

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Дубиняк Андрей Максимович

**Гидропревращение соединений-компонентов бионефти на
катализаторах на основе пористых ароматических каркасов**

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2026

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

Научный руководитель: **Егазарьянц Сергей Владимирович**
доктор химических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Сульман Михаил Геннадьевич**
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации

Тарханова Ирина Геннадиевна
доктор химических наук,
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет, ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики

Аглиуллин Марат Радикович
кандидат химических наук, доцент,
ФГБНУ Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение УФИЦ РАН, лаборатория молекулярно-ситовых бифункциональных каталитических систем для получения низкозастывающих дизельных топлив, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией

Защита состоится « 27 » февраля 2026 г. в 13 часов 00 минут 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 портале <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3762>

Автореферат разослан «__» января 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.7,
кандидат химических наук

Н.А. Синикова

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Лигноцеллюлозная биомасса является возобновляемым углеродсодержащим сырьём, при переработке которой в бионефть в процессе пиролиза образуются низкомолекулярные соединения, служащие основой для синтеза компонентов топлив и продуктов нефтехимии. В процессе превращения целлюлозы и гемицеллюлозы образуются фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол и левулиновая кислота, обладающие большим синтетическим потенциалом. Каталитическое гидрирование этих соединений позволяет получать продукты с высокой добавленной стоимостью. Например, из левулиновой кислоты синтезируют γ -валеролактон – экологически чистый растворитель, а на основе фурановых соединений возможно получение широкого спектра спиртов, диолов и карбонильных соединений.

Благодаря наличию кислородсодержащих функциональных групп и короткой углеродной цепи данные субстраты могут выступать в качестве реагентов в реакциях образования C–C связей (альдольная конденсация, алкилирование) с получением оксигенатов с удлинённой углеродной цепью. Последующие процессы гидрирования или гидродеоксигенации таких промежуточных соединений приводят к образованию алканов или потенциальных топливных добавок с низким соотношением О/С. Перспективной стратегией является целенаправленное получение в данных процессах кислородсодержащих соединений (потенциальные гибридные топлива, смазочные материалы). Такой подход позволяет избежать полной гидродеоксигенации, что снижает затраты ресурсов в каталитических процессах.

Гидрирование осуществляется на гетерогенных катализаторах на основе металлов, нанесённых на различные носители. Наиболее активными в гидрировании компонентов бионефти являются благородные металлы (Ru, Pt, Pd), при этом селективность и стабильность катализатора во многом определяются свойствами носителя. Для получения соединений с удлинённой углеродной цепью особый интерес представляют tandemные процессы, позволяющие проводить одновременно алкилирование/конденсацию и гидрирование/гидродеоксигенацию на одном катализаторе, что позволяет значительно снизить расходы времени и энергии при конверсии компонентов биомассы. Для реализации таких процессов необходимо конструирование бифункциональных катализаторов, сочетающих кислотные или основные центры носителя (цеолиты, оксиды металлов, функционализированные полимеры) для катализа реакций конденсации/алкилирования и металлические центры, обеспечивающие активность в гидрировании/гидродеоксигенации.

В качестве носителей катализаторов перспективным является использование пористых ароматических каркасов (ПАК, PAF), нового типа органических полимеров с регулируемой структурой, состоящих из бензольных колец, соединённых C–C связями. ПАК обладают высокой химической и термической стабильностью, развитой поверхностью, а их ароматическая природа

позволяет проводить направленную функционализацию органическими лигандами для создания кислотных центров или оптимизации закрепления активного металла на носителе. Высокая стабильность ПАК в широком диапазоне условий, включая водные среды, открывает возможности для создания эффективных катализаторов для процессов гидрирования и tandemных процессов алкилирования-гидрирования соединений биомассы, где традиционные носители (например, оксид алюминия) часто подвергаются дезактивации.

Степень разработанности темы диссертации

Анализ литературных данных показывает, что использование органических полимеров в качестве носителей для катализаторов гидрирования открывает новые возможности для селективного получения ценных продуктов нефтехимии. Это достигается за счёт уникального взаимодействия металл-носитель, а также возможности модификации структуры полимера функциональными группами, что обеспечивает целенаправленное регулирование свойств катализатора.

Вместе с тем, систематические исследования влияния свойств и модификаций пористых ароматических каркасов на селективность и активность катализаторов на их основе в гидрировании леволиновой кислоты, фурфурола и его производных в настоящее время отсутствуют.

Отмечается также ограниченное количество работ, посвящённых изучению бифункциональных металл-кислотных катализаторов на основе органических полимерных носителей для конверсии компонентов бионефти в tandemных процессах. Недостаточно изучено синергетическое взаимодействие кислотных и металлических активных центров в таких системах.

Цель работы – установление взаимосвязей между строением катализаторов на основе пористых органических полимеров и их каталитическими свойствами (активностью и селективностью) в реакциях гидрирования компонентов бионефти (леволиновой кислоты, фурфурола и его производных) и в tandemных процессах алкилирования-гидрирования с участием фенольных и фурановых соединений-компонентов бионефти.

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

- Провести синтез пористых органических полимеров и катализаторов на их основе, оптимизировать известные методики синтеза носителей и нанесения металлов;
- Изучить структуру и свойства носителей и катализаторов с помощью комплекса физико-химических методов (ПЭМ, ИСП-АЭС, РФЭС, ИК, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, элементный анализ);
- Установить влияние состава полученных материалов и условий реакции на активность, селективность и стабильность катализаторов в гидрировании леволиновой кислоты и её эфиров, фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и 5-метилфурфурола;
- Исследовать tandemный процесс алкилирования-гидрирования между фенольными соединениями (фенол, м-крезол, гваякол) и фурановыми соединениями (фурфурол, фурфуриловый

спирт, 5-гидроксиметилфурфурол) в присутствии синтезированных бифункциональных металл-кислотных катализаторов;

Объект и предмет исследования

Объект исследования – гидрирование левулиновой кислоты и её эфиров, фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола, 5-метилфурфурола и алкилирование-гидрирование производных фурана и фенола в присутствии катализаторов на основе пористых органических полимеров. Предмет исследования – корреляция между составом катализаторов на основе органических полимеров и их активностью, селективностью и стабильностью в реакциях гидрирования и образования С-С связей.

Методология и методы исследования

Состав и структуру синтезированных пористых органических полимеров подтверждали методами ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и элементного анализа. Состав и структуру рутениевых, платиновых и палладиевых катализаторов на основе полученных материалов изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Каталитические эксперименты проводили в стальных автоклавах (реакторах периодического действия); количественный анализ продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии; качественный состав продуктов реакции определяли методом ГХ-МС. Теоретические расчёты проводились в программе ORCA.

Научная новизна

1) Впервые показана взаимосвязь между строением пористых органических полимеров, методом синтеза на их основе рутениевых катализаторов и их активностью, селективностью и стабильностью в реакции гидрирования левулиновой кислоты.

2) Впервые установлена корреляция между селективностью катализаторов на основе органических полимеров в гидрировании фурфурола, их составом и природой растворителя.

3) Впервые синтезированы и изучены бифункциональные катализаторы на основе пористых органических полимеров с кислотными функциональными группами для tandemного процесса алкилирования-гидрирования соединений целлюлозной и лигнинной части бионефти. Показана возможность получения смеси оксигенатных соединений – потенциальных топливных добавок.

Теоретическая и практическая значимость

Показано, что структура полимерного органического носителя и распределение наночастиц металла влияют на свойства катализаторов в гидрировании левулиновой кислоты, фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и 5-метилфурфурола. Бифункциональные металл-кислотные катализаторы на основе полимерных носителей, содержащих кислотные функциональные группы, проявляют высокую активность в tandemной реакции алкилирования-гидрирования и позволяют

преобразовывать фурановые и фенольные соединения, полученные из биосырья, в смесь оксигенатных длинноцепочечных соединений – потенциальных добавок к топливам.

Результаты работы могут быть использованы в учебных заведениях и научно-исследовательских организациях, занимающихся исследованиями в области изучения физико-химических и каталитических характеристик гетерогенных катализаторов: Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Российском государственном университете нефти и газа имени И.М. Губкина, Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН.

Положения, выносимые на защиту:

- Проведение модификации пористых органических полимеров и выбор способа нанесения металла влияют на активность и селективность рутениевых катализаторов в гидрировании и конденсации левулиновой кислоты.

- Селективность платиновых, палладиевых и рутениевых катализаторов в гидрировании фурфурола зависит как от состава и структуры катализатора и полимерного носителя, так и от условий проведения реакции, в частности, от выбранного растворителя.

- Бифункциональные металл-кислотные катализаторы на основе пористых органических полимеров активны в tandemном процессе алкилирования-гидрирования ароматических (гваякол, фенол, м-крезол) и фурановых (фурфуриловый спирт, 5-гидроксиметилфурфурол, фурфурол) субстратов.

Личный вклад автора

В работах [1, 2] списка статей, опубликованных по теме диссертации, автор лично осуществлял синтез носителей и катализаторов, проводил каталитические эксперименты и обработку полученных результатов, проводил теоретические расчеты методом DFT, обрабатывал и интерпретировал данные физико-химических методов исследования, занимался подготовкой текста статей и ответов на вопросы рецензентов. В работе [3] автор лично осуществлял проведение каталитических экспериментов и устанавливал состав и структуру продуктов реакции совместно с научным руководителем, принимал участие в постановке задач и планировании эксперимента, в анализе данных физико-химических методов исследования, осуществлял анализ результатов ГХ-МС в специальном ПО, лично участвовал в обсуждении результатов, также автор лично занимался подготовкой текста статьи и ответов на вопросы рецензентов, занимался взаимодействием с редакцией журнала. В работе [4] вклад состоял в проведении каталитических экспериментов по гидрированию левулиновой кислоты. Во всех опубликованных в соавторстве работах по теме диссертации вклад автора (Дубиняка А.М.) является основополагающим.

Публикации

По материалам работы опубликовано 4 статьи 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.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021», 12-23 апреля 2021 г., г. Москва; XII Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием), 5–9 октября 2021 г., г. Грозный; XXXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2024», 12-26 апреля 2024 г., г. Москва; V Научно-технологическом симпозиуме «Гидропроцессы в катализе», 3-6 октября 2024 г., г. Сочи.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета, оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС 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).

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 66 рисунков и 27 таблиц. Список литературы включает 224 наименования.

Основное содержание работы

Синтез пористых ароматических каркасов

Пористый ароматический каркас PAF-30 был синтезирован из тетраakis-(4-бромфенил)метана и 4,4'-бифенилдиборной кислоты по реакции кросс-сочетания Сузуки. Модификацию материала аминогруппами проводили путем нитрования материала смесью азотной и трифторуксусной кислот с последующим восстановлением хлорида олова (II) в ТГФ, а сульфогруппами – обработкой PAF-30 хлорсульфоновой кислотой в хлороформе (Рисунок 1).

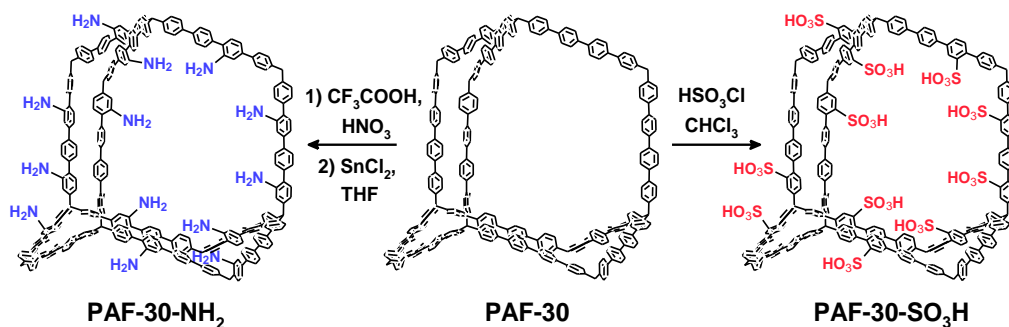


Рисунок 1. Схема синтеза и модификации пористых ароматических каркасов.

Результаты низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и элементного анализа для материалов PAF-30, PAF-30-NH₂, PAF-30-SO₃H-3 и PAF-30-SO₃H-5 представлены в таблице 1. Внедрение функциональных групп в структуру каркаса приводит к снижению удельной площади поверхности и объема пор. По результатам элементного анализа содержание азота в материале PAF-30-NH₂ равно 6.2%, что выше теоретического значения – 5.0%, также содержание серы выше теоретического (5.0%) в случае материала PAF-30-SO₃H-5 – 6.3%.

Таблица 1. Результаты низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и элементного анализа.

Материал	S _{вст} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	ω _{гет} , %
PAF-30	483	0.37	-
PAF-30-NH ₂	346	0.35	6.2
PAF-30-SO ₃ H-3	261	0.26	3.0
PAF-30-SO ₃ H-5	281	0.16	6.3

Материалы PAF-30, PAF-30-NH₂, PAF-30-SO₃H-3 и PAF-30-SO₃H-5 были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии (Рисунок 2). Полосы поглощения, характерные для связи C-Br (1076 см⁻¹) отсутствуют на спектрах каркасов, что указывает на полноту протекания реакции кросс-сочетания. Полоса поглощения с максимумом на 1600 см⁻¹, относящаяся к деформационным колебания аминогруппы, появляется в спектре материала PAF-30-NH₂, также стоит отметить, что полосы поглощения с максимумами 1390 и 1510 см⁻¹, относящиеся к симметричным и ассиметричным колебания нитрогруппы, не наблюдаются на спектре, следовательно,

восстановление прошло полностью. На спектрах материалов PAF-30-SO₃H-3 и PAF-30-SO₃H-5 присутствуют полосы поглощения, относящиеся к сульфогруппам с максимумами 1031 см⁻¹ (валентные колебания S-O), 1190 и 1240 см⁻¹ (O=S=O симметричные и ассиметричные колебания соответственно), что указывает на успешную функционализацию каркасов.

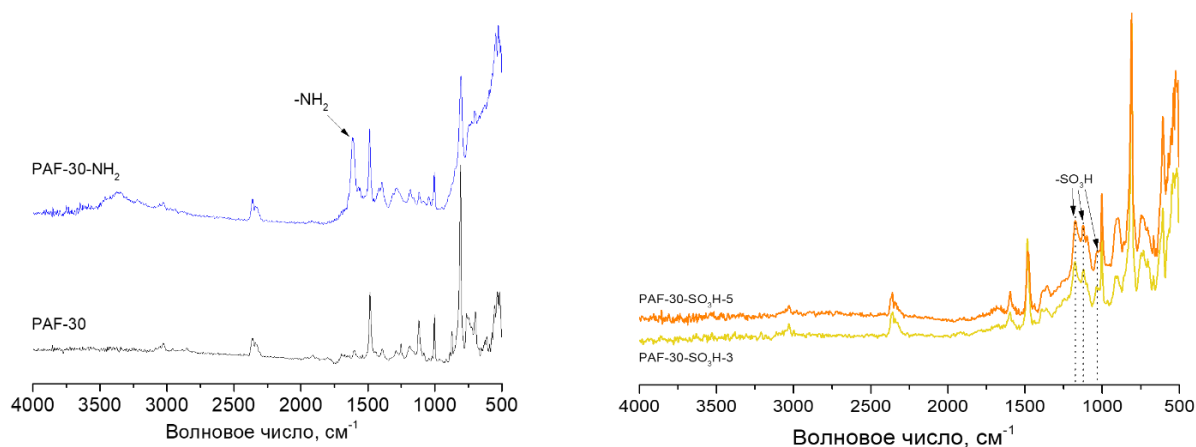


Рисунок 2. ИК-спектры пористых ароматических каркасов PAF-30, PAF-30-NH₂, PAF-30-SO₃H-3 и PAF-30-SO₃H-5.

Синтез катализаторов на основе пористых ароматических каркасов

В настоящей работе рутениевые катализаторы были синтезированы методом пропитки носителя раствором RuCl₃ в этаноле с последующим восстановлением металла NaBH₄. Катализаторы Ru-PAF-30(COD), Ru-PAF-30-NH₂(COD) и Ru-PAF-30-SO₃H(COD) синтезированы с использованием 1,5-циклооктадиена, который способен образовывать олеофильные комплексы с RuCl₃, таким образом облегчая диффузию металла в поры носителя. Тот же подход был применен при синтезе Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃), но вместо COD использовался аммиак. Также был синтезирован катализатор Ru-PAF-30-NH₂ без использования 1,5-циклооктадиена/аммиака на стадии пропитки. По данным ПЭМ, катализаторы Ru-PAF-30(COD) и Ru-PAF-30-SO₃H(COD) (Рисунок 3(А, Б, В, Г)) характеризуются равномерным распределением наночастиц металла в объеме носителя. Распределение частиц по размерам близко к нормальному с максимумом ~1.7 нм для обоих катализаторов, агрегатов наночастиц не обнаружено. В то же время на поверхности материала Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃) наблюдалось присутствие агрегатов размером до 11 нм (Рисунок 3(Д, Е)). Агломерация наночастиц наблюдалась также в случае Ru-PAF-30-NH₂(COD) (Рисунок 3(Ж, З)). На ПЭМ-микрографиях Ru-PAF-30-NH₂ не наблюдалось образования агрегатов, а распределение наночастиц по размерам для этой каталитической системы было близким к нормальному с максимумом 2.3 нм (Рисунок 3(И, К)).

Исследование рутениевых катализаторов методом РФЭ-спектроскопии показало, что в каждом спектре присутствует два набора пиков, относящихся к RuO₂ и Ru(OH)_x, также присутствует сателлит RuO₂. На спектрах синтезированных катализаторов отсутствовали сигналы,

соответствующие Ru^0 , что согласуется с представленными в литературе данными для наночастиц рутения малого размера (<5 нм).

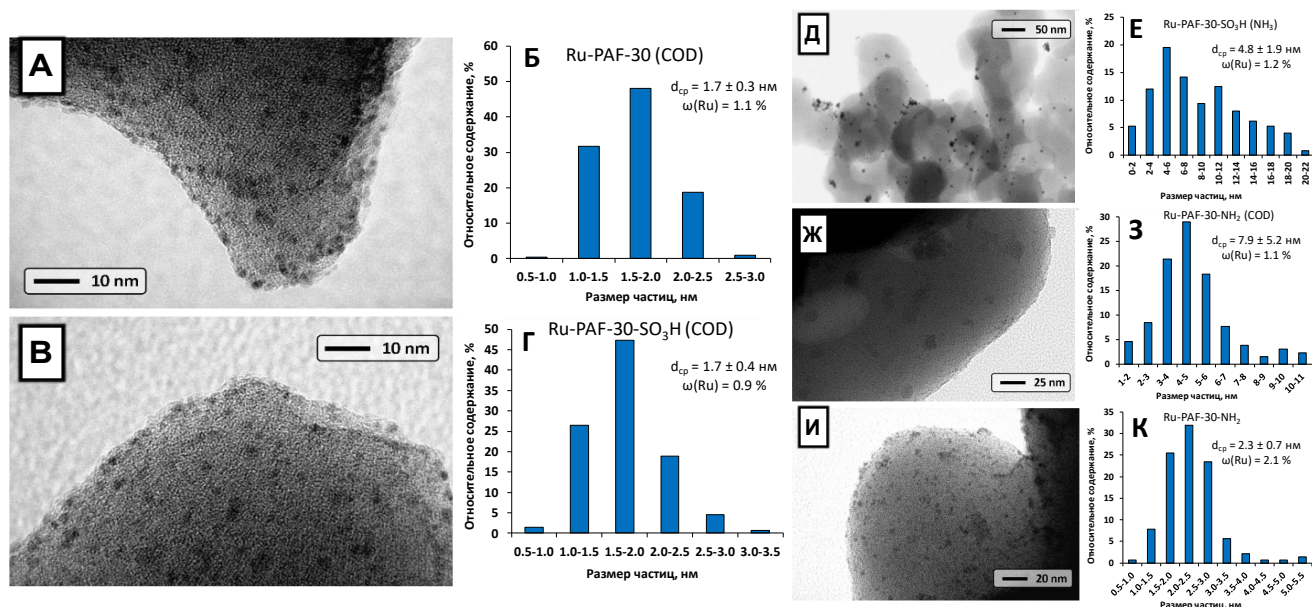


Рисунок 3. ПЭМ микрографии и распределение частиц по размерам для: (А, Б) Ru-PAF-30(COD); (В, Г) Ru-PAF-30-SO₃H(COD); (Д, Е) Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃); (Ж, З) Ru-PAF-30-NH₂(COD); (И, К) Ru-PAF-30-NH₂.

Катализаторы Pt-PAF-30, Pt-PAF-30-NH₂, Pd-PAF-30 и Pd-PAF-30-NH₂ были синтезированы путем иммобилизации наночастиц металлов на поверхности соответствующих пористых ароматических каркасов PAF-30 и PAF-30-NH₂. PAF пропитывали раствором соответствующих солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ с дальнейшим восстановлением металлов боргидридом натрия. По микрографиям катализатора Pt-PAF-30 (Рисунок 4(А)) видно, что наночастицы металла равномерно распределены по поверхности носителя. Распределение наночастиц по размерам близко к нормальному (Рисунок 4(Б)) со средним размером частиц 4.9 нм. Катализатор Pt-PAF-30-NH₂ характеризуется гамма-распределением частиц по размерам (Рисунок 4(В, Г)), со средним размером наночастиц 4.6 нм. Следует отметить, что на поверхности материала наблюдается присутствие агломератов наночастиц.

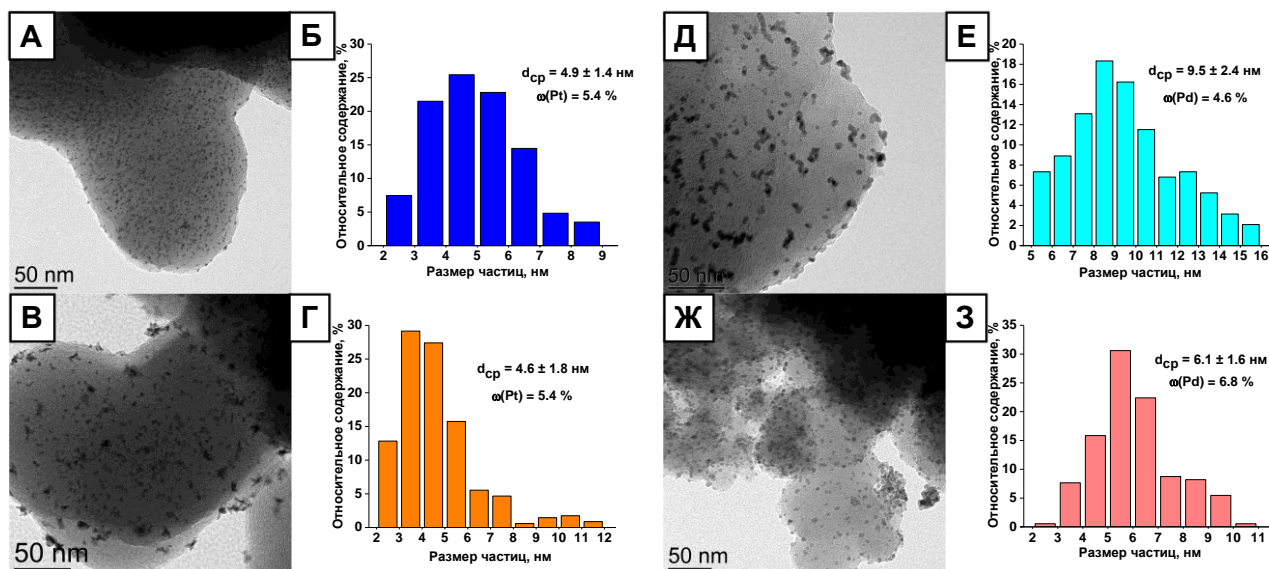


Рисунок 4. ПЭМ микрографии, распределение частиц по размерам и содержание металла для: (А, Б) Pt-PAF-30; (В, Г) Pt-PAF-30-NH₂; (Д, Е) Pd-PAF-30; (Ж, З) Pd-PAF-30-NH₂.

Катализатор Pd-PAF-30 характеризуется средним размером наночастиц палладия 9.5 нм, распределение частиц по размерам близко к бимодальному (Рисунок 4(Д, Е)). Стоит отметить, что на поверхности пористого каркаса присутствуют крупные частицы металла размером до 16 нм. Содержание металла несколько ниже теоретического и составляет 4.6 масс.%. Для Pd-PAF-30-NH₂ наблюдается распределение частиц по размерам, которое можно отнести либо к гамма-распределению, либо к распределению Вейбулла, средний размер частиц составляет 6.1 нм, содержание палладия составляет 6.8 масс.% (Рисунок 4(Ж, З)). По микрографиям видно, что металл инкапсулирован в порах носителя, однако некоторые наночастицы расположены на поверхности материала и имеют размер до 10 нм.

РФЭ-спектр материала Pt-PAF-30 содержит два набора пиков, принадлежащих Pt⁰ (энергии связи 71.0 эВ и 74.4 эВ) и Pt²⁺ (энергии связи 72.0 эВ и 75.4 эВ). Катализатор Pt-PAF-30-NH₂ характеризуется сдвигом пиков в сторону более низких энергий связи по сравнению с Pt-PAF-30 (для Pt⁰ энергии связи 70.9 эВ и 74.3 эВ; для Pt²⁺ энергии связи 71.8 эВ и 75.2 эВ). Палладиевый катализатор на основе каркаса PAF-30 также характеризуется двумя наборами пиков: Pd⁰ (энергии связи 336.0 и 341.3 эВ) и Pd²⁺ (энергии связи 337.4 и 342.7 эВ). Pd-PAF-30-NH₂ характеризуется сдвигом пиков в сторону более низких энергий связи по сравнению с Pd-PAF-30: Pd⁰ (энергии связи 335.7 и 341.0 эВ) и Pd²⁺ (энергии связи 337.1 и 342.4 эВ).

Бифункциональные катализаторы алкилирования-гидрирования были синтезированы путем пропитки пористых ароматических каркасов PAF-30-SO₃H-3 и PAF-30-SO₃H-5 с кислотными функциональными группами растворами [Pt(NH₃)₄]Cl₂ с последующим восстановлением боргидридом натрия. Согласно результатам ПЭМ, катализатор Pt-PAF-30-SO₃H-5 демонстрирует нормальное распределение наночастиц со средним размером 3.6 нм (Рисунок 5(А, Б)). Несмотря на

наличие агломератов на поверхности материала, основная часть металла равномерно распределена в порах PAF-30-SO₃H-5. Катализатор Pt-PAF-30-SO₃H-3 имеет аналогичное распределение наночастиц, но с незначительным увеличением среднего диаметра до 3.8 нм (Рисунок 5(В, Г)). Содержание платины в обоих катализаторах составляет 0.8 масс.%, что близко к теоретическому значению. По данным РФЭ-спектроскопии оба платиновых катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-3 и Pt-PAF-30-SO₃H-5 характеризуются наличием только металлической фазы Pt⁰ (два пика с энергиями связи 71.9 эВ для Pt⁰ 4f_{7/2} и 75.2 эВ для Pt⁰ 4f_{5/2}). Примечательно, что количество -SO₃H групп не оказывает существенного влияния на электронную плотность на поверхности платины.

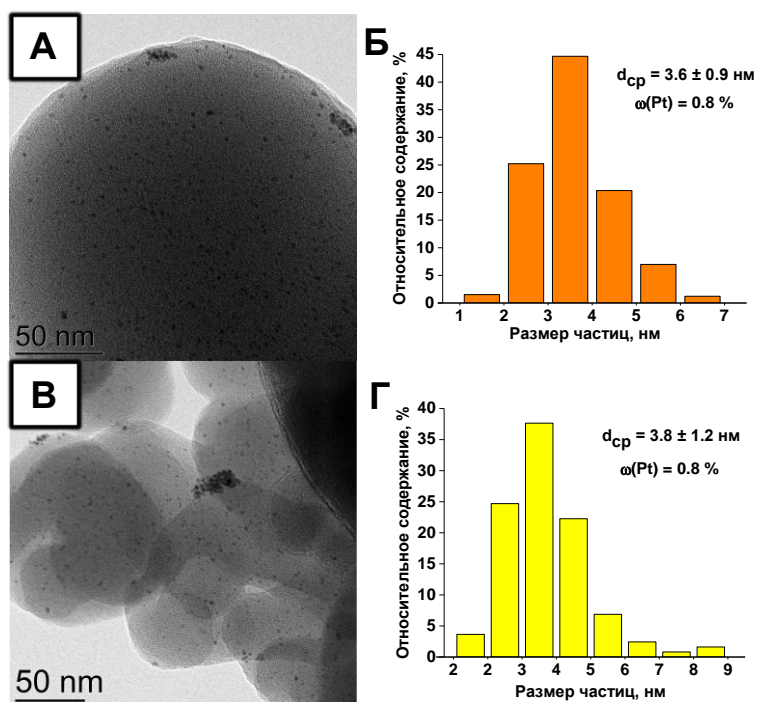


Рисунок 5. ПЭМ микрографии, распределение частиц по размерам и содержание металла для: (А, Б) Pt-PAF-30-SO₃H-5; (В, Г) Pt-PAF-30-SO₃H-3.

Гидрирование левулиновой кислоты на рутениевых катализаторах

Первым из процессов, протекание которых изучено в настоящей работе в присутствии синтезированных катализаторов, является гидрирование левулиновой кислоты (ЛК). В качестве катализаторов применяли Ru-PAF-30(COD), Ru-PAF-30-SO₃H(COD), Ru-PAF-30-NH₂(COD), Ru-PAF-30-NH₂ и Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃) а цель исследования состояла в определении основных закономерностей между строением катализаторов и условий протекания гидрирования левулиновой кислоты и составом продуктов данной реакции. Все синтезированные рутениевые катализаторы были исследованы в гидрировании левулиновой кислоты в интервале температур 80–250°C (Рисунок 6).

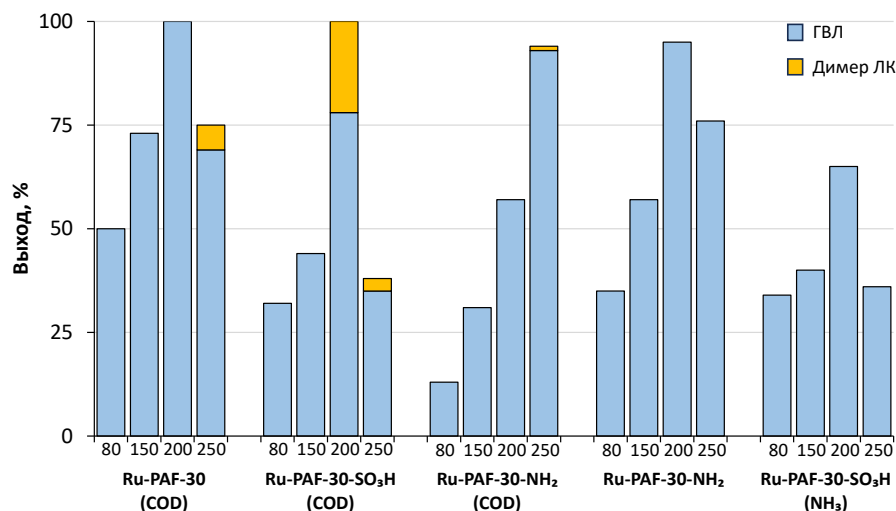


Рисунок 6. Гидрирование левулиновой кислоты в диапазоне температур 80–250°C. Условия реакции: левулиновая кислота (57 мкл, 0.58 ммоль), H₂O (1.3 мл), катализатор (3 мг), соотношение субстрат:металл = 1800:1 (моль/моль), 1 МПа H₂, 1 час.

Для всех катализаторов, кроме Ru-PAF-30-NH₂(COD), наблюдалось увеличение конверсии с повышением температуры до 200°C. Однако затем конверсия снижалась при 250°C, что можно объяснить дезактивацией катализаторов из-за спекания частиц металла. Для катализатора Ru-PAF-30-SO₃H(COD) наблюдалось образование 1-оксо-6-метилспиро[4,4]нонанона-2 – продукта последовательной димеризации, гидрирования и циклизации ЛК (Рисунок 7). Следует отметить, что в случае Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃) подобные процессы не наблюдаются: этот факт указывает на решающую роль близкого расположения кислотных центров носителя и активных центров на поверхности металла в образовании продукта димеризации.

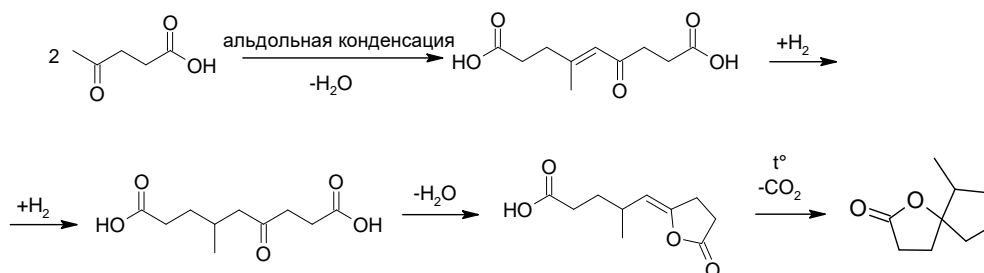


Рисунок 7. Предполагаемая схема димеризации левулиновой кислоты.

Результаты экспериментов по повторному использованию показали, что Ru-PAF-30-SO₃H(COD) оказался наиболее стабильным катализатором (Рисунок 8). Для Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃), наблюдалось быстрое снижение активности, связанное, по-видимому, с вымыванием частиц металла, расположенных преимущественно на поверхности материала. Ru-PAF-30-NH₂(COD) также демонстрировал быстрое снижение активности, тогда как для Ru-PAF-30-NH₂ с наночастицами, равномерно распределенными в структуре каркаса, воспроизводимые значения

конверсии ЛК были достигнуты в течение пяти экспериментов по повторному использованию. Для катализатора Ru-PAF-30(COD) конверсия ЛК после первого цикла упала вдвое.

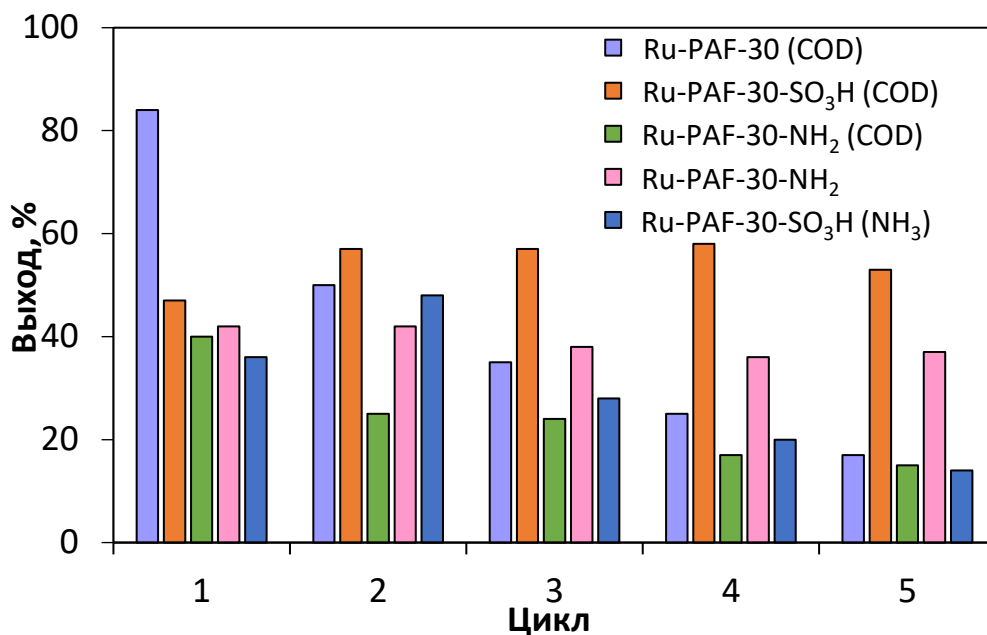


Рисунок 8. Повторное использование катализаторов в гидрировании левулиновой кислоты.

Условия реакции: левулиновая кислота (57 мкл, 0.58 ммоль), H₂O (1.3 мл), катализатор (3 мг), соотношение субстрат:металл = 1800:1 (моль/моль), 1 МПа H₂, 90°C, 1 час.

Таким образом, синтезированные рутениевые катализаторы на основе пористых ароматических каркасов были испытаны в гидрировании левулиновой кислоты до γ -валеролактона. Ru-PAF-30(COD) оказался наиболее активным катализатором гидрирования ЛК благодаря сочетанию двух факторов: наибольшей удельной поверхности среди всех носителей (из-за отсутствия функциональных групп) и высокой дисперсности частиц рутения. Это делает его перспективным катализатором и для других гидропроцессов, например, гидрирования CO₂. Катализаторы Ru-PAF-30-SO₃H(COD) и Ru-PAF-30-NH₂ оказались наиболее стабильными, предположительно, за счет стабилизации наночастиц функциональными группами носителя. Комбинация наночастиц рутения с кислотными центрами Бренстеда в Ru-PAF-30-SO₃H(COD) привела к высокому выходу димера левулиновой кислоты (22%) при 200°C.

Гидрирование фурфурола на рутениевых, платиновых и палладиевых катализаторах

Следующим процессом, в котором были испытаны катализаторы на основе пористых ароматических каркасов, стало гидрирование фурфурола и его производных. При гидрировании фурфурола образуется множество продуктов реакции: фурфуриловый спирт (ФОЛ), тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФОЛ), тетрагидрофурфуrol (ТГФАЛЬ), 2-метилфуран (2-МФ) и 2-метилтетрагидрофуран (2-МТГФ), цикlopentanон (ЦПОН), цикlopentanол (ЦПОЛ), пентандиолы, ЛК и ГВЛ (Рисунок 9). Цель текущего раздела исследования заключается в изучении

особенностей протекания реакций гидрирования фурфурола и его производных, и оценке их зависимости от состава и структуры катализаторов. В данных реакциях применяли рутениевые катализаторы Ru-PAF-30(COD), Ru-PAF-30-SO₃H(COD), Ru-PAF-30-NH₂, выбранные как наилучшие по совокупности характеристик, а также палладиевые и платиновые катализаторы Pt-PAF-30, Pt-PAF-30-NH₂, Pd-PAF-30 и Pt-PAF-30-NH₂.

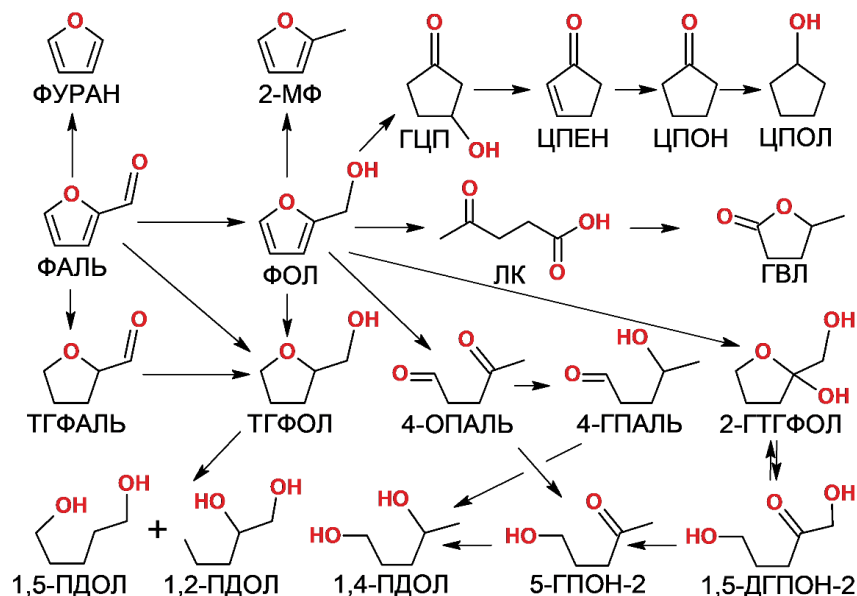


Рисунок 9. Упрощенная схема образования ряда продуктов гидрирования фурфурола.

Рутениевые катализаторы были испытаны в гидрировании фурфурола в водной среде при температурах 90–250°C и давлении водорода 3 МПа (Рисунок 10). При 90°C наиболее активным катализатором был Ru-PAF-30(COD), конверсия фурфурола на котором составила 47%. Основным продуктом являлся ФОЛ (выход 31%), с меньшими выходами образовывались ТГФОЛ и гидроксикиклопентанон (7 и 6% соответственно).

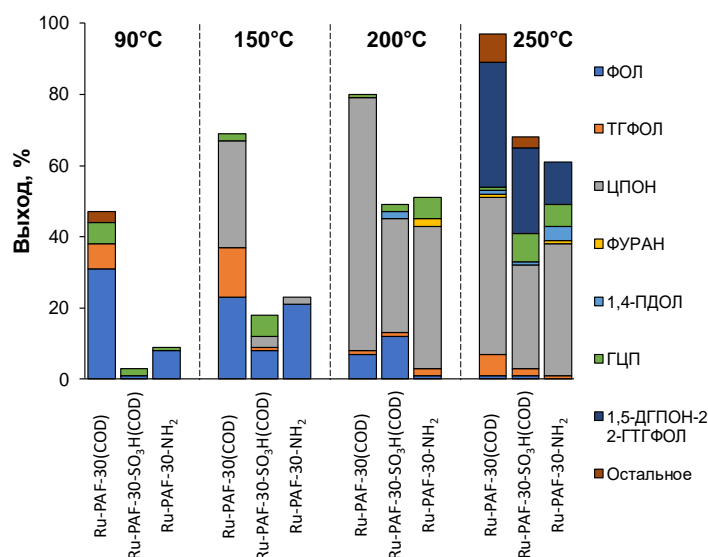


Рисунок 10. Гидрирование фурфурола в среде воды на катализаторах на основе PAF. Условия реакции: катализатор – 3 мг, фурфурол – 60 мкл, вода – 600 мкл, H₂ – 3 МПа, 1 ч.

Необходимо отметить, что с увеличением температуры реакции до 150°C активность всех катализаторов возрастала, а в продуктах реакции содержалось больше циклопентанона. Наиболее селективным по фурфуроловому спирту является катализатор Ru-PAF-30-NH₂ (91% селективность, конверсия 23%), наиболее активным остается рутениевый катализатор на немодифицированном носителе, конверсия – 69%. При изменении температуры до 200°C основным продуктом реакции становился циклопентанон, селективность по которому достигала 89% на катализаторе Ru-PAF-30(COD). При температуре 250°C в ходе реакции образовывался с выходом до 35% продукт, точную структуру которого не удалось идентифицировать при помощи ГХ-МС. Предположительно, данное соединение содержит три и более атомов кислорода в структуре, соответственно, это может быть 1,5-дигидроксипентанон-2 (**1,5-ДГПОН-2**) или продукт его циклизации, 2-гидрокситетрагидрофурфуроловый спирт (**2-ГТГФОЛ**). Наибольшая конверсия фурфуrolа (96%) достигнута при его гидрировании в среде воды при 250°C на катализаторе Ru-PAF-30(COD).

Растворитель может существенно влиять на активность и селективность гидрирования фурфуrolа. Катализаторы Pt-PAF-30, Pt-PAF-30-NH₂, Pd-PAF-30, Pd-PAF-30-NH₂ были испытаны в средах этанола, изопропанола и ТГФ (Рисунок 11).

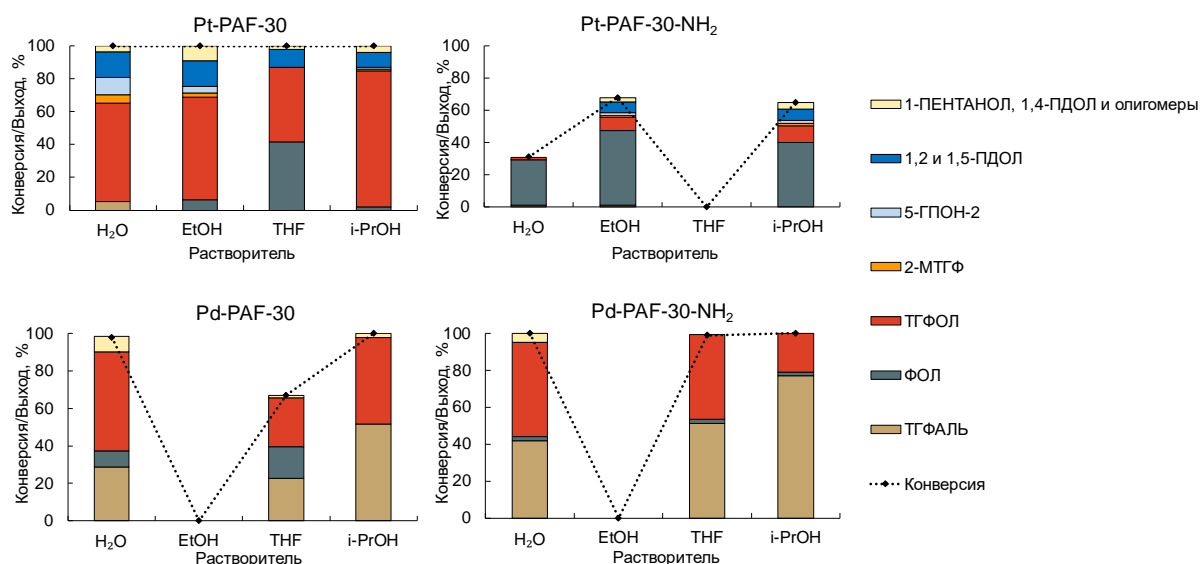


Рисунок 11. Влияние растворителя на гидрирование фурфуrolа. Условия реакции: фурфурол (60 мкл, 0.725 ммоль), растворитель (600 мкл), катализатор (3 мг), 3 МПа H₂, 2 часа, 40°C.

В случае катализатора Pt-PAF-30 во всех используемых растворителях конверсия фурфуrolа составляла 100%, причём основным продуктом реакции был ТГФОЛ. Наибольшая селективность образования ТГФОЛ наблюдалась при проведении реакции в изопропаноле (83%), а наименьшая – при проведении реакции в ТГФ (45%). Высокая селективность образования ТГФОЛ в изопропаноле может объясняться отсутствием в реакционной среде воды, которая участвует в реакции раскрытия цикла ФОЛ и образования 1,2-ПДОЛ и 5-ГПОН-2. Катализатор Pt-PAF-30-NH₂ был менее активным, чем катализатор Pt-PAF-30, но основным продуктом гидрирования фурфуrolа для него был ФОЛ в случае всех растворителей. В случае катализаторов Pd-PAF-30 и Pd-PAF-30-NH₂

изменение растворителя более существенно влияет на распределение продуктов гидрирования. Так, при проведении реакции в воде в продуктах преобладал тетрагидрофурфуриловый спирт, однако гидрирование фурфурола в среде *i*-PrOH приводило к увеличению селективности по отношению к тетрагидрофурфурулу. Так, выход ТГФАЛЬ увеличивался с 29 до 52% на Pd-PAF-30 и с 42 до 77% на Pd-PAF-30-NH₂.

Стабильность катализаторов была исследована в экспериментах по повторному использованию (Рисунок 12). Катализатор Pt-PAF-30 демонстрирует высокую стабильность в течение 5 циклов, при этом на 4 и 5 циклах в продуктах реакции содержание ФОЛ увеличилось с 1% до 17–20%. Для катализатора Pd-PAF-30 конверсия фурфурола оставалась равной ≈100% в течение 3 циклов, после чего она снизилась на 20%, что может быть связано с образованием олигомеров и блокировкой активных центров катализатора. Катализатор Pt-PAF-30-NH₂ демонстрировал незначительную потерю активности, выражающуюся в снижении конверсии с 28% до 17% за 5 циклов без изменения состава продуктов реакции. В случае катализатора Pd-PAF-30-NH₂ конверсия фурфурола снизилась со 100% до 19%, после 5 циклов образовывались преимущественно продукты неполного гидрирования, ФОЛ и ТГФАЛЬ.

Катализаторы были испытаны в гидрировании 5-гидроксиметилфурфурола (**5-ГМФ**) и 5-метилфурфурола (**5-МФ**). Продуктами гидрирования на катализаторе Pd-PAF-30 являются 2,5-бис(гидроксиметил)тетрагидрофуран (**БГМТГФ**), 5-гидроксиметилтетрагидрофурфуrol (**ГМТГФ**) и 2,5-фурандиметанол (**ДГМФ**), выход которых составляет 23–32%. Также продуктами реакции являются 1-гидрокси-4-гексен-2-он (**ГЕКСЕНОН**) и олигомеры. При гидрировании 5-ГМФ на катализаторе Pd-PAF-30-NH₂ основными продуктами являются БГМТГФ (выход 57%) и ГМТГФ (выход 38%). В гидрировании 5-ГМФ на катализаторе Pt-PAF-30 основным продуктом реакции является 2,5-фурандиметанол (**ДГМФ**) с выходом 55%. Основным продуктом гидрирования 5-ГМФ на Pt-PAF-30-NH₂ также был ДГМФ, однако конверсия ниже, чем в случае Pt-PAF-30 (45 и 94% соответственно).

В гидрировании 5-МФ в присутствии катализатора Pt-PAF-30 выход МГМФ составил 40%, а выход ГЕКСЕНОНА 17%. В свою очередь, на катализаторе Pt-PAF-30-NH₂ образуется 12% МГМФ и 6% ГЕКСЕНОНА. Основными продуктами гидрирования на катализаторе Pd-PAF-30 являются 5-метилтетрагидрофурфуrol (**5-МТГФ**) с выходом 18% и ДМТГФ с выходом 18%. В случае катализатора Pd-PAF-30-NH₂ в продуктах реакции не обнаружено МГМФ, а выход 5-МТГФ наибольший среди всех исследованных систем (34%).

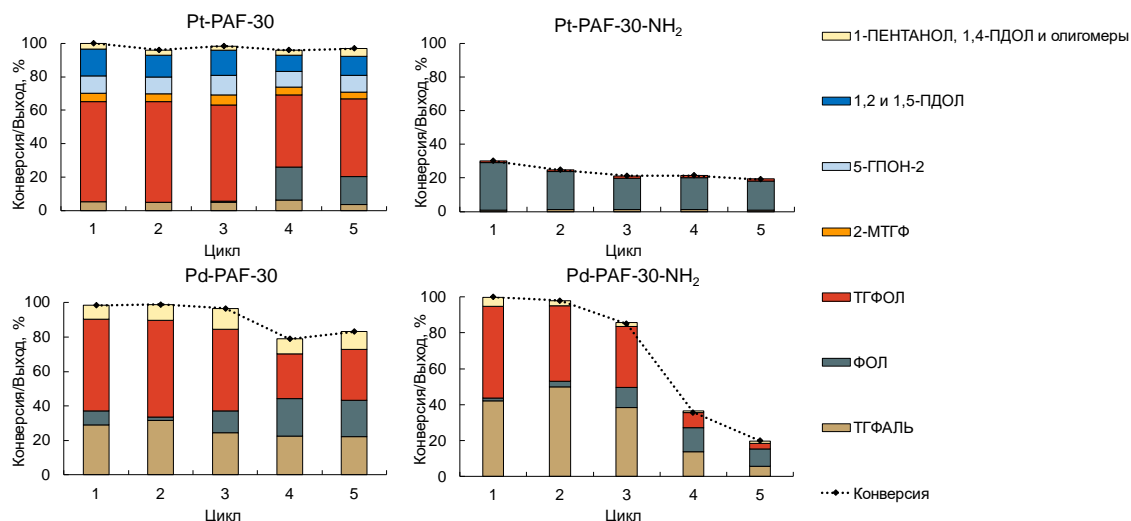


Рисунок 12. Повторное использование платиновых и палладиевых катализаторов. Условия реакции: фурфурол (60 мкл, 0.725 ммоль), H₂O (600 мкл), катализатор (3 мг), 3 МПа H₂, 2 часа, 40°C.

Таким образом, в результате изучения гидрирования фурфурола и его производных было установлено, что состав продуктов реакции зависит от условий реакции, природы металла и характеристик носителя. При проведении реакции в воде помимо гидрирования фуранового кольца и альдегидной группы протекают реакции раскрытия фуранового цикла и перегруппировки Пианкателли. Рутениевые катализаторы проявили наименьшую активность в гидрировании фурфурола, а основными продуктами гидрирования фурфурола для них были фурфуриловый спирт при температурах реакции менее 150°C и циклопентанон при температурах более 150°C. Природа носителя влияет на свойства катализаторов: наличие аминогрупп в носителе приводило к уменьшению их активности, но изменяло их селективность по определённым продуктам реакции. Наличие сульфогрупп в носителе, по всей видимости, способствует протеканию кислотно-катализируемых побочных реакций конденсации фурфурола и продуктов его гидрирования. Тем не менее, наличие кислотных центров в структуре носителя является необходимым для tandemного процесса алкилирования-гидрирования соединений целлюлозной и лигнинной части бионефти.

Бифункциональные катализаторы на основе пористых ароматических каркасов для tandemного процесса алкилирования-гидрирования

В данном разделе изучено протекание tandemного алкилирования-гидрирования (АЛК-ГИД) соединений целлюлозной и лигнинной части бионефти в присутствии бифункциональных катализаторов на основе пористых ароматических каркасов типа PAF-30-SO₃H. Среди ароматических (гваякол, фенол, м-крезол) и фурановых (фурфуриловый спирт, 5-гидроксиметилфурфурол, фурфурол) субстратов оптимальными реагентами в tandemном процессе являются фурфуриловый спирт и гваякол. При их алкилировании-гидрировании достигается

высокая степень гидрирования целевых длинноцепочечных продуктов. Среди катализаторов Me-PAF-30-SO₃H (Me = Pt, Pd, Ru) наиболее активными оказались катализаторы Pt-PAF-30-SO₃H-3 и Pt-PAF-30-SO₃H-5, в связи с чем протекание процесса АЛК-ГИД на них было изучено наиболее подробно. Для описания продуктов побочной гидродеоксигенации гваякола были введены сокращенные обозначения: **ЦГАН** – циклогексан, **ЦГЕН** – циклогексен, **ЦГОН** – циклогексанон, **МЦГОЛ** – метилциклогексанол, **МЕОКСЦГОЛ** – 2-метоксициклогексанол, **ЦГОЛ** – циклогексанол, **ГИЦГОН** – 2-гидроксициклогексанон, **МГВА** – метилгваякол.

На рисунке 13 показана зависимость конверсии субстратов и выхода продуктов АЛК-ГИД от времени. В присутствии катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-3 за 2 часа реакции конверсия фурфурилового спирта составила всего 38%, тогда как выход продуктов АЛК-ГИД составил 29%. Основным продуктом являлся (2-тетрагидрофуранилметил)-гваякол. В присутствии катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-5 конверсия ФОЛ и выход продуктов АЛК-ГИД достигали 95% и 30% соответственно в течение двух часов. После 6 часов реакции выход продуктов АЛК-ГИД снижался для обоих катализаторов из-за протекания побочных реакций. Таким образом, увеличение времени реакции приводит к росту выходов продуктов АЛК-ГИД только до 4 часов реакции.

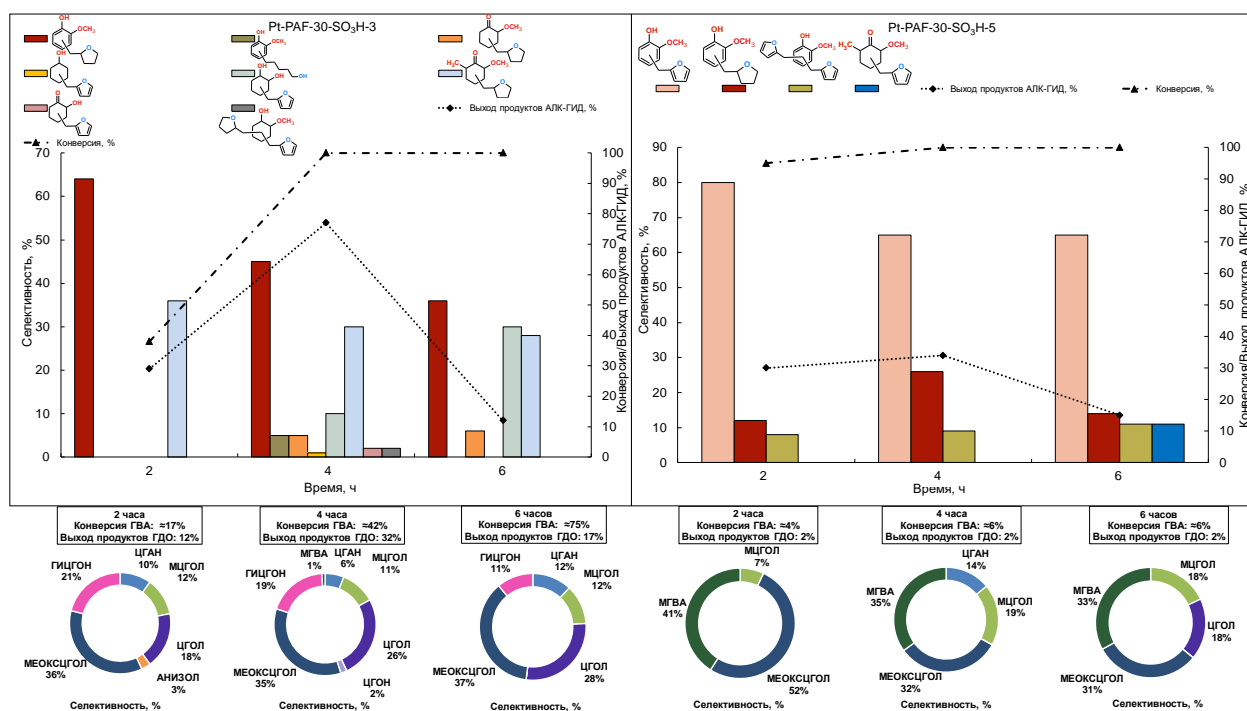


Рисунок 13. Распределение продуктов тандемного процесса АЛК-ГИД на катализаторах Pt-PAF-30-SO₃H-3 и Pt-PAF-30-SO₃H-5 при разных временах реакции. Условия реакции: ФОЛ:ГВА = 1:8 моль/моль, катализатор (10 мг), 130°C, 2 МПа Н₂.

Для оценки возможности повторного использования платиновых катализаторов были проведены четыре цикла реакции (Рисунок 14). После 1-го цикла реакции на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-3 конверсия ФОЛ увеличивалась до 96%, однако выход продуктов АЛК-ГИД снижался, но увеличивалась селективность образования (2-фуранилметил)-гваякола. Это может быть следствием

дезактивации катализатора из-за полимеризации субстратов и продуктов реакции. Однако кислотные группы оставались активными, и, таким образом, процесс алкилирования преобладал над гидрированием от цикла к циклу. При повторном использовании катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-5 не наблюдалось существенных изменений в конверсии ФОЛ, также распределение продуктов практически не менялось. Интересно, что на 2-м цикле выход продуктов АЛК-ГИД возрастал до 79%, а затем падал до исходных значений (30-35%). Этот эффект можно объяснить дезактивацией кислотных центров, что приводило к меньшему количеству побочных реакций полимеризации и олигомеризации. Подводя итог экспериментов по повторному использованию катализаторов, можно сказать, что они теряют свою активность, причём дезактивация металлических активных центров происходит значительно быстрее, чем дезактивация кислотных центров -SO₃H.

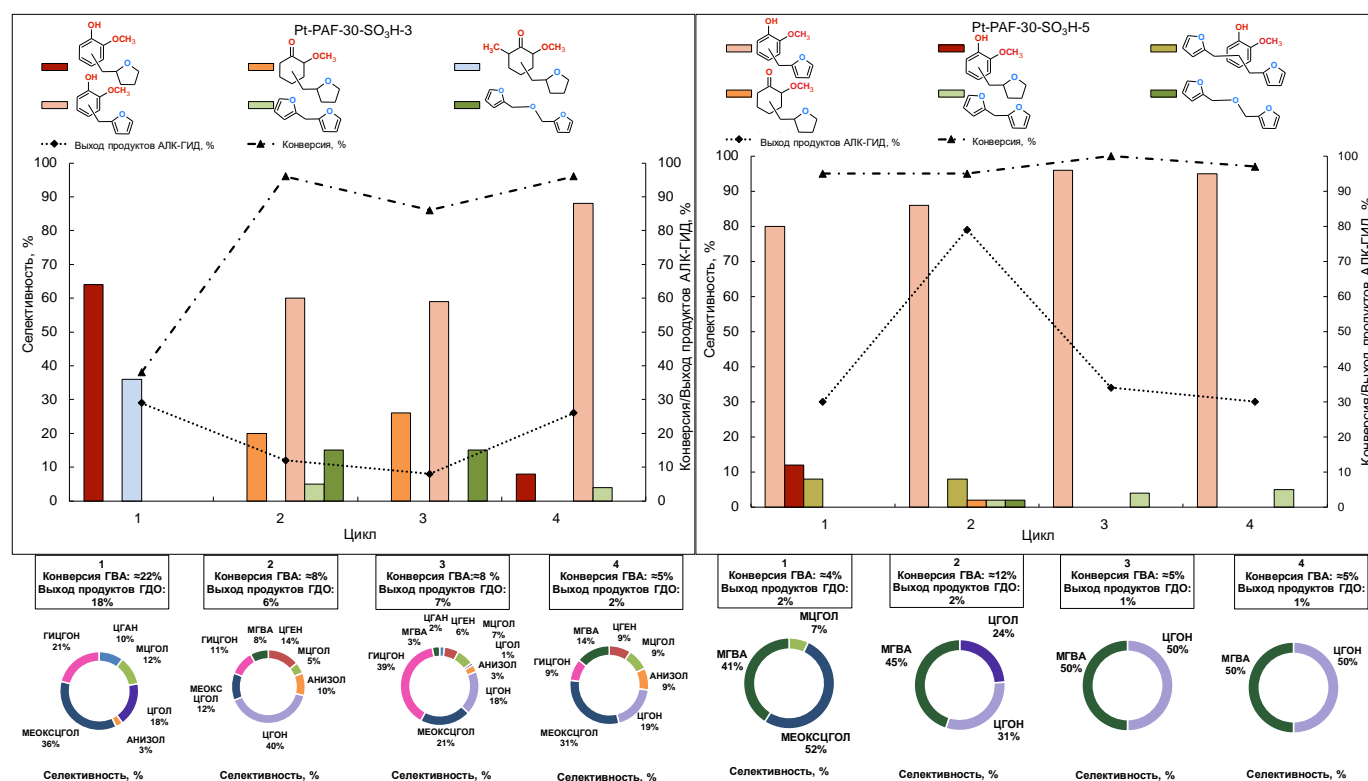


Рисунок 14. Повторное использование катализаторов Pt-PAF-30-SO₃H-3 и Pt-PAF-30-SO₃H-5.

Условия реакции: ФОЛ:ГВА = 1:8 моль/моль, катализатор (10 мг), 130°C, 2 МПа Н₂, 2 часа.

Таким образом, было изучено протекание тандемного процесса с участием фурановых и фенольных соединений бионефти и описаны свойства бифункциональных метал-кислотных катализаторов на основе пористых ароматических каркасов. Для будущего практического применения катализаторов необходимо решить важные вопросы: высокая активность фурфуролового спирта наряду с кислотностью носителей типа PAF-30-SO₃H приводит к снижению углеродного баланса. Этого можно избежать путем дальнейшего изменения структуры катализаторов (например, путем регулировки количества сульфогрупп и благородных металлов в катализаторах и разработки новых методик синтеза) и варьирования субстратов, например,

использование других соединений, полученных из биомассы, таких как 5-метилфурфурол (который менее склонен к полимеризации, чем ФОЛ) и других молекул семейства гваякола.

Заключение

- 1) Исследована зависимость активности, селективности и стабильности рутениевых катализаторов гидрирования левулиновой кислоты на основе пористых ароматических каркасов от наличия в носителе сульфо- и аминогрупп, и использования добавок (1,5-циклооктадиен, аммиак) при нанесении металла. Установлено, что использование 1,5-циклооктадиена при синтезе Ru-PAF-30 обеспечивает максимальную дисперсность наночастиц рутения и высокую каталитическую активность (выход 100% за 3 часа), тогда как наличие сульфо- или аминогрупп в структуре каркаса повышает устойчивость катализаторов к вымыванию металла. Показано, что наиболее стабильными в повторном использовании являлись системы на основе функционализированных носителей.
- 2) Установлено, что катализатор гидрирования левулиновой кислоты Ru-PAF-30-SO₃H(COD) обладал двумя типами каталитических центров: металлическими центрами, активными в гидрировании, и кислотными центрами, активными в реакции образования C-C связей. Благодаря этому гидрирование левулиновой кислоты при 200°C на данном катализаторе приводило к образованию димера левулиновой кислоты с выходом 22%.
- 3) Показана зависимость между природой активного металла и носителя и селективностью платиновых, палладиевых и рутениевых катализаторов на основе пористых органических полимеров в гидрировании фурфурола и его производных. Рутениевые катализаторы проявили наименьшую активность в гидрировании фурфурола, а основными продуктами гидрирования фурфурола для них были фурфуриловый спирт при температурах реакции менее 150°C и циклопентанон при температурах более 150°C. Наличие аминогрупп в носителе приводило к уменьшению активности платиновых катализаторов, но изменяло их селективность по определённым продуктам реакции. Катализатор Pt-PAF-30-NH₂ был селективнее в гидрировании фурфурола и его производных до соответствующих спиртов, чем катализатор Pt-PAF-30, в случае которого происходило гидрирование до тетрагидрофурфуриловых спиртов. В случае палладиевых катализаторов наличие аминогрупп в носителе приводило к уменьшению селективности образования олигомеров, но снижало стабильность катализатора Pd-PAF-30-NH₂.
- 4) Установлена зависимость между природой растворителя и селективностью платиновых и палладиевых катализаторов на основе пористых органических полимеров в гидрировании фурфурола. При проведении реакции в воде помимо гидрирования фуранового кольца и альдегидной группы протекают реакции раскрытия фуранового цикла и перегруппировки Пианкетелли, из-за чего состав продуктов реакции оказывается более разнообразным. Использование изопропанола в качестве растворителя позволило существенно повысить селективность образования продуктов гидрирования фурфурола.

5) Впервые изучено протекание tandemного процесса алкилирования-гидрирования фурановых и фенольных компонентов бионефти в присутствии бифункциональных катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd, Ru) и полимерных носителей, содержащих кислотные функциональные группы. Максимальный выход целевых продуктов – смеси оксигенатных соединений, являющихся потенциальными топливными добавками – получен при проведении процесса в течение 4 часов при 130°C и 2 МПа H₂ с системой фурфуриловый спирт/гваякол на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-3. Установлено, что дезактивация кислотных групп протекает медленнее, чем дезактивация металлических центров. Показано, что основными продуктами алкилирования являются наиболее выгодные с точки зрения термодинамики соединения.

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. **Dubiniak A.M.**, Kulikov L.A., Egazar'yants S.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. The hydrogenation of furfural, 5-hydroxymethylfurfural and 5-methylfurfural over platinum and palladium catalysts based on porous aromatic frameworks // *Applied Catalysis A: General*. – 2025. – Vol. 689. – P. 120025. – DOI 10.1016/j.apcata.2024.120025. – EDN UACZNU. Импакт-фактор **4.8** (JIF), 1.73 п.л., доля вклада 80%.
2. **Dubiniak A.M.**, Kulikov L.A., Egazar'yants S.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Metal-acid bifunctional catalysts based on porous aromatic frameworks for tandem alkylation-hydrogenation of phenolics with furanics // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2025. – Vol. 390. – P. 113594. – DOI 10.1016/j.micromeso.2025.113594. – EDN KUGREY. Импакт-фактор **4.7** (JIF), 2.89 п.л., доля вклада 80%.
3. Kulikov L.A., Makeeva D.A., **Dubiniak A.M.**, Terenina M.V., Kardasheva Yu.S., Egazar'yants S.V., Bikbaeva A.F., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrogenation of Furfural over Ruthenium Catalysts Supported on Porous Aromatic Frameworks // *Petroleum Chemistry*. – 2024. – Vol. 64, №4. – P. 471–479. – DOI 10.1134/s0965544124020191. – EDN WOAYMT. Импакт-фактор **1.1** (JIF), 1.04 п.л., доля вклада 60%.
[Переводная версия: Куликов Л.А., Макеева Д.А., Дубиняк А.М., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Бикбаева А.Ф., Егазарьянц С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидрирование фурфурола на рутениевых катализаторах на основе пористых ароматических каркасов // *Наногетерогенный катализ*. – 2024. – Т. 9, № 1. – С. 46-55. – DOI 10.56304/S2414215824010040. – EDN НННJZC. Импакт-фактор **0.148** (РИНЦ), 1.16 п.л., доля вклада 60%]
4. Kulikov L.A., **Dubiniak A.M.**, Makeeva D.A., Egazar'yants S.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. 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. – DOI 10.1016/j.mtsust.2023.100637. – EDN GYUDUL. Импакт-фактор **7.9** (JIF), 1.62 п.л., доля вклада 25%.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н., с.н.с. С.В. Егазьянцу за чуткое руководство, помощь в обсуждении и представлении результатов. Отдельную благодарность автор выражает к.х.н. Л.А. Куликову, д.х.н., акад. РАН А.Л. Максимова и заведующему кафедрой химии нефти и органического катализа, д.х.н., проф. Э.А. Караханову за ценные советы и помощь в работе, а также всему коллективу кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за поддержку при работе над диссертацией.