения металла во многом определяет активность и стабильность катализатора, а также состав продуктов реакции. С одной стороны, раздельное расположение в пространстве сульфо-групп и наночастиц металла (особенно на поверхности зёрен носителя) позволяет минимизировать отрицательный эффект объёмных сульфо-групп на скорость диффузии молекул субстратов, тем самым гарантировать их гидрирование. С другой, близкое расположение металла и

сульфо-групп может способствовать существенно большему выходу продуктов гидродеоксигенации даже при низком содержании и металла, и сульфо-групп, а также открывает возможности получения новых продуктов реакции.

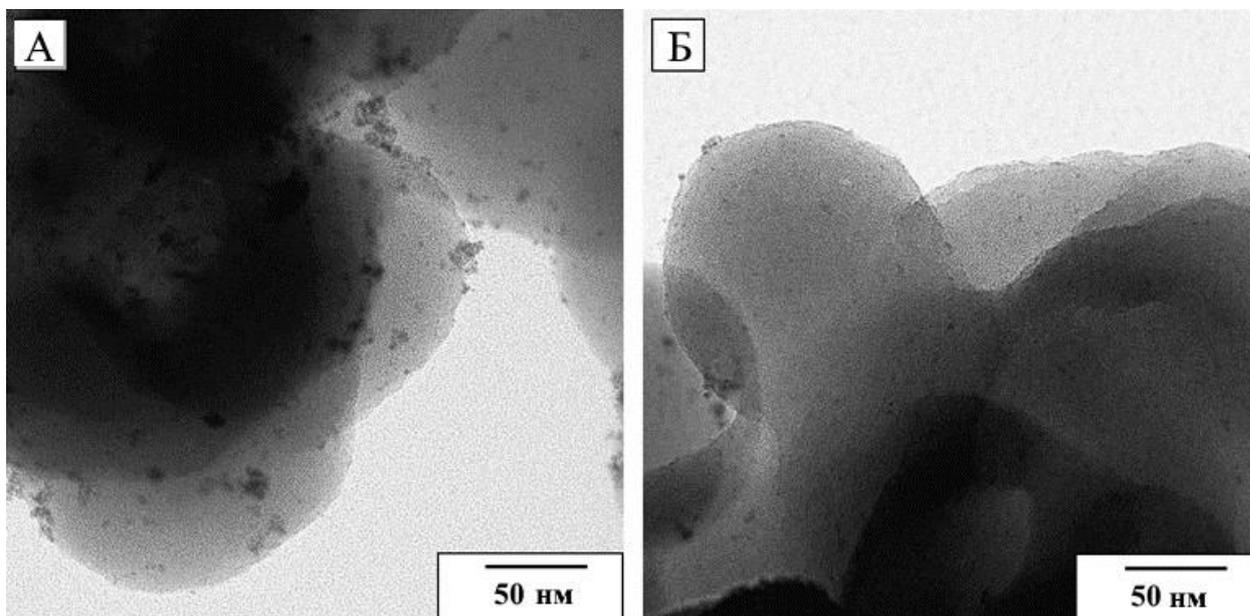


Рисунок 60. Микрофотографии катализаторов Ru-PAF-30-SO₃H/5 (А) и Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5 (Б) после 3х циклов повторного использования.

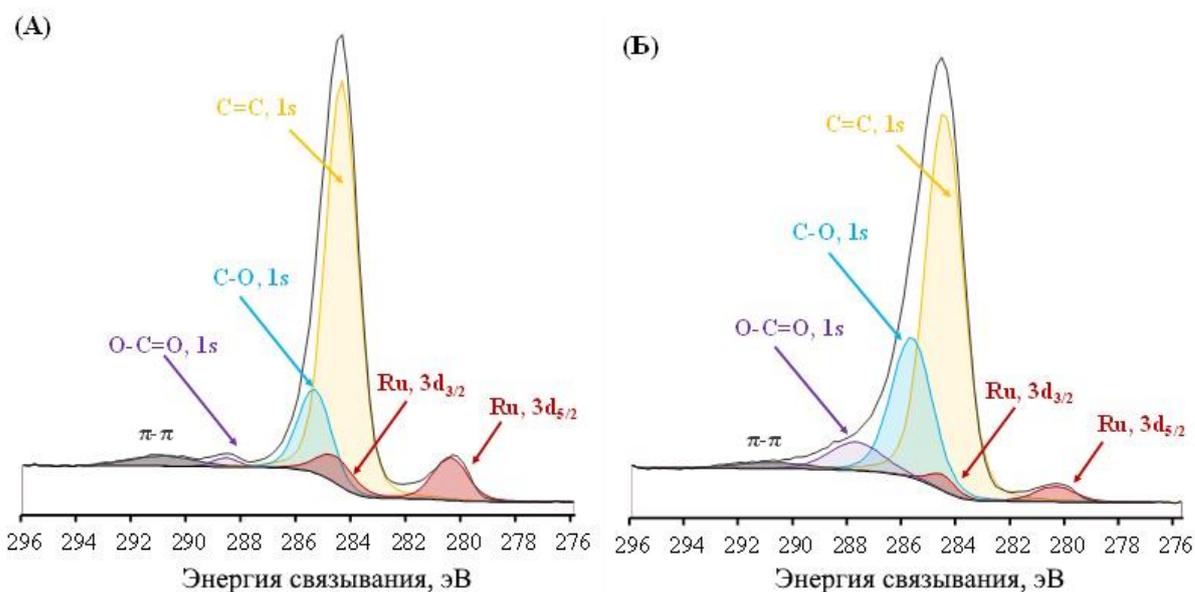


Рисунок 61. РФЭ-спектры C1s и Ru3d для катализаторов Ru-PAF-30-SO₃H/5 (А) и Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5 (Б) после 3х циклов повторного использования

Поскольку в реакционной среде были обнаружены продукты алкилирования ароматических соединений спиртами, то было отдельно изучено протекание данного процесса на примере носителя PAF-30-SO₃H/7.5 с наибольшим содержанием серы [148]. В качестве спиртов были выбраны изопропанол, в котором проводится реакция с платиновыми

катализаторами, и циклогексанол – один из основных продуктов гидродеоксигенации гваякола и пирокатехина. Условия реакции были аналогичны тем, при которых проводится гидродеоксигенация ароматических субстратов на металл-содержащих катализаторах.

Для изопропанола основными компонентами продуктовой смеси были изопропил- и диизопропилпроизводные гваякола (рис. 62), в то время как продукт О-алкилирования гваякола, а также пирокатехин, вератрол и их производные образовывались в меньших количествах.

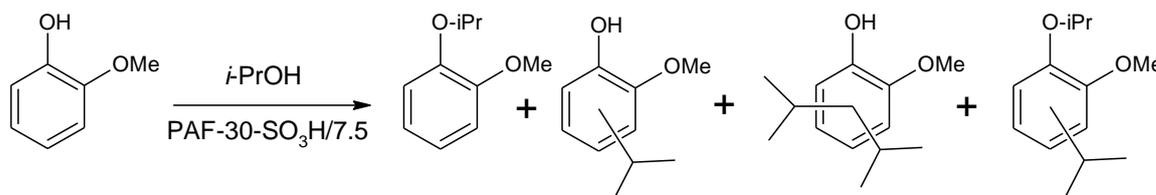
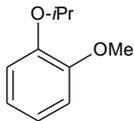
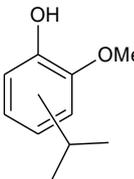
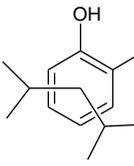
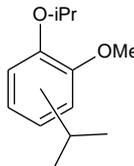


Рисунок 62. Схема алкилирования гваякола изопропанолом на катализаторе PAF-30-SO₃H/7.5 [148]

Преобладание в продуктах реакции продуктов С-алкилирования гваякола, можно объяснить изомеризацией продуктов О-алкилирования в термодинамически более выгодные соединения – продукты С-алкилирования [162,214–216]. Зависимость состава продуктов алкилирования гваякола от времени была изучена на катализаторе PAF-30-SO₃H/7.5 (таблица 17). С увеличением времени реакции наблюдался рост конверсии, при этом в первые 2 часа наблюдалась высокая скорость моно-алкилирования гваякола, а затем происходило увеличение доли продуктов ди-алкилирования. Предполагается, что алкилирование происходит посредством отщепления гидроксо-группы от изопропилового спирта с образованием катиона $\text{CH}^+(\text{CH}_3)_2$, вступающего в дальнейшие превращения. В пользу данной гипотезы также говорит наличие в продуктах реакции диизопропилового эфира.

Таблица 17. Состав продуктов алкилирования гваякола изопропанолом в присутствии PAF-30-SO₃H/7.5 в течение различного времени [148]

Время	Конверсия				+		Остальные продукты *
2 ч	43 %	2 %	29 %	6 %		6 %	6 %
4 ч	63 %	< 1%	31 %	25 %		6 %	6 %
6 ч	73 %	< 1 %	34 %	35 %		3 %	3 %

Условия реакции: катализатор – 5 мг, гваякол – 43 мкл, изопропанол – 2 мл, 250°C, 3.0 МПа N₂

* Остальные продукты – пирокатехин, вератрол и продукты их алкилирования

Далее материал был испытан в алкилировании гваякола циклогексанолом (таблица 18). При проведении реакции в избытке спирта (в условиях, схожих с теми, в которых осуществлялись эксперименты с катализаторами содержащими наночастицы металлов) главным продуктом реакции был циклогексен (75–90%) и продукты его димеризации, в то время как выход продуктов алкилирования гваякола был невысокий.

Так, за 2 ч реакции конверсия гваякола в продукты алкилирования составила всего 8%, а за 4 ч – около 16%. Столь низкая конверсия может быть обусловлена образованием большого количества воды в ходе дегидратации циклогексанола, которая может образовывать прочные водородные связи с сульфогруппами в PAF-30-SO₃H/7.5 и блокировать их для молекул субстратов. Помимо этого, циклогексен сам может занимать большинство доступных для адсорбции субстратов центров, так как константа его адсорбции на сульфо-группах практически в два раза выше константы адсорбции гваякола [214]. В связи с этим, количество циклогексанола была уменьшено до 80 мкл, а в качестве растворителя использовали додекан. В таких условиях конверсия гваякола составила уже 58% уже после 2 ч реакции, причем наибольшую долю среди продуктов составили моно-алкилпроизводные гваякола.

Таблица 18. Алкилирование гваякола циклогексанолом на катализаторе PAF-30-SO₃H/7.5 [148]

Время, ч	Конверсия гваякола, %	Выход продуктов алкилирования гваякола, %
<i>43 мкл гваякола, 680 мкл циклогексанола, 250°C, 3 МПа N₂, без растворителя</i>		
2 ч	8	Вератрол – 1.5 Пирокатехин – < 1 С-циклогексилгваяколы – 4.5 Циклогексилвератролы, циклогексилпирокатехины – < 1
4 ч	16	Вератрол – < 1 С-циклогексилгваяколы – 16
<i>43 мкл гваякола, 80 мкл циклогексанола, 600 мкл додекана, 250 °C, 3 МПа N₂</i>		
2 ч	58	Пирокатехин – 2 О-Циклогексилгваякол – < 1 С-Циклогексилгваяколы – 44 Циклогексилвератролы – 3 Циклогексилпирокатехины – < 1 Дициклогексилгваяколы – 7

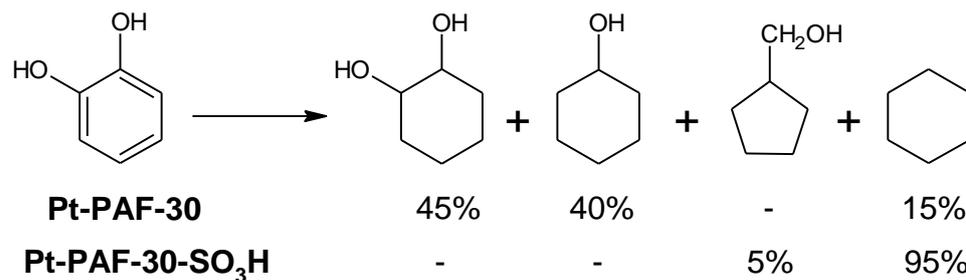
Таким образом, металл-содержащие катализаторы на основе носителей типа PAF-30-SO₃H действительно могут проявлять активность в алкилировании ароматических субстратов и продуктов их гидродеоксигенации. При этом более вероятно образование продуктов алкилирования ароматического кольца (С-алкилирования), чем продуктов О-алкилирования, и более вероятно протекание алкилирования изопропиловым спиртом, нежели циклогексанолом или другими образующимися в ходе реакции спиртами. Также можно предположить, что процесс алкилирования субстратов будет конкурировать с процессом их гидродеоксигенации, и образование продуктов алкилирования будет увеличиваться в случае снижения катализатором его гидрирующей способности.

Изучение влияния содержания сульфогрупп в носителе и способа нанесения металла было продолжено на катализаторах на основе платины [158]. Был синтезирован катализатор Pt-PAF-30-SO₃H/5, в котором наночастицы платины расположены на поверхности зёрен носителя, а также катализаторы Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5, в котором металл расположен в порах носителя рядом с сульфогруппами. Номинальное содержание металла в катализаторах составляло около 5 масс. %, исходя из чего для синтеза были выбраны именно носители PAF-30-SO₃H/5 и PAF-30-SO₃H/7.5 со средним и высоким содержанием сульфогрупп соответственно.

Катализатор Pt-PAF-30-SO₃H/5 был испытан в гидродеоксигенации гваякола, вератрола и пирокатехина, и проведено сравнение состава продуктов реакции с таковыми для катализатора Pt-PAF-30 (таблица 19).

Таблица 19. Результаты каталитических экспериментов гидродеоксигенации вератрола, пирокатехина и гваякола на платиновых катализаторах [158].

Pt-PAF-30	31%	2%	31%	5%	-	26%
Pt-PAF-30-SO₃H	18%	-	5%	-	7%	64%
<hr/>						
Pt-PAF-30	82%	-	-	-	10%	<1%
Pt-PAF-30-SO₃H	-	6%	9%	3%	-	66%



Условия реакции: 5 мг катализатора, 0.45 ммоль субстрата, 0.5 мл *i*-PrOH, 3.0 МПа H₂, 250 °С, 2 часа.

На катализаторе Pt-PAF-30 конверсия гваякола сопровождалась образованием как 2-метоксициклогексанола (31%) – продукта гидрирования ароматического кольца – так и метоксициклогексана (31%) и циклогексана (26%) – продуктов гидродеоксигенации. Схожим образом происходило и превращение пирокатехина: получаемая смесь содержала как продукт гидрирования (1,2-циклогександиол, 45%), так и продукты гидродеоксигенации – циклогексанол (40%) и циклогексан (15%). В то же время, превращение вератрола происходило в основном по пути гидрирования ароматического кольца с образованием 1,2-диметоксициклогексанола (82%). Стоит отметить, что для платиновых катализаторов характерно более интенсивное протекание реакции деметилирования, чем для рутениевых катализаторов [217–219]. Кроме того, продукты реакции содержат большое количество циклогексана (до 26%), что выгодно отличает платиновые катализаторы от рутениевых.

Наблюдаемое для катализатора Pt-PAF-30 распределение продуктов, показывает, что для него более вероятно протекание процесса разрыва связи C—OH, чем C—OMe. В то же время, элиминирование –ОН-группы от ароматического кольца маловероятно: согласно теоретическим расчетам, прочность связи C_{арил}–ОН выше, чем у C_{алкил}–ОН [220]. Эта заметная разница в прочности связи происходит из-за делокализации неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы на *p*-орбиталях фенольного кольца. Таким образом, более вероятно, что реакция гидродеоксигенации происходит именно через частичное гидрирование фенольного кольца вблизи связи C_{арил}–ОН, что приводит к временному устранению эффекта делокализации с последующей быстрой дегидратацией [221]. В случае вератрола разрыв связи C_{арил}–O в молекуле вератрола, согласно литературным данным, может быть осложнен стерическими особенностями молекулы, а также отсутствием кето-енольной таутомерии, наблюдаемой для продуктов неполного гидрирования субстратов, содержащих –ОН-группы [222]. Отщепление

же -ОМе-группы от насыщенного кольца 1,2-диметоксициклогексана имеет высокий энергетический барьер и, как отмечалось выше, практически не происходит [223].

Модификация носителя сульфо-группами позволяет существенно изменить состав продуктов превращений. Так, для катализатора Pt-PAF-30-SO₃H/5 в случае всех субстратов основным продуктом был циклогексан, что ещё раз демонстрирует эффект введения в структуру носителя кислотных центров Брэнстеда. Как отмечалось ранее (рис. 59), предполагаемый механизм их участия заключается в протонировании атомов кислорода в молекулах субстратов и продуктов их гидрирования с последующим отщеплением молекул воды или метанола [114,131], а также в изомеризации структуры получаемых продуктов реакции. Пути превращения вератрола, гваякола и пирокатехина на данном катализаторе представлены на рисунке 63.

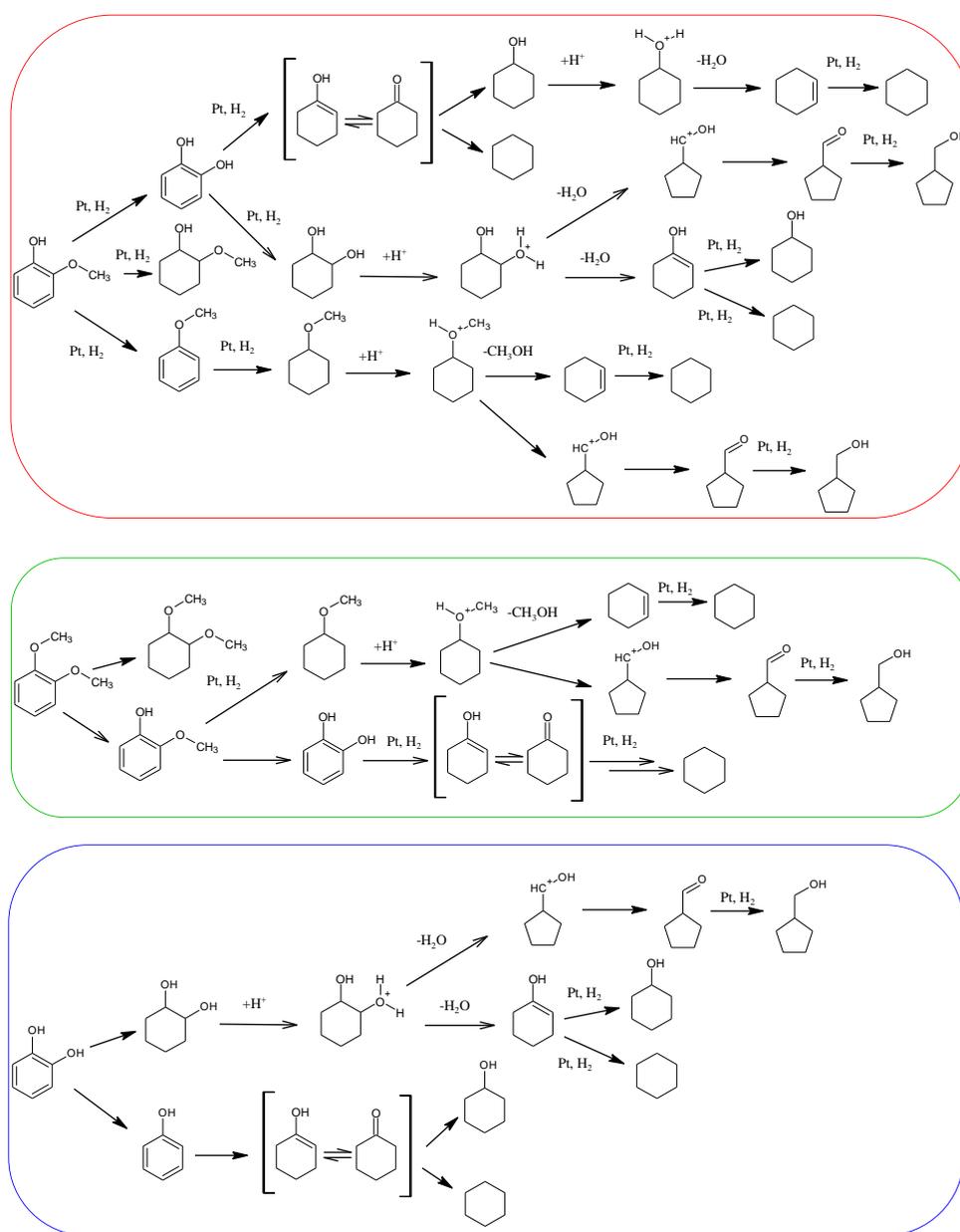


Рисунок 63. Предполагаемая схема превращения гваякола, вератрола и пирокатехина на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H/5 [158].

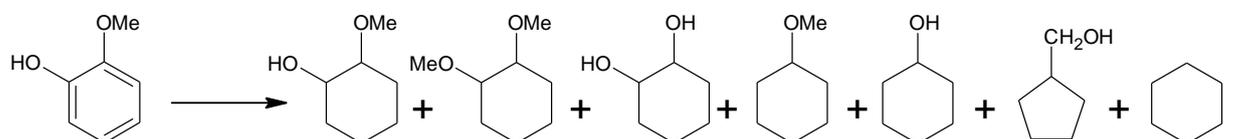
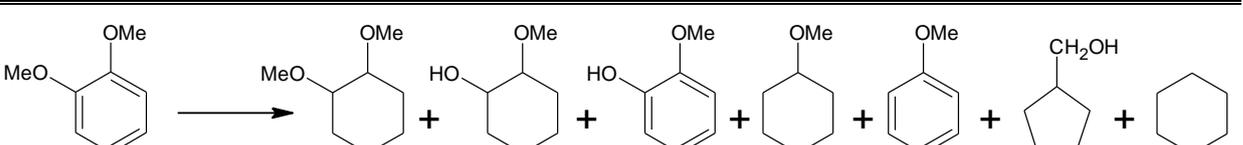
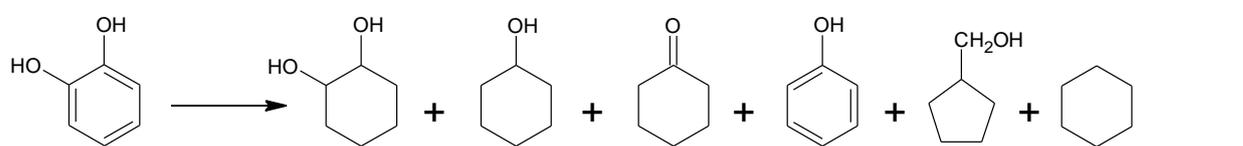
В продуктах реакции для всех субстратов на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H/5 были обнаружены небольшие количества циклопентилметанола, не наблюдаемого для катализатора Pt-PAF-30, не содержащего кислотных групп. Помимо этого, модификация PAF-30 сульфогруппами привела к увеличению выхода циклогексана при гидрировании гваякола с 27 до 64%, вератрола – с 1 до 66%, пирокатехина – с 15 до 95%. Таким образом, введение сульфогрупп 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) [222,223].

Далее было исследована активность катализаторов Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5, синтезированных пропиткой материалов носителей [Pt(NH₃)₄]Cl₂·xH₂O с последующим восстановлением металла [224]. Наночастицы платины в данных катализаторах расположены внутри пор носителей в близости от сульфогрупп. Как было показано на примере рутениевых катализаторов, иммобилизация наночастиц металла в поры PAF может привести к увеличению селективности образования продуктов деоксигенации и препятствовать вымыванию металла, однако также возможно снижение каталитической активности из-за возникновения затруднений при диффузии молекул субстратов к наночастицам металла.

Состав продуктов превращения пирокатехина, гваякола и вератрола на катализаторах Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 представлен в таблице 20. Оба катализатора проявили высокую активность: конверсия субстратов составляла 60 – 94%, причём наблюдалось образование как продуктов гидрирования, так и продуктов гидродеоксигенации. По сравнению с катализатором Pt-PAF-30-SO₃H/5, катализатор Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 был менее активен в исчерпывающей гидродеоксигенации несмотря на то, что оба образца были синтезированы на основе одного и того же сульфированного полимера. Так, в случае катализатора Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 выход циклогексана был относительно низким – 2-5%, в то время как на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H/5 он составил 64-95%. По всей видимости, это свидетельствует о блокировке доступа к большинству сульфогрупп наночастицами платины. Главными продуктами реакции на катализаторе Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 были продукты гидрирования ароматического кольца: для пирокатехина – 1,2-циклогександиол (60%), для гваякола и вератрола – 2-метоксициклогексанол (52 и 38% соответственно). В случае вератрола образование

2-метоксициклогексанола происходит, как ранее отмечалось, в ходе деметилирования субстрата с получением гваякола и его последующим гидрированием [225].

Таблица 20. Гидродеоксигенация гваякола, вератрола и пирокатехина на катализаторах Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5.

	Pt(N)-PAF-30-SO ₃ H/5	52%	1%	6%	1%	7%	2%	2%
	Pt(N)-PAF-30-SO ₃ H/7.5	6%	1%	1%	12%	1%	9%	46%
	Pt(N)-PAF-30-SO ₃ H/5	4%	38%	2%	13%	5%	3%	5%
	Pt(N)-PAF-30-SO ₃ H/7.5	1%	15%	9%	5%	6%	4%	22%
	Pt(N)-PAF-30-SO ₃ H/5	60%	25%	1%	-	5%	3%	
	Pt(N)-PAF-30-SO ₃ H/7.5	6%	8%	1%	1%	17%	55%	

Условия реакции: 5 мг катализатора, 0.38 ммоль субстрата, 0.5 мл i-PrOH, 250 °С, 3 МПа H₂, 2 ч.

Катализатор Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 проявил более высокую активность в процессах гидродеоксигенации в аналогичных условиях реакции: циклогексан был преобладающим продуктом для всех исследованных субстратов. При этом конверсия субстратов возрастала в следующем ряду: вератрол C₆H₄(OMe)₂ – 62% < гваякол C₆H₄(OMe)(OH) – 76% < пирокатехин C₆H₄(OH)₂ – 88%. В этом же ряду увеличивались и выходы циклогексана (22% < 46% < 55%) и циклопентилметанола (4% < 9% < 17%). Данную зависимость можно объяснить влиянием размера молекулы и числа ее гидроксигрупп как на скорость диффузии субстрата к активным центрам катализатора, так и на характер адсорбции субстрата на

поверхности наночастицы платины. Две гидроксильные группы в молекуле пирокатехина не препятствуют его копланарной адсорбции на поверхности металла, что приводит к более быстрому гидрированию с последующей деоксигенацией. При наличии -ОМе группы в ароматическом кольце молекулы подобный вид адсорбции субстрата на активных центрах катализатора становится затрудненным из-за стерических эффектов [226]. Также стоит отметить, что в случае данного катализатора продукты реакции содержали небольшое (суммарно не более 5%) количество продуктов алкилирования – О- и С-изопропилфенолов.

Таким образом, введение металла в поры носителя может привести также и к блокировке доступа молекул субстрата к ним, в результате чего активность таких материалов в кислотнo-катализируемых процессах низка. В этом плане, катализатор с физически разделёнными наночастицами металла и кислотными группами Pt-PAF-30-SO₃H/5 выигрывает в активности за счёт отсутствия стерических ограничений в диффузии молекул субстрата как к наночастицам платины, так и к сульфо-группам. В то же время, катализаторы с нестабилизированными наночастицами гораздо менее стабильны и подвержены лёгкому вымыванию металла, а применение физической смеси катализаторов (например, Pt-PAF-30 и PAF-30-SO₃H) может не давать желаемого эффекта увеличения выхода циклогексанов из-за возникновения конкуренции между реакциями гидрирования и алкилирования ароматических субстратов. Катализаторы, в которых наночастицы металла нанесены внутри пор носителя, гораздо более перспективны – как с точки зрения возможной стабильности, так и с точки зрения получения продуктов полной гидродеоксигенации – циклогексанов. Однако, такие катализаторы значительно сложнее получать: для максимизации выхода циклогексанов требуется соблюдение оптимального баланса между содержанием металла в катализаторе и содержанием сульфо-групп в материале-носителе с учётом его структурных особенностей (в частности, удельной площади поверхности и строения пор). В катализаторе Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 данный баланс не соблюдается, из-за чего на данном катализаторе преимущественно образуются продукты гидрирования ароматического кольца. В то же время, можно сказать, что в катализаторе Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 баланс соблюден – благодаря чему основным продуктом реакции на нём является циклогексан.

Катализаторы Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 далее были испытаны в гидропревращении и других ароматических субстратов – 2-метоксигидрохинона, 2,6-диметоксифенола и 4-пропилгваякола. В случае 2,6-диметоксифенола состав продуктов превращения на обоих катализаторах был практически идентичен (рис. 64). Конверсия субстрата на катализаторах Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 составила 76 и 80% соответственно. По аналогии с вератролом, две группы –ОМе в ароматическом кольце

2,6-диметоксифенола препятствуют копланарной адсорбции на поверхности металла, в связи с чем более предпочтительным является путь деметоксилирования, продуктом которого является гваякол. Дальнейшие его превращения в продукты реакции описаны выше.

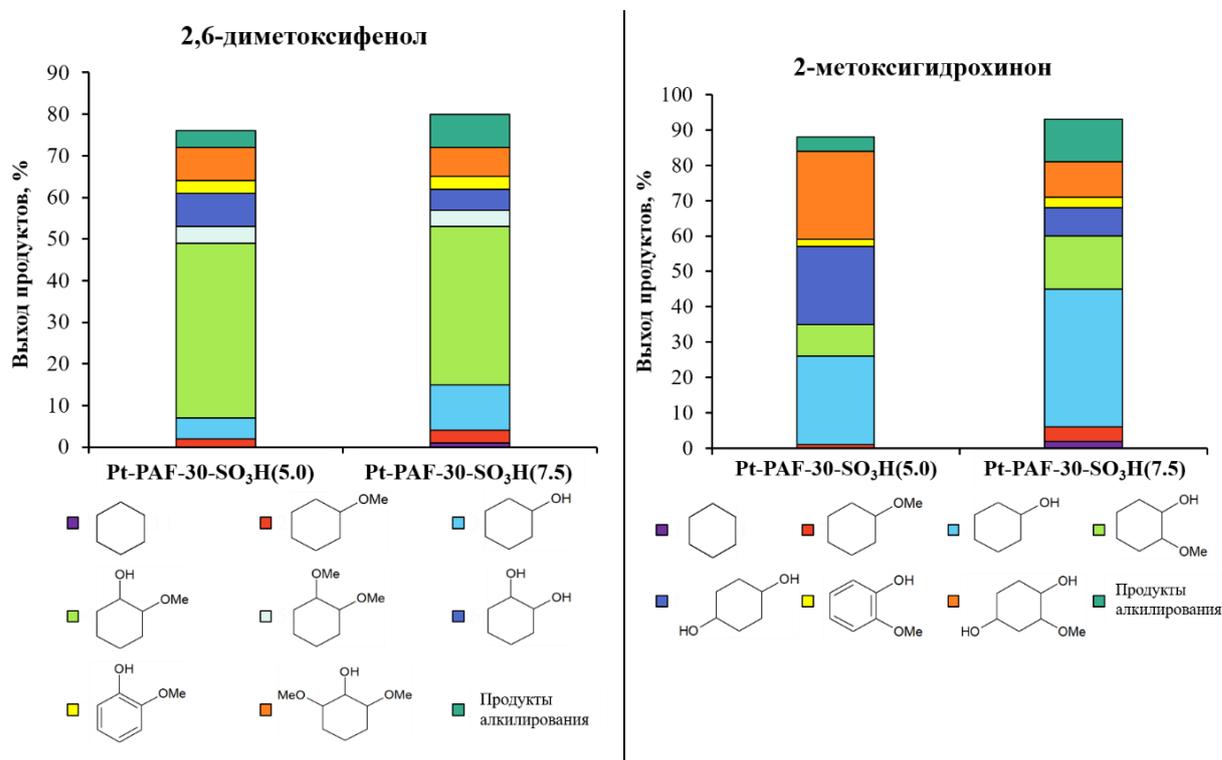


Рисунок 64. Состав продуктов гидродеоксигенации 2-метоксигидрохинона и 2,6-диметоксифенола на Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5. Условия реакции: 5 мг катализатора, 0.38 ммоль субстрата, 0.5 мл i-PrOH, 250°C, 3 МПа H₂, 2 ч.

Выход продукта гидрирования – 2,6-диметоксициклогексанола – на обоих катализаторах сопоставим и составляет 8 и 7% для катализаторов Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 соответственно. Кроме этого, продукты реакции на катализаторе Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 содержат больше циклогексанола (11%) и циклогексана (2%), а также продукты алкилирования (8%).

Более заметная разница в составе продуктов реакции наблюдается для 2-метоксигидрохинона. В случае катализатора Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 была достигнута конверсия 88%, реакция протекала с преимущественным образованием продукта гидрирования – 2-метокси-1,4-циклогександиола (25%), а также продуктов гидродеоксигенации – 1,4-циклогександиола (22%) и циклогексанола (25%). На катализаторе Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 при конверсии 93% основным продуктом превращения является циклогексанол (39%), в то время как выходы 2-метокси-1,4-циклогександиола и 1,4-циклогександиола существенно ниже и составляют 10 и 8%. Аналогично результатам, полученным для 2,6-диметоксициклогексанола, продукты реакции на катализаторе

Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 содержат больше и циклогексана (3%) и продуктов алкилирования (12%).

Конверсия 4-пропилгваякола на катализаторах Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 была ниже, чем для 2-метоксигидрохинона и 2,6-диметоксифенола, и составила 65 и 58% соответственно (рис. 65). Снижение активности катализаторов, скорее всего, связана с затруднением диффузии объемной молекулы 4-пропилгваякола. Основным продуктом реакции для обоих катализаторов был 2-метокси-4-пропилциклогексанол – его выход составил 37 и 26% для катализаторов Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 соответственно. В то же время, для катализаторов наблюдаются ранее описанные закономерности: продукты реакции на катализаторе Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 содержат значительно больше пропилциклогексана (9%) и продуктов алкилирования (4%). Также интересно отметить, что при ГДО 4-пропилгваякола параллельно с гидрированием ароматического кольца протекает прямая деоксигенация, о чем свидетельствует присутствие 4-пропилфенола в продуктах реакции. Также были обнаружены следовые количества пропилбензола. Согласно этим результатам, можно предположить, что разрыв связи C_{арил}-O становится более предпочтительным процессом, что может быть обусловлено влиянием объемного неполярного алкильного заместителя в молекуле 4-пропилгваякола на процессы адсорбции на наночастицы платины [227].

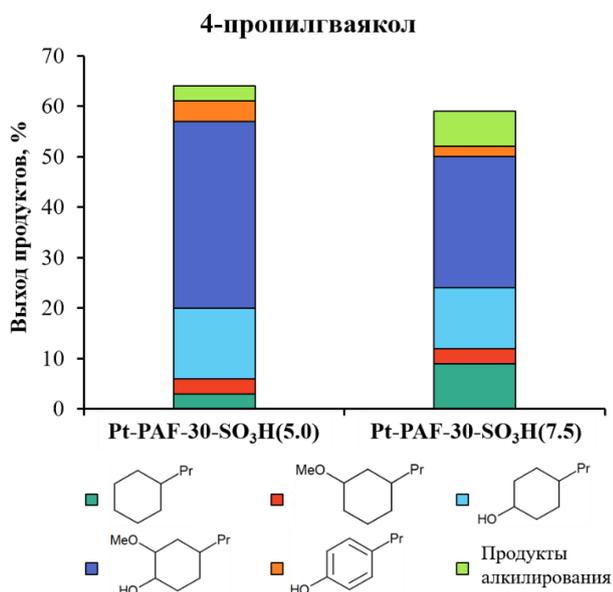


Рисунок 65. Гидродеоксигенация 4-пропилгваякола на катализаторе Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5. Условия реакции: 5 мг катализатора, 0.38 ммоль субстрата, 0.5 мл i-PrOH, 250°C, 3 МПа Н₂, 2 ч.

Таким образом, катализаторы Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 позволяют проводить гидродеоксигенацию с образованием в качестве основного продукта циклогексана относительно небольших по размеру молекул – гваякола, пирокатехина,

вератрола. Переработка гомологов гваякола протекает медленнее и с преимущественным образованием продуктов гидрирования, а в ходе переработки молекул, содержащих 3 атома кислорода в молекуле, преимущественно образуются продукты неполной деоксигенации, состав и распределение которых зависит от строения молекулы субстрата.

Катализатор Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 был также применен для переработки смеси субстратов. Для этого была приготовлена смесь, в которой соотношение составляющих её ароматических соединений близко к таковому для лигнинной бионефти (таблица 21) [9,228]. Реакция проводилась в тех же условиях реакции, что и для индивидуальных субстратов, но время реакции было увеличено до 7 часов. Анализ состава продуктов реакции осуществляли при помощи двумерной газовой хроматографии с параллельным детектированием сигнала на ПИД-детекторе и на времяпролётном масс-спектрометре высокого разрешения (HR-TOFMS). Данные с первого детектора использовались для расчёта концентраций компонентов, а со второго – идентификации их структуры.

Таблица 21. Состав модельной смеси

Класс соединения	Компоненты, %	Суммарное содержание, масс. %
Гваяколы	Гваякол – 8 Вератрол – 2 4-этилгваякол – 8 4-пропилгваякол – 7 Эвгенол – 8	33
Метоксифенолы	2,6-диметоксифенол – 7 2,6-диметокси-4-метилфенол – 7 2,6-диметокси-4-аллилфенол – 8	22
Алкилфенолы	Фенол – 2 о-крезол – 2 р-крезол – 2 4-этилфенол – 3	9
Катехолы	Пирокатехин – 4 2-метоксигидрохинон – 3	7

На рисунке 66 представлены двумерные хроматограммы исходной смеси субстратов и продуктов реакции. Через 7 часов реакции была получена многокомпонентная смесь, содержащая как исходные соединения, так и продукты их гидрирования, гидродеоксигенации и алкилирования (таблица 22). Так, основным классом продуктов реакции были различные алкилциклогексаны, образующиеся в результате исчерпывающего

гидрирования и деоксигенации субстратов и их алкилированных производных. Примечательно, что различные полиалкилциклогексаны, вероятнее всего образованные в результате алкилирования ароматических субстратов изопропанолом или метанолом с их последующим гидрированием, также были обнаружены в продуктах реакции, а их общий выход составил 10%. Также продукты реакции содержали значительное количество ароматических соединений, куда входят как алкилбензолы, так и алкилированные фенолы и гваяколы. Доля данных соединений достигает 19%, среди которых около 2-3% занимают углеводороды. В меньших количествах продукты реакции содержат спирты, диолы и эфиры – продукты гидрирования, но неполной деоксигенации субстратов: доля соединений с одним атомом кислорода составляет около 7%, а с двумя атомами кислорода – 6%. Наконец, продукты реакции содержат до 32% исходных соединений, преимущественно наиболее объёмные субстраты – 4-этилгваякол, 4-пропилгваякол и 2,6-диметоксифенол. По всей видимости, в условиях конкурентного гидрирования молекулы данных субстратов претерпевают превращение или медленнее, чем молекулы менее объёмных субстратов, или уже после полного превращения последних.

Таблица 22. Состав продуктов переработки смеси субстратов.

Класс соединения	Компоненты	Суммарное содержание, масс. %
Нафтеновые углеводороды	Циклогексан, метилциклогексан, этилциклогексан, пропициклогексан, полиалкилциклогексаны	36
1-О продукты гидрирования	Метоксициклогексаны, циклопентилметанол, циклогексанола, изопропиловые эфиры циклогексанола, и др.	7
2-О продукты гидрирования	Диметоксициклогексаны, циклогександиолы, Метоксициклогексанола, и др.	6
Ароматические соединения	Этилбензол, ксилолы, Пропил- и изопропилбензолы, крезолы, алкилфенолы, изопропилгваяколы	19
Исходные соединения (субстраты)	Гваякол, вератрол, 4-этилгваякол, 4-пропилгваякол, 2,6-диметоксиметилфенол	32

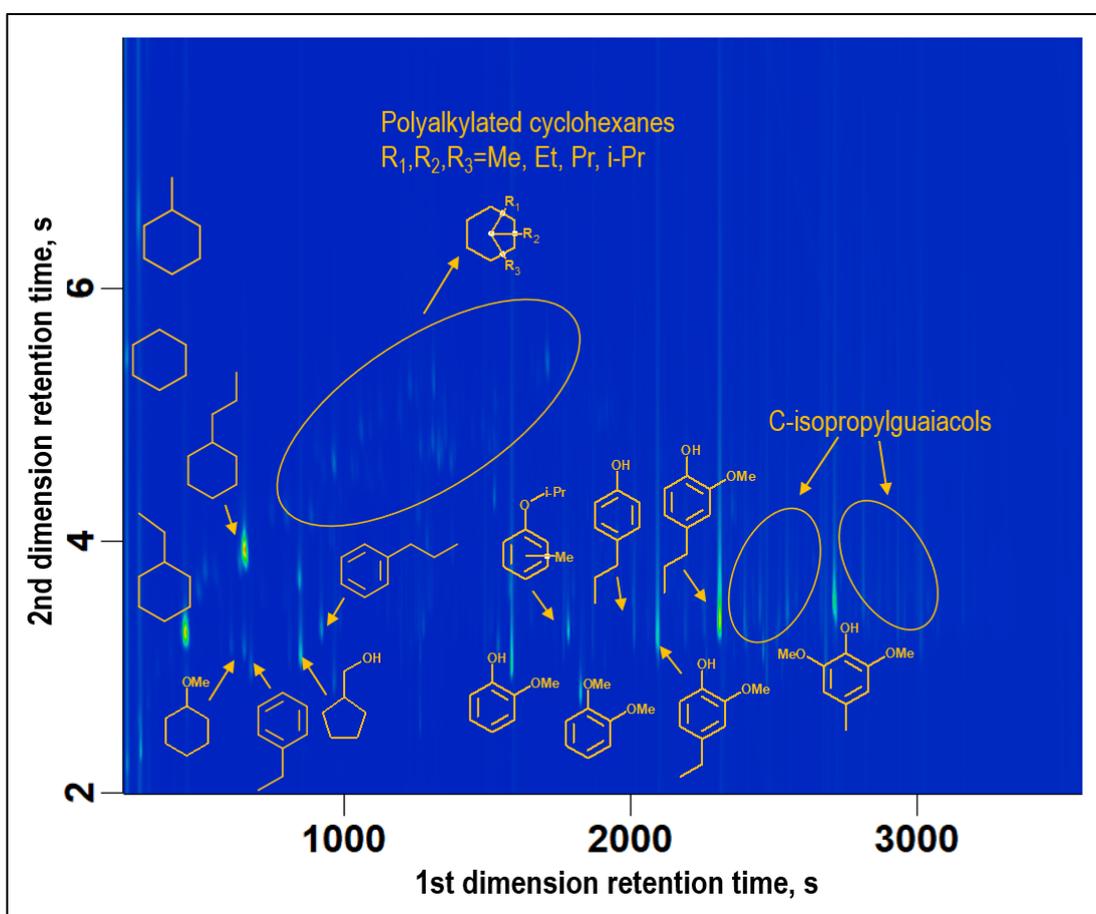
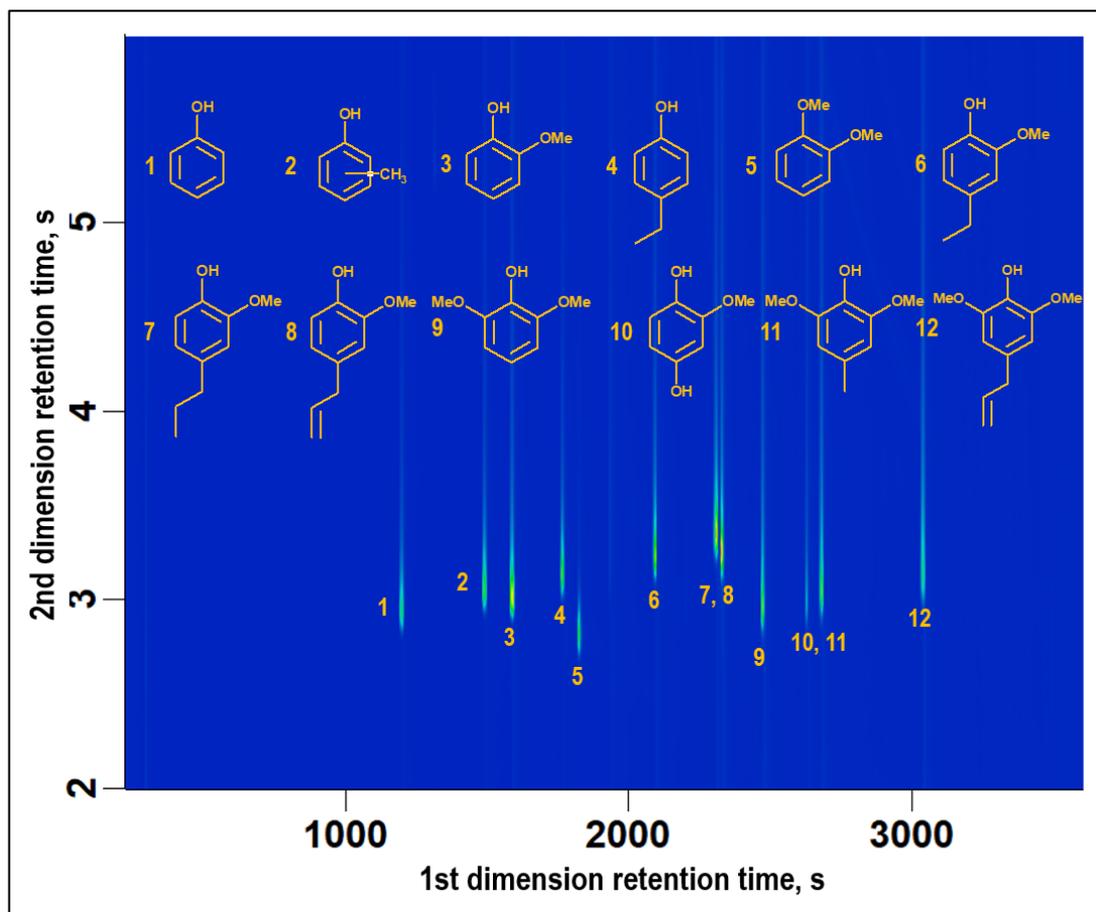


Рисунок 66. 2D-хроматограммы исходной модельной смеси (верх) и смеси после реакции (низ) на катализаторе Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5.

После реакции катализатор Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 был выделен и исследован методами просвечивающей электронной микроскопии и РФЭС. На ПЭМ-изображении катализатора после реакции (рис. 67) видно наличие наночастиц металла в порах носителя. Данные частицы обладают равномерным распределением по размеру хотя максимум распределения и сместился в сторону больших значений с 2.7 до 2.9 нм. Полученные результаты доказывают устойчивость полученных катализаторов как к вымыванию наночастиц металла, так и к их спеканию.

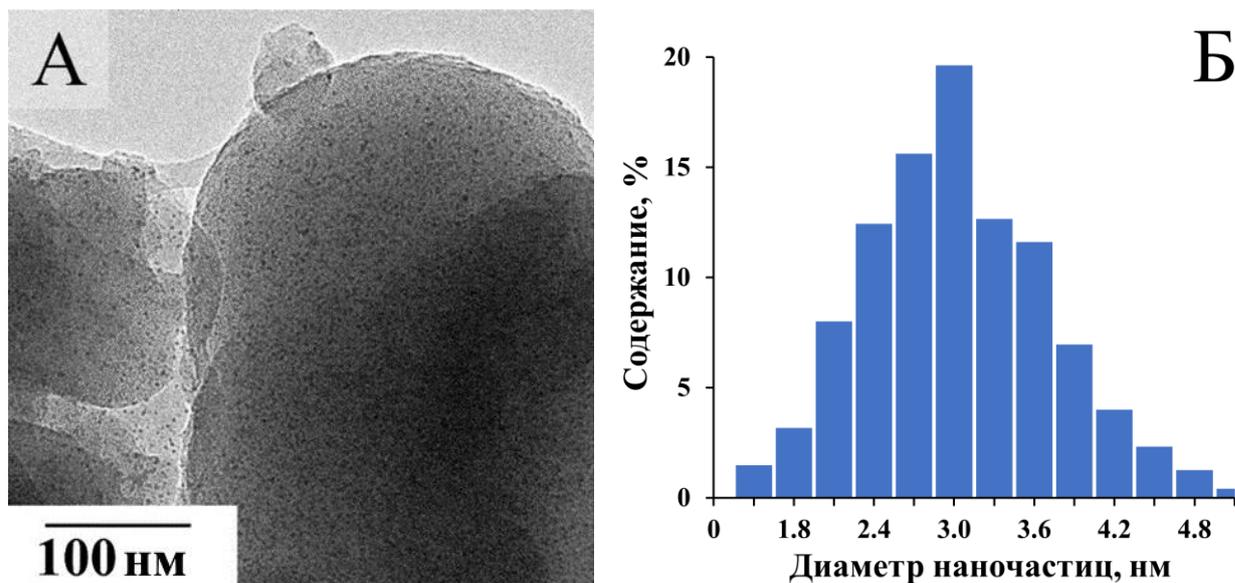


Рисунок 67. Микрофотография (А) и распределение частиц по размерам (Б) для катализатора Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 после реакции.

По данным РФЭС (таблица 23) наблюдается уменьшение содержания платины на поверхности катализатора с 0.7 до 0.4 ат. %, что можно объяснить вымыванием незакреплённых наночастиц металла с поверхности зёрен носителя.

Таблица 23. Содержание элементов на поверхности катализатора Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 до и после реакции

Образец	Поверхностная концентрация элементов, ат. %				
	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>S</i>	<i>Pt</i>
Pt(N)-PAF-30-SO ₃ H/7.5 До реакции	76.2	0.6	16.7	4.2	0.7
Pt(N)-PAF-30-SO ₃ H/7.5 После реакции	75.2	1.0	18.3	3.0	0.4

На рисунке 68 представлены спектры линий Pt 4f катализатора до и после реакции, а положение пиков спектров показано в таблице 24. До реакции катализатор

Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 характеризуется наличием двух наборов пиков, относящихся к Pt⁰ и Pt^{δ+} с энергиями связи линии 4f_{7/2} равными 71.3 эВ и 72.3 эВ соответственно. После реакции катализатор содержит только фазу Pt⁰, что может означать восстановление окисленной формы платины в ходе реакции в среде водорода.

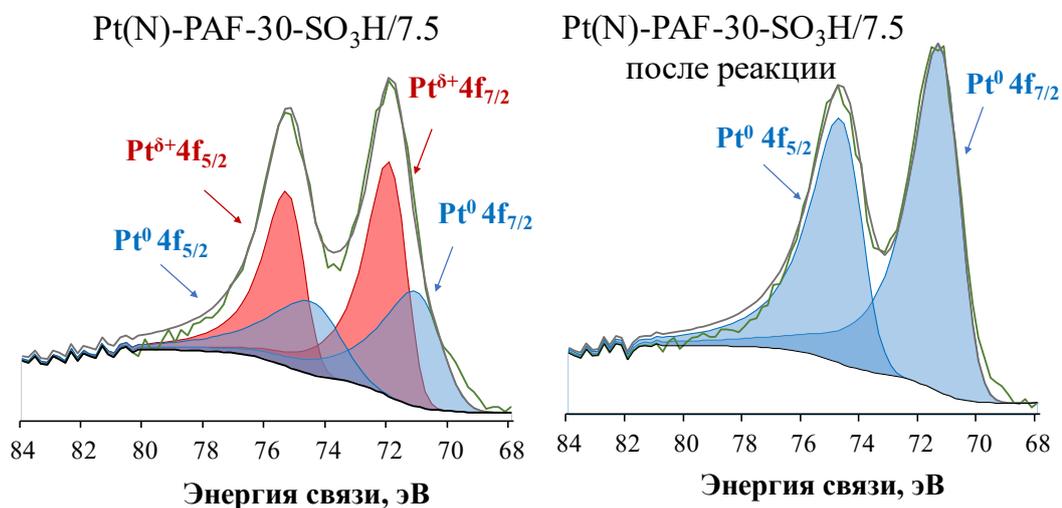


Рисунок 68. РФЭ-спектры катализаторов Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 до и после реакции.

Таблица 24. Параметры РФЭ-спектров для Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 до и после реакции

Образец	Параметр	Pt ⁰	Pt ^{δ+}
Pt(N)-PAF-30-SO ₃ H/7.5 До реакции	Энергия связи, эВ	Pt 4f _{7/2} , 71.3 Pt 4f _{5/2} , 74.6	Pt 4f _{7/2} , 72.3 Pt 4f _{5/2} , 75.6
	Содержание, %	42	58
Pt(N)-PAF-30-SO ₃ H/7.5 После реакции	Энергия связи, эВ	Pt 4f _{7/2} , 71.3 Pt 4f _{5/2} , 74.6	-
	Содержание, %	100	-

Было показано, что активность катализаторов на основе сульфированных носителей и состав продуктов реакции зависят от расположения наночастиц металлов относительно сульфо-групп, что определяется методикой нанесения металла. В том случае, когда наночастицы металла расположены преимущественно не в порах носителя, а на поверхности его зёрен, катализаторы проявляют крайне высокую активность в гидродеоксигенации благодаря отсутствию стерических препятствий для диффузии молекул субстрата к поверхности наночастиц металла и далее к сульфо-группам. В то же время, при иммобилизации наночастиц металла в поры носителей данные ограничения

возникают, особенно в случае носителей с большим содержанием сульфо-групп, и способны привести к потере активности катализатора в гидрировании вплоть до его полной деактивации. Кроме того, было показано, что введение слишком большого количества металла в поры носителя способно заблокировать подход молекул субстратов к сульфо-группам, в результате чего они не участвуют в превращении молекул субстратов и состав продуктов превращения аналогичен тому, что получается на катализаторах на основе не модифицированных носителей. Делается вывод, что катализаторы на основе иммобилизованных в поры носителей наночастиц должны обладать оптимальным соотношением металла и сульфо-групп и учитывать особенности размера и строения пор в носителе.

На примере платинового катализатора Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 было показана возможность применения синтезированных катализаторов для переработки смесей ароматических соединений, близких по составу к реальным образцам лигнинной бионефти. Основными продуктами реакции были различные нафтены, в меньшем количестве были получены продукты гидрирования и неполной деоксигенации (спирты, эфиры, диолы и т.п.). Также отмечено, что наиболее объёмные молекулы субстратов (4-пропилгваякол, 4-этилгваякол, 2,6-диметоксифенол) вступают в превращения значительно хуже, чем менее объёмные молекулы субстратов.

Наконец, на примере катализатора Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 была показана крайне высокая стабильность катализатора к вымыванию наночастиц платины из пор носителя и к их спеканию даже проведении реакции при 250 °С в течение длительного времени (7 часов).

5. Заключение

Результаты настоящей работы демонстрируют перспективность применения пористых ароматических каркасов в качестве носителей для катализаторов гидродеоксигенации компонентов лигнинной бионефти. Полученные катализаторы проявляют высокую активность в гидропревращении указанных соединений в различные продукты, включая как ароматические углеводороды и фенолы, так и различные циклогексанола, циклогексаноны и циклоалканы. Было тщательно изучено влияние особенностей строения и состава катализатора на интенсивность протекания каталитических процессов (гидрирование, деоксигенация, алкилирование). Были установлены факторы, определяющие стабильность и активность катализаторов. Кроме того, была показана возможность применения синтезированных каталитических систем для гидропереработки смеси ароматических кислород-содержащих субстратов, взятых в близких к образцам реальной лигнинной бионефти пропорциях, в смесь углеводородов нафтенового ряда. Полученные в данном исследовании результаты могут быть использованы для создания катализаторов процессов, проходящих в агрессивных или водосодержащих средах.

Основные результаты и выводы

1. На основе пористого ароматического каркаса PAF-30 и его производных, в частности модифицированных сульфо-группами PAF-30-SO₃H/x (x = 2.5, 5, 7.5), были синтезированы катализаторы, содержащие наночастицы Ru, Pt и Pd. Состав полученных носителей и катализаторов был установлен при помощи элементного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), особенности их строения – при помощи низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии, РФЭС, а расположение наночастиц металлов и их распределение по размеру – при помощи метода просвечивающей электронной микроскопии и элементного картирования с применением энергодисперсионной спектроскопии.
2. Было показано, что расположение наночастиц металла в носителе, а также их распределение по размеру, зависит как от состава и строения носителя, так и от метода нанесения металла. Для иммобилизации наночастиц металла внутри пор ароматических каркасов и достижения узкого распределения частиц по размерам следует использовать метод ионного обмена с применением носителей с ионообменными группами и соответствующим источником металла.
3. Впервые катализаторы на основе частиц Ru, Pt и Pd, нанесённых на пористые ароматические каркасы, были применены для гидрирования и гидродеоксигенации

ароматических кислородсодержащих соединений – гваякола, пирокатехина, вератрола, этил- и пропилгваяколов, эвгенола, 2-метоксигидрохинона, 2,6-диметоксифенола и его 4-метил- и 4-аллил-производных - до соответствующих циклогексанов, циклогексанолов, циклогексанонов, диолов и прочих продуктов, а их активность не уступает описанным в литературе аналогам.

4. Было установлено, что модификация структуры носителя сульфогруппами способствует увеличению выхода продуктов деоксигенации и побочному образованию продуктов алкилирования.
5. Было показано, что активность катализаторов на основе сульфированных носителей и состав продуктов в реакциях с ними зависят от расположения наночастиц металлов относительно сульфогрупп, что определяется методикой нанесения металла. В том случае, когда наночастицы металла расположены преимущественно не в порах носителя, а на поверхности его зёрен, катализаторы проявляют крайне высокую активность в гидродеоксигенации благодаря отсутствию стерических препятствий для диффузии молекул субстрата к поверхности наночастиц металла и далее к сульфогруппам. В то же время, при иммобилизации наночастиц металла в поры носителей данные ограничения возникают, особенно в случае носителей с большим содержанием сульфогрупп, и способны привести к потере активности катализатора в гидрировании вплоть до его полной деактивации.
6. Было установлено, что введение слишком большого количества металла в поры носителя способно заблокировать подход молекул субстратов к сульфогруппам, в результате чего они не участвуют в превращении молекул субстратов и состав продуктов превращения аналогичен тому, что получается на катализаторах на основе не модифицированных носителей. Для обеспечения протекания как процессов гидрирования, так и кислотно-катализируемых процессов дегидратации и алкилирования катализаторы на основе иммобилизованных в поры носителей наночастиц должны обладать оптимальным соотношением между содержанием металла и сульфогрупп с учетом особенностей размера и строения пор в носителе.
7. На примере платинового катализатора Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 была показана возможность применения синтезированных катализаторов для переработки смесей ароматических соединений, близких по составу к реальным образцам лигнинной бионефти. Основными продуктами реакции были различные нафтены, в меньшем количестве были получены продукты гидрирования и неполной деоксигенации (спирты, эфиры, диолы и т.п.). Также отмечено, что наиболее объёмные молекулы субстратов

(4-пропилгваякол, 4-этилгваякол, 2,6-диметоксифенол) вступают в превращения значительно хуже, чем менее объёмные молекулы субстратов.

8. На примере катализатора Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 была показана крайне высокая стабильность катализатора к вымыванию наночастиц платины из пор носителя и к их спеканию даже проведении реакции при 250 °С в течение длительного времени (7 часов).

Анализ полученных результатов позволяет определить следующие направления в дальнейшей работе:

1) проведение гидропереработки образцов реальной лигнинной бионефти и подбор её условий для получения углеводов в качестве основных продуктов

2) разработка подходов и методов получения PAF с порами большего размера для улучшения доступности активных центров для более объёмных молекул.

6. Список сокращений

PAFs – пористые ароматические каркасы

ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия, с

ИСП-АЭС - атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ЭДС - энергодисперсионная спектроскопия

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

Модель ВЕТ/БЭТ – модель Брунауэра-Эммета-Теллера

2D-NLDFT – двумерная модель расчета распределения пор по размерам, основанная на теории нелокального функционала плотности

БТК – бензол, толуол, ксилол

ГХ/МС - газовая хромато-масс-спектрометрия

ГДО – гидродеоксигенация

DFT – теория функционала плотности

MWCNT - многослойные углеродные нанотрубки

CARF - углеродный аэрогель

Vulcan carbon – сажу

АС - активированный уголь

CNF – углеродные нановолокна

COF – ковалентные органические каркасы

MOF – металл-органические каркасы

POP – пористые органические полимеры

COD – 1,5-циклооктадиен

ДМФА - диметилформамид

PPh₃ – трифенилфосфин

ТГФ - тетрагидрофуран

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета, оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХС РАН, а также оборудования ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС». Работа частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-19-00380), а также Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-547 от 24 апреля 2024). Автор благодарит А.Л. Кустова и Л.М. Кустова за исследование и консультации по сорбционным свойствам PAF в адсорбции CO₂. Отдельную благодарность автор выражает д.х.н., чл-кор. РАН А.Л. Максимова за консультации по интерпретации результатов каталитических экспериментов, Р.С. Борисову – за анализ продуктов реакции методом ГХ-МС и помощь в интерпретации полученных данных.

Автор выражает искреннюю благодарность научным руководителям к.х.н. Л.А. Куликову и д.х.н. Э.А. Караханову за чуткое руководство, помощь в обсуждении и представлении результатов, а также коллективу лаборатории катализа и нефтехимического синтеза за поддержку при выполнении научной работы.

7. Список литературы

- [1] *Cherubini F.* The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals // *Energy Conversion and Management*. – 2010. – Vol. 51, № 7. – P. 1412–1421.
- [2] *Menon V., Rao M.* Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2012. – Vol. 38, № 4. – P. 522–550.
- [3] *Wu W., Li P., Huang L., Wei Y., Li J., Zhang L., Jin Y.* The Role of Lignin Structure on Cellulase Adsorption and Enzymatic Hydrolysis // *Biomass*. – 2023. – Vol. 3, № 1. – P. 96–107.
- [4] *Gallezot P.* Conversion of biomass to selected chemical products // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – Vol. 41, № 4. – P. 1538–1558.
- [5] *Fonts I., Gea G., Azuara M., Ábrege J., Arauzo J.* Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2012. – Vol. 16, № 5. – P. 2781–2805.
- [6] *Тунцев Д.В., Сафин Р.Г., Арсланова А.Р., Хисматов Р.Г., Кутаев С.В.* Переработка лигнина термическим способом // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – Vol. 17, № 16. – P. 147–150.
- [7] *Patwardhan P.R., Brown R.C., Shanks B.H.* Understanding the fast pyrolysis of lignin // *ChemSusChem*. – 2011. – Vol. 4, № 11. – P. 1629–1636.
- [8] *Крылова А.Ю., Горлов Е.Г., Шумовский А.В.* Получение биоугля пиролизом биомассы // *Химия твердого топлива*. – 2019. № 6. – P. 55–64.
- [9] *De Wild P.J., Huijgen W.J.J., Heeres H.J.* Pyrolysis of wheat straw-derived organosolv lignin // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2012. – Vol. 93. – P. 95–103.
- [10] *Jiang G., Nowakowski D.J., Bridgwater A. V.* Effect of the temperature on the composition of lignin pyrolysis products // *Energy and Fuels*. – 2010. – Vol. 24, № 8. – P. 4470–4475.
- [11] *Hosoya T., Kawamoto H., Saka S.* Solid/liquid- and vapor-phase interactions between cellulose- and lignin-derived pyrolysis products // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2009. – Vol. 85, № 1–2. – P. 237–246.
- [12] *Lu Y., Wei X.Y., Cao J.P., Li P., Liu F.J., Zhao Y.P., Fan X., Zhao W., Rong L.C., Wei Y. Bin, Wang S.Z., Zhou J., Zong Z.M.* Characterization of a bio-oil from pyrolysis of rice husk by detailed compositional analysis and structural investigation of lignin // *Bioresource Technology*. – 2012. – Vol. 116. – P. 114–119.

- [13] Kim T.-S., Kim J.-Y., Kim K.-H., Lee S., Choi D., Choi I.-G., Choi W. The effect of storage duration on bio-oil properties // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2012. – Vol. 95. – P. 118–125.
- [14] Jablonsky M., Botkova M., Adamovska J. Prediction of methoxyl groups content in lignin based on ultimate analysis // *Cellulose chemistry and technology*. – 2015. – Vol. 49, № 2. – P. 165–168.
- [15] Xiu S., Shahbazi A. Bio-oil production and upgrading research: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2012. – Vol. 16, № 7. – P. 4406–4414.
- [16] Attia M., Farag S., Chaouki J. Upgrading of Oils from Biomass and Waste: Catalytic Hydrodeoxygenation // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 10, № 12. – P. 1381.
- [17] Li S., Zhang S., Feng Z., Yan Y. Coke formation in the catalytic cracking of bio-oil model compounds // *Environmental Progress & Sustainable Energy*. – 2015. – Vol. 34, № 1. – P. 240–247.
- [18] Huber G.W., Iborra S., Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering // *Chemical Reviews*. – 2006. – Vol. 106, № 9. – P. 4044–4098.
- [19] Wang X., Wu P., Wang Z., Zhou L., Liu Y., Cheng H., Arai M., Zhang C., Zhao F. Chlorine-Modified Ru/TiO₂ Catalyst for Selective Guaiacol Hydrodeoxygenation // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2021. – Vol. 9, № 8. – P. 3083–3094.
- [20] Yang X., Jenkins R.W., Leal J.H., Moore C.M., Judge E.J., Semelsberger T.A., Sutton A.D. Hydrodeoxygenation (HDO) of Biomass Derived Ketones Using Supported Transition Metals in a Continuous Reactor // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2019. – Vol. 7, № 17. – P. 14521–14530.
- [21] Feitosa L.F., Berhault G., Laurenti D., Teixeira Da Silva V. Effect of the Nature of the Carbon Support on the Guaiacol Hydrodeoxygenation Performance of Nickel Phosphide: Comparison between Carbon Nanotubes and a Mesoporous Carbon Support // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58, № 35. – P. 16164–16181.
- [22] Runnebaum R.C., Nimmanwudipong T., Block D.E., Gates B.C. Catalytic conversion of compounds representative of lignin-derived bio-oils: a reaction network for guaiacol, anisole, 4-methylanisole, and cyclohexanone conversion catalysed by Pt/ γ -Al₂O₃ // *Catalysis Science & Technology*. – 2011. – Vol. 2, № 1. – P. 113–118.
- [23] Chiu C.C., Genest A., Borgna A., Rösch N. Hydrodeoxygenation of guaiacol over Ru(0001): A DFT study // *ACS Catalysis*. – 2014. – Vol. 4, № 11. – P. 4178–4188.
- [24] Morteo-Flores F., Roldan A. Mechanisms and Trends of Guaiacol Hydrodeoxygenation on Transition Metal Catalysts // *Frontiers in Catalysis*. – 2022. – Vol. 2. – P. 861364.

- [25] *Arguilla M., Leo Mesoza Cordova D., Jay Allison - S., Avelar J., Bruix A., Garza J., Liu W., Ruiz V.G., Zhang G.-X., Santra B., Ren X., Scheffler M., Tkatchenko A.* Structure and energetics of benzene adsorbed on transition-metal surfaces: density-functional theory with van der Waals interactions including collective substrate response // *New Journal of Physics*. – 2013. – Vol. 15, № 5. – P. 053046.
- [26] *Kwawu C.R., Konadu D., Boamah P., Mohammed K.F., Boateng I.D., Adei E.* Catalytic degradation and reforming pathways of guaiacol (lignin monomer) on Ru and Ni modified Cu (111) // *MRS Advances*. – 2023. – Vol. 8, № 11. – P. 626–639.
- [27] *Cheng Q.Y., Liu D.J., Wang M.M., Wang Y.J.* Study on catalytic performance of Ni-Co-P amorphous alloy for HDO of vanillin // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2019. – Vol. 47, № 10. – P. 1205–1213.
- [28] *Santos J.L., Alda-Onggar M., Fedorov V., Peurla M., Eränen K., Mäki-Arvela P., Centeno M., Murzin D.Y.* Hydrodeoxygenation of vanillin over carbon supported metal catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – Vol. 561. – P. 137–149.
- [29] *Nimmanwudipong T., Runnebaum R.C., Tay K., Block D.E., Gates B.C.* Cyclohexanone conversion catalyzed by Pt/ γ -Al₂O₃: Evidence of oxygen removal and coupling reactions // *Catalysis Letters*. – 2011. – Vol. 141, № 8. – P. 1072–1078.
- [30] *Bakhtyari A., Rahimpour M.R., Raeissi S.* Cobalt-molybdenum catalysts for the hydrodeoxygenation of cyclohexanone // *Renewable Energy*. – 2020. – Vol. 150. – P. 443–455.
- [31] *Shu R., Xu Y., Ma L., Zhang Q., Chen P., Wang T.* Synergistic effects of highly active Ni and acid site on the hydrodeoxygenation of syringol // *Catalysis Communications*. – 2017. – Vol. 91. – P. 1–5.
- [32] *Venkatesan K., Krishna J.V.J., Anjana S., Selvam P., Vinu R.* Hydrodeoxygenation kinetics of syringol, guaiacol and phenol over H-ZSM-5 // *Catalysis Communications*. – 2021. – Vol. 148. – P. 106164.
- [33] *Qi J., Sun X., Tang S.F., Sun Y., Xu C., Li X., Li X.* Integrated study on the role of solvent, catalyst and reactant in the hydrodeoxygenation of eugenol over nickel-based catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – Vol. 535. – P. 24–31.
- [34] *Bjelić A., Grilc M., Likozar B.* Bifunctional metallic-acidic mechanisms of hydrodeoxygenation of eugenol as lignin model compound over supported Cu, Ni, Pd, Pt, Rh and Ru catalyst materials // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 394. – P. 124914.
- [35] *Shu R., Li R., Lin B., Wang C., Cheng Z., Chen Y.* A review on the catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds and the conversion of raw

- lignin to hydrocarbon liquid fuels // *Biomass and Bioenergy*. – 2020. – Vol. 132. – P. 105432.
- [36] *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 // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – Vol. 553. – P. 24–35.
- [37] *Yan P., Kennedy E., Stockenhuber M.* Hydrodeoxygenation of guaiacol over BEA supported bimetallic Ni-Fe catalysts with varied impregnation sequence // *Journal of Catalysis*. – 2021. – Vol. 404. – P. 1–11.
- [38] *Wang X., Zhang Z., Yan Z., Li Q., Zhang Y.* Catalysts with metal-acid dual sites for selective hydrodeoxygenation of lignin derivatives: Progress in regulation strategies and applications // *Applied Catalysis A: General*. – 2023. – Vol. 662. – P. 119266.
- [39] *Sun P., Wang Z., Li C., Tang B., Peng C.* Catalytic conversion of lignin and its derivatives to alkanes over multifunctional catalysts: A review // *Fuel*. – 2024. – Vol. 361. – P. 130726.
- [40] *Chávez-Sifontes M., Ventura M.* Metal-Based Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Valuable Chemical Blends via Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Fractions // *Catalysts*. – 2024. – Vol. 14, № 2. – P. 146.
- [41] *Ferrari M., Maggi R., Delmon B., Grange P.* Influences of the hydrogen sulfide partial pressure and of a nitrogen compound on the hydrodeoxygenation activity of a CoMo/carbon catalyst // *Journal of Catalysis*. – 2001. – Vol. 198, № 1. – P. 47–55.
- [42] *Furimsky E.* Catalytic hydrodeoxygenation // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – Vol. 199, № 2. – P. 147–190.
- [43] *Ryymin E.M., Honkela M.L., Viljava T.R., Krause A.O.I.* Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – Vol. 389, № 1–2. – P. 114–121.
- [44] *Massoth F.E., Politzer P., Concha M.C., Murray J.S., Jakowski J., Simons J.* Catalytic hydrodeoxygenation of methyl-substituted phenols: correlations of kinetic parameters with molecular properties // *The journal of physical chemistry. B*. – 2006. – Vol. 110, № 29. – P. 14283–14291.
- [45] *Pawelec B., Fierro J.L.G.* Hydrodeoxygenation of biomass-derived liquids over transition-metal-sulfide catalysts // *RSC Energy and Environment Series*. – 2015. – Vol. 13. – P. 174–203.
- [46] *Romero Y., Richard F., Brunet S.* Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – Vol. 98, № 3–4. – P. 213–223.

- [47] Vuori A., Helenius A., Bredenberg J.B.S. Influence of sulphur level on hydrodeoxygenation // *Applied Catalysis*. – 1989. – Vol. 52, № 1. – P. 41–56.
- [48] Şenol O.I., Ryymin E.M., Viljava T.R., Krause A.O.I. Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – Vol. 277, № 1–2. – P. 107–112.
- [49] Gurrala L., Midhun Kumar M., Sharma S., Paek C., Vinu R. Selective production of C9 monomeric phenols via hydrogenolysis of lignin using Pd-(W/Zr/Mo oxides)-supported on biochar catalyst // *Fuel*. – 2022. – Vol. 308. – P. 121818.
- [50] Bjelić A., Grilc M., Likozar B. Bifunctional metallic-acidic mechanisms of hydrodeoxygenation of eugenol as lignin model compound over supported Cu, Ni, Pd, Pt, Rh and Ru catalyst materials // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 394. – P. 124914.
- [51] Mortensen P.M., Grunwaldt J.D., Jensen P.A., Jensen A.D. Screening of catalysts for hydrodeoxygenation of phenol as a model compound for bio-oil // *ACS Catalysis*. – 2013. – Vol. 3, № 8. – P. 1774–1785.
- [52] Olcese R.N., Bettahar M., Petitjean D., Malaman B., Giovanella F., Dufour A. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO₂ catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – Vol. 115–116. – P. 63–73.
- [53] Li Y., Fu J., Chen B. Highly selective hydrodeoxygenation of anisole, phenol and guaiacol to benzene over nickel phosphide // *RSC Advances*. – 2017. – Vol. 7, № 25. – P. 15272–15277.
- [54] Khromova S.A., Smirnov A.A., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Kaichev V. V., Reshetnikov S.I., Yakovlev V.A. Anisole hydrodeoxygenation over Ni-Cu bimetallic catalysts: The effect of Ni/Cu ratio on selectivity // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 470. – P. 261–270.
- [55] Nie L., De Souza P.M., Noronha F.B., An W., Sooknoi T., Resasco D.E. Selective conversion of m-cresol to toluene over bimetallic Ni-Fe catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2014. – Vol. 388–389. – P. 47–55.
- [56] REN J., WANG J. guo, LI J. fen, LI Y. wang. Density functional theory study on crystal nickel phosphides // *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2007. – Vol. 35, № 4. – P. 458–464.
- [57] Chen J., Guo T., Li K., Sun L. A facile approach to enhancing activity of Ni₂P/SiO₂ catalyst for hydrodechlorination of chlorobenzene: promoting effect of water and oxygen // *Catalysis Science & Technology*. – 2015. – Vol. 5, № 5. – P. 2670–2680.

- [58] Hsu P.J., Lin Y.C. Hydrodeoxygenation of 4-methylguaiacol over silica-supported nickel phosphide catalysts: The particle size effect // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* – 2017. – Vol. 79. – P. 80–87.
- [59] Bui P., Cecilia J.A., Oyama S.T., Takagaki A., Infantes-Molina A., Zhao H., Li D., Rodríguez-Castellón E., Jiménez López A. Studies of the synthesis of transition metal phosphides and their activity in the hydrodeoxygenation of a biofuel model compound // *Journal of Catalysis.* – 2012. – Vol. 294. – P. 184–198.
- [60] Moon J.S., Kim E.G., Lee Y.K. Active sites of Ni₂P/SiO₂ catalyst for hydrodeoxygenation of guaiacol: A joint XAFS and DFT study // *Journal of Catalysis.* – 2014. – Vol. 311. – P. 144–152.
- [61] Boulloussa-Eiras S., Lødeng R., Bergem H., Stöcker M., Hannevold L., Blekkan E.A. Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts // *Catalysis Today.* – 2014. – Vol. 223. – P. 44–53.
- [62] Bakhtyari A., Rahimpour M.R., Raeissi S. Cobalt-molybdenum catalysts for the hydrodeoxygenation of cyclohexanone // *Renewable Energy.* – 2020. – Vol. 150. – P. 443–455.
- [63] Bui V.N., Laurenti D., Afanasiev P., Geantet C. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2011. – Vol. 101, № 3–4. – P. 239–245.
- [64] Fang H., Zheng J., Luo X., Du J., Roldan A., Leoni S., Yuan Y. Product tunable behavior of carbon nanotubes-supported Ni–Fe catalysts for guaiacol hydrodeoxygenation // *Applied Catalysis A: General.* – 2017. – Vol. 529. – P. 20–31.
- [65] Sun J., Karim A.M., Zhang H., Kovarik L., Li X.S., Hensley A.J., McEwen J.S., Wang Y. Carbon-supported bimetallic Pd–Fe catalysts for vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol // *Journal of Catalysis.* – 2013. – Vol. 306. – P. 47–57.
- [66] Smirnov A.A., Geng Z., Khromova S.A., Zavarukhin S.G., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Kaichev V. V., Ermakov D.Y., Yakovlev V.A. Nickel molybdenum carbides: Synthesis, characterization, and catalytic activity in hydrodeoxygenation of anisole and ethyl caprate // *Journal of Catalysis.* – 2017. – Vol. 354. – P. 61–77.
- [67] Zhang J., Sun J., Wang Y. Recent advances in the selective catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived oxygenates to arenes // *Green Chemistry.* – 2020. – Vol. 22, № 4. – P. 1072–1098.
- [68] Wang X., Arai M., Wu Q., Zhang C., Zhao F. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics – a review on the active sites of supported metal catalysts // *Green Chemistry.* – 2020. – Vol. 22, № 23. – P. 8140–8168.

- [69] *Ambursa M.M., Sudarsanam P., Voon L.H., Hamid S.B.A., Bhargava S.K.* Bimetallic Cu-Ni catalysts supported on MCM-41 and Ti-MCM-41 porous materials for hydrodeoxygenation of lignin model compound into transportation fuels // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 162. – P. 87–97.
- [70] *Xu Y., Wang W., Liu B., Pan Y., Dong B., Li Y., Li Y., Guo H., Chai Y., Liu C.* The role of Nb₂O₅ in controlling metal-acid sites of CoMoS/ γ -Al₂O₃ catalyst for the enhanced hydrodeoxygenation of guaiacol into hydrocarbons // *Journal of Catalysis*. – 2022. – Vol. 407. – P. 19–28.
- [71] *Centeno A., Maggi R., Delmon B.* Use of noble metals in hydrodeoxygenation reactions // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1999. – Vol. 127. – P. 77–84.
- [72] *Gutierrez A., Kaila R.K., Honkela M.L., Slioor R., Krause A.O.I.* Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts // *Catalysis Today*. – 2009. – Vol. 147, № 3–4. – P. 239–246.
- [73] *Gao D., Schweitzer C., Hwang H.T., Varma A.* Conversion of guaiacol on noble metal catalysts: Reaction performance and deactivation studies // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53, № 49. – P. 18658–18667.
- [74] *Güvenatam B., Kurşun O., Heeres E.H.J., Pidko E.A., Hensen E.J.M.* Hydrodeoxygenation of mono- and dimeric lignin model compounds on noble metal catalysts // *Catalysis Today*. – 2014. – Vol. 233. – P. 83–91.
- [75] *Mu W., Ben H., Du X., Zhang X., Hu F., Liu W., Ragauskas A.J., Deng Y.* Noble metal catalyzed aqueous phase hydrogenation and hydrodeoxygenation of lignin-derived pyrolysis oil and related model compounds // *Bioresource Technology*. – 2014. – Vol. 173. – P. 6–10.
- [76] *Galadima A., Muraza O.* Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: A review // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – Vol. 29. – P. 12–23.
- [77] *Teles C.A., Rabelo-Neto R.C., de Lima J.R., Mattos L. V., Resasco D.E., Noronha F.B.* The Effect of Metal Type on Hydrodeoxygenation of Phenol Over Silica Supported Catalysts // *Catalysis Letters*. – 2016. – Vol. 146, № 10. – P. 1848–1857.
- [78] *Sirous-Rezaei P., Jae J., Cho K., Ko C.H., Jung S.C., Park Y.K.* Insight into the effect of metal and support for mild hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics to BTX aromatics // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 377. – P. 120121.
- [79] *Bathla S., Tran C.C., Kaliaguine S., Mushrif S.H.* Doping an Oxophilic Metal into a Metal Carbide: Unravelling the Synergy between the Microstructure of the Catalyst and Its

- Activity and Selectivity for Hydrodeoxygenation // *ACS Catalysis*. – 2022. – Vol. 12, № 22. – P. 13980–13998.
- [80] *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 // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 359. – P. 305–320.
- [81] *Newman C., Zhou X., Goundie B., Ghampson I.T., Pollock R.A., Ross Z., Wheeler M.C., Meulenbergh R.W., Austin R.N., Frederick B.G.* Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 477. – P. 64–74.
- [82] *Dong L., Yin L.L., Xia Q., Liu X., Gong X.Q., Wang Y.* Size-dependent catalytic performance of ruthenium nanoparticles in the hydrogenolysis of a β -O-4 lignin model compound // *Catalysis Science & Technology*. – 2018. – Vol. 8, № 3. – P. 735–745.
- [83] *Hellinger M., Carvalho H.W.P., Baier S., Wang D., Kleist W., Grunwaldt J.D.* Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol over platinum supported on metal oxides and zeolites // *Applied Catalysis A, General*. – 2015. – Vol. Complete, № 490. – P. 181–192.
- [84] *Mondelli C., Kalp Gö G., Yan N., Pé J.* Biomass valorisation over metal-based solid catalysts from nanoparticles to single atoms // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – Vol. 49, № 12. – P. 3764.
- [85] *Zhao C., He J., Lemonidou A.A., Li X., Lercher J.A.* Aqueous-phase hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to cycloalkanes // *Journal of Catalysis*. – 2011. – Vol. 280, № 1. – P. 8–16.
- [86] *Zhao C., Kou Y., Lemonidou A.A., Li X., Lercher J.A.* Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2009. – Vol. 48, № 22. – P. 3987–3990.
- [87] *Hong Y., Wang Y.* Elucidation of reaction mechanism for m-cresol hydrodeoxygenation over Fe based catalysts: A kinetic study // *Catalysis Communications*. – 2017. – Vol. 100. – P. 43–47.
- [88] *Sun J., Karim A.M., Zhang H., Kovarik L., Li X.S., Hensley A.J., McEwen J.S., Wang Y.* Carbon-supported bimetallic Pd–Fe catalysts for vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol // *Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol. 306. – P. 47–57.
- [89] *Lai Q., Zhang C., Holles J.H.* Hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni@Pd and Ni@Pt bimetallic overlayer catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – Vol. 528. – P. 1–13.
- [90] *Karakhanov E.A., Maximov A.L., Zolotukhina A. V.* Selective semi-hydrogenation of phenyl acetylene by Pd nanocatalysts encapsulated into dendrimer networks // *Molecular Catalysis*. – 2019. – Vol. 469. – P. 98–110.

- [91] 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. – Vol. 10, № 10. – P. 1106.
- [92] 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 // *Petroleum Chemistry*. – 2021. – Vol. 61, № 1. – P. 76–80.
- [93] Naranov E.R., Golubev O. V., Guseva A.I., Nikulshin P.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Hydrotreating of Middle-Distillate Fraction on Sulfide Catalysts Containing Crystalline Porous Aluminosilicates // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – Vol. 57, № 12. – P. 1151–1155.
- [94] Shavaleev D.A., Pavlov M.L., Basimova R.A., Sadovnikov A.A., Sudin V. V., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Grigor'ev Y. V., Maksimov A.L., Naranov E.R. Synthesis of Modified Catalyst for Liquid Phase Alkylation of Benzene with Ethylene // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – Vol. 60, № 9. – P. 1073–1079.
- [95] Wang Y., Huang H., Baxter N.C., Liao Y., Zhao Y., Wang S. Guaiacol hydrodeoxygenation over Pd catalyst with mesoporous ZSM-5 support synthesized by solid-state crystallization.
- [96] Lee E.H., Park R. su, Kim H., Park S.H., Jung S.C., Jeon J.K., Kim S.C., Park Y.K. Hydrodeoxygenation of guaiacol over Pt loaded zeolitic materials // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2016. – Vol. 37. – P. 18–21.
- [97] De Souza P.M., Nie L., Borges L.E.P., Noronha F.B., Resasco D.E. Role of oxophilic supports in the selective hydrodeoxygenation of m-cresol on Pd catalysts // *Catalysis Letters*. – 2014. – Vol. 144, № 12. – P. 2005–2011.
- [98] Zasypalov G., Vutolkina A., Klimovsky V., Abramov E., Vinokurov V., Glotov A. Hydrodeoxygenation of guaiacol over halloysite nanotubes decorated with Ru nanoparticles: Effect of alumina acid etching on catalytic behavior and reaction pathways // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2024. – Vol. 342. – P. 123425.
- [99] Lee C.R., Yoon J.S., Suh Y.W., Choi J.W., Ha J.M., Suh D.J., Park Y.K. Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol // *Catalysis Communications*. – 2012. – Vol. 17. – P. 54–58.
- [100] Taghvaei H., Moaddeli A., Khalafi-Nezhad A., Iulianelli A. Catalytic hydrodeoxygenation of lignin pyrolytic-oil over Ni catalysts supported on spherical Al-MCM-41 nanoparticles: Effect of Si/Al ratio and Ni loading // *Fuel*. – 2021. – Vol. 293. – P. 120493.
- [101] Teles C.A., Ciotonea C., Gomes N., Gonçalves V.O.O., Ungureanu A., Catrinescu C., Marinova M., Clacens J.M., Royer S., Noronha F.B., Richard F. Hydrodeoxygenation of

- m-cresol over Pd/Al-SBA-15 catalysts: Effect of Al content on the deoxygenation reaction pathways // *Applied Catalysis A: General*. – 2022. – Vol. 641. – P. 118686.
- [102] Wang A., Shi Y., Yang L., Fan G., Li F. Ordered macroporous Co₃O₄-supported Ru nanoparticles: A robust catalyst for efficient hydrodeoxygenation of anisole // *Catalysis Communications*. – 2021. – Vol. 153. – P. 106302.
- [103] Lan X., Hensen E.J.M., Weber T. Hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni₂P/SiO₂– reaction mechanism and catalyst deactivation // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – Vol. 550. – P. 57–66.
- [104] Mao J., Zhou J., Xia Z., Wang Z., Xu Z., Xu W., Yan P., Liu K., Guo X., Zhang Z.C. Anatase TiO₂ Activated by Gold Nanoparticles for Selective Hydrodeoxygenation of Guaiacol to Phenolics // *ACS Catalysis*. – 2017. – Vol. 7, № 1. – P. 695–705.
- [105] Silva N.K.G., Ferreira R.A.R., Ribas R.M., Monteiro R.S., Barrozo M.A.S., Soares R.R. Gas-phase hydrodeoxygenation (HDO) of guaiacol over Pt/Al₂O₃ catalyst promoted by Nb₂O₅ // *Fuel*. – 2021. – Vol. 287. – P. 119509.
- [106] Dwiatmoko A.A., Zhou L., Kim I., Choi J.W., Suh D.J., Ha J.M. Hydrodeoxygenation of lignin-derived monomers and lignocellulose pyrolysis oil on the carbon-supported Ru catalysts // *Catalysis Today*. – 2016. – Vol. 265. – P. 192–198.
- [107] Shit S.C., Koley P., Joseph B., Marini C., Nakka L., Tardio J., Mondal J. Porous Organic Polymer-Driven Evolution of High-Performance Cobalt Phosphide Hybrid Nanosheets as Vanillin Hydrodeoxygenation Catalyst // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2019. – Vol. 11, № 27. – P. 24140–24153.
- [108] Blanco E., Cabeza P., Naharro Ovejero V., Contreras C., Dongil A.B., Ghampson I.T., Escalona N. Effect of carbon support and functionalization on the synthesis of rhenium carbide and its use on HDO of guaiacol // *Catalysis Today*. – 2023. – Vol. 420. – P. 114031.
- [109] Zhang F., Jin Y., Fu Y., Zhong Y., Zhu W., Ibrahim A.A., El-Shall M.S. Palladium nanoparticles incorporated within sulfonic acid-functionalized MIL-101(Cr) for efficient catalytic conversion of vanillin // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3, № 33. – P. 17008–17015.
- [110] Shakirov I.I., Boronoev M.P., Zolotukhina A. V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Ruthenium- and Palladium-Containing Catalysts Based on Mesoporous Polymer Nanospheres in Guaiacol Hydrogenation // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – Vol. 60, № 10. – P. 1136–1140.
- [111] Khani Y., Kumar A., Sung Kang B., Hyun Ko C., Ali Khan M., Jeon B.H., Park Y.K. Al-MIL-53 metal-organic framework supported Ru catalyst for selective hydrodeoxygenation

- of lignin-derived phenols into cyclohexane // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 490. – P. 151637.
- [112] *Herrera C., Barrientos L., Rosenkranz A., Sepulveda C., García-Fierro J.L., Laguna-Bercero M.A., Escalona N.* Tuning amphiphilic properties of Ni/Carbon nanotubes functionalized catalysts and their effect as emulsion stabilizer for biomass-derived furfural upgrading // *Fuel*. – 2020. – Vol. 276. – P. 118032.
- [113] *He Z., Wang X.* Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading // *Catalysis for Sustainable Energy*. – 2013. – Vol. 1.
- [114] *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 // *Catalysis Science and Technology*. – 2020. – Vol. 10, № 3. – P. 810–825.
- [115] *Xin Y., Zheng Z., Luo Z., Jiang C., Gao S., Wang Z., Zhao C.* The influence of pore structures and Lewis acid sites on selective hydrogenolysis of guaiacol to benzene over Ru/TS-1 // *Green Energy & Environment*. – 2022. – Vol. 7, № 5. – P. 1014–1023.
- [116] *Lee C.R., Yoon J.S., Suh Y.W., Choi J.W., Ha J.M., Suh D.J., Park Y.K.* Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol // *Catalysis Communications*. – 2012. – Vol. 17. – P. 54–58.
- [117] *Hong D.Y., Miller S.J., Agrawal P.K., Jones C.W.* Hydrodeoxygenation and coupling of aqueous phenolics over bifunctional zeolite-supported metal catalysts // *Chemical Communications*. – 2010. – Vol. 46, № 7. – P. 1038–1040.
- [118] *Horáček J., Št'Ávová G., Kelbichová V., Kubička D.* Zeolite-Beta-supported platinum catalysts for hydrogenation/ hydrodeoxygenation of pyrolysis oil model compounds // *Catalysis Today*. – 2013. – Vol. 204. – P. 38–45.
- [119] *Hellinger M., Carvalho H.W.P., Baier S., Wang D., Kleist W., Grunwaldt J.D.* Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol over platinum supported on metal oxides and zeolites // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – Vol. 490. – P. 181–192.
- [120] *Newman C., Zhou X., Goundie B., Ghampson I.T., Pollock R.A., Ross Z., Wheeler M.C., Meulenberg R.W., Austin R.N., Frederick B.G.* Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 477. – P. 64–74.
- [121] *Lu M., Du H., Wei B., Zhu J., Li M., Shan Y., Shen J., Song C.* Hydrodeoxygenation of Guaiacol on Ru Catalysts: Influence of TiO₂-ZrO₂ Composite Oxide Supports // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2017. – Vol. 56, № 42. – P. 12070–12079.

- [122] *Ardiyanti A.R., Gutierrez A., Honkela M.L., Krause A.O.I., Heeres H.J.* Hydrotreatment of wood-based pyrolysis oil using zirconia-supported mono- and bimetallic (Pt, Pd, Rh) catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – Vol. 407, № 1–2. – P. 56–66.
- [123] *Resende K.A., Teles C.A., Jacobs G., Davis B.H., Cronauer D.C., Jeremy Kropf A., Marshall C.L., Hori C.E., Noronha F.B.* Hydrodeoxygenation of phenol over zirconia supported Pd bimetallic catalysts. The effect of second metal on catalyst performance // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 232. – P. 213–231.
- [124] *Tran N.T.T., Uemura Y., Ramli A.* Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Al-MCM-41 Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Co and Ni // *Procedia Engineering*. – 2016. – Vol. 148. – P. 1252–1258.
- [125] *Nava R., Pawelec B., Castaño P., Álvarez-Galván M.C., Loricera C. V., Fierro J.L.G.* Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – Vol. 92, № 1–2. – P. 154–167.
- [126] *Grün M., Unger K.K., Matsumoto A., Tsutsumi K.* Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 1999. – Vol. 27, № 2–3. – P. 207–216.
- [127] *Chen B., Du Q.P., Diao Z.J., Yuan H., He J.M., Xie Y.Q., Wang X.R., Wang Y.* Cs-promoted hydrogenation upgrading of bio-oil over macroporous Ru-containing catalysts using model compounds // *Journal of the Energy Institute*. – 2024. – Vol. 114. – P. 101616.
- [128] *Puértolas B., Keller T.C., Mitchell S., Pérez-Ramírez J.* Deoxygenation of bio-oil over solid base catalysts: From model to realistic feeds // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – Vol. 184. – P. 77–86.
- [129] *Romero M.J.A., Pizzi A., Toscano G., Busca G., Bosio B., Arato E.* Deoxygenation of waste cooking oil and non-edible oil for the production of liquid hydrocarbon biofuels // *Waste Management*. – 2016. – Vol. 47. – P. 62–68.
- [130] *Lin Y., Zhang C., Zhang M., Zhang J.* Deoxygenation of bio-oil during pyrolysis of biomass in the presence of CaO in a fluidized-bed reactor // *Energy and Fuels*. – 2010. – Vol. 24, № 10. – P. 5686–5695.
- [131] *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 Chemistry*. – 2015. – Vol. 17, № 2. – P. 1204–1218.
- [132] *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. – Vol. 8, № 5. – P. 961–967.

- [133] 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. – Vol. 10, № 5. – P. 1064–1074.
- [134] Xu Y., Liu Z., Liu B., Dong B., Li Y., Li Y., Guo H., Chai Y., Liu C. Hydrodeoxygenation of guaiacol to bio-hydrocarbons over Ni catalyst supported on activated coconut carbon in alkaline condition // *Biomass and Bioenergy*. – 2022. – Vol. 163. – P. 106506.
- [135] Blanco E., Aguirre-Abarca D.A., Díaz De León J.N., Escalona N. Relevant aspects of the conversion of guaiacol as a model compound for bio-oil over supported molybdenum oxycarbide catalysts // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 44, № 28. – P. 12027–12035.
- [136] Chen C., Zhou M., Liu P., Sharma B.K., Jiang J. Flexible NiCo-based catalyst for direct hydrodeoxygenation of guaiacol to cyclohexanol // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 44, № 43. – P. 18906–18916.
- [137] Huang H., Wang X. Recent progress on carbon-based support materials for electrocatalysts of direct methanol fuel cells // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – Vol. 2, № 18. – P. 6266–6291.
- [138] De La Puente G., Gil A., Pis J.J., Grange P. Effects of Support Surface Chemistry in Hydrodeoxygenation Reactions over CoMo/Activated Carbon Sulfided Catalysts† // *Langmuir*. – 1999. – Vol. 15, № 18. – P. 5800–5806.
- [139] Mo M., Xie M., Guo X., Ding W., Guo X. The promoted catalytic hydrogenation performance of bimetallic Ni–Co–B noncrystalline alloy nanotubes // *RSC Advances*. – 2019. – Vol. 9, № 45. – P. 26456–26463.
- [140] Yu H., Xu Y., Havener K., Zhang M., Zhang L., Wu W., Huang K. Temperature-Controlled Selectivity of Hydrogenation and Hydrodeoxygenation of Biomass by Superhydrophilic Nitrogen/Oxygen Co-Doped Porous Carbon Nanosphere Supported Pd Nanoparticles // *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*. – 2022. – Vol. 18, № 16.
- [141] Hausoul P.J.C., Eggenhuisen T.M., Nand D., Baldus M., Weckhuysen B.M., Klein Gebbink R.J.M., Bruijninx P.C.A. Development of a 4,4'-biphenyl/phosphine-based COF for the heterogeneous Pd-catalysed telomerisation of 1,3-butadiene // *Catalysis Science and Technology*. – 2013. – Vol. 3, № 10. – P. 2571–2579.
- [142] Karve V. V., Neves Vieira A., Stoian D., Trukhina O., Queen W.L. Solid-state synthesis of a MOF/polymer composite for hydrodeoxygenation of vanillin // *Chemical Communications*. – 2022. – Vol. 58, № 82. – P. 11559–11562.
- [143] Phan D.P., Le V.N., Nguyen T.H., Kim H.B., Park E.D., Kim J., Lee E.Y. Effect of amino-defective-MOF materials on the selective hydrodeoxygenation of fatty acid over Pt-based catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2021. – Vol. 400. – P. 283–293.

- [144] Paul R., Shit S.C., Fovanna T., Ferri D., Srinivasa Rao B., Gunasooriya G.T.K.K., Dao D.Q., Le Q. Van, Shown I., Sherburne M.P., Trinh Q.T., Mondal J. Realizing Catalytic Acetophenone Hydrodeoxygenation with Palladium-Equipped Porous Organic Polymers // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2020. – Vol. 12, № 45. – P. 50550–50565.
- [145] Yue X., Zhang S., Shang N., Gao S., Wang Z., Wang C. Porous organic polymer supported PdAg bimetallic catalyst for the hydrodeoxygenation of lignin-derived species // *Renewable Energy*. – 2020. – Vol. 149. – P. 600–608.
- [146] Enjamuri N., Sarkar S., Reddy B.M., Mondal J. Design and Catalytic Application of Functional Porous Organic Polymers: Opportunities and Challenges // *Chemical Record*. – 2019. – Vol. 19, № 9. – P. 1782–1792.
- [147] Yuan Y., Zhu G. Porous Aromatic Frameworks as a Platform for Multifunctional Applications // *ACS Central Science*. – 2019. – Vol. 5, № 3. – P. 409–418.
- [148] Kulikov L.A., Bazhenova M.A., Bolnykh Y.S., Makeeva D.A., Terenina M. V., Kardasheva Y.S., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Alkylation of Guaiacol with Alcohols on Porous Aromatic Frameworks Modified with Sulfo Groups // *Petroleum Chemistry*. – 2022. – Vol. 62. – P. 1195–1203.
- [149] Terenina M. V., Kardasheva Y.S., Kulikov L.A., Sinikova N.A., Karakhanov E.A. Rhodium-Containing Mesoporous Aromatic Frameworks as Catalysts for Hydroformylation of Unsaturated Compounds // *Petroleum Chemistry*. – 2022. – Vol. 62, № 11. – P. 1321–1327.
- [150] Kulikov L.A., Yarchak V.A., Zolotukhina A. V., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Cyclohexene Epoxidation Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – Vol. 60, № 9. – P. 1087–1093.
- [151] Kulikov L., Dubiniak A., Makeeva D., Egazar'yants S., Maximov A., Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on porous aromatic frameworks synthesized by modified impregnation methods for hydrogenation of levulinic acid and its esters // *Materials Today Sustainability*. – 2024. – Vol. 25. – P. 100637.
- [152] Kernegham P.Andrew., National Library of Canada. Canadian Theses Service., Wilfrid Laurier University. Faculty of Graduate Studies. Department of Chemistry. Microporous organic polymers : synthesis and post synthetic modifications. – 2010.
- [153] Merino E., Verde-Sesto E., Maya E.M., Corma A., Iglesias M., Sánchez F. Mono-functionalization of porous aromatic frameworks to use as compatible heterogeneous catalysts in one-pot cascade reactions Dedicated to Professor Daniel Brunel on the occasion of his 70th birthday. // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 469. – P. 206–212.
- [154] Makeeva D., Kulikov L., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E. Functionalization strategy influences the porosity of amino-containing porous aromatic frameworks and the

- hydrogenation activity of palladium catalysts synthesized on their basis // *Molecular Catalysis*. – 2022. – Vol. 517. – P. 112012.
- [155] *Bazhenova M.A., Kulikov L.A., Bolnykh Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks for vanillin hydrogenation: Tuning the activity and selectivity by introducing functional groups // *Catalysis Communications*. – 2022. – Vol. 170. – P. 106486.
- [156] *Lu W., Sculley J.P., Yuan D., Krishna R., Wei Z., Zhou H.C.* Polyamine-tethered porous polymer networks for carbon dioxide capture from flue gas // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2012. – Vol. 51, № 30. – P. 7480–7484.
- [157] *Kulikov L.A., Makeeva D.A., Kalinina M.A., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A.* Pt and Ru catalysts based on porous aromatic frameworks for hydrogenation of lignin biofuel components // *Petroleum Chemistry*. – 2021. – Vol. 61, № 7. – P. 711–720.
- [158] *Kalinina M.A., Kulikov L.A., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A.* The Effect of Sulfonate Groups in the Structure of Porous Aromatic Frameworks on the Activity of Platinum Catalysts Towards Hydrodeoxygenation of Biofuel Components // *Petroleum Chemistry*. – 2021. – Vol. 61, № 9. – P. 1061–1070.
- [159] *Karakhanov E.A., Maximov A.L., Zolotukhina A. V.* Selective semi-hydrogenation of phenyl acetylene by Pd nanocatalysts encapsulated into dendrimer networks // *Molecular Catalysis*. – 2019. – Vol. 469, № December 2018. – P. 98–110.
- [160] *Mastalir Á., Király Z., Berger F.* Comparative study of size-quantized Pd-montmorillonite catalysts in liquid-phase semihydrogenations of alkynes // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 269, № 1–2. – P. 161–168.
- [161] *Noda Y., Li K., Engler A.M., Elliott W.A., Rioux R.M.* Development of a robust sulfur quantification and speciation method for SBA-15-supported sulfonic acid catalysts // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – Vol. 6, № 15. – P. 5961–5971.
- [162] *Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E.* Ruthenium catalysts based on mesoporous aromatic frameworks for the hydrogenation of arenes // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2016. – Vol. 117, № 2. – P. 729–743.
- [163] *Yuan Y., Sun F., Ren H., Jing X., Wang W., Ma H., Zhao H., Zhu G.* Targeted synthesis of a porous aromatic framework with a high adsorption capacity for organic molecules // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol. 21, № 35. – P. 13498–13502.
- [164] *Buyukcakir O., Je S.H., Talapaneni S.N., Kim D., Coskun A.* Charged Covalent Triazine Frameworks for CO₂ Capture and Conversion // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – Vol. 9, № 8. – P. 7209–7216.

- [165] Zhao Y., Yao K.X., Teng B., Zhang T., Han Y. A perfluorinated covalent triazine-based framework for highly selective and water-tolerant CO₂ capture // *Energy & Environmental Science*. – 2013. – Vol. 6, № 12. – P. 3684.
- [166] Huang N., Krishna R., Jiang D. Tailor-Made Pore Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks: Systematic Functionalization for Performance Screening // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137, № 22. – P. 7079–7082.
- [167] Yang J., Huang W., Liu Y., Zhou T. Enhancing the conversion of ethyl levulinate to γ -valerolactone over Ru/UiO-66 by introducing sulfonic groups into the framework // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8, № 30. – P. 16611–16618.
- [168] Gómez-Zavaglia A., Fausto R. Low-temperature solid-state FTIR study of glycine, sarcosine and N,N-dimethylglycine: Observation of neutral forms of simple α -amino acids in the solid state // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 5, № 15. – P. 3154–3161.
- [169] Mwangi I., Gerald Mbugua , Wanjau R., Sauda S., Msagati · Titus, Ngila J.C. Removal of Fluoride Ions in Stored Drinking Water by Triethylamine Chemically Modified Polyethylene Containers // *International Journal of Environmental Research*. – 2019. – Vol. 13, № 3. – P. 175–184.
- [170] Lin X., Cheng S., Wu F., Li Y., Zhuang Q., Dong W., Xie A. Connecting of conjugate microporous polymer nanoparticles by polypyrrole via sulfonic acid doping to form conductive nanocomposites for excellent microwaves absorption // *Composites Science and Technology*. – 2022. – Vol. 221. – P. 109350.
- [171] Pan H., Shen S., Li T., Wen X., Ma X., Zhou Z., Li J., Wang C., Wu B., Jing S. A simple strategy for the preparation of chlorine functionalized coal-based solid acid with rich carboxyl to improve the activity for hydrolysis of cellulose // *Molecular Catalysis*. – 2020. – Vol. 492. – P. 111015.
- [172] Malenov D.P., Zarić S.D. Stacking interactions of aromatic ligands in transition metal complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2020. – Vol. 419. – P. 213338.
- [173] Pan C., Pelzer K., Philippot K., Chaudret B., Dassenoy F., Lecante P., Casanove M.J. Ligand-stabilized ruthenium nanoparticles: Synthesis, organization, and dynamics // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123, № 31. – P. 7584–7593.
- [174] Ji J., Chen X., Lin H., Jia A.Q., Zhang Q.F. Ruthenium(II) complexes with substituted 2-(methylthio)-phenylsalicylaldimine Schiff-base ligands // *Inorganica Chimica Acta*. – 2019. – Vol. 494. – P. 105–111.
- [175] Itoh K., Nagashima H., Ohshima T., Oshima N., Nishiyama H. Bis(1-3:5-6- η -cyclooctadienyl)ruthenium: Preparation, NMR spectroscopy, and isomerization to (η 6-

- 1,3,5-cyclooctatriene)(1-2:5-6-η-1,5-cyclooctadiene)ruthenium via the activation of a C–H bond // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1984. – Vol. 272, № 2. – P. 179–188.
- [176] Backović G., Šljukić B., Kanberoglu G.S., Yurderi M., Bulut A., Zahmakiran M., Santos D.M.F. Ruthenium(0) nanoparticles stabilized by metal-organic framework as an efficient electrocatalyst for borohydride oxidation reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45, № 51. – P. 27056–27066.
- [177] Martínez-Prieto L.M., Puche M., Cerezo-Navarrete C., Chaudret B. Uniform Ru nanoparticles on N-doped graphene for selective hydrogenation of fatty acids to alcohols // *Journal of Catalysis*. – 2019. – Vol. 377. – P. 429–437.
- [178] Morgan D.J. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials // *Surface and Interface Analysis*. – 2015. – Vol. 47, № 11. – P. 1072–1079.
- [179] Nosova V.M., Ustynyuk Y.A., Bruk L.G., Temkin O.N., Kisin A. V., Storozhenko P.A. Structure of complexes formed by dissolution of palladium diacetate in methanol and chloroform. in situ NMR study // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50, № 19. – P. 9300–9310.
- [180] Alderucci V., Pino L., Antonucci P.L., Roh W., Cho J., Kim H., Cocke D.L., Antonucci V. XPS study of surface oxidation of carbon-supported Pt catalysts // *Materials Chemistry and Physics*. – 1995. – Vol. 41, № 1. – P. 9–14.
- [181] Smirnov M.Y., Vovk E.I., Nartova A. V., Kalinkin A. V., Bukhtiyarov V.I. An XPS and STM Study of Oxidized Platinum Particles Formed by the Interaction between Pt/HOPG with NO₂ // *Kinetics and Catalysis*. – 2018. – Vol. 59, № 5. – P. 653–662.
- [182] Liu Q., Zhang Z. Platinum single-atom catalysts: a comparative review towards effective characterization // *Catalysis Science & Technology*. – 2019. – Vol. 9, № 18. – P. 4821–4834.
- [183] Kalinkin A. V., Sorokin A.M., Smirnov M.Y., Bukhtiyarov V.I. Size effect in the oxidation of platinum nanoparticles on graphite with nitrogen dioxide: An XPS and STM study // *Kinetics and Catalysis*. – 2014. – Vol. 55, № 3. – P. 354–360.
- [184] Ordóez S., Díez F. V., Sastre H. Characterisation of the deactivation of platinum and palladium supported on activated carbon used as hydrodechlorination catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2001. – Vol. 31, № 2. – P. 113–122.
- [185] Stelmach S., Ignasiak K., Czardybon A., Bigda J. Evaluation of Bio-Oils in Terms of Fuel Properties // *Processes*. – 2023. – Vol. 11, № 12. – P. 3317.
- [186] Kare N., Silva G., Erio R., Ribas M., Souza Monteiro R., Ant M., Onio De Souza Barrozo ^, Soares R.R. Thermodynamic equilibrium analysis of the vapor phase hydrodeoxygenation of guaiacol // *Renewable energy*. – 2019. – Vol. 147. – P. 947–956.
- [187] Куликов Л.А., Баженова М.А., Макеева Д.А., Теренина М.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидрирование соединений лигнинной фракции бионефти в

- присутствии катализаторов на основе пористого ароматического каркаса // *Нефтехимия*. – 2022. – Vol. 62, № 6. – P. 825–836.
- [188] Kulikov L.A., Makeeva D.A., Kalinina M.A., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Pt and Ru Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks for Hydrogenation of Lignin Biofuel Components // *Petroleum Chemistry*. – 2021. – Vol. 61, № 7. – P. 711–720.
- [189] Duong N., Tan Q., Resasco D.E. Controlling phenolic hydrodeoxygenation by tailoring metal–O bond strength via specific catalyst metal type and particle size selection // *Comptes Rendus Chimie*. – 2018. – Vol. 21, № 3–4. – P. 155–163.
- [190] Tan Q., Wang G., Nie L., Dinse A., Buda C., Shabaker J., Resasco D.E. Different Product Distributions and Mechanistic Aspects of the Hydrodeoxygenation of m-Cresol over Platinum and Ruthenium Catalysts // *ACS Catalysis*. – 2015. – Vol. 5, № 11. – P. 6271–6283.
- [191] Tan Q., Wang G., Long A., Dinse A., Buda C., Shabaker J., Resasco D.E. Mechanistic analysis of the role of metal oxophilicity in the hydrodeoxygenation of anisole // *Journal of Catalysis*. – 2017. – Vol. 347. – P. 102–115.
- [192] Шакиров И.И., Бороноев М.П., Золотухина А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Рутений- и палладийсодержащие катализаторы на основе мезопористых полимерных наносфер в гидрировании гваякола // *Наногетерогенный катализ*. – 2020. – Vol. 5, № 2. – P. 120–124.
- [193] Güvenatam B., Kurşun O., Heeres E.H.J., Pidko E.A., Hensen E.J.M. Hydrodeoxygenation of mono- and dimeric lignin model compounds on noble metal catalysts // *Catalysis Today*. – 2014. – Vol. 233. – P. 83–91.
- [194] Luo B., Li R., Shu R., Wang C., Zhang J., Chen Y. Boric acid as a novel homogeneous catalyst coupled with Ru/C for hydrodeoxygenation of phenolic compounds and raw lignin oil // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Vol. 59, № 39. – P. 17192–17199.
- [195] Калинина М.А., Куликов Л.А., Чередниченко К.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Влияние сульфо-групп в структуре пористых ароматических каркасов на активность платиновых катализаторов в гидродеоксигенации компонентов бионефти // *Нефтехимия*. – 2021. – Vol. 61, № 5. – P. 692–703.
- [196] Hao P., Schwartz D.K., Medlin J.W. Phosphonic acid promotion of supported Pd catalysts for low temperature vanillin hydrodeoxygenation in ethanol // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – Vol. 56. – P. 1–6.
- [197] Liu H., Jiang T., Han B., Liang S., Zhou Y. Selective phenol hydrogenation to cyclohexanone over a dual supported Pd-Lewis acid catalyst // *Science*. – 2009. – Vol. 326, № 5957. – P. 1250–1252.

- [198] Coan P.D., Ellis L.D., Griffin M.B., Schwartz D.K., Medlin J.W. Enhancing Cooperativity in Bifunctional Acid-Pd Catalysts with Carboxylic Acid-Functionalized Organic Monolayers // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122, № 12. – P. 6637–6647.
- [199] Zhang F., Zheng S., Xiao Q., Zhong Y., Zhu W., Lin A., Samy El-Shall M. Synergetic catalysis of palladium nanoparticles encaged within amine-functionalized UiO-66 in the hydrodeoxygenation of vanillin in water // *Green Chemistry*. – 2016. – Vol. 18, № 9. – P. 2900–2908.
- [200] Li C., Zhang M., Li H., Zhang Y. Renewable Tar-Derived Pd@biocarbon for Mild and Efficient Selectively Hydrodeoxygenation of Vanillin // *Energy and Fuels*. – 2021. – Vol. 35, № 5. – P. 4169–4181.
- [201] Liao C., Liu X., Ren Y., Gong D., Zhang Z. Catalytic deoxygenation of vanillin over layered double hydroxide supported Pd catalyst // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2018. – Vol. 68. – P. 380–386.
- [202] He L., Qin Y., Lou H., Chen P. Highly dispersed molybdenum carbide nanoparticles supported on activated carbon as an efficient catalyst for the hydrodeoxygenation of vanillin // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5, № 54. – P. 43141–43147.
- [203] Li M., Rasamani K.D., Sun Y. Highly Dispersed Palladium Nanoparticles on Silica Spheres for Photocatalytic Hydrodeoxygenation of Vanillin // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125, № 30. – P. 16550–16556.
- [204] Alijani S., Capelli S., Evangelisti C., Prati L., Villa A., Cattaneo S. Influence of carbon support properties in the hydrodeoxygenation of vanillin as lignin model compound // *Catalysis Today*. – 2021. – Vol. 367. – P. 220–227.
- [205] Wang T., Xu Y., Yang J., Ju X., Ding W., Zhu Y. Predictable Catalysis of Electron-Rich Palladium Catalyst toward Aldehydes Hydrogenation // *ChemCatChem*. – 2019. – Vol. 11, № 16. – P. 3770–3775.
- [206] Xiao J., Wang L., Zhang H., Ma N., Tao M., Zhang W. Immobilization of Pd(0) nanoparticles on gemini quaternary ammonium functionalized polyacrylonitrile fibers as highly active catalysts for heck reactions and 4-nitrophenol reduction // *Chemical Engineering Science*. – 2022. – Vol. 247. – P. 117053.
- [207] Bazhenova M.A., Kulikov L.A., Makeeva D.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of Lignin-Based Compounds over Ruthenium Catalysts Based on Sulfonated Porous Aromatic Frameworks // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15, № 23. – P. 4618.
- [208] Wang Z., Wang A., Yang L., Fan G., Li F. Supported Ru nanocatalyst over phosphotungstate intercalated Zn-Al layered double hydroxide derived mixed metal oxides for efficient hydrodeoxygenation of guaiacol // *Molecular Catalysis*. – 2022. – Vol. 528. – P. 112503.

- [209] *Shu R., Xu Y., Ma L., Zhang Q., Chen P., Wang T.* Synergistic effects of highly active Ni and acid site on the hydrodeoxygenation of syringol // *Catalysis Communications*. – 2017. – Vol. 91. – P. 1–5.
- [210] *Chen S., Wang W., Li X., Yan P., Han W., Sheng T., Deng T., Zhu W., Wang H.* Regulating the nanoscale intimacy of metal and acidic sites in Ru/ γ -Al₂O₃ for the selective conversions of lignin-derived phenols to jet fuels // *Journal of Energy Chemistry*. – 2022. – Vol. 66. – P. 576–586.
- [211] *De Bruyn M., Sun Z., Barta K.* The thousand faces of Cu-doped porous mixed oxides (Cu-PMO) in the conversion of renewable resources and beyond // *Advances in Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 77. – P. 59–98.
- [212] *Kamal S.* Catalyst deactivation of cation-exchange resin in cross-aldol condensation of acetaldehyde to methyl pentenone // *Flavour and Fragrance Journal*. – 2023. – Vol. 38, № 4. – P. 312–325.
- [213] *Luska K.L., Migowski P., El Sayed S., Leitner W.* Synergistic Interaction within Bifunctional Ruthenium Nanoparticle/SILP Catalysts for the Selective Hydrodeoxygenation of Phenols // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – Vol. 54, № 52. – P. 15750–15755.
- [214] *Montañez-Valencia M.K., Padró C.L., Sad M.E., Bertero N.M.* Kinetic modeling of liquid phase catalytic alkylation of guaiacol with cyclohexene // *Chemical Engineering Journal Advances*. – 2021. – Vol. 7. – P. 100112.
- [215] *Montañez-Valencia M.K., Padró C.L., Sad M.E., Bertero N.M.* Kinetic modeling of liquid phase catalytic alkylation of guaiacol with cyclohexene // *Chemical Engineering Journal Advances*. – 2021. – Vol. 7. – P. 100112.
- [216] *Yadav G.D., Pathre G.S.* Selectivity engineering of cation-exchange resins over inorganic solid acids in C-alkylation of guaiacol with cyclohexene // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2007. – Vol. 46, № 10. – P. 3119–3127.
- [217] *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 // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 359. – P. 305–320.
- [218] *Gao D., Xiao Y., Varma A.* Guaiacol Hydrodeoxygenation over Platinum Catalyst: Reaction Pathways and Kinetics // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2015. – Vol. 54, № 43. – P. 10638–10644.
- [219] *Zhu X., Lobban L.L., Mallinson R.G., Resasco D.E.* Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst // *Journal of Catalysis*. – 2011. – Vol. 281, № 1. – P. 21–29.

- [220] Agrawal K., Verma A.M., Kishore N. Thermochemical Conversion of Guaiacol in Aqueous Phase by Density Functional Theory // *ChemistrySelect*. – 2019. – Vol. 4, № 20. – P. 6013–6025.
- [221] 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(111) // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Vol. 121, № 22. – P. 12249–12260.
- [222] Smith H.A., Stump B.L. A Study of the Catalytic Hydrogenation of Hydroxybenzenes over Platinum and Rhodium Catalysts // *Journal of the American Chemical Society*. – 1961. – Vol. 83, № 12. – P. 2739–2743.
- [223] Smith H.A., Thompson R.G. 73 A Study of the Catalytic Hydrogenation of Methoxybenzenes over Platinum and Rhodium Catalysts // *Advances in Catalysis*. – 1957. – Vol. 9, № C. – P. 727–732.
- [224] Kulikov L.A., Bazhenova M.A., Bolnykh I.S., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydroconversion of Guaiacol Family Molecules Over Platinum Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks // *Catalysis Letters*. – 2024. № 154. – P. 6106–6122.
- [225] Kalinina M.A., Kulikov L.A., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. The Effect of Sulfonate Groups in the Structure of Porous Aromatic Frameworks on the Activity of Platinum Catalysts Towards Hydrodeoxygenation of Biofuel Components // *Petroleum Chemistry*. – 2021. – Vol. 61, № 9. – P. 1061–1070.
- [226] 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 Chemistry*. – 2015. – Vol. 17, № 2. – P. 1204–1218.
- [227] Huš M., Bjelić A., Grilc M., Likozar B. First-principles mechanistic study of ring hydrogenation and deoxygenation reactions of eugenol over Ru(0001) catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2018. – Vol. 358. – P. 8–18.
- [228] Fan L., Zhang Y., Liu S., Zhou N., Chen P., Cheng Y., Addy M., Lu Q., Omar M.M., Liu Y., Wang Y., Dai L., Anderson E., Peng P., Lei H., Ruan R. Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: Effects of process and upgrading parameters // *Bioresource Technology*. – 2017. – Vol. 241. – P. 1118–1126.