

УДК 66.094.25, 541.128.5

## ГИДРИРОВАНИЕ ГВЯКОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ НА ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, НАНЕСЕННОМ НА МЕЗОПОРИСТЫЙ ДЕНДРИМЕРСОДЕРЖАЩИЙ НОСИТЕЛЬ

© 2018 г. Э. А. Караханов<sup>1</sup>, М. П. Бороноев<sup>1</sup>, Т. Ю. Филиппова<sup>1</sup>, А. Л. Максимов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: maxbv04@gmail.com

Поступила в редакцию 27.10.2017 г.

Проведено исследование гидропревращения гваякола в водной среде на палладиевом катализаторе, нанесенном на мезопористый дендримерсодержащий полимер, а также изучено влияние добавления в каталитическую систему серной кислоты. Установлено, что основным продуктом гидрирования является 2-метоксициклогексанол. При добавлении в каталитическую систему серной кислоты значительно изменяется механизм реакции и основным продуктом гидрирования становится циклогексанол.

**Ключевые слова:** мезопористый полимер, гидрирование, гибридный катализатор, гваякол.

**DOI:** 10.7868/S0028242118030073

Спрос на транспортные топлива, составляющий приблизительно одну пятую общего потребления энергии, и на основные нефтехимические продукты высок из-за ежедневного потребления и постоянно растущей глобальной экономики и населения. Быстрое истощение ограниченных запасов ископаемого топлива вызывает политические и экономические проблемы в связи с его долгосрочной эксплуатацией. Среди потенциальных источников устойчивой энергии, включающих солнечную, ветровую и гидроэнергетику, биомасса считается одним из наиболее перспективных возобновляемых ресурсов из-за ее воспроизводимости, нейтральности и экологичности [1]. Биомасса признана в качестве основной части будущей возобновляемой энергии с 2000 г. [2].

Одним из перспективных видов биотоплива является остаток сельского и лесного хозяйства — лигноцеллюлозная биомасса, точнее, получаемая из нее путем быстрого пиролиза или гидро-термического сжижения бионефть [3]. В ее составе идентифицировано более 300 разных типов кислородсодержащих соединений, таких как фенолы (фенол, крезолы, анисолы, гваяколы), карбоксильные кислоты, альдегиды, кетоны, фурфурали/фураны, полиолы и др. Высокая активность кислородсодержащих веществ приводит к процессам полимеризации и окисления. Существует несколько методов облагораживания бионефти: альдольная конденсация [4], этерификация [5],

термический/каталитический крекинг [6] и каталитическая деоксигенация [7, 8]. При этом наиболее эффективным способом облагораживания бионефти является гидродеоксигенация.

Обычно в качестве модельного соединения бионефти используют гваякол, его содержание в биомассе составляет ~3 мас.%. Наиболее распространенным процессом преобразования сырой бионефти в моторное топливо является гидродеоксигенация с использованием нанесенных сульфидов CoMo и NiMo при высоких температурах (300–500 °С) и давлениях (13–16 МПа) [9, 10]. Однако такие системы подвергаются коксообразованию, загрязнению серой и дезактивации катализатора под действием воды. В связи с этим ведется разработка несulfидных каталитических систем для гидродеоксигенации фенольных соединений. На данный момент опубликованные несulfидные системы гидрирования-гидродеоксигенации фенольных соединений можно разделить на два главных типа: 1) смешанные системы, состоящие из катализатора на основе переходного металла и кислотного катализатора, которые ответственны за процессы гидрирования и дегидрирования, соответственно (Pd/C–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [11, 12], RANEY®Ni-Nafion/SiO<sub>2</sub> [13], Pd/C-HZSM-5 (15) [14] и др.); 2) бифункциональные катализаторы с активными гидрирующими центрами и кислотными центрами (Ni/HZSM-5 [15], Ru/HZSM-5 [16], Ru/MMT@IL-SO<sub>3</sub>H [17] и др.).

В данной работе исследуется гидрирование гваякола в водной среде в присутствии палладиевого катализатора, нанесенного на модифицированный полипропиленминным дендримером 3-го поколения мезопористый фенолформальдегидный полимер, а также влияние добавления в такую систему серной кислоты. Использование данных каталитических систем может способствовать повышению селективности в гидрировании ароматического кольца и образованию ценных продуктов – 2-метоксициклогексанола и циклогексанола.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходные вещества.** В качестве реагентов были использованы следующие вещества: гваякол ( $\geq 98\%$  Sigma-Aldrich), триблок сополимер плюроник F 127 ( $M_n = 12600$ , EO<sub>106</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>106</sub>, Aldrich); фенол (Реахим, ч.); формальдегид (37% водный раствор, Sigma-Aldrich); гидроксид натрия (Иреа 2000, х.ч.); соляная кислота (Иреа 2000, х.ч.); серная кислота (Иреа 2000, х.ч.); хлорметилметилэфир (Sigma-Aldrich, Technical Grade). В качестве растворителей использовали метанол (Acros Organics, 99+); этанол (Иреа 2000, ч.д.а.); хлороформ (Экос-1, ч.д.а.), ацетон (Экос-1, ч.д.а.). Дендример DAB(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub> был синтезирован в лаборатории по методике, опубликованной ранее [18]. В качестве источников металла использовали ацетат палладия(II) (Aldrich, 99.9%).

**Методика проведения каталитических экспериментов.** Каталитические эксперименты по гидрированию проводили в стальном автоклаве при повышенном давлении водорода и интенсивном перемешивании реакционной смеси. В автоклав, снабженный стеклянной пробиркой-вкладышем и магнитной мешалкой, помещали рассчитанное количество катализатора, субстрата и воды. В случаях, когда это предусмотрено условиями эксперимента, в реакционную смесь также добавляли 110 мкл серной кислоты. Автоклав заполняли водородом до давления 5.0 МПа при комнатной температуре и помещали на рассчитанное время в печь, предварительно разогретую до 200 °С. По окончании реакции автоклав охлаждали ниже комнатной температуры и разгерметизировали. Катализатор отделяли от раствора центрифугированием. Для полного растворения органических соединений перед забором на хроматограф в пробу добавляли ацетон. Анализ продуктов гидрирования проводили на хроматографе Кристаллюкс 4000 М, снабженном ПИД и капиллярной колонкой Petrocol® ДН 50.2 с неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксан (размеры: 50 м × 0.25 мм, газ-носитель гелий, деление потока 1:90). Дополнительно проводили анализ жидких

продуктов методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Finnigan MAT 95 XL, оборудованном хроматографом с капиллярной колонкой Varian VF-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель – гелий (1.5 см<sup>3</sup>/мин). Обработку результатов проводили с использованием программного комплекса Xcalibur. Идентификацию продуктов проводили на основании сравнения их масс-спектров со спектрами соединений, имеющихся в библиотеке, прилагаемой к программе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методика синтеза катализатора MPF-PPI-G3-Pd (2.9% N, 11.6% полипропиленминного дендримера 3-го поколения, 10.0% Pd, масс.) и его характеристики описаны в предыдущих работах [19, 20].

Было проведено гидрирование гваякола в водном растворе на палладиевом дендример-содержащем катализаторе MPF-PPI-G3-Pd и на Pd/C при 50 атм H<sub>2</sub>, 200 °С в течение 1–5 ч. Данные каталитических экспериментов и условия реакций представлены в табл. 1. Установлено, что основным путем реакции является гидрирование ароматического кольца с образованием 2-метоксициклогексанола. При увеличении времени реакции продуктами являются 2-метоксициклогексанол и циклогексанол, что указывает на протекание процесса гидрирования – деметоксилирования.

Репрезентативные структуры палладиевых катализаторов на основе упорядоченных мезопористых фенолформальдегидных полимеров, модифицированных полипропиленными дендримерами (слева) и кватернизированными серной кислотой полипропиленминными дендримерами (справа) представлены на рис. 1. При добавлении серной кислоты в реакционную смесь увеличивается скорость реакции, а также оказывается существенное влияние на механизм реакции – в кислой среде сильнее протекают процессы деоксигенации. Так, при проведении реакции в течение 1 ч в составе продуктов помимо циклогексанола и 2-метоксициклогексанола обнаруживаются пирокатехин, циклогександиол-1,2, 2-гидроксициклогексанон, анэизол, *o*-крезол, метоксициклогексан и толуол (табл. 2). Добавление кислоты индуцирует более сложный механизм гидрирования гваякола, который включает одновременное протекание различных процессов: гидрирование ароматического кольца с образованием 2-метоксициклогексанола, деметилирование с образованием пирокатехина, деметоксилирование с образованием анэизола. В свою очередь 2-метоксициклогексанон далее мог трансформироваться в 2-метоксициклогексанол и 2-гидроксициклогексанол, которые затем гидрировались до циклогександиола-1,2 и циклогексанола. Из анэизола получались фенол и метоксициклогексан, которые затем трансформировались в циклогексанол, а также *o*-крезол

**Таблица 1.** Каталитические эксперименты по гидрированию гваякола в присутствии Pd катализаторов

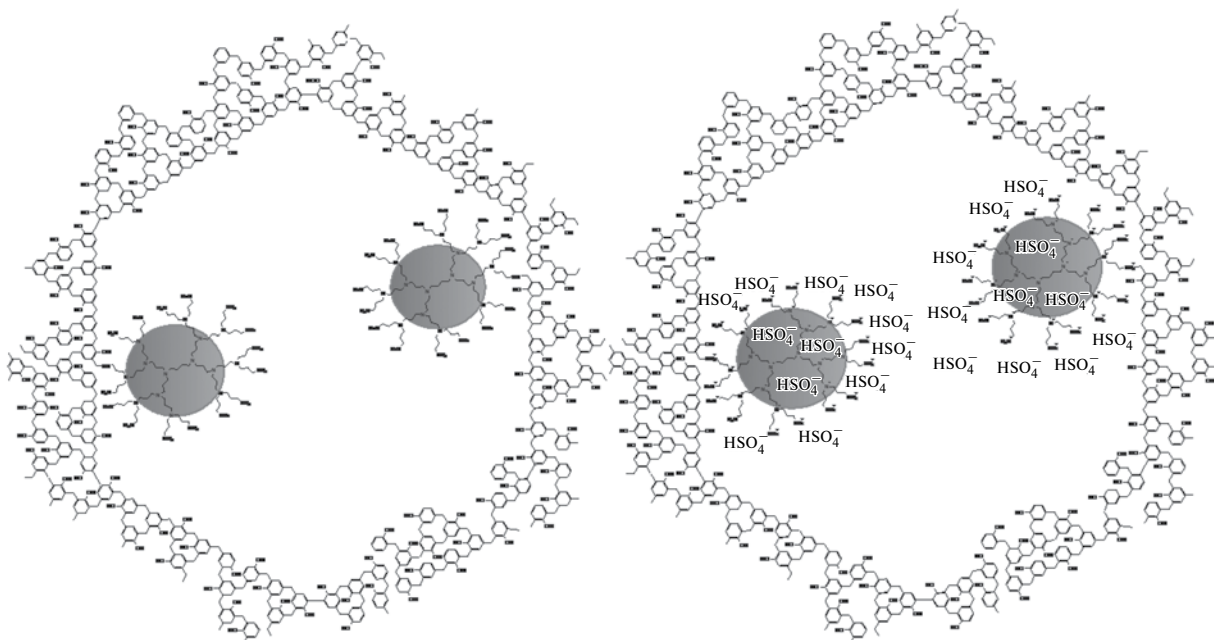
Катализатор	<i>t</i> , ч	Конверсия, %	Продукты	Селективность, %
MPF-PPI-G3-Pd	1	40	2-метоксициклогексанол	96
			2-метоксициклогексанон	4
MPF-PPI-G3-Pd	2	44	2-метоксициклогексанол	97
			2-метоксициклогексанон	3
MPF-PPI-G3-Pd	3	75	2-метоксициклогексанол	72
			2-метоксициклогексанон	28
MPF-PPI-G3-Pd	4	73	2-метоксициклогексанол	90
			2-метоксициклогексанон	5
			циклогексанол	5
MPF-PPI-G3-Pd	5	83	2-метоксициклогексанол	90
			циклогексанол	10
Pd/C (5% Pd) <sup>a</sup>	5	100	2-метоксициклогексанол	88
			циклогексанол	12

Условия: 20 мг кат., 100 мг гваякола, 2 мл H<sub>2</sub>O; а) 40 мг кат., 100 мг гваякола, 2 мл H<sub>2</sub>O.

путем дегидроксилирования которого получался толуол. После проведения реакции в течение 5 ч основными продуктами являются циклогексанол (73%), метоксициклогексан (19%) и метилциклогексан (6%). Повторное использование катализатора в данном случае приводило к значительному уменьшению конверсии субстрата, что может быть связано с вымыванием металла из пор носителя кислотой. Таким образом, на основании полученных данных предложен возможный путь гидропревращения гваякола при использовании катализатора MPF-PPI-G3-Pd и серной кислоты (рис. 2).

Стоит отметить, что в случае добавления кислоты к Pd/C реакция протекала по схожему механизму, однако после 5 ч проведения реакции все еще имеются продукты с двумя кислородсодержащими группами, что говорит о более низкой скорости гидродеоксигенации.

Для сравнения в табл. 2 приведены данные по гидрированию гваякола на палладиевых катализаторах с добавками цеолитных твердых кислот. Как видно из таблицы, в случае использования смеси MPF-PPI-G3-Pd и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, маршрут протекания реакции немного отличается, при этом



**Рис. 1.** Схематическое представление структуры поры катализатора или пор MPF-PPI-G3-Pd (слева) и системы MPF-PPI-G3-Pd + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (справа).

**Таблица 2.** Данные по гидрированию гваякола с использованием смесей палладиевого катализатора и кислотной компоненты

Катализатор	<i>t</i> , ч	Конверсия, %	Продукты	Селективность, %
MPF–PPI–G3–Pd+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>a</sup>	1	46	толуол	1
			метоксициклогексан	3
			циклогексанон	7
			циклогексанол	5.5
			анизол	21
			фенол	1
			2-гидроксициклогексанон	27
			2-метоксициклогексанон	23
			2-метоксициклогексанол	6
			<i>o</i> -крезол	3
			циклогександиол-1,2	2
пирокатехин	0.5			
MPF–PPI–G3–Pd+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>a</sup>	5	100	толуол	1
			метилциклогексан	6
			метоксициклогексан	19
			циклогексанол	73
фенол	1			
MPF–PPI–G3–Pd+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>б</sup>	5	23	2-метоксициклогексанол	99.5
Pd/C (5% Pd)+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>б</sup>	5	100	толуол	2
			метилциклогексан	6
			метоксициклогексан	4
			циклогексанол	41
			анизол	4
			фенол	28
2-метоксициклогексанол	15			
Pd/C–HZSM–5 (5%) (15) <sup>г</sup> [14]	2	83	продукты с двумя кислородсодержащими группами	70.1
			продукты с одной кислородсодержащей группой	18.3
Pd/C–HZSM–5 (10%) (30) <sup>д</sup> [21]	2	92.08	циклогексанол	20.5
			фенол	71.08
			анизол	3.15
			<i>o</i> -крезол	0.78
			циклогексан	0.09
			толуол	1.22
			циклопентанон	3.12
Pd/C–HY (10%) (30) <sup>е</sup> [21]	2	56.43	циклогексанол	40.84
			фенол	33.03
			<i>o</i> -крезол	19
			анизол	5.02
			2-метилциклогексанон	0.08
			толуол	3.32
			циклопентанон	17.35
циклогексан	0.2			

Условия: 20 мг кат., 100 мг гваякола, 2 мл H<sub>2</sub>O; а) 20 мг кат., 100 мг гваякола, 2 мл H<sub>2</sub>O, 110 мкл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; б) повторное использование катализатора; в) 40 мг кат., 100 мг гваякола, 2 мл H<sub>2</sub>O, 110 мкл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; г) 20 атм H<sub>2</sub>, ν(гваякол) = 5 ммоль, HZSM-5 (15) 500 мг, Pd/C 50 мг, 20 мл H<sub>2</sub>O; д) 275 °С, 15 атм H<sub>2</sub>, ν(гваякол) = 0.097 моль, HZSM-5 (30) 1 г, Pd/C 0,6 г, 140 мл H<sub>2</sub>O; е) 275 °С, 15 атм H<sub>2</sub>, ν(гваякол) = 0.097 моль, HY (30) 1 г, Pd/C 0,6 г, 140 мл H<sub>2</sub>O.

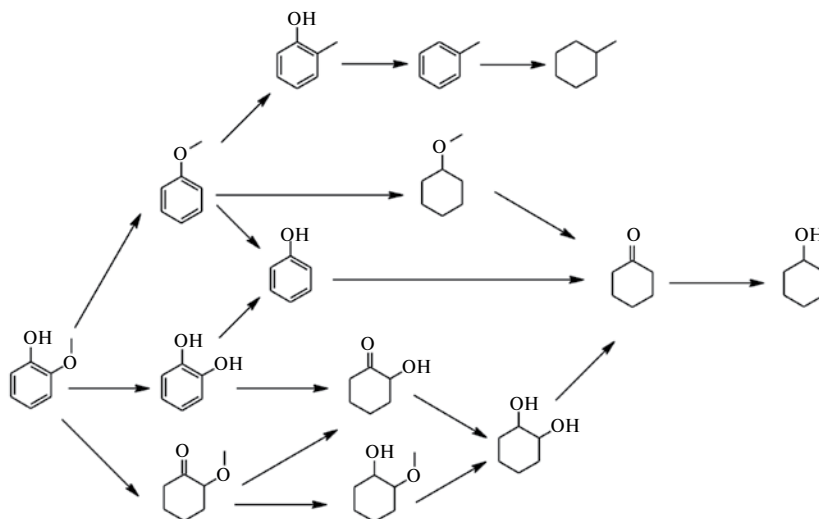


Рис. 2. Возможный путь гидропревращения гваякола при использовании смеси катализатора MPF–PPI–G3–Pd и серной кислоты.

в сравнении с системой Pd/C–HZSM-5 (5%) (15) активность в гидрировании гваякола выше.

Таким образом, исследована закономерность гидропревращения гваякола в водном растворе на палладиевом дендримерсодержащем катализаторе MPF–PPI–G3–Pd. Установлено, что реакция протекает по прямому маршруту с гидрированием ароматического кольца и образованием 2-метоксициклогексанола в качестве основного продукта. Показано, что добавление к катализатору серной кислоты значительно влияет на механизм реакции и увеличивает активность каталитической системы в реакции гидродеоксигенации. Разработанные подходы к гидрированию гваяколов обеспечивают селективное протекание реакции гидрирования ароматического кольца с образованием 2-метоксициклогексанола или в случае добавления кислоты циклогексанола – полупродукта в производстве капролактама.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-08-05451 А).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huber G.W., Iborra S., Corma A. // Chem. Rev. 2006. V. 106. № 9. P. 4044.
2. Hoogwijk M., Faaij A., van den Broek R., Berndes G., Gielen D., Turkenburg W. // Biomass Bioenergy. 2003. V. 25. № 2. P. 119.
3. Xiu S., Shahbazi A. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2012. V. 16. № 7. P. 4406.
4. Keller T.C., Isabetini S., Verboekend D., Rodrigues E.G., Perez-Ramirez J. // Chem. Sci. 2014. V. 5. № 2. P. 677.
5. Gollakota A.R.K., Reddy M., Subramanyam M.D., Kishore N. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2016. V. 58. P. 1543.
6. Rezaei P.S., Shafaghat H., Daud W.M.A.W. // Appl. Catal. A Gen. 2014. V. 469. P. 490.
7. Yang C., Li R., Cui C., Liu S., Qiu Q., Ding Y., Wu Y., Zhang B. // Green Chem. 2016. V. 18. № 13. P. 3684.
8. Mortensen P.M., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., Knudsen K.G., Jensen A.D. // Appl. Catal. A Gen. 2011. V. 407. № 1–2. P. 1.
9. Girgis M.J., Gates B.C. // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 30. № 9. P. 2021.
10. Furimsky E. // Appl. Catal. A Gen. 2000. V. 199. № 2. P. 147.
11. Zhao C., Kou Y., Lemonidou A.A., Li X., Lercher J.A. // Angew. Chemie Int. Ed. 2009. V. 48. № 22. P. 3987.
12. Zhao C., He J., Lemonidou A.A., Li X., Lercher J.A. // J. Catal. 2011. V. 280. № 1. P. 8.
13. Zhao C., Kou Y., Lemonidou A.A., Li X., Lercher J.A. // Chem. Commun. 2010. V. 46. № 3. P. 412.
14. Zhang C., Qi J., Xing J., Tang S.-F., Song L., Sun Y., Zhang C., Xin H., Li X. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 106. P. 104398.
15. Zhao C., Lercher J.A. // Angew. Chemie Int. Ed. 2012. V. 51. № 24. P. 5935.
16. Zhang W., Chen J., Liu R., Wang S., Chen L., Li K. // ACS Sustain. Chem. 2014. V. 2. № 4. P. 683.
17. Xu H., Wang K., Zhang H., Hao L., Xu J., Liu Z. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. № 8. P. 2658.
18. de Brabander van den Berg E.M.M., Meijer E.W. // Angew. Chem., Int. Ed. 1993. V. 32. P. 1308.
19. Бороноев М.П., Субботина Е.С., Курмаева А.А., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 128 [Petrol. Chem. 2016. V. 56. № 2. P. 109].
20. Boronoev M.P., Zolotukhina A.V., Ignatyeva V.I., Terenina M.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. // Macromol. Symp. 2016. V. 363. P. 57.
21. Shafaghat H., Sirous Rezaei P., Daud W.M.A.W. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 43. P. 33990.