

EDN: ZSKJHW

УДК 66.094.25:544.478.1

Hydrogenation of 2-phenylethylphenyl Ether (PEPE) on Solid Bifunctional Over Ru, Pd, Ni-Based Catalysts in Ethanol

Sergey V. Baryshnikov^{*a},
Anatoly M. Kovalev^a, Timur Yu. Ivanenko^a,
Ivan V. Peterson^a, Angelina V. Miroshnikova^{a, b},
Valentin V. Sychev^{a, b} and Oxana P. Taran^{a, b}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 02.10.2024, received in revised form 30.10.2024, accepted 16.11.2024

Abstract. The catalysts containing Pd, Ru, Ni deposited on a carbon support oxidized to create acid sites allow to intensify lignin depolymerization and increase monomer yields. To design bifunctional catalysts, it is necessary to understand the mechanisms of reactions occurring on individual (metal or acid) catalytic sites. The hydrogenation process of 2-phenylethyl phenyl ether (PEPE) was studied, simulating the structure of lignin fragments connected by an ether β -O-4 bond in the presence of Pd, Ru, Ni catalysts on a graphite-like support Sibunit. It was shown that the main route of PEPE conversion was hydrogenolysis of PEPE molecules with the formation of ethylbenzene and phenol with their subsequent hydrogenation, respectively, to ethylcyclohexane and cyclohexanol. The presence of acidic species on the support increases the activity of catalysts both in relation to the reaction of hydrogenolysis of the ether bond and in relation to the reaction of hydrogenation of the aromatic ring. The 3 %Ru/C-Ox catalyst on oxidized Sibunit exhibits the highest activity in hydrogenation of aromatic rings of PEPE, without breaking the ether bond. The yield of hydrogenated dimers in the presence of Pd/C-ox is noticeably lower with a simultaneously higher activity in breaking the ether bond.

Keywords: hydrodeoxygenation (HDO), 2-phenylethyl phenyl ether (PEPE), Ethanol, Ru, Pd, Ni – based bifunctional solid catalysts, NMR.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: bsv2861@mail.ru, amk@icct.krasn.ru, timivonk@gmail.com

Acknowledgements. The work involved Ru/C and Ni/C catalysts synthesized within the framework of the RSF project No. 21–73–20269. The study of Ru/C, Ni/C, Pd/C catalysts was carried out within the framework of the state assignment of the ICCT SB RAS (project FWES-2021–0012) using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use, FRC KSC SB RAS.

Citation: Baryshnikov S. V., Kovalev A. M., Ivanenko T. Yu., Peterson I. V., Miroshnikova A. V., Sychev V. V., Taran O. P. Hydrogenation of 2-phenylethylphenyl ether (PEPE) on solid bifunctional over Ru, Pd, Ni-based catalysts in ethanol. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(4), 575–586. EDN: ZSKJHW



Гидрирование 2-фенилэтилфенилового эфира (ФЭФЭ) на твердых бифункциональных катализаторах на основе Ru, Pd, Ni в этаноле

С. В. Барышников^а, А. М. Ковалев^а,
Т. Ю. Иваненко^а, И. В. Петерсон^а,
А. В. Мирошникова^{а, б}, В. В. Сычев^{а, б}, О. П. Таран^{а, б}

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»*

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Катализаторы, содержащие Pd, Ru, Ni, нанесенные на углеродный носитель, окисленный для создания кислотных центров, позволяют интенсифицировать деполимеризацию лигнина и увеличить выходы мономеров. Для конструирования бифункциональных катализаторов необходимо понимание механизмов реакций, протекающих на отдельных (металлических или кислотных) каталитических центрах. Проведено исследование процесса гидрирования 2-фенилэтилфенилового эфира (ФЭФЭ), моделирующего структуру лигниновых фрагментов, соединенных эфирной β -O-4 связью в присутствии Pd, Ru, Ni катализаторов на графитоподобном носителе Сибунит. Показано, что основным маршрутом превращения ФЭФЭ являлся гидрогенолиз молекул ФЭФЭ с образованием этилбензола и фенола с их последующим гидрированием до этилциклогексана и циклогексанола соответственно. Наличие кислотных центров на носителе повышает активность катализаторов как в отношении реакции гидрогенолиза эфирной связи, так и в отношении реакции гидрирования ароматического кольца. Катализатор 3 %Ru/C-Ох на окисленном Сибуните проявляет наибольшую активность в гидрировании ароматических колец ФЭФЭ без разрыва эфирной связи. Выход гидрированных димеров в присутствии Pd/C-ох заметно ниже при одновременно более высокой активности в разрыве эфирной связи.

Ключевые слова: гидродеоксигенация (ГДО), 2-фенилэтилфениловый эфир (ФЭФЭ), этанол, бифункциональные твердые катализаторы на основе Ru, Pd, Ni, ЯМР.

Благодарности. В работе использовали катализаторы Ru/C и Ni/C, синтезированные в рамках реализации проекта РФФ № 21–73–20269. Испытания катализаторов Ru/C, Ni/C, Pd/C выполнено в рамках государственного задания (проект FWES-2021–0012) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Барышников С. В., Ковалев А. М., Иваненко Т. Ю., Петерсон И. В., Мирошникова А. В., Сычев В. В., Таран О. П. Гидрирование 2-фенилэтилфенилового эфира (ФЭФЭ) на твердых бифункциональных катализаторах на основе Ru, Pd, Ni в этаноле. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(4). С. 575–586. EDN: ZSKJHW

Введение

Лигнин является одним из основных структурных компонентов биомассы и важным перспективным ресурсом для производства топлив и химических веществ с высокой добавленной стоимостью [1–3]. Превращение лигнинов в низкомолекулярные соединения может эффективно осуществляться методом каталитической гидродеоксигенации в среде низших алифатических спиртов [4–6]. Использование бифункциональных катализаторов, модифицированных кислотными центрами, позволяет интенсифицировать деполимеризацию лигнина и увеличить выходы мономеров [7–11]. Для конструирования бифункциональных катализаторов необходимо понимание механизмов реакций на отдельных каталитических центрах. Изучение превращений модельных соединений позволяет выявить влияние природы металлических и кислотных центров катализаторов на маршруты превращений фрагментов лигнина, определяющие состав и селективность продуктов. 2-фенилэтилфениловый эфир (ФЭФЭ) – соединение, моделирующее лигниновые фрагменты, объединенные, наиболее распространенной в структуре лигнинов эфирной β -O-4 связью. В процессе превращения этого модельного соединения в ароматические соединения, или циклоалканы, изучались различные катализаторы и условия реакции [12]. В процессе гидродеоксигенации ФЭФЭ можно сравнить эффективность разрыва эфирной β -O-4 связи между структурными фрагментами лигнина, а также превращений, образующихся при разрыве эфирной связи метоксифенольных мономеров в ценные ароматические (бензол, ксилолы и др.) и циклические углеводороды (циклогексан и его производные). Работы [13–16] показали, что платиновые металлы, такие как Pd, Pt, Ru и Rh, характеризуются высокой активностью в реакциях гидрогенолиза и гидрирования ароматических колец с образованием циклических спиртов и циклопарафинов. Относящийся к переходным металлам, Ni проявляет меньшую активность в реакциях гидрирования, что позволяет повысить селективность процесса в отношении ароматических соединений [17–19]. Однако систематических сравнительных исследований в присутствии катализаторов на основе различных металлов на носителях с различными свойствами при одних и тех же условиях реакции недостаточно. Следовательно, трудно определить, какое влияние оказывают свойства металла и носителя на превращение модельных фрагментов лигнинов. Поэтому целью настоящей работы являлось исследование роли природы металла, а также влияние кислотности носителя на расщепление β -O-4 эфирной связи ФЭФЭ и гидрирование продуктов его превращения в среде этанола. В качестве бифункциональных гетерогенных катализаторов были выбраны Pd-, Ru-, Ni-содержащие катализаторы на окисленном и неокисленном углеродном носителе марки «Сибунит».

Материалы и методы

Гидродеоксигенацию ФЭФЭ проводили в стальном реакторе автоклавного типа (внутренний объем 150 см³), снабженном магнитной мешалкой и манометром. В реактор загружали ФЭФЭ (250 мг) и катализатор из расчета 25 мас.% от массы ФЭФЭ, добавляли 50 мл этанола. Устанавливали начальное давление водорода 4,0 или 1,5 МПа. Реактор нагревали до 250 °С, реакцию проводили в течение 3 часов при скорости перемешивания реакционной смеси 800 об/мин. Из реакционного раствора отбирали аликвотную пробу для определения выхода продуктов реакции. Содержание продуктов реакции в аликвотной пробе определяли методом газовой хроматографии на приборе Agilent 7890А с квадрупольным масс-детектором Agilent 7000А, используя капиллярную колонку HP-5ms 30 м×0,25 мм×0,25 мкм, газ-носитель гелий ($V_{He}=1$ см³/мин). Выход отдельных продуктов определяли по формуле (1), где m_{mk} – масса i -го компонента (мг), $m_{исх}$ – масса исходного ФЭФЭ (мг):

$$\alpha_1 = \frac{m_i \text{ (г)}}{m_{исх} \text{ (г)}} \times 100\%, \quad (1)$$

Полученные продукты ГДО 2-фенилэтилфенилового эфира исследовались методами ¹H-ЯМР на приборе Bruker Avance 600 MHz (¹H), на содержание протонов различных типов и ИК-спектроскопии на приборе Bruker Tensor-27 на содержание функциональных групп.

2.1. Приготовление и исследование катализаторов

Углеродные образцы готовили из коммерческого мезопористого углеродного материала (УМ) Сибунит®-4(S 4). Для получения окисленных образцов УМ окисляли влажным воздухом при 450 °С. Металлические катализаторы 3 %Ru/C, 3 %Pd/C, 3 %Ni/C получали методом пропитки по влагоемкости водными растворами нитрозилнитрата рутения, хлорида палладия, хлорида никеля соответственно. После пропитки и сушки катализаторы 3 %Ru/C, 3 %Pd/C, 3 %Ni/C восстанавливали в токе водорода при 300, 250, 450 °С соответственно и пассивировали газовой смесью с содержанием кислорода 1 %.

Исследование катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии (НТ7700 (Hitachi, Япония, 2014)) показало, что для 3 %Pd/C, 3 %Ru/C, 3 %Ni/C на основе неокисленного УМ средний размер частиц металла составляет 1,2, 1,4, 20,5 нм соответственно (рис. 1). Исследование текстурных характеристик (табл. S 1) показало (ASAP-2020 Plus («Micromeritics», США), что в серии Pd/C, Ru/C, Ni/C $S_{БЭТ}$ составляет 350, 342, 320 м²/г соответственно. Объем и размер пор в серии различаются несущественно, значения находятся в диапазоне 0,50–0,52 см³/г и 5,64–5,88 нм соответственно.

2.2. Гидродеоксигенация (ГДО)

2-фенилэтилфенилового эфира (ФЭФЭ) в этаноле

Результаты анализа реакционных смесей после каталитической гидродеоксигенации 2-фенилэтилфенилового эфира в этаноле представлены в табл. 2, 3. В процессе ГДО были использованы катализаторы как на основе окисленного, так и неокисленного Сибунита. В присутствии катализаторов на окисленном носителе степень превращения ФЭФЭ оказалась в 1,2–1,4 раза выше по сравнению с экспериментами на катализаторах на основе исходного Сибунита (табл. 2). Отметим, что начальное давление водорода от 4,0. до 1,5 МПа приводит

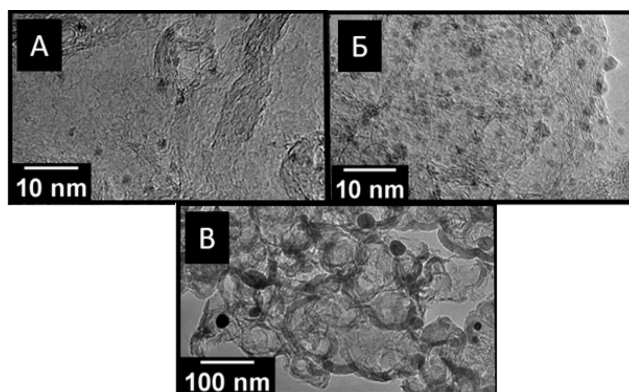


Рис. 1. ПЭМ-изображения катализаторов 3 %Pd/C, 3 %Ru/C, 3 %Ni/C

Fig. 1. TEM images of catalysts 3 %Pd/C, 3 %Ru/C, 3 %Ni/C

к снижению степени превращения субстрата, особенно заметного в присутствии 3 %Ni/C катализатора. Более подробно результаты экспериментов при пониженном давлении будут рассмотрены позже.

В присутствии окисленного S-450 2,5 % мас. ФЭФЭ превращался в фенол, этилбензол, указывая на то, что кислотные центры способствуют расщеплению β -O-4-эфирной связи ФЭФЭ (табл. 3, строка 1). В то же время мономерные продукты гидрирования и продукты гидрирования ароматических колец ФЭФЭ не наблюдались. Неокисленный Сибунит не проявлял каталитической активности. Природа металлических центров катализатора оказывает существенное влияние на выход и состав мономерных алифатических и ароматических продуктов ГДО ФЭФЭ (табл. 3). Выход алифатических мономерных продуктов увеличивался в 4 раза для 3 %Ru/C-ох и в 15 раз для 3 %Pd/C-ох по сравнению Ni-содержащим катализатором (строки 2–4, табл. 3). Причем 3 %Ru/C-ох наиболее активен в гидрировании ароматических колец без разрыва эфирной связи (табл. 3, строки 3–10).

Таблица 2. Степень превращения ФЭФЭ в этаноле на бифункциональных катализаторах*


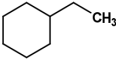
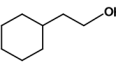

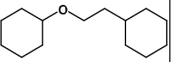

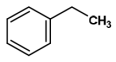
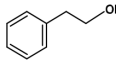
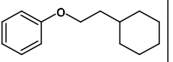
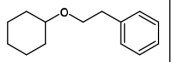
Table 2. Conversion of PEPE in ethanol on bifunctional catalysts*

Катализаторы	Степень превращения, % масс.	
	Начальное давление H ₂ 4,0 МПа.	Начальное давление H ₂ 1,5 МПа.
S-450 (Сибунит)	2,7	-
3 %Pd/C-ох	78,1	68,5
3 %Ru/C-ох	58,2	47,7
3 %Ni/C-ох	24,5	17,8
3 %Pd/C	62,0	-
3 %Ru/C	37,5	-
3 %Ni/C	6,8	-

* 250 °С, 3 часа, соотношение ФЭФЭ: катализатор = 4:1

Таблица 3. Состав и выходы продуктов ГДО ФЭФЭ в этаноле*

Table 3. Composition and yields of products of GDO of PEPE in ethanol*

Алифатические продукты							
№	Катализатор						Σ, %масс.
1	S-450	-	-	-	-	-	-
2	3 %Pd/C-ox	18,5	16,2	4,3	7,4	6,1	52,5
3	3 %Ru/C-ox	5,8	3,5	1,2	2,0	17,5	30,0
4	3 %Ni/C-ox	1,4	1,2	-	0,6	7,9	10,9
5	3 %Pd/C	5,2	4,0	1,6	1,8	12,0	24,6
6	3 %Ru/C	3,7	2,4	0,9	0,8	12,2	20,0
7	3 %Ni/C	0,6	0,6	-	-	-	1,2
Ароматические продукты							
№	Катализатор						Σ, %масс.
8	S-450	1,2	1,3	-	-	-	2,5
9	3 %Pd/C-ox	-	0,6	1,2	21,3	2,5	25,6
10	3 %Ru/C-ox	2,0	2,5	2,2	13,5	8,0	28,2
11	3 %Ni/C-ox	3,0	3,4	0,8	4,2	2,8	14,2
12	3 %Pd/C	2,1	7,2	0,8	12,7	15,2	38,0
13	3 %Ru/C	2,0	3,3	1,0	6,4	4,8	17,5
14	3 %Ni/C	2,8	2,8	-	-	-	5,6

* 250, 3 часа, начальное давление P(H₂)= 4,0 МПа, соотношение PEPE: катализатор = 4:1

Динамика накопления и расходования продуктов в ходе реакции на Pd-содержащих катализаторах показана на рис. 2. В присутствии 3 %Pd/C-ox кривые накопления фенола и этилбензола носили отрицательный характер, что указывает на их дальнейшее превращение соответственно в циклогексанол и этилциклогексан (рис. 2А). К 120 мин реакции фенол практически не регистрировался, однако рост выхода циклогексанола продолжался до 180 минут процесса. Следовательно, циклогексанол мог дополнительно образоваться по другим маршрутам ГДО. Выход этилбензола снижался до менее 0,6 % масс. к 180 мин при одновременном росте выхода этилциклогексана. Неполное превращение этилбензола в этилциклогексан свидетельствует о его более затруднительном гидрировании по сравнению с фенолом (рис. 2А). Снижение выходов (2-(циклогексилэтокси)гексана и (2-(2-циклогексилоксиэтил)бензола) указывает на расходование части этих продуктов в альтернативных маршрутах превращения (рис. 2В).

При использовании в процессе ГДО Ni-, Ru-, Pd-содержащих катализаторов на неокисленном Сибуните снижалась степень превращения ФЭФЭ и заметно изменялась динамика выхода и селективность продуктов его превращения. Так, для 3 %Pd/C степень превращения снижалась на 16 % мас. по сравнению с окисленным носителем (табл. 1). В отличие от 3 %Pd/C-ox, только кривая накопления фенола носила отрицательный характер, что указывает на высокую гидрирующую способность 3 %Pd/C в отношении фенола при одновре-

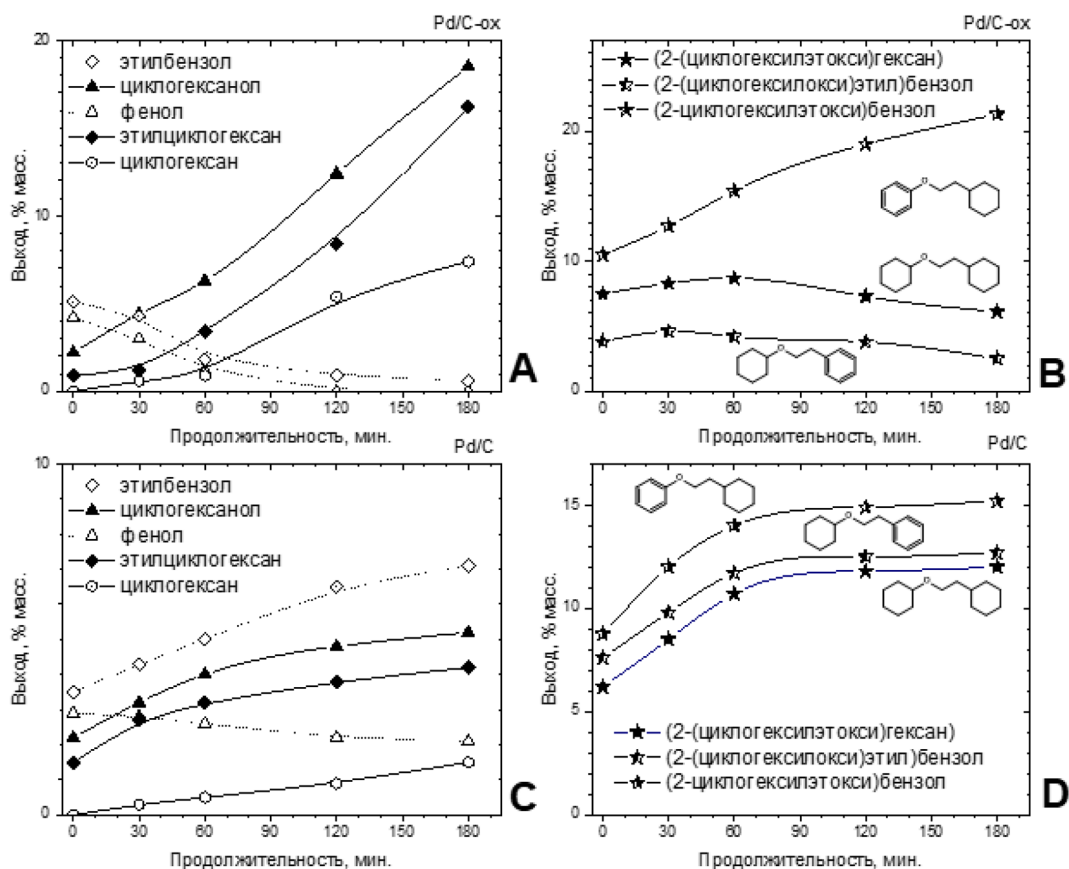


Рис. 2. Кривые накопления основных продуктов ГДО ФЭФЭ на 3 %Pd/C-ox (A, B) и 3 %Pd/C (C, D)

Fig. 2. Accumulation curves of the main products of PEPE HDO on a 3 %Pd-ox (A, B) and 3 %Pd/C (C, D)

менно слабом гидрировании этилбензола. Одновременно положительная динамика накопления этилциклогексана свидетельствует о дополнительных маршрутах его образования (рис. 2C). Наблюдался рост выходов всех бициклических продуктов без разрыва эфирной связи по сравнению с 3 %Pd/C-ox (рис. 2D). Данные по составу продуктов гидродеоксигенации ФЭФЭ, полученные на Pd-содержащих катализаторах с окисленным и не окисленным носителем хорошо согласуются с результатами исследования этих продуктов методом ^1H -ЯМР. На спектре образца продуктов ГДО на 3 %Pd/C наблюдается увеличение доли откликов ароматических протонов с 4,65 до 9,5 % и снижение доли протонов алифатических групп с 42,1 до 32,54 % (рис. S 1).

В присутствии 3 %Ru/C-ox кривые накопления фенола и этилбензола носили отрицательный характер (рис. 3A), что указывает на их дальнейшее превращение соответственно в циклогексанол и этилциклогексан. К 120 мин. реакционного процесса фенол практически не регистрировался, однако рост выхода циклогексанола продолжался до 180 мин. процесса. Следовательно, циклогексанол дополнительно образовывался по другим маршрутам ГДО. Как и в случае с 3 %Pd/C-ox, этилбензол не полностью гидрируется в этилциклогексан по сравнению с фенолом (рис. 3A). Снижение выходов (2-(циклогексилэтокси)гексана и (2-(2-цикло-

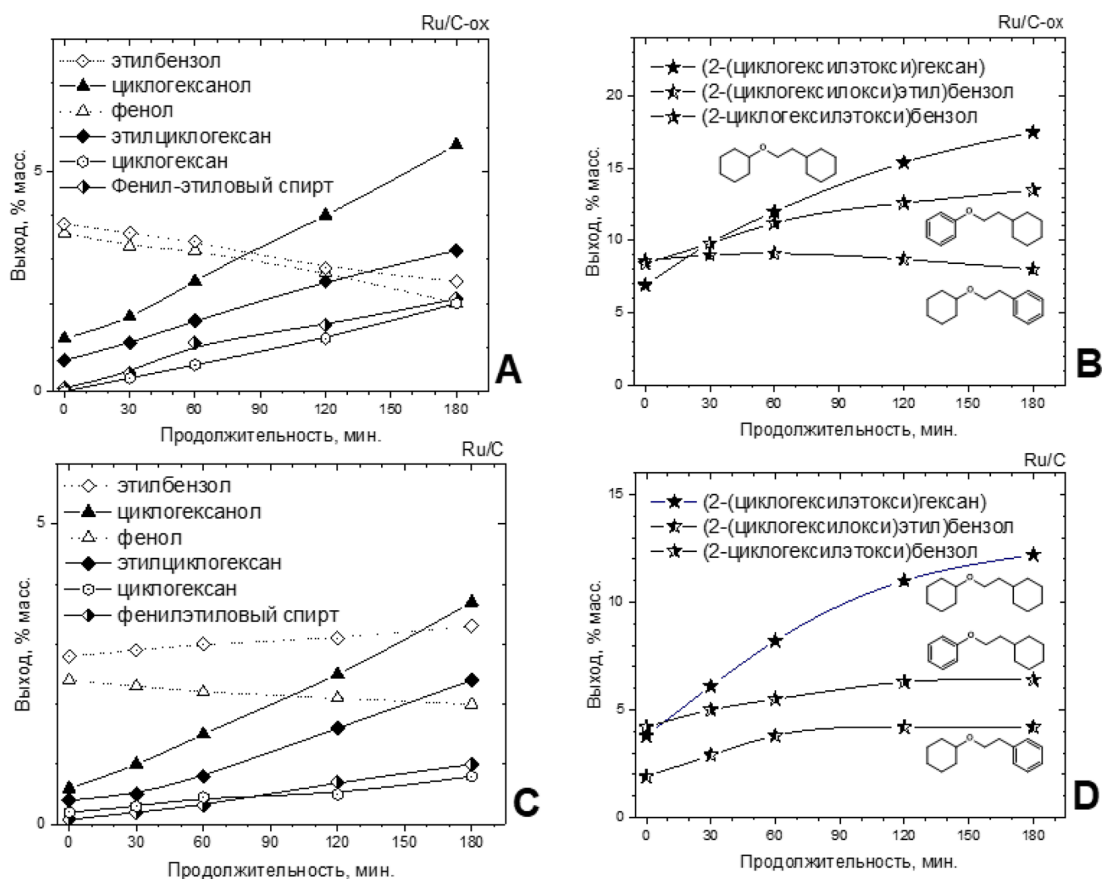


Рис. 3. Кривые накопления основных продуктов гидродеоксигенации ФЭФЭ на 3 %Ru/C-ox (А, В) и 3 %Ru/C (С, D)

Fig. 3 Accumulation curves of the main products of PEPE hydrodeoxygenation on a 3 %Ru/C-ox (A, B) and 3 %Ru/C (C, D)

гексил оксиэтил бензола) указывает на расходование части этих продуктов в альтернативных маршрутах превращения (рис. 3В).


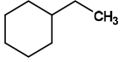
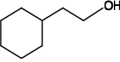

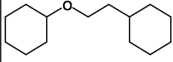

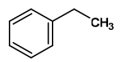
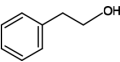
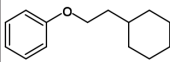
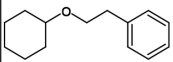
В отличие от 3 %Ru/C-ox на катализаторе 3 %Ru/C (рис. 3С), только кривая накопления фенола носила отрицательный характер. Следовательно, высокая гидрирующая способность Ru в отношении фенола сохранялась и на не окисленном носителе. В присутствии Ru/C гидрирование этилбензола протекает заметно ниже, по сравнению с от Ru/C-ox. Одновременно положительная динамика накопления этилциклогексана свидетельствует о дополнительных маршрутах его образования (рис. 3С). Наблюдался рост выходов всех бициклических продуктов без разрыва эфирной связи по сравнению с экспериментом на 3 %Ru/C-ox (рис. 3D).

2.3. Влияние начального давления водорода на гидродеоксигенацию (ГДО) 2-фенилэтилфенилового эфира (ФЭФЭ) в этаноле

Для определения влияния давления водорода проведена серия экспериментов по гидродеоксигенации ФЭФЭ на Pd-, Ru-, Ni-содержащих катализаторах с окисленным носителем при сниженном до 1,5 МПа начальном давлении водорода (табл. 2 и табл. 4). Как уже упоминалось

Таблица 4. Состав и выходы продуктов ГДО 2-фенилэтилфенилового эфира в этаноле при начальном давлении водорода 1,5 МПа*

Table 4. Composition and yields of products of GDO of 2-phenylethylphenyl ether in ethanol at H₂ initial pressure 1,5 МПа*

Алифатические соединения							
№	Катализатор						Σ, %масс.
1	3 %Pd/C-ox	5,2	6,2	2,8	2,5	8,8	25,5
2	3 %Ru/C-ox	3,0	2,1	1,2	1,8	6,1	14,2
3	3 %Ni/C-ox	1,0	0,9	0,5	0,6	-	3,0
Ароматические соединения							
	Катализатор						Σ, %масс.
4	3 %Pd/C-ox	5,8	6,5	1,2	9,6	6,2	29,3
5	3 %Ru/C-ox	6,2	8,0	1,4	10,5	7,4	33,5
6	3 %Ni/C-ox	2,9	4,4	1,9	3,8	1,8	14,8

* 250 °С, 3 часа, начальное давление P(H₂) = 1,5 МПа, соотношение РЕРЕ: катализатор = 4:1

Таблица 5. Влияние начального давления водорода на выход мономерных продуктов

Table 5. Effect of initial hydrogen pressure on the yield of monomer products

Выход мономеров	3 %Pd/C-ox		3 %Ru/C-ox		3 %Ni/C-ox	
	4,0 МПа	1,5 МПа	4,0 МПа	1,5 МПа	4,0 МПа	1,5 МПа
Салифатич-х, % масс.	46,4	16,7	12,5	8,1	3,2	3,0
Сароматич-х, % масс.	1,8	13,5	6,7	15,6	7,2	9,2

выше, конверсия субстрата снижается при понижении давления водорода в присутствии всех катализаторов, но особенно заметно для Ni-содержащего.

Понижение начального давления H₂ приводит также к заметному снижению выхода алифатических и повышению ароматических мономеров, по сравнению с первоначальным давлением в 4,0 МПа для 3 %Pd/C-ox, 3 %Ru/C-ox. Для 3 %Ni/C-ox выход алифатических мономеров не изменялся, а ароматических – увеличивался (табл. 5).

Изменения в составе продуктов гидрооксигенации ФЭФЭ при пониженном давлении хорошо заметны на ИК-спектрах продуктов процесса (рис. S 2). Наблюдается резкое увеличение интенсивности полос поглощения в области 969 и 1170 см⁻¹ соответствующих этилбензолу и фенолу. Снижается интенсивность в области 3000–3500 см⁻¹, соответствующая алифатическим группам.

На основании полученных результатов гидрооксигенации ФЭФЭ на катализаторах на основе Pt, Ru, Ni, нанесенных на углеродный носитель, предложена схема основного маршрута реакций для всех использованных катализаторов (рис. 4). При его реализации первоначально осуществляется разрыв β-О-4 связи ФЭФЭ с образованием этилбензола и фенола, который в заметной степени ускоряется на катализаторах, содержащих кислотные центры. В зависимо-

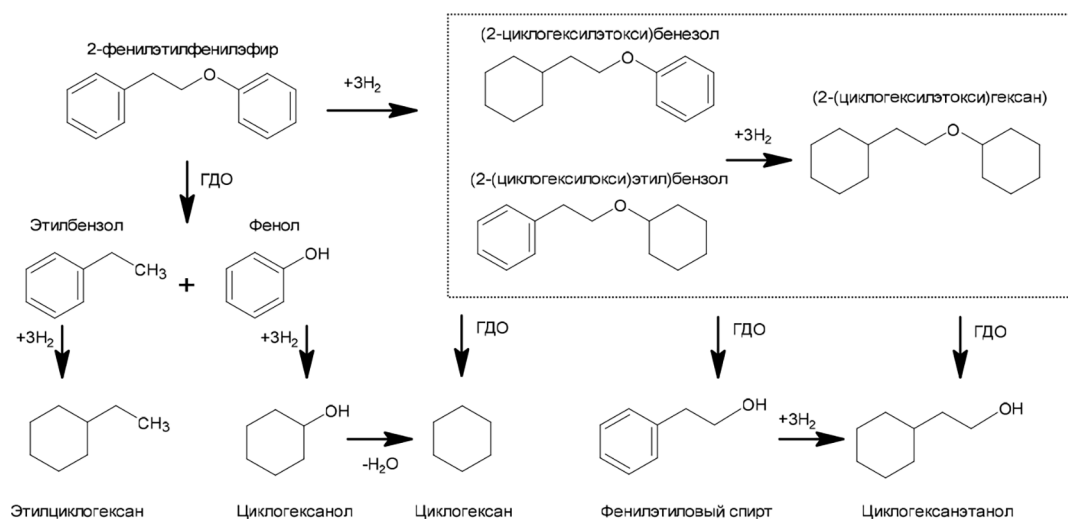


Рис. 4. Схема основных маршрутов реакций ГДО ФЭФЭ на Pd-, Ru-, Ni-содержащих катализаторах в этаноле

Fig. 4. Scheme of the main reaction routes for PEPE HDO on Pd, Ru, Ni-containing catalysts in ethanol

сти от активности металлического центра катализатора, этилбензол и фенол в разной степени гидрируются до этилциклогексана и циклогексанола. В присутствии Pd- и Ru-содержащих катализаторов циклогексанол далее дегидратирует с образованием циклогексана. Одновременно с гидрогенолизом связей ФЭФЭ гидрируются его ароматические кольца без разрыва эфирной связи. Интенсивность этого маршрута зависит от природы катализатора и начального давления водорода. Из (2-(циклогексилэтокси)этил)бензола в результате гидрогенолиза образуется фенилэтиловый спирт который может в зависимости от природы катализатора далее гидрироваться до циклогексанэтанола.

Заключение

Проведено исследование процесса каталитического гидрирования 2-фенилэтилфенилового эфира (ФЭФЭ) в присутствии Pd-, Ru- и Ni-содержащих катализаторов на основе углеродного графитоподобного носителя Сибунит. Модифицирование углеродного носителя кислотными центрами повышает активность катализаторов в реакциях гидрирования и гидрогенолиза ФЭФЭ, увеличивая выход алифатических и снижая выход ароматических мономеров. Катализатор 3 %Ru/C-Ох на окисленном Сибуните проявляет наибольшую активность в гидрировании ароматических колец ФЭФЭ без разрыва эфирной связи. Выход гидрированных димеров в присутствии 3 %Pd/C-ох заметно ниже при одновременно более высокой активности в разрыве эфирной связи в ФЭФЭ. Модифицированный кислотными центрами носитель резко повышает активность Ni/C-ох в гидрировании колец ФЭФЭ от следовых количеств до 15 % масс. Снижение начального давления H_2 с 4,0 до 1,5 МПа приводит к снижению выхода алифатических и увеличению выхода ароматических мономеров на катализаторах 3 %Pd/C-ох и 3 %Ru/C-ох. Для катализатора 3 %Ni/C-ох снижение начального давления водорода не оказывает существенного влияния. Анализ кинетических зависимостей изменения выхода основ-

ных продуктов гидрогенолиза ФЭФЭ показал, что основным маршрутом превращения ФЭФЭ являлся гидрогенолиз молекул ФЭФЭ с образованием этилбензола и фенола с последующим их гидрированием соответственно до этилциклогексана и циклогексанола. На более активных 3 %Pd/C-ох и Ru/ C-ох циклогексанол далее дегидратировал до циклогексана.

Дополнительные материалы



Список литературы / References

- [1] Li C., Zhao X., Wang A., Huber G. W., Zhang T. Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. *Chemical Reviews*. 2015, 115, 11559–11624, doi:10.1021/acs.chemrev.5b00155.
- [2] Zhang Z., Song J., Han B. Catalytic Transformation of Lignocellulose into Chemicals and Fuel Products in Ionic Liquids. *Chemical Reviews*. 2017, 117, 6834–6880, doi:10.1021/acs.chemrev.6b00457.
- [3] Arias P.L., Cecilia J. A., Gandarias I., Iglesias J., López Granados M., Mariscal R., Morales G., Moreno-Tost R., Maireles-Torres P. Oxidation of lignocellulosic platform molecules to value-added chemicals using heterogeneous catalytic technologies. *Catalysis Science & Technology*. 2020, 10, 2721–2757, doi:10.1039/D0CY00240B.
- [4] Ye K., Liu Y., Wu S., Zhuang J. A review for lignin valorization: Challenges and perspectives in catalytic hydrogenolysis. *Industrial Crops and Products*. 2021, 172, 114008, doi: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114008.
- [5] Xie J.-X., Zhao Y.-P., Li Q., Qiu L.-L., Liu F.-J., Liang J., Li J., Cao J.-P. Catalytic Conversion of Lignin and Lignin-Derived β -O-4 Ether to Cyclohexanols over a CeO₂-Doped Carbon-Supported Nickel-Based Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2024, 12, 904–915, doi:10.1021/acssuschemeng.3c05931.
- [6] Shu R., Long J., Xu Y., Ma L., Zhang Q., Wang T., Wang C., Yuan Z., Wu Q. Investigation on the structural effect of lignin during the hydrogenolysis process. *Bioresource Technology* 2016, 200, 14–22, doi: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.112.
- [7] Van den Bosch S., Schutyser W., Vanholme R., Driessen T., Koelewijn S. F., Renders T., De Meester B., Huijgen W. J. J., Dehaen W., Courtin C. M., et al. Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps. *Energy & Environmental Science*. 2015, 8, 1748–1763, doi:10.1039/C5EE00204D.
- [8] Parsell T., Yohe S., Degenstein J., Jarrell T., Klein I., Gencer E., Hewetson B., Hurt M., Kim J. I., Choudhari H., et al. A synergistic biorefinery based on catalytic conversion of lignin prior to cellulose starting from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*. 2015, 17, 1492–1499, doi:10.1039/C5GC01911C.
- [9] Klein I., Saha B., Abu-Omar M. M. Lignin depolymerization over Ni/C catalyst in methanol, a continuation: effect of substrate and catalyst loading. *Catalysis Science & Technology*. 2015, 5, 3242–3245, doi:10.1039/C5CY00490J.

- [10] Huang X., Ouyang X., Hendriks Bart M. S., Gonzalez O. M.M., Zhu J., Korányi T. I., Boot M. D., Hensen E.J.M. Selective production of mono-aromatics from lignocellulose over Pd/C catalyst: the influence of acid co-catalysts. *Faraday Discussions*. 2017, 202, 141–156, doi:10.1039/C7FD00039A.
- [11] Schutyser W., Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S.F., Beckham G.T., Sels B.F. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chemical Society reviews*. 2018, 47, 852–908, doi:10.1039/c7cs00566k.
- [12] Si Z., Zhang X., Wang C., Ma L., Dong R. An Overview on Catalytic Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oil and Its Model Compounds. *Catalysts* 2017, 7, doi:10.3390/catal7060169.
- [13] Guan W., Chen X., Hu H., Tsang C.-W., Zhang J., Lin C. S.K., Liang C. Catalytic hydrogenolysis of lignin β -O-4 aryl ether compound and lignin to aromatics over Rh/Nb₂O₅ under low H₂ pressure. *Fuel Processing Technology*. 2020, 203, 106392, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106392>.
- [14] Gao H.-B., Zhao Y.-P., Xie B.-H., Qiu L.-L., Xiao J., Liang J., Li J., Liu F.-J., Wang Y.-L., Cao J.-P. Ruthenium catalysts supported on activated carbon from corncob waste for selective hydrogenolysis of C–O bonds in lignin-derived aromatic compounds. *Journal of the Energy Institute*. 2023, 111, 101387, doi: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101387>.
- [15] Polidoro D., Selva M., Luque R. Microwave-assisted catalytic transfer hydrogenolysis of lignin-derived aromatic ethers over Ru/C. *Molecular Catalysis*. 2023, 542, 113082, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113082>.
- [16] Zhao Y.-P., Wu F.-P., Song Q.-L., Fan X., Jin L.-J., Wang R.-Y., Cao J.-P., Wei X.-Y. Hydrodeoxygenation of lignin model compounds to alkanes over Pd–Ni/HZSM-5 catalysts. *Journal of the Energy Institute*. 2020, 93, 899–910, doi: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.08.002>.
- [17] Song Q., Cai J., Zhang J., Yu W., Wang F., Xu J. Hydrogenation and cleavage of the C–O bonds in the lignin model compound phenethyl phenyl ether over a nickel-based catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*. 2013, 34, 651–658, doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60535-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60535-X).
- [18] Zhao H., Cheng C., Zhu B., Yang Y., Wang Q., Shen D., Jiang X. Improved nickel nanocatalysts for selective cleavage of lignin model compounds and lignin. *Biomass and Bioenergy*. 2024, 184, 107186, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107186>.
- [19] Guo J.-P., Liu F.-J., Bie L.-L., Si X.-G., Li Y.-H., Song P., Liu N., Zhao Y.-P., Huang Z.-X., Cao J.-P., et al. Selective cleavage of C–O bond in lignin and lignin model compounds over iron/nitrogen co-doped carbon supported Ni catalyst. *Fuel*. 2022, 316, 123338, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123338>.