

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Ролдугина Екатерина Алексеевна

Гидрооблагораживание бионефти и ее компонентов на гетерогенных катализаторах, содержащих благородные металлы

02.00.13 – нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа
Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель – **Максимов Антон Львович**
доктор химических наук, профессор РАН

Официальные оппоненты – **Локтева Екатерина Сергеевна**
доктор химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»,
Химический факультет, ведущий научный
сотрудник кафедры физической химии

Таран Оксана Павловна
доктор химических наук, профессор РАН,
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, заместитель
директора по научной работе

Седов Игорь Владимирович
кандидат химических наук,
ФГБУН Институт проблем химической физики
Российской академии наук, заведующий
Химико-технологическим отделом

Защита диссертации состоится «13» декабря 2019 г. в 11 часов на заседании
диссертационного совета МГУ.02.06 Московского государственного университета
имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1,
стр. 3, Химический факультет, ауд. 446.

E-mail: 7422990@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки
МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС
«ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/245906614/>

Автореферат разослан «12» ноября 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

 Н.А. Синикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Присоединение России к Парижскому соглашению по климату выдвинуло на первый план важнейшую задачу по созданию технологии получения топлив и ценных химических продуктов, обеспечивающей снижение выбросов диоксида углерода. Общепринятый подход для ее решения – вовлечение в переработку возобновляемого растительного сырья с целью частичной замены нефти с получением высококачественных топлив и ценных химических продуктов. Непищевая лигноцеллюлозная биомасса является наиболее перспективным видом такого биотоплива. Если процессы переработки триглицеридов и глюкозы уже нашли свое место в промышленности для производства компонентов топлив и химических продуктов, то создание технологий по переработке лигноцеллюлозной биомассы, и, прежде всего, древесных отходов, находится лишь на опытно-промышленной стадии.

Одной из наиболее перспективных технологий переработки этого вида возобновляемого сырья является процесс быстрого пиролиза, в ходе которого при высоких температурах в отсутствие кислорода помимо горючего газа и угля, образуются жидкие продукты, называемые бионефтью. Бионефть – условное название, так как содержание углеводов в ней не превышает 20 масс. %. Основные органические компоненты бионефти – продукты термического разложения гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина – низкомолекулярные спирты, кислоты, эфиры, альдегиды, кетоны, фураны и фенолы различного строения, а также олигомерные фрагменты лигнина и целлюлозы. Бионефть, как правило, содержит до 30 масс. % воды. Из-за наличия большого количества кислородсодержащих соединений и воды бионефть непригодна для непосредственного использования в качестве моторного топлива и требует дальнейшей переработки. В качестве одной из перспективных технологий повышения качества бионефти рассматривают процесс каталитического гидрооблагораживания (гидродеоксигенации, ГДО), при котором большая часть кислорода компонентов бионефти удаляется в виде воды и CO_2 , и при этом снижается отношение кислорода к углероду и увеличивается отношение водорода к углероду в конечном продукте по сравнению с сырьем. Таким образом, процесс обеспечивает получение углеводов, которые могут быть использованы в качестве сырья на существующих мощностях по переработке нефти и газа.

При проведении гидрооблагораживания бионефти используют три типа катализаторов: 1) традиционные сульфидированные катализаторы гидроочистки $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 2) нанесенные катализаторы на основе переходных металлов (Ni, Mo, W); 3) нанесенные катализаторы на основе благородных металлов (Rh, Ru, Pt и Pd). Последние высокоактивны в процессах гидрирования-деоксигенации не только модельных кислородсодержащих компонентов сырья, в том числе алифатической или ароматической природы, но и самой бионефти. Преимуществом таких катализаторов является их высокая стабильность, достигаемая за счет повышенной устойчивости к деактивации в результате коксообразования.

Наличие значительного количества продуктов пиролиза олигомерной природы в составе бионефти требует использования носителей, обеспечивающих их превращение в порах катализатора, что делает перспективным применение мезопористых материалов. До последнего времени систематического исследования по гидрооблагораживанию как модельных соединений, так и самой

бионефти в присутствии катализаторов на основе мезопористых носителей не проводилось. На активность катализаторов ГДО и распределение продуктов реакции существенное влияние оказывает не только морфология носителя, но и его кислотные свойства. Для эффективной деоксигенации носитель должен обладать оптимальными кислотными и текстурными характеристиками, а также быть стабильным в условиях гидрооблагораживания бионефти (высокие температура и давление, большое содержание воды, полярных и кислотных компонентов). Традиционные носители, прежде всего γ - Al_2O_3 , разрушаются в присутствии воды, что вызывает деактивацию активных центров катализатора. В качестве альтернативы γ - Al_2O_3 перспективным представляется использование структурированных материалов на основе ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , а также их смесей.

В настоящей работе проведено систематическое исследование гидродеоксигенации модельных субстратов и реальной бионефти в присутствии мезопористых катализаторов на основе благородных металлов.

Цель работы – выявление закономерностей процесса гидропревращения бионефти и ряда ее модельных компонентов в присутствии катализаторов на основе мезопористых неорганических носителей различной природы, содержащих благородные металлы. Особое внимание уделяется изучению активности катализаторов на основе мезопористых носителей в полярных средах, характерных для состава бионефти. В рамках работы были поставлены **следующие задачи**:

- синтезировать мезопористые материалы на основе SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 и Al_2O_3 с различными структурными и кислотными характеристиками;
- синтезировать на основе полученных материалов катализаторы, содержащие наночастицы благородных металлов (рутения, платины, палладия);
- комплексом физико-химических методов анализа провести изучение структуры и свойств синтезированных носителей и катализаторов на их основе;
- провести исследование закономерностей превращения компонентов бионефти в полярных растворителях в зависимости от природы катализатора и условий проведения реакции;
- изучить возможность применения разработанных катализаторов для гидрооблагораживания реальной бионефти.

Объект и предмет исследования

Объектами исследования являются каталитические процессы гидрооблагораживания бионефти и ее компонентов. Предмет исследования – физико-химические свойства и каталитическая активность в гидропроцессах каталитических систем, содержащих благородные металлы и мезопористые носители.

Методология и методы исследования

Строение и свойства всех полученных материалов и катализаторов на их основе были подтверждены широким спектром современных физико-химических методов анализа: ЯМР-спектроскопией твердого тела на ядрах ^{29}Si , ^{27}Al ; низкотемпературной адсорбцией/десорбцией азота; просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ); рентгеновской фотоэлектронной микроскопией; методом рентгенофазового анализа; термопрограммируемой адсорбции/десорбции аммиака (ТПД); рентгеноспектральным флуоресцентным элементным анализом; термопрограммируемым восстановлением водорода. Результаты каталитических экспериментов

анализировали методами газо-жидкостной хроматографии, хроматомасс-спектрометрии, ^1H , ^{31}P ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

Научная новизна

Впервые исследовано гидрооблагораживание бионефти и ряда ее модельных компонентов на мезопористых катализаторах, содержащих благородные металлы (рутений, платину, палладий), в присутствии полярных растворителей.

Впервые показано, что катализаторы на основе мезопористых носителей, содержащие благородные металлы, проявляют высокую активность в гидрооблагораживании модельных компонентов бионефти в присутствии метанола.

Изучены закономерности гидропревращения кислородсодержащих ароматических компонентов бионефти на примере 2-метоксифенола (гваякола) в присутствии метанола на мезопористых катализаторах на основе благородных металлов. Установлено влияние природы металла и носителя катализатора на протекание процесса гидрооблагораживания.

Установлено влияние температуры, времени реакции, мольного отношения металл/субстрат, массового содержания метанола в реакционной системе на активность катализаторов в гидропревращении ароматических компонентов бионефти.

Показано, что рутенийсодержащие катализаторы на основе мезопористых носителей проявляют высокую активность в гидрооблагораживании ряда компонентов бионефти в присутствии воды. Показана возможность многократного использования указанных катализаторов без предварительной регенерации.

Изучено влияние структуры ароматических компонентов бионефти на протекание ГДО на мезопористых катализаторах, содержащих благородные металлы, в присутствии воды. Установлены закономерности превращения кислородсодержащих ароматических и фурановых компонентов бионефти на указанных катализаторах.

Впервые в гидропревращении компонентов бионефти в присутствии воды исследован рутенийсодержащий катализатор на основе мезопористого алюмосиликата ZSM-5/MCM-41.

Впервые изучено гидрооблагораживание бионефти в присутствии рутенийсодержащего катализатора на основе мезопористого алюмосиликата Al-HMS. Показано, что использование катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов, содержащих благородные металлы, позволяет существенно снизить содержание кислорода в бионефти, что улучшает ее физико-химические характеристики и делает более пригодной для получения топлива.

Теоретическая и практическая значимость работы

Показана возможность создания катализаторов на основе мезопористых материалов различной природы, содержащих благородные металлы, для производства топлива из сырья растительного происхождения. Полученные закономерности протекания каталитических превращений бионефти и ее компонентов в присутствии катализаторов на основе мезопористых материалов могут найти применение при создании эффективных катализаторов для широкого спектра процессов переработки возобновляемого сырья. Показана возможность получения топлива из бионефти в процессе гидрооблагораживания в присутствии мезопористых катализаторов, содержащих благородные металлы. Результаты работы могут быть использованы в учебных

заведениях и научно-исследовательских организациях, занимающихся исследованиями, связанными с вопросами нефтехимии и внедрения технологий переработки возобновляемого биосырья.

Положения, выносимые на защиту:

- синтезированные мезопористые катализаторы на основе благородных металлов проявляют высокую активность в гидрооблагораживании компонентов бионефти в водных и метанольных растворах;
- рутенийсодержащие катализаторы обладают максимальной активностью в гидродеоксигенации модельных компонентов бионефти как в присутствии воды, так и метанола;
- предпочтительными для процесса гидродеоксигенации в полярных средах являются катализаторы на основе мезопористых носителей Al-HMS;
- применение рутенийсодержащих катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов в гидрооблагораживании продуктов пиролиза биомассы позволяет снизить содержание кислорода в бионефти и уменьшить ее вязкость.

Личный вклад автора

Автор лично выполнял синтез мезопористых носителей и катализаторов на их основе, проводил каталитические эксперименты, 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.

Публикации

По материалам работы опубликовано 12 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия», и 8 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Апробация результатов

Материалы диссертации были представлены на XXII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2015» (XXII International Conference of Students and Young Scientists «Lomonosov», 2015), XXIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016» (XXIII International Conference for Students and Young Scientists «Lomonosov», 2016), II Научно-технологическом симпозиуме «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» (II Scientific-Technological Symposium CATALYTIC HYDROPROCESSING IN OIL REFINING, 2016), V Российской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии» (2016), III Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (2017), 8-ом Международном симпозиуме IUPAC «Макро- и супрамолекулярная архитектура и материалы» (8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures» MAM-17, 2017), III научно-технологическом симпозиуме «Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining» (2018), XII международной конференции молодых ученых по нефтехимии (2018).

Объём и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, основных результатов и выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 169 страницах машинописного текста, содержит 75 рисунков, 68 таблиц и одно приложение. Список литературы включает 277 наименований.

Связь с государственными программами

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», Мероприятие 1.3, соглашение о предоставлении субсидии № 14.577.21.0239 от 26.09.2017 г. Уникальный идентификатор соглашения – RFMEFI57717X0239.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, изложены научная новизна и практическая значимость результатов исследования, указана их апробация.

Литературный обзор состоит из трех основных разделов. В первом разделе приведены сведения о получении и свойствах бионефти – биотоплива растительного происхождения, получаемого из биомассы. Во втором разделе приведены процессы повышения качества бионефти. В третьем разделе приводятся сведения о катализаторах, условиях и особенностях процесса гидрооблагораживания бионефти.

В **Экспериментальной части** описаны методики синтеза носителей, содержащих мезопористые материалы на основе оксидов алюминия, кремния, титана и циркония, платино-палладиевых и рутениевых катализаторов на их основе, методики проведения каталитических экспериментов по гидрооблагораживанию бионефти и ее компонентов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе работы стояла задача получения структурированных материалов различной природы, обладающих оптимальными кислотными характеристиками и высокой удельной поверхностью. Были получены четыре типа структурированных материалов, обладающих высокой кислотностью и развитой структурой. На их основе были синтезированы катализаторы, содержащие благородные металлы и изучена их активность в гидродеоксигенации фенольных и фурановых соединений в модельных смесях и в гидрооблагораживании реальной бионефти.

1. Физико-химические характеристики Al-HMS, *m*-ZrO₂-SiO₂, Ti-MCM-41 и ZSM-5-MCM-41

Методом темплатного синтеза были синтезированы мезопористые алюмосиликаты типа Al-HMS с различным соотношением Si/Al. В качестве альтернативного носителя был синтезирован структурированный мезопористый материал на основе ZrO₂ (табл. 1). Недостатком большинства известных мезопористых материалов на основе ZrO₂, является их недостаточная термическая устойчивость: при прокаливании на воздухе при температурах 450-500°C наблюдается разрушение образовавшейся при синтезе мезопористой структуры, сопровождающееся уменьшением удельной поверхности образца. На основании этого был выполнен двухстадийный метод получения материала

с получением мезопористого оксида циркония на первой стадии и его стабилизации оксидом кремния на второй. Согласно данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для алюмосиликатов Al-HMS и *m*-ZrO₂-SiO₂ характерны изотермы IV типа с петлей гистерезиса, подтверждающей мезопористую структуру, и достаточно узкое распределение пор по размерам.

Таблица 1. Физико-химические характеристики Al-HMS(X)* и *m*-ZrO₂-SiO₂

| Образец | S _{уд.} , м ² /г | D _{пор} , нм | V _{пор} , см ³ /г |
|--|--------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| Al- HMS(10) | 629 | 3,6 | 1,06 |
| Al- HMS(40) | 840 | 3,6 | 1,12 |
| Al- HMS(100) | 878 | 4,5 | 1,40 |
| <i>m</i> -ZrO ₂ -SiO ₂ | 610 | 4,4 | 0,68 |

*X – соотношение Si/Al (ат.) для Al-HMS в смеси реагентов на стадии синтеза, соотношение Si/Zr в *m*-ZrO₂-SiO₂ равно 1,3

Структурированный титан-силикат состава Ti-MCM-41 получали методом гидротермального синтеза, в ходе которого осуществлялась кристаллизация геля, содержащего структурирующий агент (соединение кремния), структуроопределяющий агент (поверхностно-активное вещество) и соединение титана. Образец ZSM-5/MCM-41 был получен битемплатным методом с применением предварительного термостатирования MCM-41 для стабилизации мезопористой структуры. По данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота образцы Ti-MCM-41 и ZSM-5/MCM-41 являются микро-мезопористыми (табл. 2).

Таблица 2. Физико-химические характеристики Ti-MCM-41 и ZSM-5/MCM-41

| Образец | S _{уд.} , м ² /г | D _{пор} , нм | V _{пор} , см ³ /г | S _{микро.} , м ² /г | V _{микропор.} , см ³ /г |
|---------------|--------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|---|---|
| Ti-MCM-41(10) | 928 | 4,6 | 1,29 | 47 | 0,01 |
| ZSM-5/MCM-41 | 425 | 3,9 | 0,43 | 77 | 0,02 |

соотношение Si/Al (ат.) в ZSM-5/MCM-41 в смеси реагентов на стадии синтеза равно 16

2. Катализаторы, содержащие благородные металлы на основе синтезированных материалов

Нанесение металлов на синтезированные материалы проводили пропиткой материала носителя солью соответствующего металла с последующим его восстановлением до металлической формы. Количество металла в монометаллических рутенийсодержащих катализаторах составляло 1 или 2 масс. %, в биметаллических платино-палладиевых – 0,25 и 1,0 масс. % платины и палладия соответственно. Согласно данным ПЭМ для PtPd-содержащих катализаторов на основе Al-HMS(10) и *m*-ZrO₂-SiO₂, на поверхности обоих носителей в основном присутствуют небольшие частицы интерметаллидов платины и палладия диаметром 2-10 нм, имеется небольшое количество крупных монометаллических частиц Pd и Pt диаметром до 20 нм (рис. 1а,б).

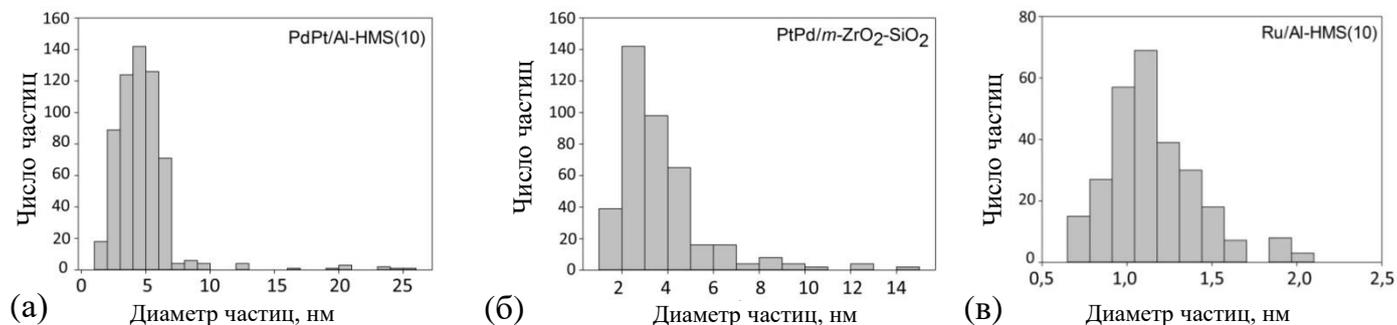


Рисунок 1. Микрофотография ПЭМ и распределение по размерам частиц образцов PtPd/Al-HMS(10) (а), PtPd/*m*-ZrO₂-SiO₂ (б) и Ru/Al-HMS(10) (в)

Согласно данным ПЭМ для образцов Ru/Al-HMS(10) и Ru/Ti-MCM-41(10) размеры частиц рутения на поверхности носителей находятся в диапазонах 1-2 и 1-3 нм соответственно (рис. 1в,

рис. 2а). Частицы рутения в образце Ru/ZSM-5/MCM-41 равномерно распределены по поверхности носителя, их средний размер составляет около 1,7 нм, в небольшом количестве встречаются более крупные частицы до 6 нм (рис. 2б). Для образца Ru/*m*-ZrO₂-SiO₂ наблюдается более широкое распределение частиц по размерам – большинство частиц находится в диапазоне 2-8 нм, наблюдается небольшое число частиц до 12 нм (рис. 2в).

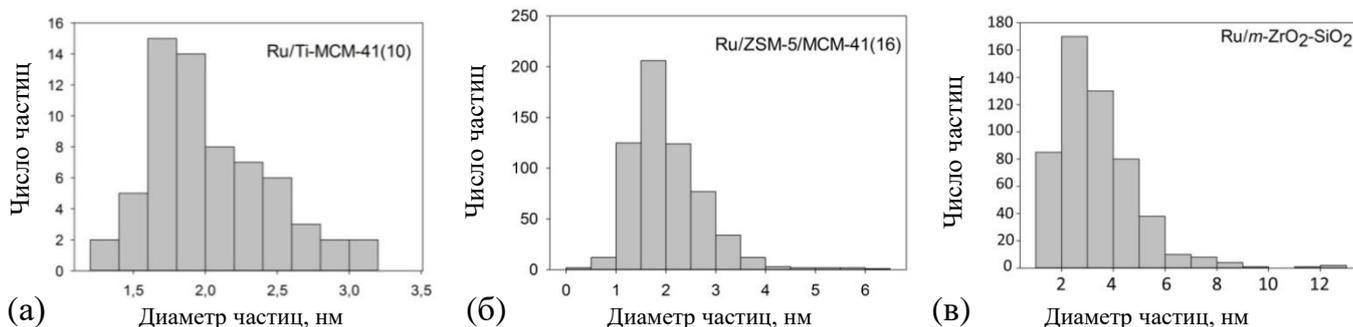


Рисунок 2. Микрофотография ПЭМ и распределение по размерам частиц образцов Ru/Ti-MCM-41(10) (а), Ru/ZSM-5/MCM-41(16) (б) и Ru/*m*-ZrO₂-SiO₂ (в)

После нанесения металла в количестве не более 2 масс. % наблюдалось лишь незначительное снижение удельной площади поверхности образцов (табл. 3). Согласно данным ТПД аммиака образцы на основе алюмосиликатов Al-HMS и ZSM-5/MCM-41 помимо кислотных центров слабой и средней силы обладают сильными кислотными центрами. В материалах Ti-MCM-41 и *m*-ZrO₂-SiO₂ сильных кислотных центров не наблюдается (рис. 3). После нанесения платины и палладия на Al-HMS и *m*-ZrO₂-SiO₂ кислотность в обоих случаях незначительно увеличилась. После нанесения рутения на Al-HMS(10) кислотность также увеличилась. Нанесение рутения на *m*-ZrO₂-SiO₂ частично снизило число кислотных центров в катализаторе. По-видимому, частицы рутения могут связываться преимущественно со слабыми кислотными центрами оксида циркония, что блокирует их и вызывает снижение кислотности. Аналогичная закономерность наблюдалась при нанесении рутения на Ti-MCM-41(10). Кислотность Ru/ZSM-5/MCM-41(16) после нанесения металла практически не изменилась (табл. 3).

Таблица 3. Текстульные и кислотные характеристики катализаторов на основе синтезированных материалов

| | S _{уд.} , м ² /г | Общее число кислотных центров (мкмоль/г NH ₃) |
|--|--------------------------------------|---|
| ZSM-5/MCM-41 | 425 | 1083 |
| Ru/ZSM-5/MCM-41 | 392 | 1087 |
| Al-HMS(10) | 629 | 286 |
| Ru/Al-HMS(10) | 599 | 326 |
| PtPd/Al-HMS(10) | 530 | 317 |
| <i>m</i> -ZrO ₂ -SiO ₂ | 610 | 451 |
| PtPd/ <i>m</i> -ZrO ₂ -SiO ₂ | 515 | 481 |
| Ru/ <i>m</i> -ZrO ₂ -SiO ₂ | 614 | 424 |
| Ti-MCM-41(10) | 928 | 435 |
| Ru/Ti-MCM-41(10) | 828 | 409 |

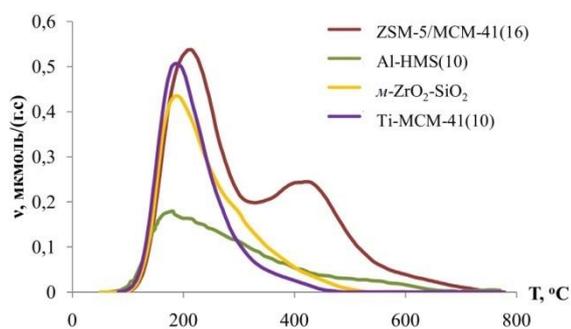


Рисунок 3. Спектры ТПД аммиака структурированных носителей

3. Гидродеоксигенация компонента бионефти – гваякола – в н-додекане

На первом этапе полученные катализаторы были испытаны в гидродеоксигенации модельного соединения бионефти – 2-метоксифенола (гваякола), являющегося одним из мономеров основного компонента биомассы – лигнина – и содержащего гидроксильный ($C_{sp2}OH$) и метоксильный ($C_{sp2}OCH_3$) фрагменты. Такие фрагменты являются наиболее типичными для кислородсодержащих соединений бионефти. В большинстве исследований гидрирование гваякола проводят в 3-5 % растворе длинноцепочечных углеводородов, поэтому нами была исследована гидрирование гваякола в н-додекане (рис. 4).

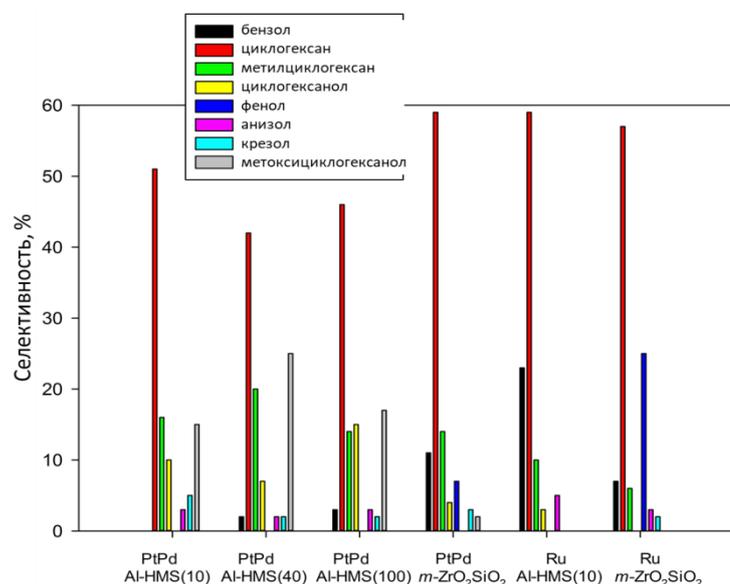


Рисунок 4. Гидродеоксигенация гваякола в н-додекане на разных катализаторах

В присутствии катализаторов на основе благородных металлов при использовании н-додекана в качестве растворителя продуктами ГДО гваякола на всех протестированных катализаторах были 2-метоксициклогексанол, циклогексанол, циклогексан и метилциклогексан, и, в меньшей степени, фенол и бензол. Преимущественно в реакции образовывался циклогексан. Наибольшую активность в гидродеоксигенации гваякола в н-додекане проявил катализатор Ru/м-ZrO₂-SiO₂. Конверсия гваякола на нем составила 96% с селективностью по циклогексану 57% (табл. 4). На платино-палладиевых катализаторах на основе Al-HMS(X), с увеличением отношения Si/Al(X), конверсия гваякола снижалась, что связано с уменьшением общей кислотности образца при снижении в нем содержания алюминия.

4. Гидродеоксигенация компонента бионефти – гваякола – в метаноле

Углеводороды, которые часто используются в качестве растворителя в ГДО модельных соединений, малорастворимы в реальной бионефти, получаемой из лигнина, в силу наличия в ней большого количества полярных кислородсодержащих компонентов и значительного количества воды. Кроме того, необработанная бионефть содержит низкомолекулярные кислоты и спирты, которые могут влиять на протекание процессов гидрирования и деоксигенации. В связи с этим ГДО гваякола исследована в присутствии метанола в качестве второго компонента.

Было исследовано влияние температуры реакции на ГДО гваякола в присутствии PtPd-содержащих катализаторов. При 200°C конверсия гваякола на PtPd-содержащем катализаторе

Таблица 4. Гидродеоксигенация гваякола в н-додекане на разных катализаторах

| Катализатор | Конв. (%) |
|---|-----------|
| PtPd/Al-HMS(10) | 89 |
| PtPd/Al-HMS(40) | 84 |
| PtPd/Al-HMS(100) | 75 |
| PtPd/м-ZrO ₂ -SiO ₂ | 93 |
| Ru/м-ZrO ₂ -SiO ₂ | 96 |
| Ru/Al-HMS(10) | 90 |

Условия: катализатор (0,025 г), гваякол (0,05 г), н-додекан (1 г), 200°C, 5МПа H₂, 3 ч

на основе Al-HMS(100) в метаноле достигала только 4% (табл. 5). Дальнейшее повышение температуры вызвало значительное увеличение конверсии. Количественное превращение гваякола достигнуто при 400°C, однако основными продуктами реакции были полиметилированные фенолы, пирокатехины и циклогексилфенолы – тяжелые продукты метилирования и полимеризации ароматических колец гваякола. Тяжелые продукты детектируются в ГДО гваякола в присутствии метанола уже при 250°C и могут осаждаться на поверхности катализатора и вызывать его дезактивацию. В интервале температур 250-400°C выходы продуктов гидрирования ароматического кольца (циклогексанов и циклогексанолов) и пирокатехина снижались с повышением температуры, тогда как выходы фенола и полиметилированных продуктов увеличивались. Значительное снижение выхода циклогексанов и циклогексанолов с ростом температуры подтверждает, что гидрирование ароматического кольца на металлических активных центрах катализатора предпочтительнее протекает при достаточно низких температурах, а деоксигенация преобладает при высоких температурах. В присутствии метанола достаточная степень конверсии гваякола (не менее 42%) достигается при температуре 300°C, однако при этом реакционная смесь содержит существенное количество продуктов полиметилирования и димеризации.

Таблица 5. Влияние температуры на ГДО гваякола в присутствии PtPd/Al-HMS(100) и метанола

| Температура реакции | 200°C | 250°C | 300°C | 350°C | 400°C |
|--|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| Конверсия гваякола (%) | 4 | 25 | 42 | 87 | 97 |
| Продукты ГДО гваякола | Селективность (%) | | | | |
| Циклогексаны (циклогексан, метилциклогексан) | 3 | 5 | 4 | 1 | 1 |
| Циклогексанолы (циклогексанол, метоксициклогексанол, метилциклогексанол) | 69 | 20 | 11 | 10 | 9 |
| Анизол | 17 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| Фенол | - | 2 | 3 | 12 | 5 |
| Пирокатехин | - | 42 | 42 | 23 | 11 |
| Метилфенолы, метилпирокатехины (крезолы, ксиленол, метилпирокатехин, полиметилпирокатехины, полиметилфенолы) | 11 | 26 | 28 | 39 | 56 |
| Циклогексилфенолы | - | 3 | 10 | 12 | 15 |

Условия: катализатор (0,05 г), субстрат:металл=800:1(мольн.), m(субстрата)=m(МеОН)=0,5 г, 5 МПа Н₂, 3ч

Таким образом, для ГДО гваякола в метаноле в интервале температур 250-400°C характерно образование значительных количеств тяжелых соединений, содержащих несколько шестичленных колец или несколько функциональных метильных/кислородсодержащих групп. Образование таких компонентов может происходить за счет реакций полимеризации (циклогексилфенолы, циклогексилбензолы, циклогексилпирокатехины), а также метилирования и алкилирования ароматического кольца (полиметилфенолы, полиметилбензолы, полиметилкатехины) на кислотных центрах катализаторов.

Влияние кислотности носителя на ГДО гваякола было исследовано с использованием катализаторов состава PtPd/Al-HMS(X) с различным соотношением Si/Al (X) (табл. 6). Конверсия гваякола увеличивалась с уменьшением соотношения Si/Al в носителе. Наибольшая конверсия была достигнута на образце PtPd/Al-HMS(10). По мере того, как концентрация кислотных центров в

носителе возрастала (отношение Si/Al уменьшалось), доля продуктов гидрирования ароматического кольца и частичной деексогениации (циклогексанов и циклогексанолов) уменьшалась, а общий выход метилированных фенолов, пирокатехинов и циклогексилфенолов увеличивался. С повышением кислотности носителя выход пирокатехина также увеличивался.

Таблица 6. Влияние кислотности носителя PtPd/Al-HMS(X) на ГДО гваякола в метаноле

| Катализатор | PtPd/Al-HMS(100) | PtPd/Al-HMS(40) | PtPd/Al-HMS(10) |
|--|-------------------|-----------------|-----------------|
| Конверсия гваякола (%) | 32 | 36 | 43 |
| Продукты ГДО гваякола | Селективность (%) | | |
| Циклогексаны (циклогексан, метилциклогексан) | 6 | 2 | <1 |
| Циклогексанолы (циклогексанол, метоксициклогексанол, метилциклогексанол) | 10 | 12 | 4 |
| Анизол | 2 | 1 | <1 |
| Фенол | 2 | 3 | 5 |
| Пирокатехин | 42 | 43 | 48 |
| Метилфенолы, метилпирокатехины (крезолы, ксиленол, метилпирокатехин, полиметилпирокатехины, полиметилфенолы) | 28 | 29 | 33 |
| Циклогексилфенолы | 10 | 10 | 10 |

Условия: катализатор (0,05 г), субстрат:металл=800:1(мольн.), m(субстрата)=m(МеОН)=0,5 г, 300°C, 5 МПа Н₂, 3ч

Хотя наибольшее значение конверсии было получено на наиболее кислотном катализаторе, высокая кислотность носителя отрицательно влияет на протекание ГДО гваякола в метаноле при повышенной температуре, что выражается в активном метилировании промежуточных соединений и, как следствие, снижении выхода целевых продуктов гидрирования.

Влияние соотношения субстрат:металл в системе на ГДО гваякола было исследовано с использованием PtPd-содержащих катализаторов на основе Al-HMS(10) и *m*-ZrO₂-SiO₂ (табл. 7). При 200°C степень превращения гваякола на катализаторах PtPd/Al-HMS(10) и PtPd/*m*-ZrO₂-SiO₂ при мольном соотношении гваякол/металл, равном 800 (загрузка катализатора 0,05 г), не превышала 5%, что может быть объяснено высокой степенью адсорбции метанола на активных центрах катализатора. Метанол может конкурировать в адсорбции на активных центрах платино-палладиевых частиц с полупродуктами ГДО, предотвращая гидродеоксигенацию гваякола. При большом соотношении гваякол:металл (800:1) основными продуктами ГДО гваякола были крезол, анизол или фенол, а также циклогексанолы.

При увеличении количества катализатора в системе (мольное соотношение гваякол:металл 160) резко возрастала конверсия гваякола, при этом росла доля полностью гидродеоксигенированных продуктов – циклогексана и метилциклогексана (табл. 7). Циклогексаны являлись основными продуктами ГДО гваякола уже при 200°C (60% для PtPd/Al-HMS(10) и 51% для PtPd/*m*-ZrO₂-SiO₂). В ГДО гваякола на PtPd/Al-HMS(10) селективность по пирокатехину и фенолу – продуктам, образующимся при деметилировании и дегидроксилировании гваякола на кислотных центрах катализатора, – была ниже, чем на PtPd/*m*-ZrO₂-SiO₂. Это связано с меньшей кислотностью образца на основе Al-HMS(10) (317 и 481 мкмоль/г NH₃ для PtPd/Al-HMS(10) и PtPd/*m*-ZrO₂-SiO₂ соответственно). При соотношении субстрат:металл 160 катализатор на основе Al-HMS проявил

большую активность в ГДО гваякола в метаноле: конверсия гваякола и селективность по циклоалканам для него были выше по сравнению с PtPd/*m*-ZrO₂-SiO₂.

Таблица 7. ГДО гваякола в метаноле на PtPd-содержащих катализаторах при разных соотношениях субстрат:металл

| Катализатор | PtPd/ Al-HMS(10) | | PtPd/ <i>m</i> -ZrO ₂ -SiO ₂ | |
|--|-------------------|-------|--|-------|
| | 800:1 | 160:1 | 800:1 | 160:1 |
| Отношение гваякол:металл (мольн.) | 800:1 | 160:1 | 800:1 | 160:1 |
| Конверсия гваякола (%) | 4 | 80 | 5 | 45 |
| Продукты ГДО гваякола | Селективность (%) | | | |
| Циклогексан | 2 | 53 | 1 | 38 |
| Метилциклогексан | 1 | 7 | 1 | 13 |
| Циклогексанол | 20 | 1 | 15 | 5 |
| Метоксициклогексанол | 49 | - | 47 | 1 |
| Анизол | 17 | 4 | 7 | 1 |
| Фенол | - | 2 | 9 | 11 |
| Пирокатехин | - | 6 | - | 9 |
| Крезол | 11 | 1 | 20 | 5 |
| Метилпирокатехин | - | 2 | - | 3 |
| Полиметилфенолы, полиметилпирокатехины | - | 21 | - | 11 |
| Циклогексилфенолы | - | 3 | - | 3 |

Условия: катализатор (0,05 г или 0,25 г), m(субстрата)=m(МеОН)=0,5 г, 200°С, 5 МПа Н₂, 3 ч

Как и для PtPd-содержащих катализаторов, для образцов Ru/*m*-ZrO₂-SiO₂ и Ru/Al-HMS(10) при 200°С конверсия гваякола в метаноле не превышала 4% при отношении субстрат:металл, равном 800 (табл. 8).

Таблица 8. ГДО гваякола в метаноле на Ru-содержащих катализаторах при разных соотношениях субстрат:металл

| Катализатор | Ru/Al-HMS(10) | | | Ru/ <i>m</i> -ZrO ₂ -SiO ₂ | | |
|--|-------------------|-------|-------|--|-------|-------|
| | 3 ч | 3 ч | 6 ч | 3 ч | 3 ч | 6 ч |
| Отношение гваякол:металл (мольн.) | 800:1 | 160:1 | 160:1 | 800:1 | 160:1 | 160:1 |
| Конверсия гваякола (%) | 4 | 85 | 100 | 3 | 80 | 100 |
| Продукты ГДО гваякола | Селективность (%) | | | | | |
| Циклогексан | 8 | 62 | 72 | 5 | 52 | 60 |
| Метилциклогексан | 2 | 15 | 6 | - | 11 | 8 |
| Циклогексанол | 26 | 11 | 10 | 10 | 6 | 5 |
| Метоксициклогексанол | 57 | 8 | 3 | 43 | 8 | 3 |
| Анизол | 7 | - | - | 7 | 4 | 2 |
| Фенол | - | 3 | - | 26 | 8 | 6 |
| Пирокатехин | - | - | - | - | 4 | 1 |
| Крезол | - | 1 | 5 | 9 | 2 | 3 |
| Метилпирокатехин | - | - | - | - | 3 | 4 |
| Полиметилфенолы, полиметилпирокатехины | - | - | 4 | - | 2 | 8 |
| Циклогексилфенолы | - | - | <1 | - | - | 1 |

Условия: катализатор (0,05 г или 0,25 г), m(субстрата)=m(МеОН)=0,5 г, 200°С, 5 МПа Н₂

При меньшем отношении гваякол:металл в системе Ru-содержащие катализаторы продемонстрировали большую активность в гидродеоксигенации, чем PtPd-содержащие катализаторы, что привело к значительному увеличению доли циклоалканов. Это может быть

связано с более прочной адсорбцией метанола на поверхности платино-палладиевых частиц по сравнению с рутениевыми. ГДО гваякола на Ru-содержащих катализаторах протекает по схеме, аналогичной описанной выше для PtPd катализаторов, за исключением практически полного отсутствия фракции метилфенолов, метилпирокатехинов и циклогексилфенолов, особенно для Ru/Al-HMS(10). Суммарное содержание продуктов ГДО, содержащих ароматические фрагменты, на Ru/Al-HMS(10) не превышало 4% (200°C, 3 ч). Для Ru/m-ZrO₂-SiO₂ катализатора суммарная доля этих продуктов составила 23%.

При увеличении времени реакции до 6 часов было достигнуто количественное превращение гваякола с дальнейшим ростом доли полностью гидродеоксигенированных продуктов. Селективность по циклогексану возрастала, а селективность по метилциклогексану снижалась, что указывает на протекание деметилирования последнего на кислотных центрах катализатора с течением времени. Несмотря на значительное увеличение выхода циклогексанов, доля нежелательных метилфенолов и метилпирокатехинов в продуктах реакции также растет с увеличением времени реакции ГДО гваякола в метаноле.

ГДО гваякола на бифункциональных катализаторах, содержащих как металлические, так и кислотные центры, в присутствии метанола происходит по нескольким параллельным маршрутам (рис. 5а).

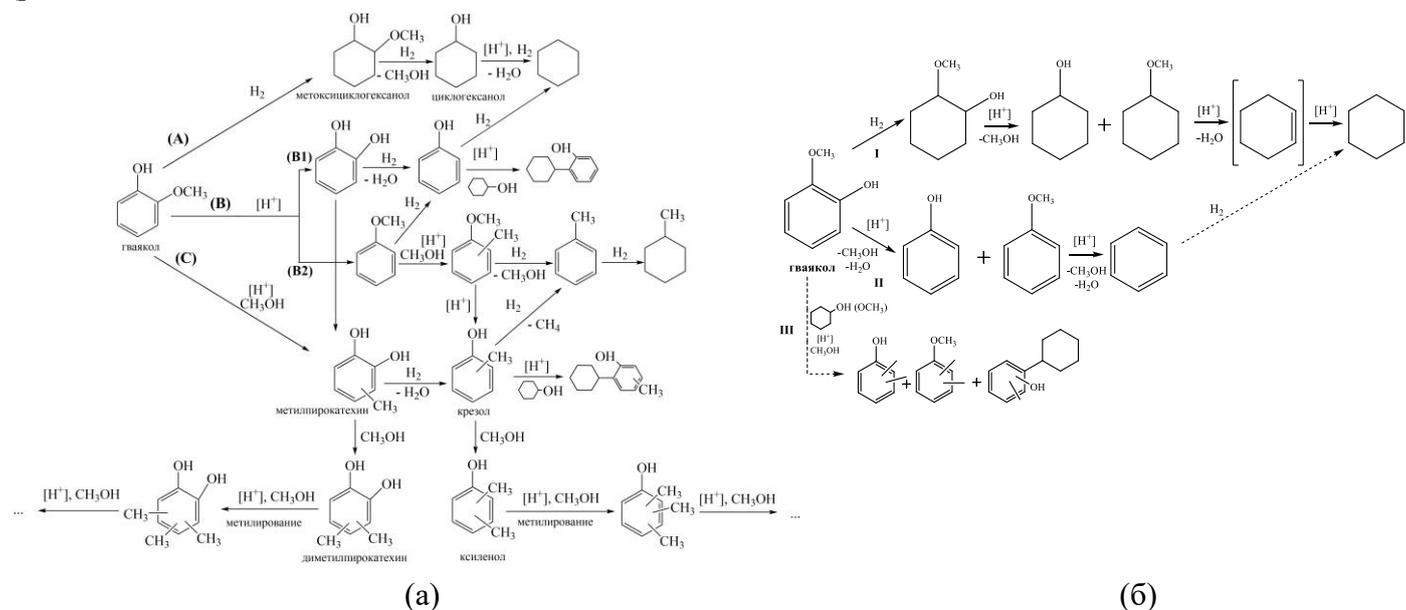


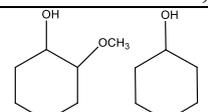
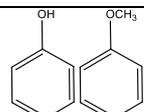
Рисунок 5. Маршруты гидродеоксигенации гваякола в присутствии метанола (а) и воды (б)

На металлических активных центрах протекает гидрирование ароматического кольца с последующей деоксигенацией кислородсодержащих групп (рис. 5а, путь А). На кислотных центрах могут протекать реакции деметилирования, деметоксилирования и дегидроксилирования с образованием пирокатехина, фенола или анизола, которые подвергаются дальнейшей деоксигенации и гидрированию (рис. 5а, путь В). Важной особенностью ГДО гваякола в присутствии метанола является метилирование с образованием полиметилфенолов, полиметилпирокатехинов и циклогексилфенолов (рис. 5а, путь С). Эти реакции могут оказывать существенное влияние на достижение высокой селективности по продуктам гидрирования и деоксигенации фенольных компонентов бионефти. Ингибирование процессов метилирования может быть осуществлено за счет подбора катализатора и оптимальных условий реакции.

5. Гидродеоксигенация фенолсодержащих компонентов бионефти в водной среде

Поскольку помимо низкомолекулярных легкокипящих органических соединений, таких как метанол, бионефть содержит большое количество воды (до 30% в зависимости от состава исходной биомассы), было изучено ее влияние на протекание гидрооблагораживания гваякола. По сравнению с ГДО гваякола в метаноле в присутствии воды ГДО гваякола протекает по более простым маршрутам (рис. 5б): прямое гидрирование ароматического кольца с последующей деоксигенацией $-\text{OCH}_3$ или $-\text{OH}$ группы (рис. 5б, I), либо прямая деоксигенация до фенола или анизол (пирокатехин в смеси обнаружен не был) с последующим гидрогенолизом фенола (анизол) с образованием бензола и его гидрированием до циклогексана (рис. 5б, II). Образование метилфенолов и циклогексилфенолов практически не наблюдается (рис. 5б, III). На протекание ГДО гваякола влияет природа носителя (табл. 9).

Таблица 9. ГДО гваякола в водной среде на различных Ru-содержащих катализаторах на основе мезопористых носителей

| Катализатор | Конверсия гваякола, % | Селективность, % | | | |
|---|-----------------------|---|---|--|---|
| | |  |  |  |  |
| Ru/Al-HMS(10) | 76 | 2 | 34 | 54 | 10 |
| Ru/m-ZrO ₂ -SiO ₂ | 22 | 8 | 7 | 67 | 18 |
| Ru/Ti-MCM-41(10) | 100 | - | 27 | 73 | - |

Условия: кат-р (0,1 г, 1 масс. % Ru), субстрат:металл=400:1(мольн.), m(субстрата)=m(H₂O)=0,5 г, 200°C, 5 МПа H₂, 3 ч

Рутенийсодержащий катализатор на основе мезопористого *m*-ZrO₂-SiO₂ проявил существенно меньшую активность в ГДО гваякола в воде по сравнению с Ru/Al-HMS. Особенностью гидродеоксигенации фенолов в присутствии Ru/*m*-ZrO₂-SiO₂ являлось менее селективное образование циклоалканов; в продуктах реакции также присутствовали бензол и кислородсодержащие ароматические соединения. В реакции с использованием Ru/Ti-MCM-41 была достигнута полная конверсия субстрата до циклогексанолов и циклогексана. Превращение гваякола на Ru/Ti-MCM-41 протекает преимущественно по одному маршруту (рис. 5б, I): гидрирование ароматического кольца на металлических центрах с последующей деоксигенацией кислородсодержащих групп на кислотных центрах носителя. Несмотря на то, что показатель конверсии гваякола на катализаторе Ru/Ti-MCM-41 был выше, чем на Ru/Al-HMS и Ru/*m*-ZrO₂-SiO₂, его деоксигенирующая способность оказалась ниже – реакция ГДО протекала с меньшим выходом продуктов, не имеющих в составе кислородсодержащих групп. Это можно объяснить меньшей кислотностью образца на основе микро-мезопористого Ti-MCM-41(10) и отсутствием в носителе сильных кислотных центров.

Для оценки влияния носителя, который обладает микро-мезопористой структурой и высокой кислотностью, в реакции ГДО гваякола была изучена активность катализатора Ru/ZSM-5/MCM-41 в интервале температур 130-290°C. При 130°C конверсия гваякола составляла 45%; при повышении температуры до 150°C конверсия резко возросла до 98%. В интервале температур 150-210°C показатель конверсии гваякола был близок к 100%. В интервале температур 230-290°C конверсия гваякола снижалась (рис. ба).

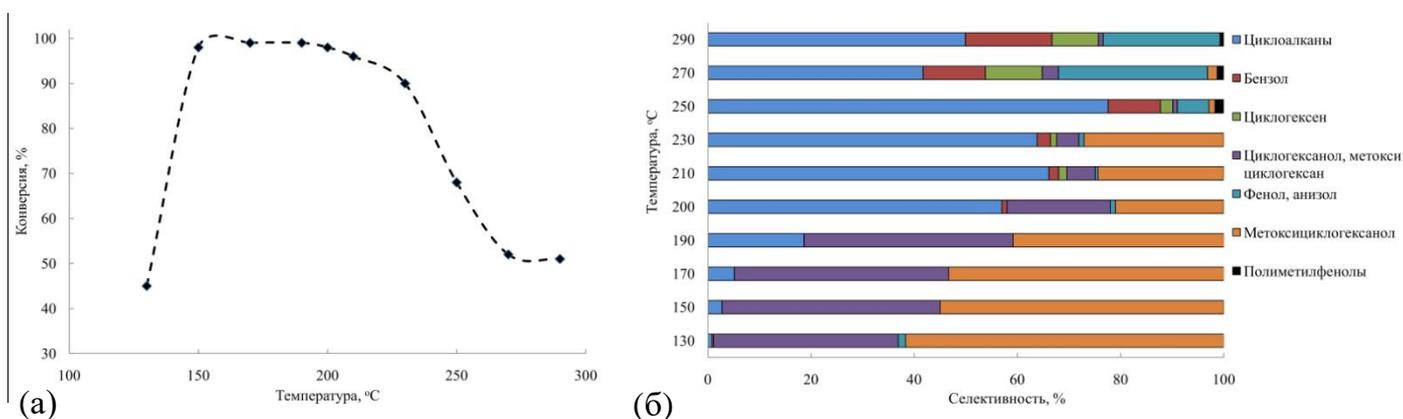


Рисунок 6. Зависимость конверсии гваякола от температуры (а) и распределение продуктов (б) после ГДО в присутствии Ru/ZSM-5/MCM-41 и воды. Условия: 1%Ru/ZSM-5/MCM-41(16) (0,05 г), субстрат:металл=400:1(мольн.), $m(\text{субстрата})=m(\text{H}_2\text{O})=0,25 \text{ г}$, 200°C, 5 МПа H_2 , 3 ч

ГДО гваякола при 130°C привела к образованию продуктов прямого гидрирования ароматического кольца – метоксициклогексанола с селективностью 62%, циклогексанола и метоксициклогексана – 36%, суммарно (рис. 6б). При повышении температуры до 190°C содержание метоксициклогексанола снижалось до 41%, суммарное количество циклогексанола и метоксициклогексана оставалось на уровне ~ 40%; при этом наблюдалось постепенное увеличение селективности по циклоалканам (циклогексан, в следовых количествах – метилциклогексан, метилциклопентан) до 19%. При 210°C содержание метоксициклогексанола, циклогексанола и метоксициклогексана снижалось; при этом резко возрастала селективность по циклоалканам – до 66%. Также в продуктах реакции были обнаружены продукты прямой деоксигенации гваякола – анизол и фенол (1%), бензол (2%) и циклогексен (2%). При дальнейшем повышении температуры до 250°C увеличилась доля циклоалканов при снижающейся концентрации метоксициклогексана и циклогексанолов, и росла селективность по ароматическим соединениям. При 250°C была достигнута максимальная селективность по циклоалканам (78%); другими основными продуктами реакции являлись бензол (10%), фенол и анизол (6%). Только при этой температуре в небольших количествах были обнаружены более тяжелые продукты ГДО гваякола – полиметилфенолы ($\leq 2\%$). Дальнейшее повышение температуры до 270°C привело к резкому снижению доли циклоалканов до 42%. Суммарное содержание циклогексанола, метоксициклогексана и метоксициклогексанола не превышало 5%. При этом возросла доля фенола и анизола (до 29%), а также бензола (12%) и циклогексена (11%). Повышение температуры до 290°C не внесло существенных изменений в распределение продуктов реакции. При этих температурах полиметилфенолы обнаружены в следовых количествах ($<2\%$), и рост их доли не наблюдался.

ГДО гваякола в воде в присутствии Ru/ZSM-5/MCM-41 протекает по описанному маршруту (рис. 5б). При температурах до 210°C преобладает прямое гидрирование ароматического кольца (рис. 5б, I). При 210°C начинает протекать побочный процесс – прямая деоксигенация гваякола с образованием фенола и анизола, затем бензола, с последующим его гидрированием до циклогексана (рис. 5б, II). С повышением температуры этот маршрут протекает активнее – при 290°C селективность по бензолу составляет 19%. В реакции ГДО гваякола в присутствии катализатора Ru/ZSM-5/MCM-41, обладающего высокой кислотностью (1087 мкмоль/г) и микро-мезопористой структурой, селективность по полиметилфенолам не превышает 2% даже при повышенных

температурах (>250°C). Развитая иерархическая структура носителя ZSM-5/MCM-41 обеспечивает максимальный доступ реагентов к активным центрам катализатора, что выражается в высоких показателях конверсии гваякола при умеренных температурах реакции. Однако при температурах выше 250°C наблюдается снижение конверсии гваякола.

В присутствии воды ГДО других фенолсодержащих компонентов бионефти протекает по схожей для гваякола схеме – по двум основным маршрутам. Для сложных молекул, таких как ванилин, эвгенол, метоксибензиловый спирт, степень конверсии и деоксигенации определяется стерическими ограничениями, возникающими при подходе объемных молекул к активным центрам катализатора и протеканием побочных реакций, связанных с природой функциональных групп. Рутенийсодержащие катализаторы оказались более активны в гидродеоксигенации фенолов в водной среде, чем в метаноле: они проявляли высокую активность при меньших температурах и большем мольном отношении субстрат/металл.

6. Гидродеоксигенация компонента бионефти – фурфурола – в водной среде

В присутствии воды была изучена ГДО компонента бионефти – фурфурола – на активном в превращении фенольных компонентов бионефти катализаторе Ru/Al-HMS(10). В результате ГДО фурфурола в воде на катализаторе Ru/Al-HMS(10) образуется многокомпонентная смесь продуктов – C₄-C₅ спиртов, тетрагидрофуранов, циклопентанола, тетрагидрофурфурилового спирта (ТГФС) и продуктов конденсации (рис. 7).

Зависимость выхода продуктов ГДО фурфурола от времени проведения реакции изучали при 200°C и 5 МПа H₂ (рис. 7а).

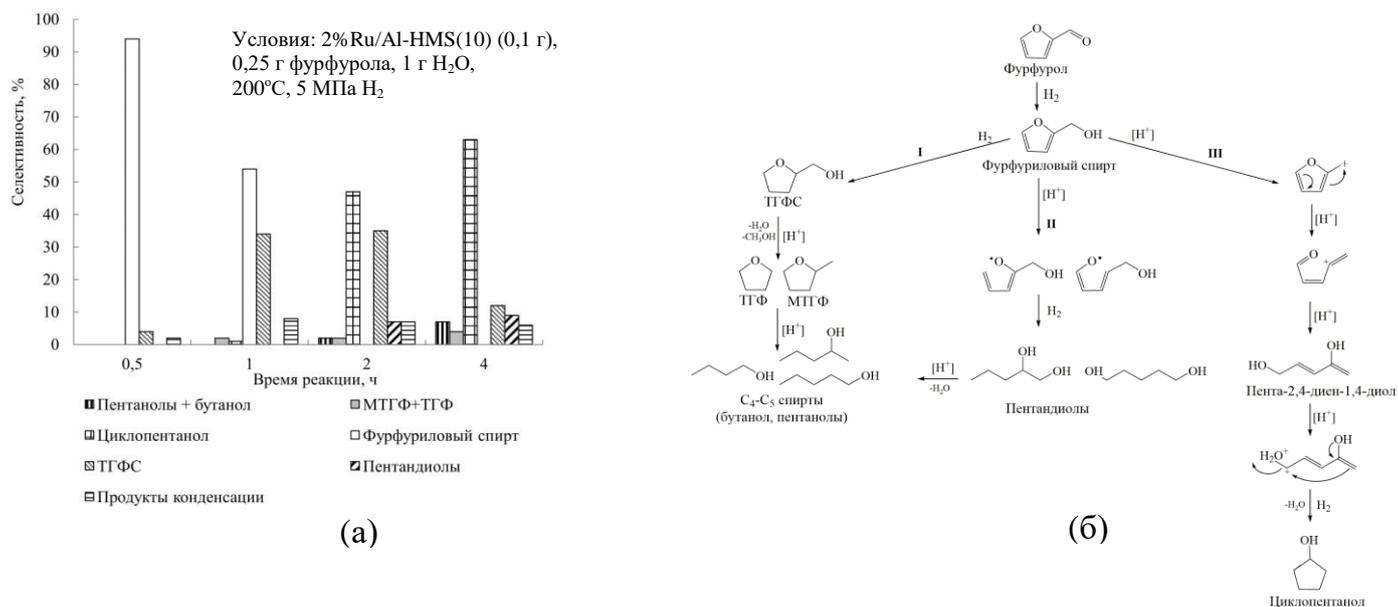


Рисунок 7. Распределение продуктов ГДО фурфурола при различном времени реакции (а) в присутствии катализатора Ru/Al-HMS(10) и воды. Возможные маршруты ГДО фурфурола в присутствии воды (б)

Через 0,5 ч конверсия фурфурола составила 35%, основным продуктом являлся фурфуриловый спирт (94%). В небольших количествах образовывались ТГФС (4%) и продукты конденсации (2%). После 1 ч конверсия фурфурола достигла 90%, при этом наблюдалось снижение селективности по фурфуриловому спирту до 54% и возрастание доли ТГФС до 34%. В небольших количествах обнаружены метилтетрагидрофуран, тетрагидрофуран (МТГФ+ТГФ; 2%) и

циклопентанол (1%). Через 1 ч содержание продуктов конденсации составило 7%, при дальнейшем увеличении времени оно практически не менялось. Через 2 ч конверсия фурфурола достигла 100%, фурфуриловый спирт не был обнаружен в реакционной смеси, выход ТГФС составил 35%. Существенно возросла доля циклопентанола – до 47%. В реакционной смеси впервые были обнаружены продукты раскрытия фуранового кольца – пентандиолы (2%) и одноатомные C₄-C₅ спирты (пентанолы и бутанол; 7%). При увеличении времени реакции до 4 ч доля ТГФС снизилась до 12%, выход циклопентанола возрос до 62%. Наблюдалось небольшое увеличение доли МТГФ+ТГФ (4%), C₄-C₅ спиртов (7%) и пентандиолов (9%).

При 200 и 300°C была исследована ГДО фурфурола на рутенийсодержащих катализаторах на основе различных мезопористых носителей (Al-HMS, *m*-ZrO₂-SiO₂, Ti-MCM-41) (табл. 10). При 200°C за 2 ч Ru/*m*-ZrO₂-SiO₂ проявил меньшую активность по сравнению с Ru/Al-HMS(10) и Ru/Ti-MCM-41(10): в его присутствии не была достигнута полная конверсия субстрата; основным продуктом реакции являлся ТГФС.

Таблица 10. ГДО фурфурола в водной среде на различных Ru-содержащих катализаторах на основе мезопористых носителей

| Катализатор | Ru/Al-HMS(10) | | Ru/ <i>m</i> -ZrO ₂ -SiO ₂ | | Ru/Ti-MCM-41(10) | |
|---------------------------------------|-------------------|-------|--|-------|------------------|-------|
| | 200°C | 300°C | 200°C | 300°C | 200°C | 300°C |
| Конверсия фурфурола (%) | 100% | 100% | 86% | 100% | 100% | 100% |
| Продукты ГДО | Селективность (%) | | | | | |
| C ₄ -C ₅ спирты | 2 | 36 | <1 | 3 | 9 | 15 |
| МТГФ, ТГФ | 2 | 17 | <1 | 3 | 7 | 13 |
| Циклопентанол | 47 | 14 | <1 | 21 | 9 | 39 |
| ТГФС | 35 | 7 | 84 | 50 | 21 | 14 |
| Пентандиолы | 7 | 2 | 9 | 7 | 45 | 16 |
| Продукты конденсации | 7 | 23 | 4 | 15 | 10 | 2 |

Условия: катализатор (0,1 г, 2 масс. % Ru), 0,25 г фурфурола, 1 г H₂O, 200°C, 5 МПа H₂, 2 ч

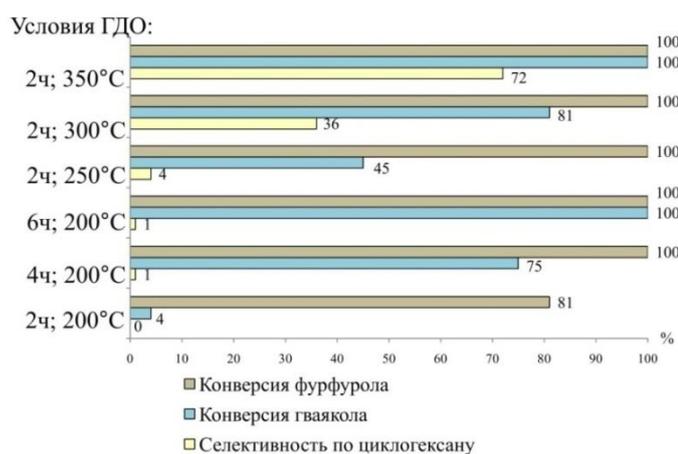
Для других катализаторов при 200°C через 2 ч наблюдалась более сложная смесь продуктов. Общей чертой ГДО для исследованных систем являлось увеличение содержания линейных C₄-C₅ спиртов и тетрагидрофуранов при повышении температуры. Наибольший выход этих компонентов был получен в присутствии катализатора Ru/Al-HMS(10) при 300°C. С повышением температуры реакции на всех исследуемых катализаторах наблюдалось снижение доли пентандиолов и ТГФС. На катализаторах Ru/*m*-ZrO₂-SiO₂ и Ru/Al-HMS(10) при повышении температуры наблюдалось увеличение доли тяжелых продуктов конденсации, что связано с высокой кислотностью образцов. В присутствии содержащего сильные кислотные центры Ru/Al-HMS(10), селективность по продуктам конденсации была выше по сравнению с Ru/*m*-ZrO₂-SiO₂. В присутствии наименее кислотного катализатора Ru/Ti-MCM-41(10) в ГДО при 300°C в течение 2 ч тяжелых компонентов, содержащих несколько фурановых колец, практически не наблюдалось.

Особенностью ГДО фурфурола в присутствии воды и бифункционального катализатора является его превращение по нескольким маршрутам, что приводит к широкому спектру соединений в продуктах реакции (рис. 7б). Первоначально происходит восстановление карбонильной группы фурфурола с образованием фурфурилового спирта и его гидрирование до ТГФС. Наличие в реакционной смеси тетрагидрофуранов позволяет предположить, что в ходе ГДО протекает

дегидроксилирование ТГФС на кислотных центрах катализатора до МТГФ или ТГФ (рис. 7б, I). Возможно дальнейшее раскрытие тетрагидрофуранового кольца, сопровождающееся образованием пентанолов и бутанола; последний был обнаружен в реакционной смеси в количествах не более 1-2%. В ГДО фурфурола в присутствии воды на Ru-содержащих катализаторах образование спиртов возможно по другому механизму (рис. 7б, II) – через раскрытие фуранового кольца по связям C₂–O или C₅–O с последующим гидрированием образованных интермедиатов до пентандиолов с линейной или разветвленной цепью. Пентандиолы в условиях ГДО могут подвергаться дальнейшей ступенчатой деоксигенации с образованием пентанолов и бутанолов. Раскрытие фуранового кольца, в присутствии катализатора, обладающего кислотными центрами, может также приводить к образованию цикlopентанола (рис. 7б, III). Сильное взаимодействие фурфурола с поверхностью оксофильного рутения приводит преимущественно к образованию продуктов раскрытия кольца – C₄-C₅ спиртов.

6. Гидродеоксигенация гваякола в присутствии фурфурола

Для приближения состава модельной смеси к составу бионефти исследована ГДО гваякола при введении в систему фурфурола на Ru/Al-HMS(10) в присутствии воды. Результаты интерпретировали с точки зрения влияния фурфурола на гидродеоксигенацию гваякола (рис. 8). При 200°C через 2 ч конверсия гваякола в присутствии фурфурола составила только 4% (при конверсии фурфурола 81%). Циклогексан в продуктах реакции не обнаружен; реакционная смесь содержала



циклогексанола. При 200°C увеличение времени реакции до 6 ч привело к полному превращению обоих субстратов, однако гидрирования-деоксигенации гваякола с образованием циклогексана при этом не происходило. При 250°C через 2 ч конверсия гваякола составила 45% с селективностью по циклогексану 4%. При 350°C через 2 ч достигнута полная конверсия гваякола с выходом циклогексана – 72%.

Рисунок 8. ГДО гваякола в присутствии фурфурола в воде на Ru/Al-HMS(10) при различных условиях. Условия: 2%Ru/Al-HMS(10) (0,1 г), 0,25 г фурфурола, 0,5 г гваякола, 0,5 г H₂O, 5 МПа H₂

Введение фурфурола в реакционную смесь снижает активность Ru/Al-HMS(10), что объясняется конкурентной адсорбцией субстратов – фурфурол и продукты его гидродеоксигенации прочно адсорбируются на активных центрах катализатора, из-за чего при малых временах реакции превращения гваякола практически не происходит. Повышению конверсии гваякола способствует увеличение времени и температуры реакции. Присутствие гваякола в реакционной смеси практически не оказывало влияния на степень превращения фурфурола – конверсия фурфурола достигла 100% при 200°C при проведении реакции свыше 2 часов.

7. Гидрооблагораживание бионефти

После гидрооблагораживания бионефти при 200°C и 5 МПа H₂ на катализаторе Ru/Al-HMS(10) помимо газа и угля были получены две фракции: легкая светло-коричневая водная фракция (ЛОФ) и тяжелая темно-коричневая органическая фракция (ТОФ) (табл. 11).

Таблица 11. Распределение продуктов ГДО бионефти при различных начальных давлениях водорода на катализаторе Ru/Al-HMS(10)

| Начальное давление водорода | Выходы продуктов гидрооблагораживания бионефти | | | |
|-----------------------------|--|-----------------------------|------------------------------------|-----------|
| | Газы (%) | Жидкие продукты (%) | | Уголь (%) |
| | | Легкая водная фракция (ЛВФ) | Тяжелая органическая фракция (ТОФ) | |
| 5 МПа | 18,2 | 60,5 | 20,2 | 1,1 |
| 8.5 МПа | 13,7 | 40,3 | 44,0 | 1,0 |

Условия: 2%Ru/Al-HMS(10), 0,5 г катализатора, 3,5 г бионефти, 2,3 г бутанола, 200°C, 6 ч

При увеличении давления водорода до 8,5 МПа бионефть также разделялась на две фракции, при этом выход ТОФ, представляющей целевым продуктом ГДО бионефти, в два раза превышал выход ЛОФ, полученной при 5 МПа H₂. ТОФ, полученная при более высоком давлении водорода, обладала меньшей вязкостью. По сравнению с исходной облагороженная бионефть характеризуется бóльшим значением pH (табл. 12). Легкая фракция облагороженной бионефти содержит около 30 масс. % воды, однако остаточное количество воды присутствует и в органической фракции. ТОФ продукта, полученного при 5 МПа H₂, содержала меньше воды (9,7 масс. %) по сравнению с ТОФ бионефти, облагороженной при более высоком давлении водорода (14,4 масс. % H₂O).

Таблица 12. Характеристики бионефти и продуктов ее гидрооблагораживания на катализаторе Ru/Al-HMS(10)

| Свойства | ЛОФ ГДО-бионефти | | ТОФ ГДО-бионефти | | Бионефть |
|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------|
| | 200°C, 5 МПа H ₂ | 200°C, 8,5 МПа H ₂ | 200°C, 5 МПа H ₂ | 200°C, 8,5 МПа H ₂ | |
| Условия ГДО | | | | | - |
| Содержание воды (масс. %) | 29,8 | 30,5 | 9,7 | 14,4 | 28,1 |
| pH | 4,0 | 4,6 | 4,4 | 5,0 | 3,5 |

Условия: 2%Ru/Al-HMS(10), 0,5 г катализатора, 3,5 г бионефти, 2,3 г бутанола, 200°C, 6 ч

Традиционно результаты экспериментов по гидрооблагораживанию бионефти представляются в виде диаграммы Ван Кревелена, характеризующей элементный состав продуктов ГДО в виде атомных соотношений O/C и H/C (рис. 9). При ГДО большая часть кислорода переходит в водную фазу и наблюдается снижение отношения O/C; насыщение бионефти водородом и гидрирование ее компонентов сопровождается увеличением отношения H/C. Данные на диаграмме приведены за вычетом

водорода и кислорода, содержащихся в молекулах воды, присутствующей в бионефти и в ТОФ облагороженного продукта (т.е. в пересчете на сухое вещество). После гидрооблагораживания при 5 МПа H₂ ТОФ характеризовалась отношениями H/C и O/C, равными 1,61 и 0,28 соответственно. При повышении давления водорода отношение H/C существенно увеличилось до 1,83, отношение

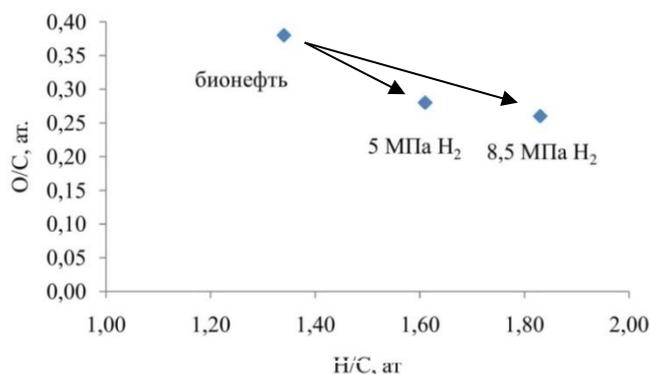


Рисунок 9. Диаграмма ван Кревелена для бионефти и ТОФ ГДО-бионефти.

O/C оставалось на относительно том же уровне – 0,26. Это свидетельствует о более активном гидрировании бионефти при повышении давления водорода в системе, однако на степень деоксигенации оно не оказывает существенного влияния.

Основные результаты и выводы

1. Синтезированы структурированные мезопористые силикатные материалы Al-HMS и *m*-ZrO₂-SiO₂, а также микро-мезопористые композиты Ti-MCM-41 и ZSM-5/MCM-41. С использованием физико-химических методов установлено, что наибольшей удельной площадью поверхности (928 м²/г) характеризуется материал Ti-MCM-41, размер пор которого составляет 4,6 нм. Максимальные значения кислотности достигаются для микро-мезопористого композита ZSM-5/MCM-41 (около 1000 мкмоль/г NH₃), в то время как для алюминий-, титан- и цирконийсодержащих силикатов это значение не превышает 451 мкмоль/г NH₃. На основе синтезированных материалов получены катализаторы, содержащие платино-палладиевые или рутениевые наночастицы. Показано, что структура носителя определяет размерные характеристики частиц металлической фазы катализатора. Для платино-палладиевых катализаторов средний размер частиц составляет 2-10 нм, встречаются более крупные частицы. Для рутениевых катализаторов на основе ZSM-5/MCM-41, Al-HMS и Ti-MCM-41 размер частиц активной фазы не превышает 6 нм, а в случае *m*-ZrO₂-SiO₂ – 12 нм.

2. Показано, что платино-палладиевые и рутениевые катализаторы на основе Al-HMS и *m*-ZrO₂-SiO₂ проявляют высокую активность в гидродеоксигенации компонента бионефти – гваякола – в *n*-додекане (200°C, 5 МПа H₂, 3 ч) при конверсии не менее 75%. Наибольшей активностью в гидродеоксигенации гваякола в *n*-додекане обладает катализатор Ru/*m*-ZrO₂-SiO₂, при использовании которого конверсия субстрата достигает 96% с селективностью по циклогексану – продукту полной гидродеоксигенации гваякола – 57%.

3. Установлено, что при проведении гидродеоксигенации гваякола в метаноле активность рутениевых катализаторов на основе Al-HMS и *m*-ZrO₂-SiO₂ выше, чем платино-палладиевых. При 200°C, давлении водорода 5 МПа и отношении субстрат:металл, равном 160, за 3 ч на катализаторе Ru/Al-HMS(10) конверсия достигает 85% с селективностью по циклогексану 62%.

4. На примере платино-палладиевых катализаторов на основе Al-HMS показано, что с увеличением общей кислотности носителя конверсия гваякола в метаноле увеличивается, при этом доля продуктов гидрирования ароматического кольца снижается, а основными продуктами являются пирокатехин и полиметилфенолы (300°C, 5 МПа H₂, отношение субстрат:металл 800, 3 ч).

5. Установлено, что активность рутениевых катализаторов в гидродеоксигенации замещенных фенолов до циклоалканов в водной среде выше, чем в метаноле, и возрастает в ряду: Ru/*m*-ZrO₂-SiO₂ > Ru/Ti-MCM-41 ~ Ru/Al-HMS > Ru/ZSM-5/MCM-41. При 210°C, давлении водорода 5 МПа и мольном отношении субстрат:металл, равном 400, за 3 ч конверсия гваякола на Ru/ZSM-5/MCM-41 составляет 97% с селективностью по циклогексану 67%.

6. Показано, что при гидродеоксигенации фурфурола в водной среде активность рутениевых катализаторов убывает в ряду: Ru/Al-HMS ~ Ru/Ti-MCM-41 > Ru/*m*-ZrO₂-SiO₂, а состав продуктов реакции зависит от природы носителя. На Ru/Al-HMS(10) преимущественно образуется циклопентанол (с выходом 47%), на Ru/Ti-MCM-41(10) – пентандиолы (с выходом 45%) при количественной конверсии фурфурола (200°C, 5 МПа H₂, 2 ч). На Ru/*m*-ZrO₂-SiO₂ конверсия

субстрата составляет 86%, а основным продуктом реакции является тетрагидрофурфуриловый спирт, селективность по которому достигает 84%.

7. Установлено, что активность катализатора Ru/Al-HMS(10) в гидродеоксигенации гваякола при введении в систему фурфурола в водной среде снижается. С повышением температуры активность катализатора возрастает: при температуре 200°C и давлении водорода 5 МПа за 2 ч конверсия гваякола в присутствии фурфурола составляет 4% (циклогексан в продуктах реакции не обнаружен), а при 350°C она достигает количественных значений с выходом циклогексана 72%. Присутствие гваякола в системе практически не оказывает влияния на степень превращения фурфурола.

8. Показано, что при использовании катализатора Ru/Al-HMS(10), активного в превращении соединений фенольного и фуранового ряда и обладающего оптимальной кислотностью, для гидрооблагораживания бионефти, характеризующейся отношениями Н/С и О/С – 1,32 и 0,37, при температуре 200°C давлении водорода 8,5 МПа за 6 ч выход органической фракции достигает 44%, а значения Н/С и О/С составляют 1,83 и 0,26 соответственно.

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 02.00.13 – «Нефтехимия»:

1) **Roldugina E.A.**, Naranov E.R., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts // Applied Catalysis A: General, 2018, V. 553, P. 24–35. Impact Factor: **4,63**.

2) Naranov E.R., Dement'ev K.I., Gerzeliev I.M., Kolesnichenko N.V., **Roldugina E.A.**, Maksimov A.L. The role of zeolite catalysis in modern petroleum refining: contribution from domestic technologies // Petroleum Chemistry, 2019, V. 59, № 3, P. 247–261. Impact Factor: **0,991**.

3) **Ролдугина Е.А.**, Глотов А.П., Исаков А.Л., Максимов А.Л., Винокуров В.А., Караханов Э.А. Рутениевые катализаторы на основе микро-мезопористого носителя ZSM-5/MCM-41 для гидродеоксигенации гваякола в присутствии воды // Журнал прикладной химии, 2019, Т. 92, № 8, С. 1079–1088. Импакт-фактор РИНЦ: нет // Перевод: Russian Journal of Applied Chemistry, 2019, Vol. 92, No. 8, P. 1170–1178. Impact Factor: **0,508**.

4) **Ролдугина Е.А.**, Шаяхметов Н.Н., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидродеоксигенация фурфурола в присутствии рутениевых катализаторов на основе мезопористого носителя Al-HMS // Журнал прикладной химии, 2019, Т. 92, № 9, С. 1214–1224. Импакт-фактор РИНЦ: нет // Перевод: Russian Journal of Applied Chemistry, 2019, Vol. 92, No. 9, P. 1306–1315. Impact Factor: **0,508**.

Иные публикации:

1) **Ролдугина Е.А.**, Наранов Е.Р. Гидрирование бионефти и гваякола на катализаторах, содержащих мезопористые оксиды алюминия и циркония // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015». – Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2015. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM). – С.1.

2) **Ролдугина Е.А.** Гидродеоксигенация гваякола в присутствии Pt, Pd, Ru-содержащих катализаторов на основе мезопористых силикатов алюминия и циркония // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016». – Отв. ред. И.А.

Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2016. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM). – С.1.

3) **Roldugina E.A.**, Kardashev S.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A., Hydrotreatment of guaiacol and bio-oil using bifunctional catalysts of noble metals supported on mesoporous zirconia and aluminosilicates // CATALYTIC HYDROPROCESSING IN OIL REFINING. II Scientific-Technological Symposium (STS-II) (17-23 April, 2016, Belgrade, Serbia) [Electronic resource]: Abstracts / Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; ed.: Prof. Alexandr Noskov, Prof. Andrey Zagoruiko, Dr. Oleg Klimov – Novosibirsk : BIC, 2016. – 1 electronic optical disc (CD-R) – P.183–185.

4) **Ролдугина Е.А.**, Максимов А.Л. Гидрооблагораживание гваякола и бионефти на катализаторах на основе благородных металлов, содержащих мезопористые алюмосиликаты и мезопористый оксид циркония // Сборник тезисов V Российской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии», г. Звенигород, Московская обл., Россия, 18-21 октября 2016. – М.: ИНХС РАН. – 2016. – С. 369–370.

5) **Ролдугина Е.А.**, Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидродеоксигенация фенольных соединений бионефти на катализаторах на основе благородных металлов, содержащих мезопористые материалы // III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» [Электронный ресурс]: тезисы докладов конгресса, 22-26 мая 2017, Нижний Новгород – ИК СО РАН. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2017. – 1 эл. опт. диск CD-R. С. 565–566.

6) **Roldugina E.A.**, Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of phenolic compounds in pyrolysis bio-oil over ruthenium catalysts supported on mesoporous materials // Abstracts. 8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures» (MAM-17), June 6-10, Sochi, Russia. Publishing house of I.M. Sechenov First MSMU. M.: 2017. – P. 116.

7) **Roldugina E.A.**, Shayakhmetov N.N., Karakhanov E.A. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol over Ru catalysts supported on mesoporous materials // III Scientific-Technological Symposium (STS-III) (April 16-20, 2018, Lyon, France) [Electronic resource]: Abstracts / Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; ed.: Prof. Alexandr Noskov, Prof. Andrey Zagoruiko, Dr. Oleg Klimov – Novosibirsk: BIC, 2018 – 1 electronic optical disc (CD-R) – С. 186–187.

8) **Ролдугина Е.А.**, Шаяхметов Н.Н., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Разработка катализаторов на основе мезопористых материалов для гидрооблагораживания био-нефти // Сборник тезисов XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии, г. Звенигород, 17-21 сентября 2018. – М.: ИНХС РАН. – 2018. – С. 711–713.