

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Баженова Мария Александровна

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

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2024

Диссертация подготовлена на кафедре химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Научные руководители: **Караханов Эдуард Аветисович**
доктор химических наук, профессор

Куликов Леонид Андреевич
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Голубина Елена Владимировна**
доктор химических наук, доцент

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет, доцент кафедры физической химии

Сульман Михаил Геннадьевич
доктор химических наук, профессор,

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации

Мирошникова Ангелина Викторовна
кандидат химических наук

ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья

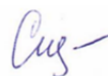
Защита диссертации состоится «21» марта 2025 г. в 11 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.014.7 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: 7422990@mail.ru (ученый секретарь)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3271>

Автореферат разослан «___» _____ 202_ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.7,
кандидат химических наук



Н.А. Сеникова

Общая характеристика работы

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 воднокислотной 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, иммобилизованных 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-(п-бромфенил)метаном и 4,4-дифенилдиборной кислотой. Данный материал модифицировали сульфо-группами 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 по влагоемкости 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 алкилирование 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 нефтяного 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 конференция «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.

Основное содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, изложены цели и поставлены задачи, сформулирована научная новизна, а также практическая значимость результатов исследования. В **обзоре литературы** приведены сведения о механизме гидродеоксигенации компонентов лигнинной бионефти, а также о каталитических системах, используемых для ее осуществления, условиях и особенностях протекания процесса. **Экспериментальная часть** содержит методики синтеза и модификации пористых углеродных полимеров, а также катализаторов на их основе, перечислены используемые физико-химические методы анализа, методики проведения экспериментов и анализа получаемых продуктов реакции.

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 сульфогрупп 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%].

Обсуждение результатов.

Синтез и модификация пористых ароматических каркасов

Для получения пористых ароматических каркасов, модифицированных функциональными группами, был синтезирован полимер PAF-30 при помощи реакции кросс-сочетания Сузуки между тетракис-(*p*-бромфенил)метаном и 4,4-дифенилдиборной кислотой. По данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота удельная площадь поверхности синтезированного материала составила 484 м²/г, а общий объем пор – 0.28 см³/г. Распределение пор по размерам в PAF-30, полученное при помощи модели 2D-NLDFT, содержит два максимума при 0.9 нм и 2.8 нм, что позволяет сделать предположение о микро-мезопористой структуре PAF-30.

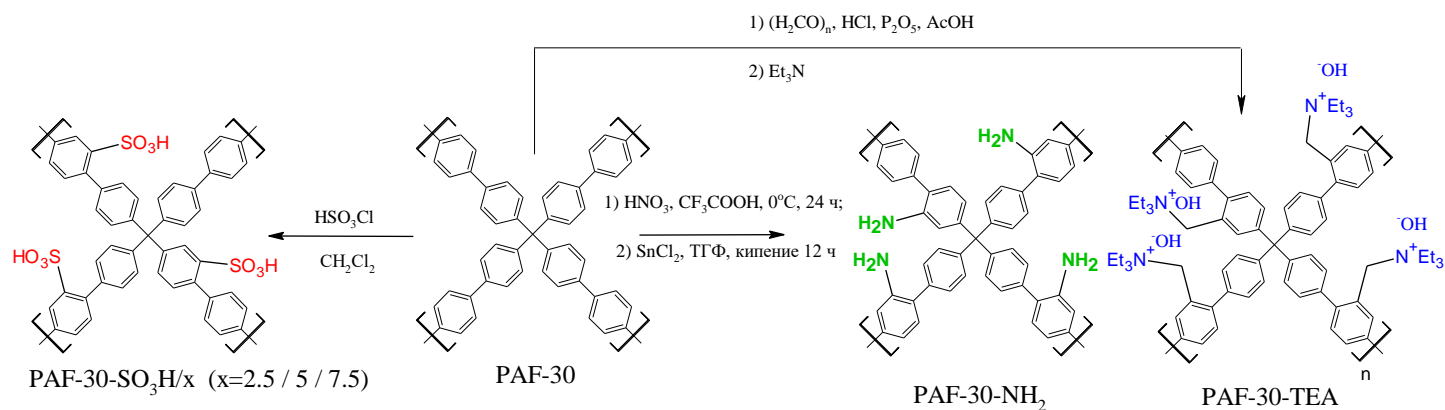


Рисунок 1. Схема синтеза PAF-30-TEA, PAF-30-NH₂ и PAF-30-SO₃H/x (x = 2.5, 5 или 7.5)

Для получения сульфированных пористых ароматических каркасов материал PAF-30 обрабатывали раствором хлорсульфоновой кислоты в дихлорметане, варьируя концентрацию кислоты (рис. 1). В результате были получены материалы PAF-30-SO₃H/2.5, PAF-30-SO₃H/5 и PAF-30-SO₃H/7.5 с содержанием серы около 2.5, 5 и 7.5 масс. % и кислотностью от 0 до 2.34 ммоль(H⁺)/г соответственно. Также на основе PAF-30 был синтезирован материал PAF-30-TEA при помощи модификации структуры анионообменными группами –[CH₂NEt₃]OH на основе четвертичного азота. По данным элементного анализа PAF-30-TEA содержит 0.55 масс. % азота, что соответствует концентрации групп –[CH₂NEt₃]⁺ 0.39 ммоль/г. Наконец, был проведён синтез материала PAF-30-NH₂ путём обработки PAF-30 азотной кислотой и восстановлением NO₂-групп до NH₂-групп хлоридом олова (II).

С увеличением содержания серы в материалах уменьшается удельная площадь поверхности и объём пор, что связано с заполнением пространства пор сульфо-группами (таблица 1). Введение групп –[CH₂NEt₃]⁺ в поры PAF-30 также уменьшило объём доступного порового пространства.

Таблица 1. Текстульные характеристики, содержание серы, азота и кислотность полученных материалов.

Материал	S _{ВЕТ} ⁽¹⁾ , м ² /г	S _{t-plot} ⁽²⁾ , м ² /г	$\frac{S_{t-plot}}{S_{ВЕТ}}$, % ⁽³⁾	V _{пор} ⁽⁴⁾ , см ³ /г	ω(S) или ω(N), масс. %	Кислотность, ммоль(H ⁺)/г
PAF-30	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	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-plot} к S_{ВЕТ};

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

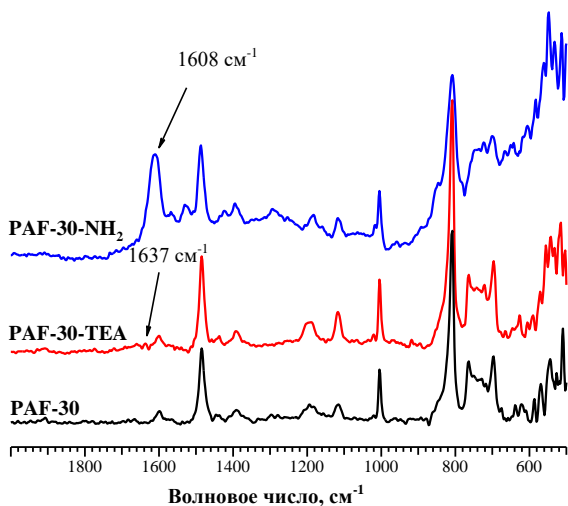
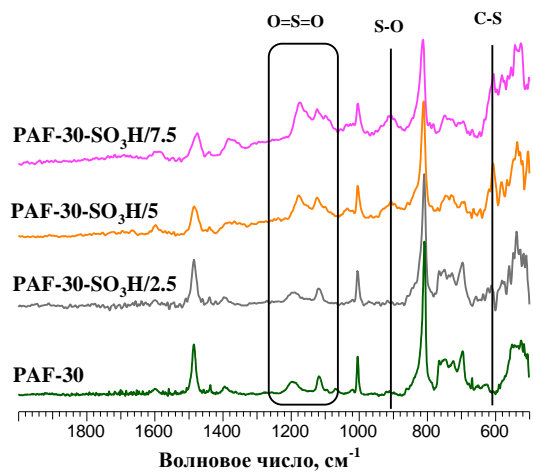


Рисунок 2. ИК-спектры синтезированных материалов

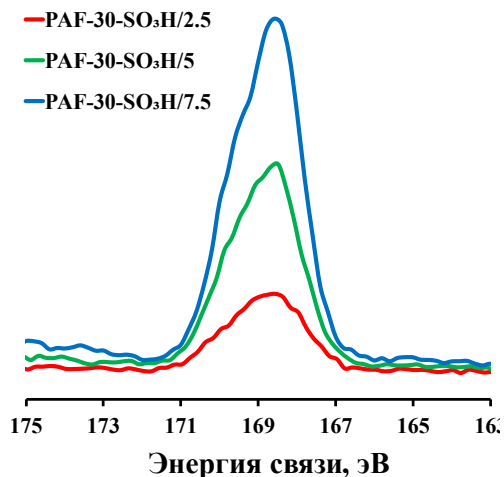


Рисунок 3. РФЭ-спектры линии S2p для материалов PAF-30-SO₃H/X (X = 2.5, 5, 7.5).

Введение функциональных групп в структуру ароматических каркасов было также подтверждено появлением новых полос поглощения в ИК-спектрах исследуемых образцов (рис. 2). Новые сигналы, появившиеся при 1193 и 1095 см⁻¹, можно отнести к O=S=O-симметричному и асимметричному колебаниям связи соответственно. ИК-спектр материала PAF-30-TEA почти идентичен спектру исходного полимера PAF-30, что может быть связано как с низкой интенсивностью колебаний связи C-N (1637 см⁻¹), так и с низкой концентрацией данных групп в материале. В спектре PAF-30-NH₂ присутствует полоса поглощения при 1608 см⁻¹, соответствующая деформационным колебаниям аминогруппы. Наличие сульфогрупп в материалах так же подтверждено при помощи РФЭ-спектроскопии. Спектры области S 2p (рис. 3) содержат пики с энергиями связи 169.6 эВ и 168.4 эВ, которые соответствуют состояниям 2p_{1/2} и 2p_{3/2} групп -SO₃H соответственно, а концентрация атомов серы в приповерхностном слое материалов составляет 1.0–3.9 ат. %

Сорбционные свойства PAF также были испытаны в адсорбции CO₂. Изотермы адсорбции демонстрируют крутой подъем при низких давлениях CO₂ (5-10 атм), переходя в умеренный наклон между 10-30 атм. Из полученных данных видно, что введение -SO₃H групп в структуру полимера приводит к снижению его адсорбционной емкости (~20%) при сохранении формы кривой адсорбции. В то же время введение -NH₂ групп, напротив, приводит к увеличению сорбционной емкости (рис. 4).

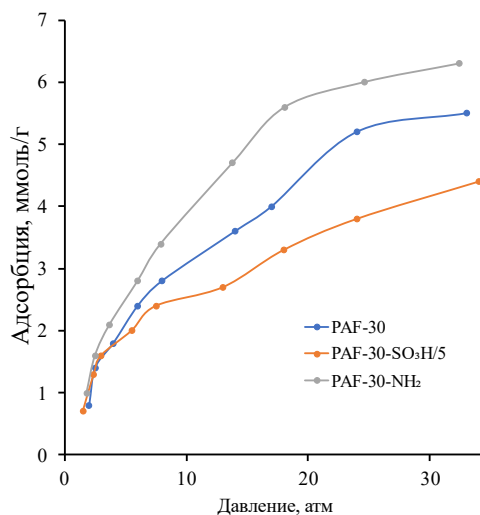


Рисунок 4. Изотерма адсорбции углекислого газа на PAF-30 и PAF-30-SO₃H/5 и PAF-30-NH₂ при 25°C.

Синтез катализаторов

Катализаторы Pt-PAF-30 (Pt – 5.6 масс. %) и Ru-PAF-30 (Ru – 1.9 масс. %) были синтезированы путем

иммобилизации наночастиц металлов в пористый ароматический каркас методом пропитки по влагеомкости. Для обоих катализаторов, согласно данным ПЭМ, можно отметить равномерное распределение наночастиц металлов по поверхности носителя (Рис. 5). 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 также был протестирован альтернативный метод нанесения металла: рутений наносили из раствора RuCl_3 в этиловом спирте в присутствии 1,5-циклооктандиена. Данное соединение способно образовывать комплексы с рутением (напр., $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$, $\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2$), которые также применяли в ряде работ для иммобилизации наночастиц рутения в порах носителей. Предполагается, что данный подход позволит препятствовать образованию крупных наночастиц рутения на поверхности носителя и способствовать более равномерному нанесению металла по его объёму. Действительно, на ПЭМ-микрофотографии синтезированного таким образом

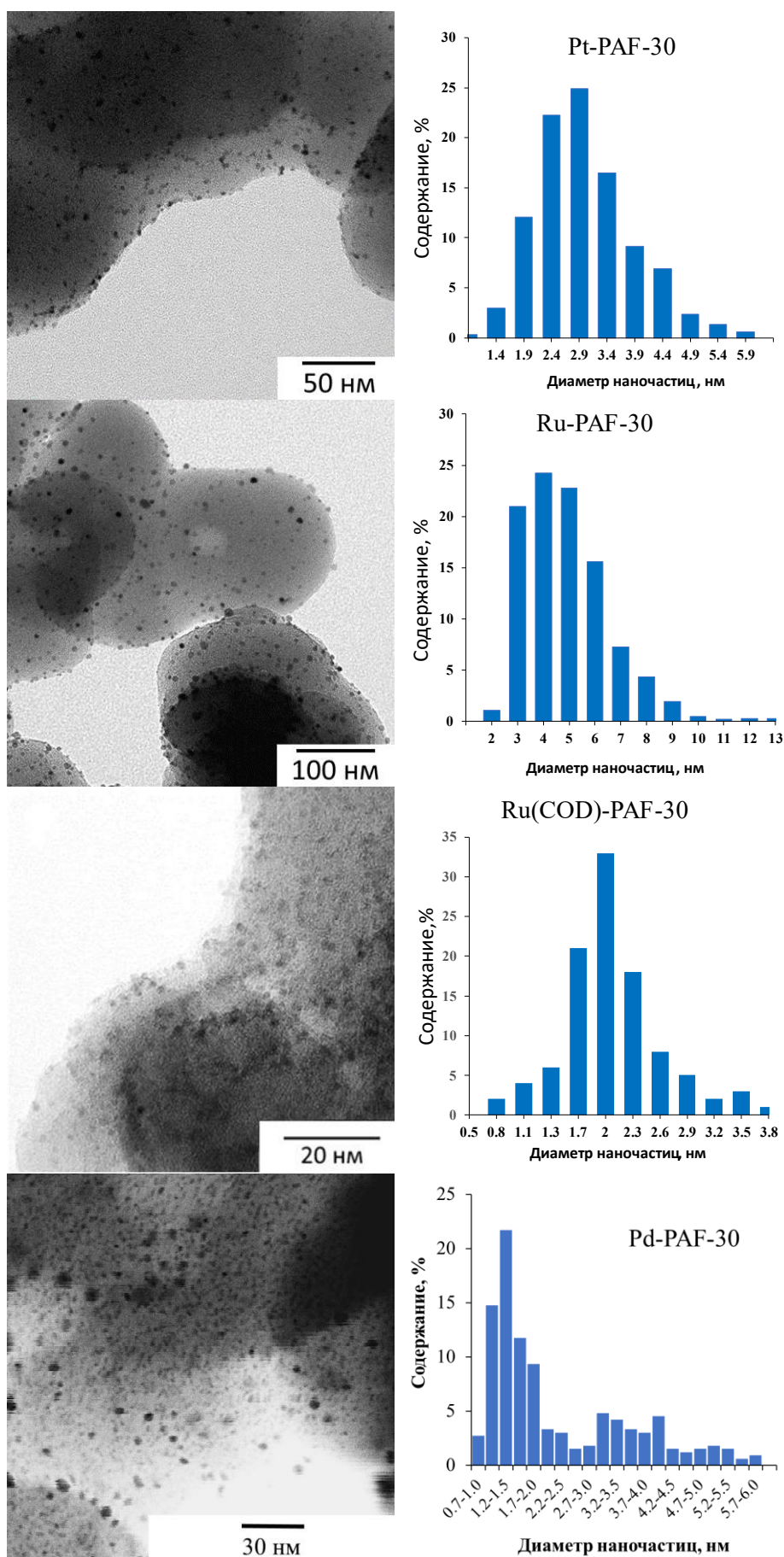


Рисунок 5. Микрофотографии ПЭМ и графики распределения частиц металла по размерам для катализаторов Pt-PAF-30, Ru-PAF-30, Ru(COD)-PAF-30 и Pd-PAF-30.

катализатора Ru(COD)-PAF-30 (Ru – 1.5 масс. %) видно равномерное расположение частиц рутения по носителю, а максимум графика их распределения по размерам составляет около 2 нм.

Синтез палладиевого катализатора Pd-PAF-30 (Pd – 0.84 масс. %) осуществляли методом пропитки по влагоемкости раствором Pd(OAc)₂ с последующим восстановлением металла боргидридом натрия. Согласно микрофотографиям ПЭМ (рис. 5) 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.

Для синтеза катализаторов на основе модифицированных носителей также применяли метод пропитки по влагоемкости 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]. Размер частиц металла в 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. 6). 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. 7).

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. Это может быть связано с неподходящим источником металла: даже в метаноле ацетат палладия Pd(OAc)₂ не диссоциирует полностью до ионов, в результате чего 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 металла и способа его нанесения играет ключевую роль в иммобилизации

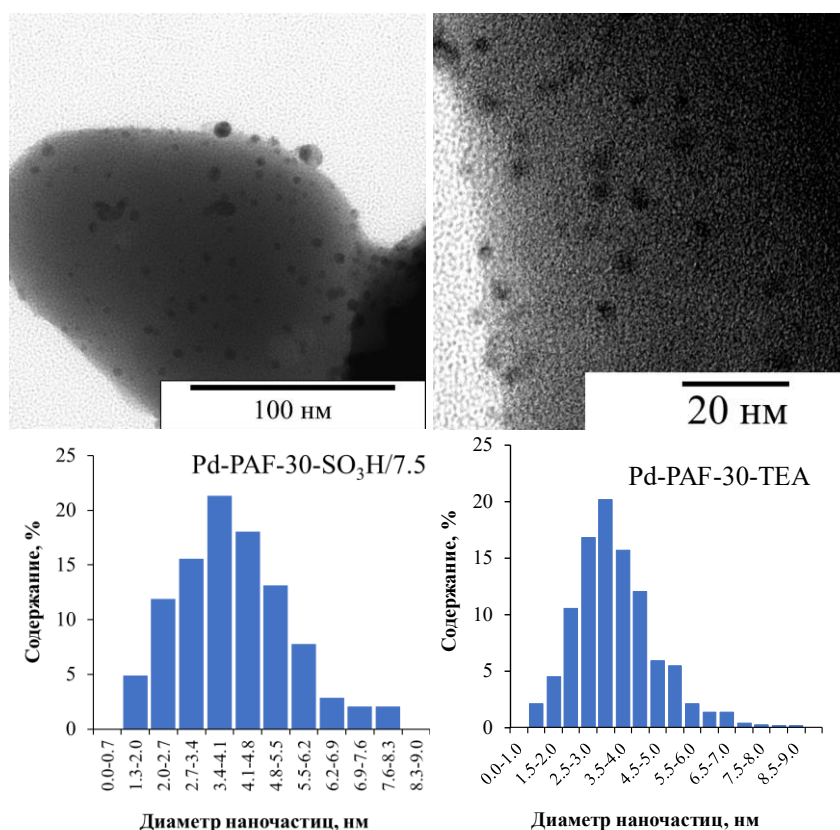


Рисунок 6. Микрофотографии ПЭМ и графики распределения наночастиц металла по размерам для катализаторов Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 и Pd-PAF-30-TEA.

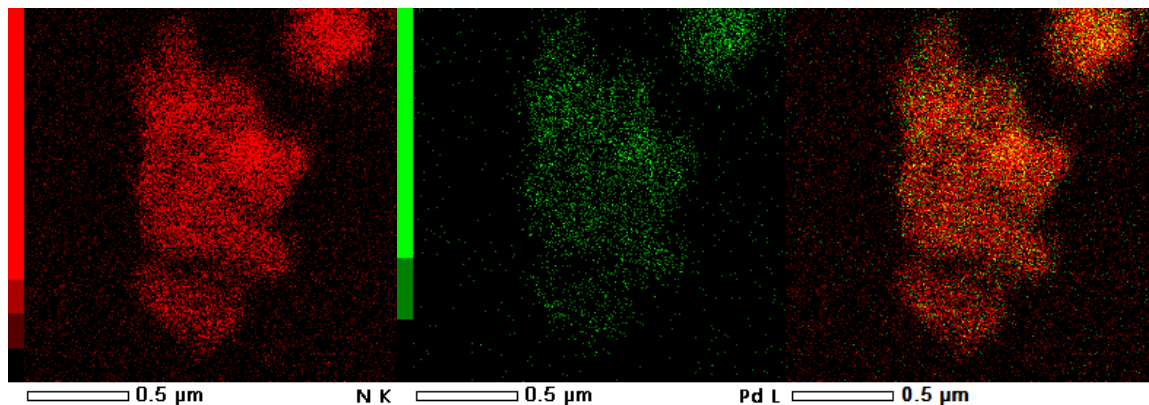


Рисунок 7. Элементное картирование для катализатора Pd-PAF-30-TEA (N- красный, Pd – зеленый).

наночастиц металла внутри пор носителя. То же правило действенно 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. 8). 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. 7) видно, что оба катализатора содержат хорошо диспергированные наночастицы металлов, 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.

Синтез рутениевых катализаторов на основе сульфированных пористых ароматических каркасов

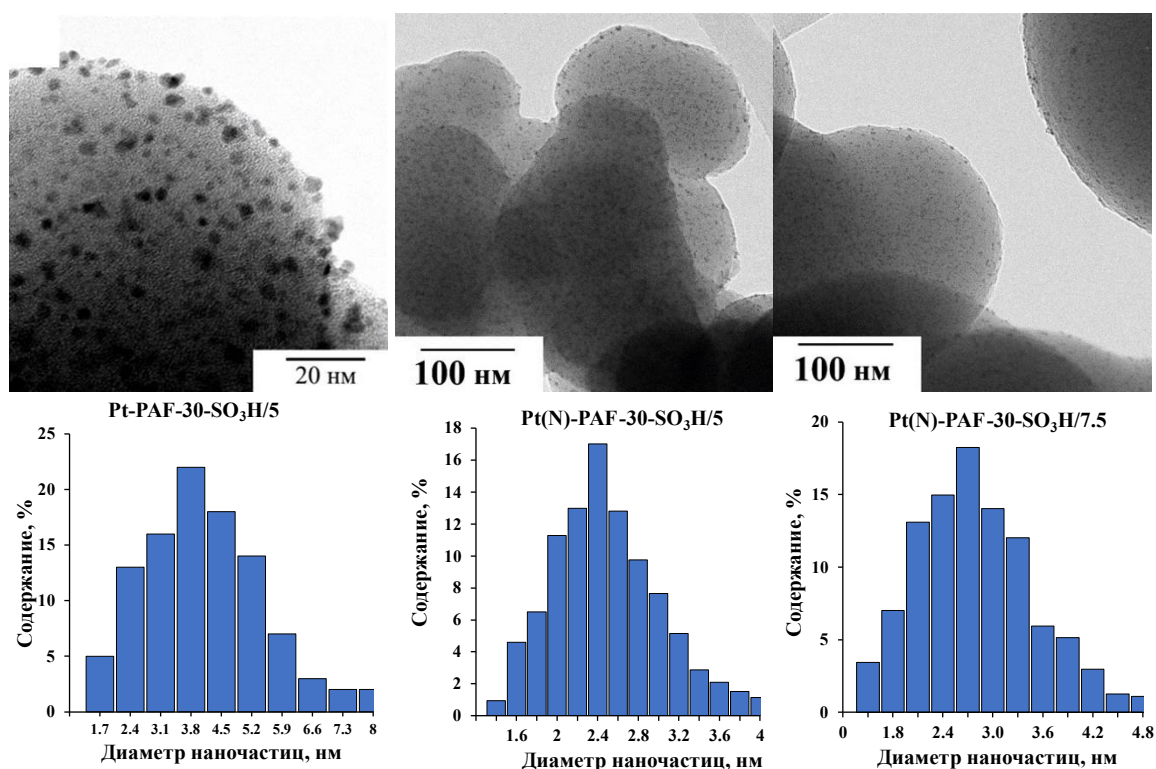


Рисунок 8. Микрофотографии ПЭМ и распределение частиц по размерам для катализаторов Pt-PAF-30-SO₃H/5, Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5.

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.

Распределение элементов в катализаторах было исследовано при помощи картирования ЭДС (рис. 9). 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. Расположение металла во всех катализаторах было исследовано при помощи ПЭМ. На микрофотографиях катализаторов серии А (рис. 10) 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. 11), 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.

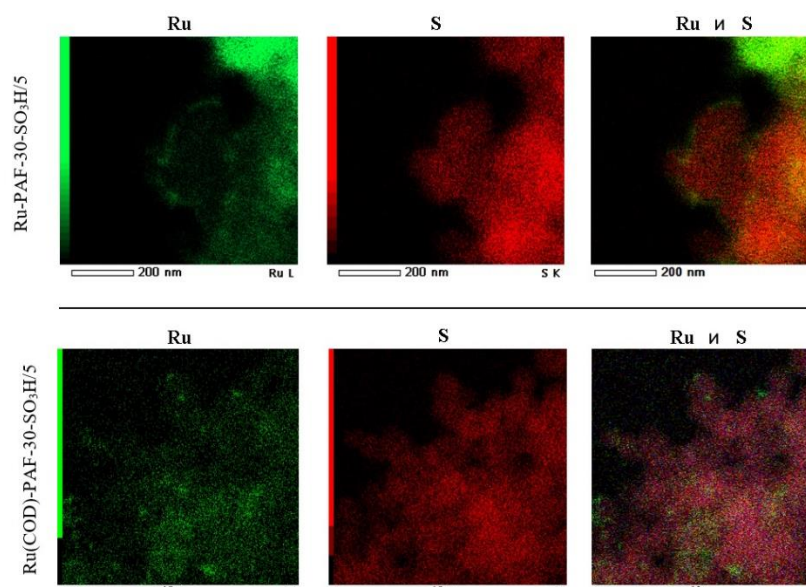


Рисунок 9. Элементное картирование для Ru-PAF-30-SO₃H/5 и Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5

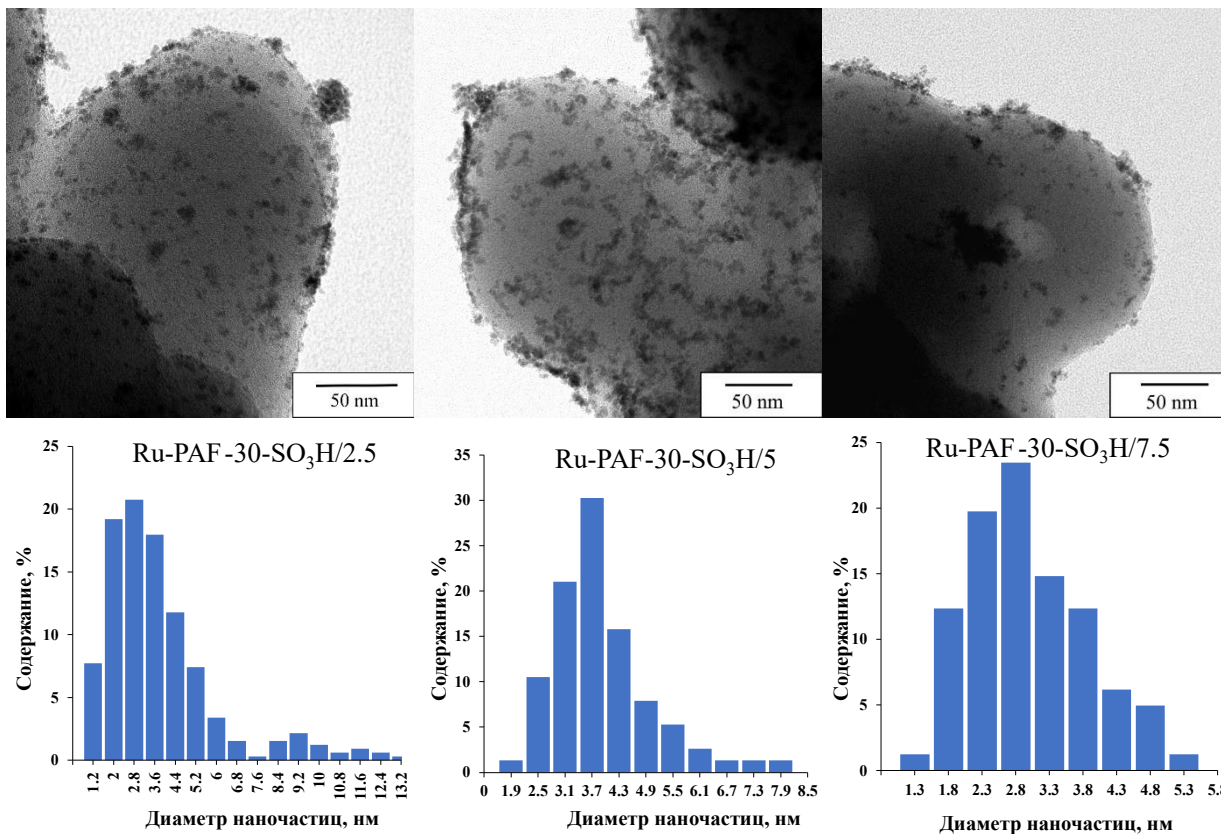


Рисунок 10. Микрофотографии ПЭМ и распределение частиц по размерам для катализаторов Ru-PAF-30-SO₃H/2.5 (А, Б), Ru-PAF-30-SO₃H/5 (В, Г), и Ru-PAF-30-SO₃H/7.5 (Д, Е).

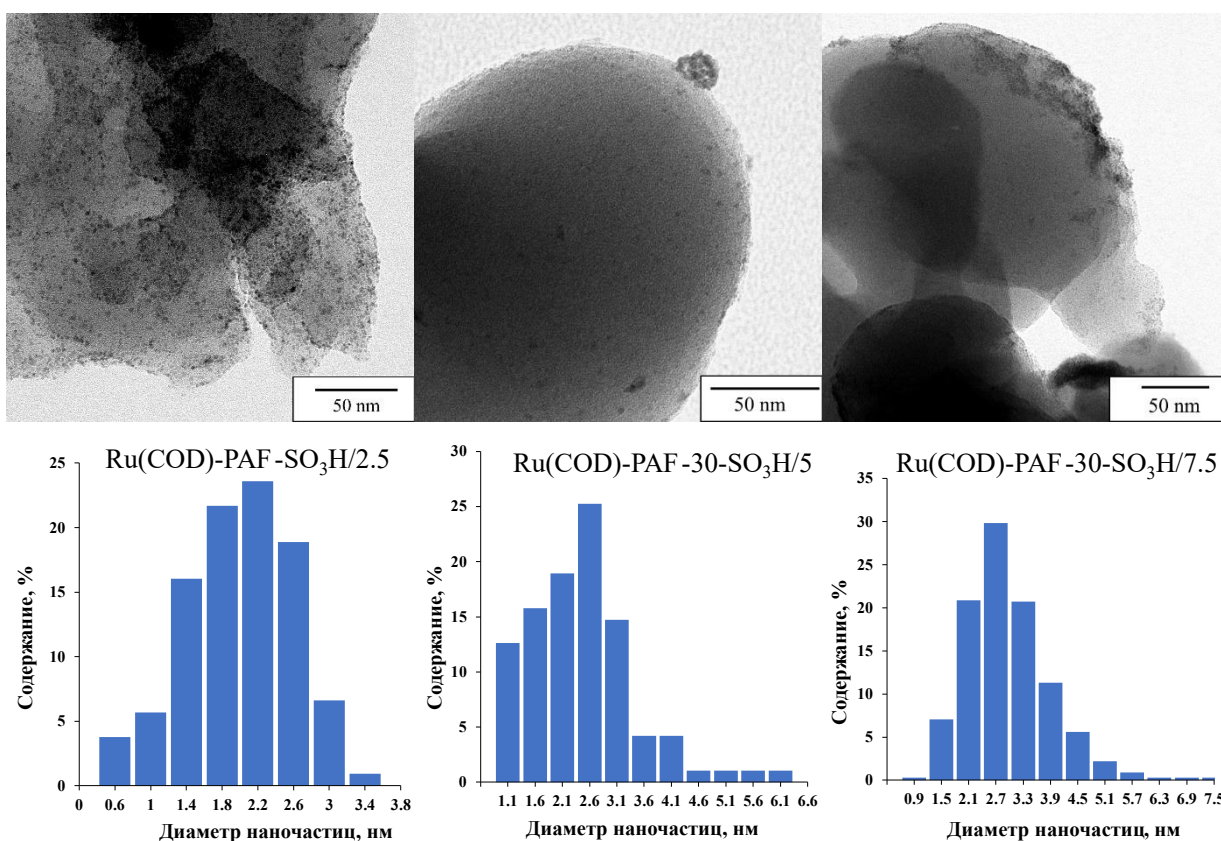


Рисунок 11. Микрофотографии ПЭМ и распределение частиц по размерам для катализаторов Ru(COD)-PAF 30-SO₃H/2.5 (А, Б), Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5 (В, Г), и Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/7.5 (Д, Е).

Каталитические испытания

Синтезированные катализаторы были испытаны в гидродеоксигенации различных модельных соединений лигнинной бионефти, простейшим представителем которых является фенол. Поскольку содержание воды в бионефти, получаемой быстрым пиролизом биомассы, достигает 60%, то реакции проводили со смесью, состоящей на 50 масс. % из фенола и 50 масс. % из воды. Также была исследована активность катализаторов в гидропереработке фенола в присутствии изопропанола.

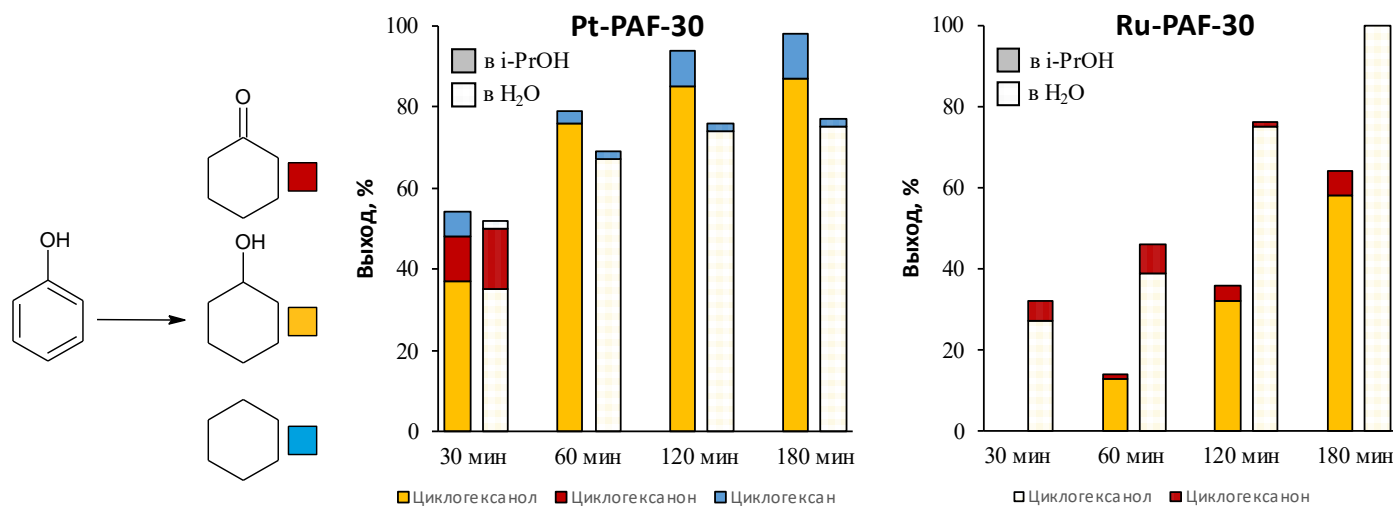


Рисунок 12. Гидрирование фенола на катализаторах Pt-PAF-30 и Ru-PAF-30 в воде и изопропаноле. Условия реакции: 300 мг фенола, 300 мкл растворителя, 3 мг катализатора, 3.0 МПа Н₂, 80°C.

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% (рис.12). Катализатор Ru-PAF-30 за тот же период 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 Н_{ads} и ОН_{ads}. Образующиеся частицы Н_{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.

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. 13). 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

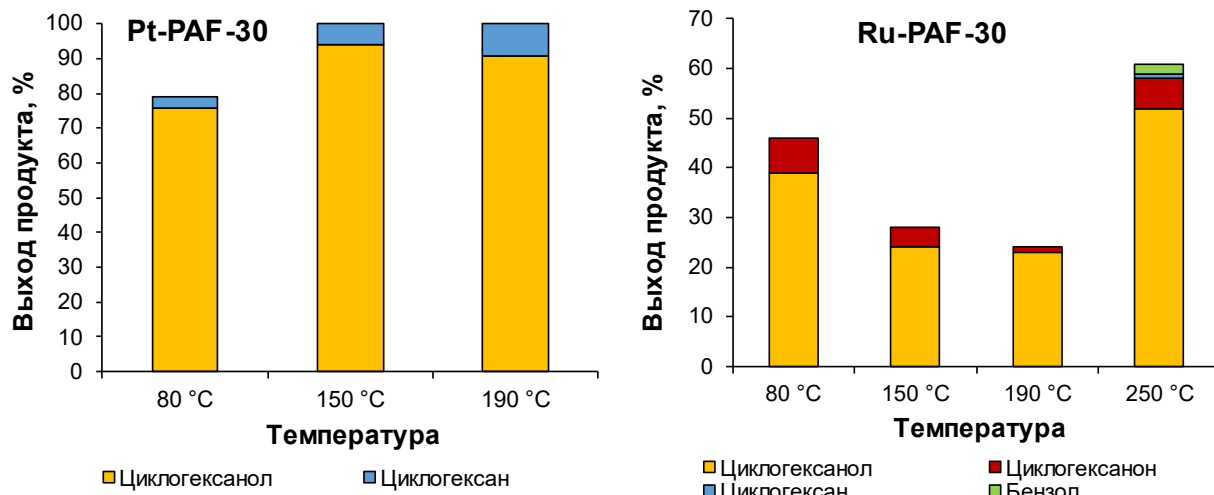


Рисунок 13. Гидрирование фенола на катализаторах Ru-PAF-30 и Pt-PAF-30 при различных температурах. Условия реакции: 300 мкл растворителя (изопропанол для Pt-PAF-30, вода для Ru-PAF-30), 300 мг фенола, 3 мг катализатора, 30 атм H₂, 1 час.

температуры от 80 до 190°C, а дальнейшее повышение температуры до 250°C привело к увеличению активности катализатора – предположительно, благодаря восстановлению оксида рутения на поверхности наночастиц до металлического рутения.

Синтезированные катализаторы были испытаны в гидропревращении гваякола в оптимальных растворителях: Pt-PAF-30 и Pd-PAF-30 – в присутствии изопропилового спирта, а Ru-PAF-30 – в присутствии воды. 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°C (рис. 14). В интервале температур 150–250°C 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 °C фенол стал основным продуктом реакции. Потерю каталитической активности при нагревании свыше 250°C 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 °C. Поскольку конверсия гваякола была максимальной при 250 °C, то данную температуру приняли как оптимальную, и дальнейшие эксперименты проводили при ней.

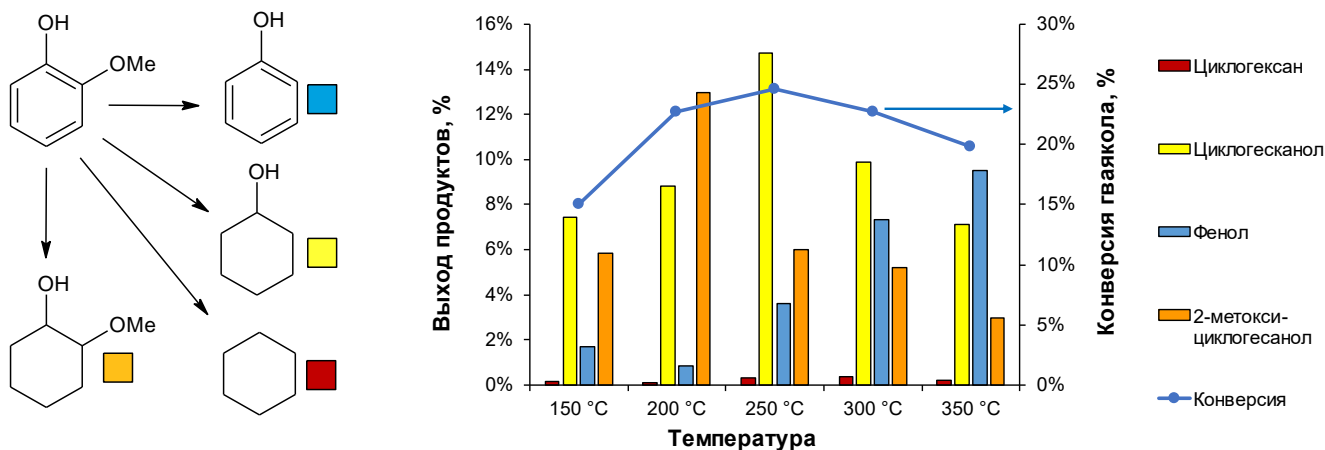


Рисунок 14. Гидрирование гваякола на катализаторе Ru-PAF-30 при различных температурах. Условия реакции: 3 МПа H₂, 1 ч, 300 мкл воды, 300 мг гваякола, 3 мг катализатора.

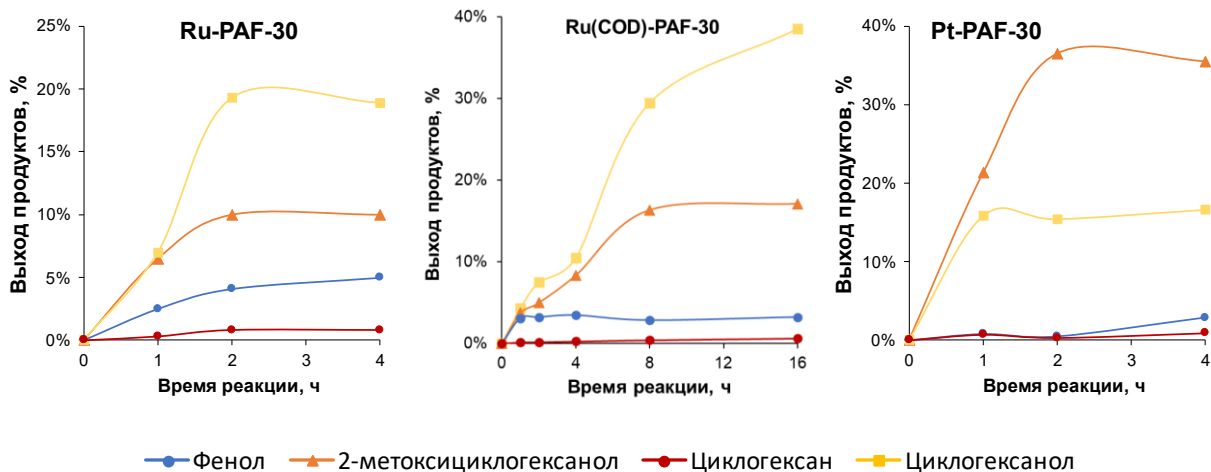


Рисунок 15. Гидрирование гваякола на катализаторах Ru-PAF-30, Pt-PAF-30, Ru(COD)-PAF-30. Условия реакции: 3 МПа H₂, 250 °С, 300 мкл воды (изопропанол при Pt-PAF-30), 300 мг гваякола, 3 мг катализатора.

Катализаторы Pt-PAF-30, Pd-PAF-30, Ru-PAF-30, и Ru(COD)-PAF-30 были испытаны в гидрировании гваякола при 250 °С (рис. 15). Как и в случае фенола, катализатор Pd-PAF-30 не проявил заметной активности в гидрооблагораживании гваякола. В присутствии Pt-PAF-30 происходило образование 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 уменьшается. По истечении 4 часов кривые накопления продуктов вышли на плато, а максимальные выходы метоксициклогексанола и циклогексанола составили 35% и 16%. 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. Предполагается, что разрыв связи С-О с образованием как фенола, так и циклогексанола, происходит в процессе присоединения водорода к адсорбированным на наночастицах металла молекулам субстрата.

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. 16). 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. Однако, при дальнейшем уменьшении соотношения субстрат:катализатор большую удельную активность, выраженную в единицах TOF_G и TOF_{H₂} (значение TOF, рассчитанное по количеству вступивших в превращение молекул гваякола и водорода соответственно), 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.

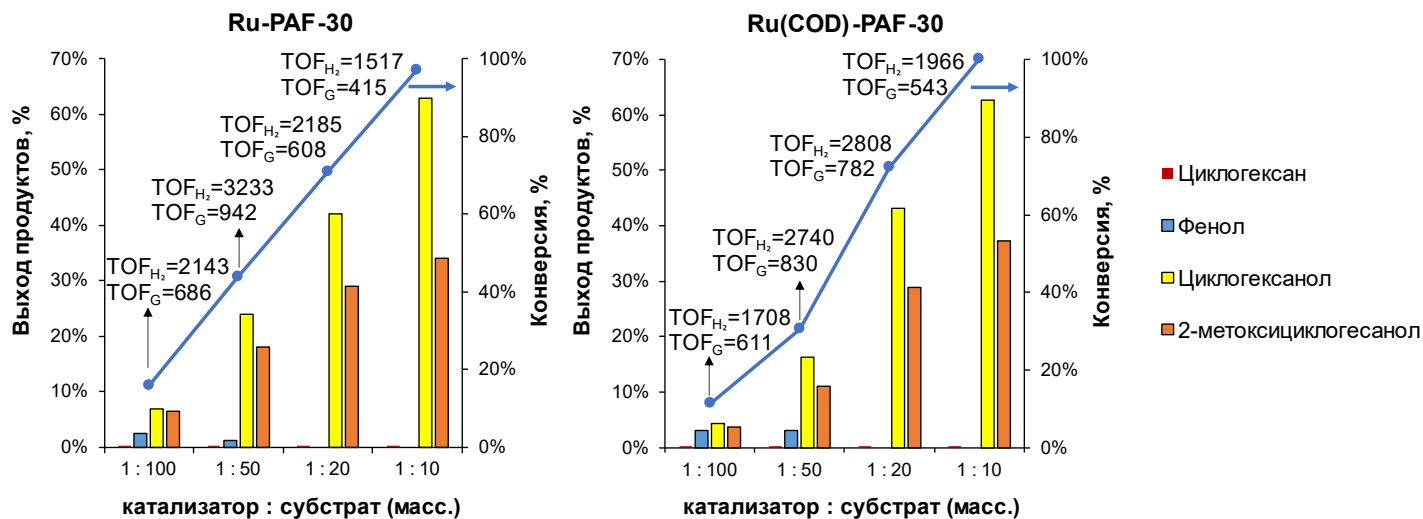


Рисунок 16. Гидрирование гваякола на катализаторах Ru-PAF-30 и Ru(COD)-PAF-30 при различных соотношениях субстрат:катализатор. Условия реакции: 3 МПа H₂, 250°C, 1 ч, 300 мкл воды, 3 мг катализатора, 30–300 мг гваякола.

Синтезированные катализаторы Pt-PAF-30 и Ru(COD)-PAF-30 также применили для гидрирования и других модельных компонентов лигнинной бионефти (таблица 2). 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 демететилировании субстрата до гваякола и его последующем гидрировании. В случае же субстратов, структурные формулы которых содержат ОН-группы при бензольном кольце, протекает и реакция гидрирования бензольного кольца, и реакция деоксигенации. В случае относительно небольших по размеру молекул (гваякол, пирокатехин) большой выход продукта полной деоксигенации – циклогексана – был достигнут на катализаторе Pt-PAF-30. В то же время, гидрирование производных гваякола – 4-этилгваякола, 4-пропилгваякола и изоэвгенола – на данном катализаторе протекало заметно медленнее и с образованием преимущественно продуктов гидрирования. В то же время, 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. Данная закономерность нарушается, однако, при гидрировании 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. Гидрирование трикислородных (3-О) субстратов, а именно 2-метоксигидрохинона и 2,6-диметоксифенола и его производных, в большинстве случаев протекало с меньшими выходами, однако на обоих катализаторах происходила деоксигенация субстрата с образованием соответствующих (2-О) и (1-О) продуктов превращения.

Таблица 2. Состав продуктов гидрирования модельных соединений лигнинной бионефти на катализаторах Ru(COD)-PAF-30 и Pt-PAF-30

 Pt-PAF-30 Ru(COD)-PAF-30	 Pt-PAF-30 Ru(COD)-PAF-30
 Pt-PAF-30 Ru(COD)-PAF-30	 Pt-PAF-30 Ru(COD)-PAF-30
 Pt-PAF-30 Ru(COD)-PAF-30	 Pt-PAF-30 Ru(COD)-PAF-30
 Pt-PAF-30 Ru(COD)-PAF-30	 Pt-PAF-30 Ru(COD)-PAF-30
 Pt-PAF-30 Ru(COD)-PAF-30	 Pt-PAF-30 Ru(COD)-PAF-30

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

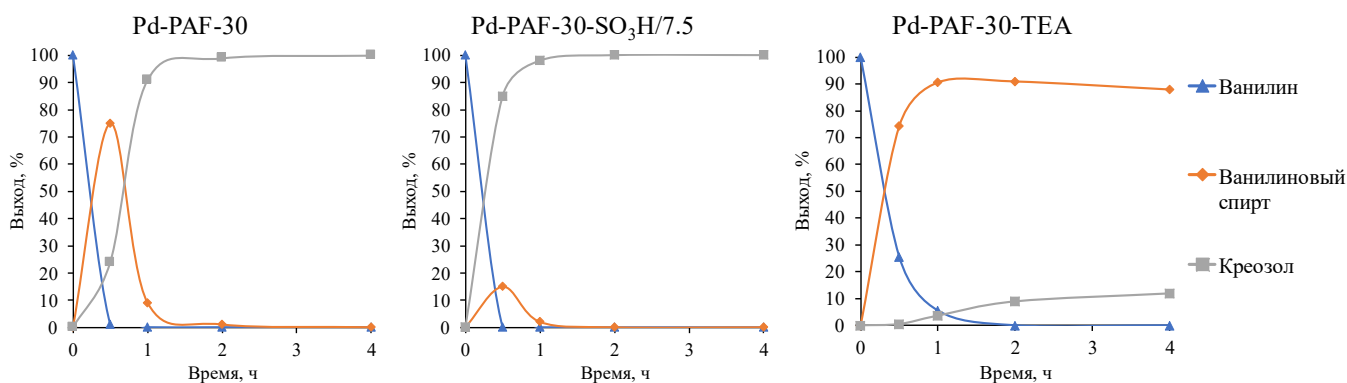


Рисунок 17. Гидрирование ванилина на катализаторах Pd-PAF-30, Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 и Pd-PAF-30-TEA при разных временах реакции. Условия реакции: 2 мг катализатора, 1.5 мл 0.173 М раствора ванилина в изопропиловом спирте, 70 °С, 1 МПа H₂.

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. 17). Для катализатора Pd-PAF-30 полная конверсия ванилина в ванилиновый спирт (75%) и п-креозол (25%) наблюдалась уже через 30 мин реакции. 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). 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%. 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 или с взаимодействием противоионов – CH₂[NEt₃]⁺ группы с поверхностью наночастиц палладия.

Также была исследована возможность повторного использования катализаторов (рис. 18). Катализаторы Pd-PAF-30-SO₃H/7.5 и Pd-PAF-30 и 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. % соотв. 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, изопропил-ванилиновый эфир. Напротив, Pd-PAF-30-TEA демонстрирует высокую стабильность по меньшей мере шесть циклов без значительной потери активности и селективности по ванилиновому спирту. Конечное содержание металла составило 1.37 масс. %.

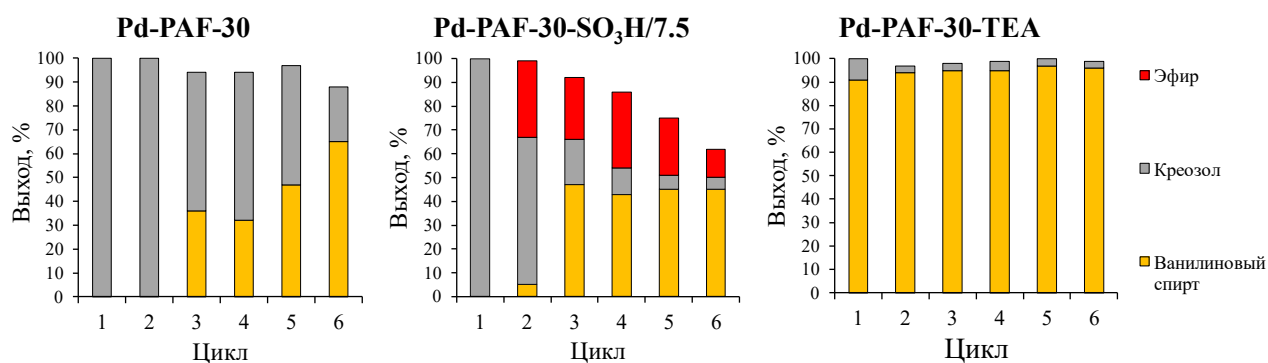


Рисунок 18. Повторное использование катализаторов на основе PAF при гидрировании ванилина. Условия реакции: 2 мг катализатора, 1.5 мл 0.173 М раствора ванилина в изопропиловом спирте, 1 МПа H₂.

Таким образом, модификация носителя PAF-30 группами $-\text{[CH}_2\text{NEt}_3\text{]}^+$ позволяет получать более стабильные катализаторы в случае их синтеза из анионных соединений металла, а также увеличивает селективность гидрирования ванилина до ванилинового спирта. В то же время, введение в структуру PAF-30 сульфогрупп позволяет значительно облегчить разрыв связи С-О, и тем самым увеличить выход продуктов гидродеоксигенации. 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).

Рутений на носители типа PAF-30-SO₃H/x наносили как в присутствии циклооктадиена (серия Б), так и без него (серия А). Как было описано выше, в катализаторах серии Б рутений расположен преимущественно в порах носителей, в то время как в катализаторах серии А – как в порах, так и на поверхности зерен носителей. В результате, состав продуктов реакции на данных катализаторах отличается (таблица 3): по сравнению с катализаторами серии А, катализаторы серии Б демонстрируют 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. 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 сульфогрупп 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. Кроме того, для всех катализаторов наблюдается зависимость состава продуктов реакции от количества сульфо-групп.

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. Условия реакции были аналогичны тем, при которых проводится гидродеоксигенация ароматических субстратов на металл-содержащих катализаторах. С увеличением времени реакции наблюдался рост конверсии (таблица 4), при этом в первые 2 часа наблюдалась высокая скорость моноалкилирования гваякола, а затем происходило увеличение доли продуктов ди-алкилирования. Предполагается, что алкилирование происходит посредством отщепления ОН-группы от изопропилового спирта с образованием катиона $\text{CH}^+(\text{CH}_3)_2$, вступающего в дальнейшие превращения. В случае алкилирования гваякола циклогексанолом были обнаружены циклогексен и бициклогексильный эфир, также подтверждающие данную гипотезу.

Изучение влияния содержания сульфо-групп в носителе и способа нанесения металла было продолжено на катализаторах на основе платины. Были синтезированы катализаторы Pt-PAF-30-SO₃H/5, в котором наночастицы платины расположены на поверхности зёрен носителя, и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5, в котором металл расположен в порах носителя рядом с сульфо-группами. Катализаторы были испытаны в гидрировании гидродеоксигенации, вератрола и пирокатехина (таблица 5).

На катализаторе Pt-PAF-30 конверсия гваякола сопровождалась образованием как 2-метоксициклогексанола (31%) – продукта гидрирование ароматического кольца – так и метоксициклогексана (31%) и циклогексана (26%) – продуктов деоксигенации. Схожим образом происходило и превращение пирокатехина: получаемая смесь содержала как продукт гидрирования (1,2-циклогександиол, 45%), так и продукты деоксигенации – 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, а продукты реакции содержат большое количество циклогексана (до 26%), что выгодно отличает Pt катализаторы от Ru.

Таблица 3. Гидрирование гваякола, вератрола и пирокатехина на основе сульфированных ароматических каркасов

Катализаторы серии А		Катализаторы серии Б									
Ru-PAF-30		63%	—	34%	—	—	—	—	—	—	—
Ru-PAF-30-SO₃H/2.5		56%	—	26%	2%	—	—	—	—	—	16%
Ru-PAF-30-SO₃H/5		35%	2%	8%	55%	—	—	—	—	—	1%
Ru-PAF-30-SO₃H/7.5		—	4%	7%	19%	—	—	—	—	—	—
Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/2.5		95%	1%	—	—	3%	—	—	—	—	—
Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5		66%	22%	—	7%	2%	—	—	—	—	13%
Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/7.5		46%	7%	—	6%	18%	2%	—	—	—	38%
		2%	2%	2%	—	11%	—	—	—	—	—
Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/2.5		26%	10%	7%	—	—	—	—	—	—	—
Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5		3%	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/7.5		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/2.5		58%	—	1%	41%	—	—	—	—	—	—
Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5		47%	13%	4%	24%	1%	—	—	—	—	—
Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/7.5		13%	—	—	73%	1%	—	—	—	—	—
Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/7.5		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

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

Таблица 4. Гидрирование гваякола, вератрола и пирокатехина на рутениевых катализаторах на основе

Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/2.5		58%	—	1%	41%	—	—	—	—	—	—
Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/5		47%	13%	4%	24%	1%	—	—	—	—	—
Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/7.5		13%	—	—	73%	1%	—	—	—	—	—
Ru(COD)-PAF-30-SO₃H/7.5		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Условия реакции:											
катализатор - 5 мг	2 ч	2%	29%	6%	6%	6%	—	—	—	—	—
гваякол - 43 мкл	4 ч	<1%	31%	25%	35%	3%	—	—	—	—	—
изопропанол - 2 мл	6 ч	<1%	34%	35%	3%	—	—	—	—	—	—
250 °С, 3 МПа N ₂											

Циклогексанол - 680 мкл	—	5%	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Циклогексанол - 80 мкл	<1%	34%	35%	3%	—	—	—	—	—	—	—
Додекан - 600 мкл	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Прочие продукты – пирокатехин, вератрол и продукты их алкилирования

Таблица 5. Результаты каталитических экспериментов гидродеоксигенации вератрола, пирокатехина и гваякола на платиновых катализаторах.

Pt-PAF-30	31%	-	2%	31%	5%	-	26%
Pt-PAF-30-SO₃H	18%	-	-	5%	-	7%	64%
Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5	52%	1%	6%	1%	7%	2%	2%
Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5	6%	1%	1%	12%	1%	9%	46%
<hr/>							
Pt-PAF-30	82%	-	-	-	10%	-	<1%
Pt-PAF-30-SO₃H	-	6%	6%	9%	-	3%	66%
Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5	4%	2%	38%	5%	13%	3%	5%
Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5	1%	9%	15%	6%	5%	4%	22%
<hr/>							
Pt-PAF-30	45%	-	-	40%	-	15%	
Pt-PAF-30-SO₃H	-	-	-	-	5%	95%	
Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5	60%	-	1%	25%	5%	3%	
Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5	6%	1%	1%	8%	17%	55%	

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

Введение в носитель сульфо-групп привело, как и в случае рутениевых катализаторов, к увеличению активности катализаторов в деоксигенации. В то же время, состав продуктов превращений зависел от количества доступных для субстратов сульфо-групп. Так, на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H/5, в котором наночастицы платины расположены на поверхности зёрен носителя и не блокируют доступ к сульфо-группам, основным продуктом реакции во всех случаях был циклогексан. На катализаторе Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 на основе того же носителя и с сопоставимым содержанием платины, но с расположенными внутри пор наночастицами металла, выход циклогексана минимальный, а в продуктах реакции преобладают продукты гидрирования бензольного кольца. Предположительно, наночастицы платины блокируют доступ субстратов к сульфо-группам, из-за чего кислотно-катализируемые процессы на данном катализаторе практически не протекают. Напротив, на катализаторе Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 с большим содержанием серы в исходном носителе основным продуктом реакции снова стал циклогексан. Также данный катализатор отличают наибольшие выходы циклопентилкарбинола, образующегося, как считается, из циклогександиола по механизму, аналогичному пинаколиновой перегруппировке с последующим гидрированием получающегося альдегида. Также в реакциях с данным катализатором продукты реакции содержали небольшое (не более 5 %) количество продуктов алкилирования – О- и С-изопропилфенолов.

Катализаторы Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 далее были испытаны в гидропревращении 2-метоксигидрохинона, 2,6-диметоксифенола и 4-пропилгваякола. В случае 2,6-диметоксифенола состав продуктов превращения на обоих катализаторах был практически идентичен (рис. 19). 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 –OMe 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. 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 деоксигенации – 1,4-циклогександиола (22%) и циклогексанола (25%). На катализаторе Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 при конверсии 93% основным продуктом превращения является циклогексанола (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%. 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. 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.

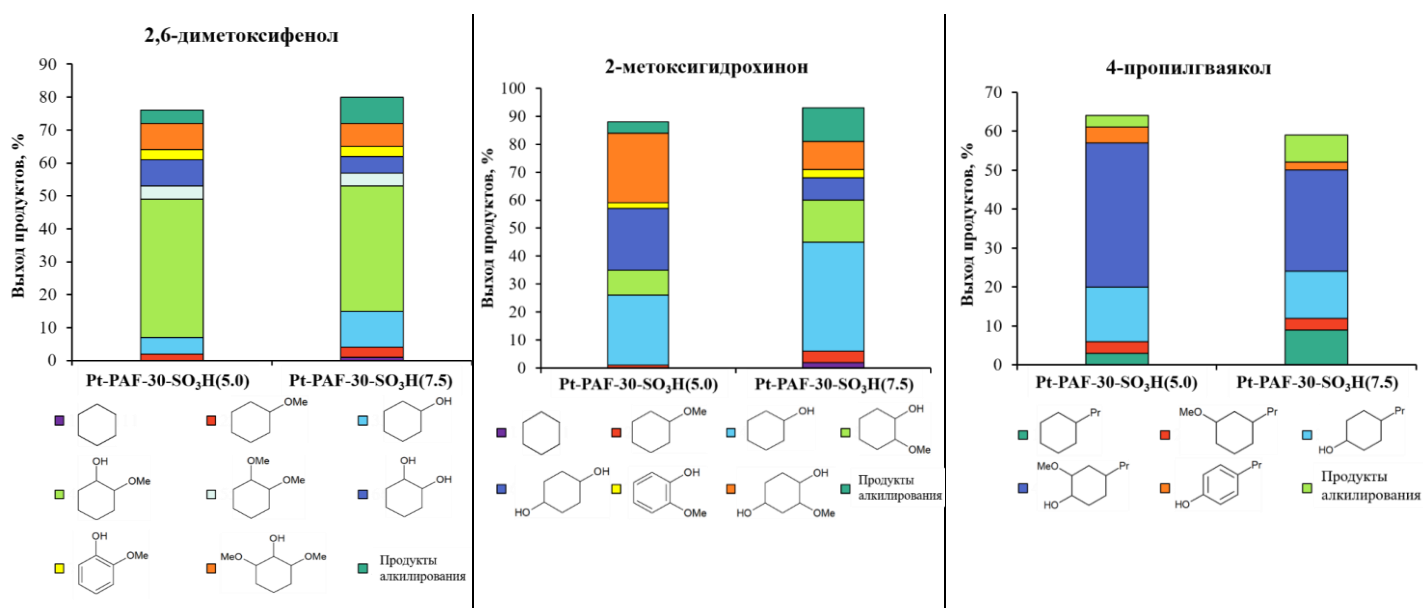


Рисунок 19. Состав продуктов гидродеоксигенации 2-метоксигидрохинона, 2,6-диметоксифенола и 4-пропилгваякола на катализаторах Pt(N)-PAF-30-SO₃H/5 и Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5. Условия реакции: 5 мг катализатора, 0.38 ммоль субстрата, 0.5 мл i-PrOH, 250°C, 3 МПа H₂, 2 ч.

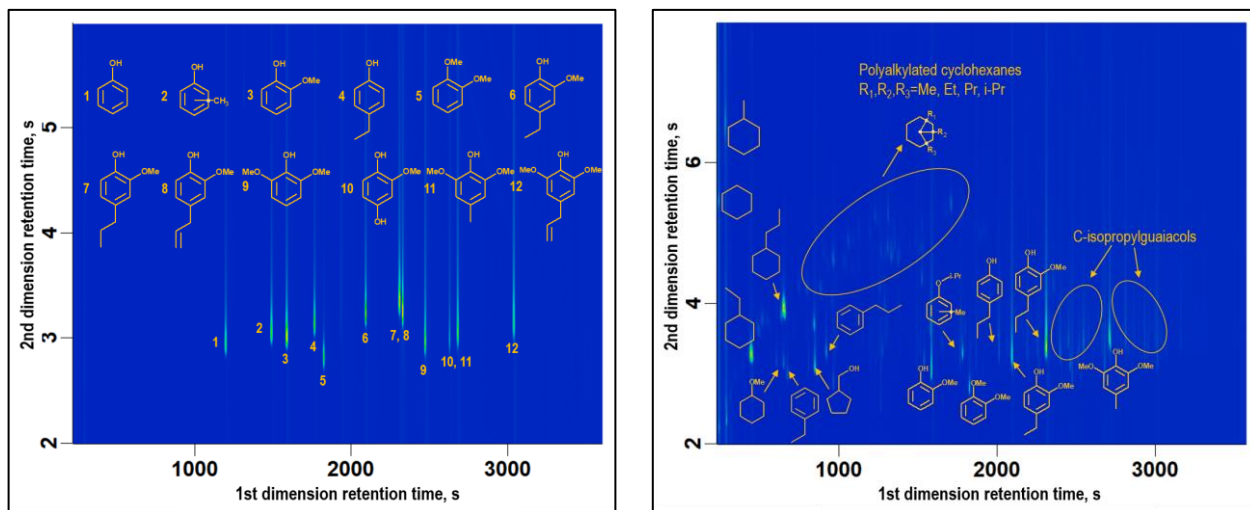


Рисунок 20. 2D-хроматограммы исходной модельной смеси (слева) и смеси после реакции (справа) на катализаторе Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5.

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. Реакция проводилась в тех же условиях реакции, что и для индивидуальных субстратов, но время реакции было увеличено до 7 часов.

На рисунке 20 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. Основным классом продуктов 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 гидродеоксигенации 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.

После реакции катализатор был выделен и исследован методами просвечивающей электронной микроскопии и РФЭС. На ПЭМ-изображении катализатора после реакции (рис. 21) 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.

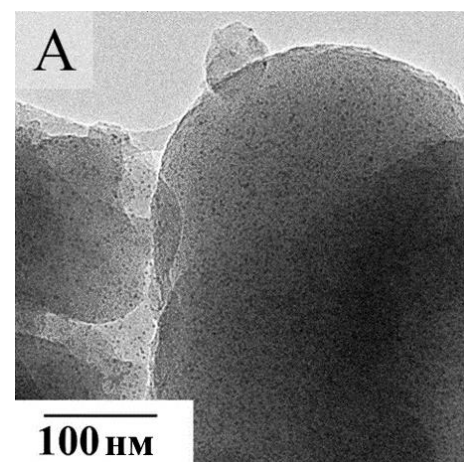


Рисунок 21. Микрофотография катализатора Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 после реакции

Основные результаты и выводы

1. На основе пористого ароматического каркаса PAF-30 и его производных, в частности модифицированных сульфогруппами 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 бioneфти. 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).

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, Web of Science, RSCI, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия

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. – Т. 62, № 6. – С. 825–836. ИФ РИНЦ 1.53, 1.34 п.л., доля вклада 55% [перевод: Kulikov L.A., **Bazhenova M.A.**, Makeeva D.A., Terenina M.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrogenation of Lignin Bio-Oil Components over Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks // *Petroleum Chemistry* – 2022. – Vol. 62, № 9 – P. 1096–1106. **JIF (WoS) = 1.3**, 1.34 п.л., доля вклада 55%];

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* – 2023. – Vol. 15, № 23. – P. 4618. **JIF (WoS) = 4.7**, 2.22 п.л., доля вклада 60%;

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. **JIF (WoS) = 2.3**, 1.78 п.л., доля вклада 65%;

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 Communications* – 2022. – Vol. 170. – P. 106486. **JIF (WoS) = 3.4**, 1.11 п.л., доля вклада 20%;

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. – 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%];

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. – 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%];

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. 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%].

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 РНФ (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.