МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Apopower

Бороноев Максим Павлович

Катализаторы гидрирования на основе наноструктурированных мезопористых металлсодержащих гибридных материалов

02.00.13 – Нефтехимия

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2020

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

Научный руководитель – Караханов Эдуард Аветисович

доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты – Кустов Леонид Модестович

доктор химических наук, профессор,

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, заведующий лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов (№14)

Гируц Максим Владимирович

доктор химических наук, доцент,

ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», факультет научно-педагогических кадров и кадров высшей квалификации, декан

Лядов Антон Сергеевич

кандидат химических наук,

ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), заведующий сектором №1 «Химии нефти им. С.С.Наметкина»

Защита диссертации состоится « <u>04</u> » <u>декабря</u> 2020 г. в <u>11</u> 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. 337.

e-mail: 7422990@mail.ru (ученый секретарь), maxbv04@gmail.com (соискатель)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27). Со сведениями о регистрации участия в защите в удаленном интерактивном режиме и с диссертацией в электронном виде также можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: http://istina.msu.ru/dissertations/ 326587860/

Автореферат разослан «____» ____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук

Cuy-

Н.А. Синикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Одной из важнейших задач современной нефтехимической промышленности и органической химии является разработка новых селективных катализаторов, обладающих высокой активностью и стабильностью. Важную роль играет выбор носителя для каталитически активного компонента. В связи с этим большой интерес представляют мезопористые органические полимеры, обладающие характеристиками как упорядоченных неорганических материалов (высокая площадь поверхности, большой объем пор), так и органических полимеров (высокая гидрофобность, возможность модификации). Формирование наночастиц металлов непосредственно в порах полимера дает возможность получать гибридные полимер-неорганические материалы, характеризующиеся равномерным распределением наночастиц в объеме и прочным химическим взаимодействием.

Одним из таких носителей являются упорядоченные мезопористые фенолформальдегидные полимеры, сочетающие в себе качества как неорганических мезопористых материалов, так и гидрофобных органических носителей. Для получения материалов с равномерным распределением наночастиц металлов в порах полимерной матрицы иммобилизация ионов металла может быть модификации осуществлена путем поверхности полимерной матрицы различными функциональными группами (-NH₂, -SO₃H, -PPh₂). Наличие таких групп позволяет дополнительно иммобилизовать ионы металлов, стабилизировать наночастицы и обеспечивать их регулярное включение внутрь порового пространства. Кроме того, указанные группы могут существенно влиять на активность и селективность катализатора. В то же время ввиду высокой термической и механической стабильности, а также гидрофобной природы полимера представляет интерес изучение возможности применения таких материалов в качестве носителей катализаторов гидропроцессов.

<u>Целью работы</u> является получение упорядоченных мезопористых полимерных материалов, разработка подходов к модификации носителя и иммобилизации наночастиц и комплексов металлов и изучение свойств полученных гибридных катализаторов в гидропроцессах: гидрировании олефинов, селективном гидрировании ацетиленов, гидрировании-гидродеоксигенации модельного компонента лигнина – гваякола и в гидропереработке газойлевых углеводородных фракций. В рамках работы были поставлены <u>следующие задачи</u>:

 разработка методик модификации упорядоченных мезопористых полимеров функциональными группами (сульфогруппы, фосфины, полипропилениминные и полиамидоаминные дендримеры);

• разработка палладиевых, платиновых, родиевых и рутениевых катализаторов на основе модифицированных полимеров, оптимизации условий формирования активной фазы в порах носителя;

• разработка биметаллических сульфидных никель-молибденовых и никель-вольфрамовых катализаторов на основе упорядоченных мезопористых полимеров

• установление основных закономерностей гидрирования различных типов субстратов и нефтяных фракций (алкены, алкины, фенолы, легкий газойль каталитического крекинга, вакуумный газойль).

3

<u>Объект и предмет исследования.</u> Объектом исследования являются упорядоченные мезопористые фенолформальдегидные полимеры и катализаторы на их основе. Предметом исследования – физико-химические и каталитические свойства изучаемых гибридных катализаторов.

<u>Методология и методы исследования.</u> Структура и свойства полученных материалов подтверждены методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, твердотельной ЯМРспектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Для анализа состава продуктов каталитических реакций использованы методы газо-жидкостной хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии и рентгенофлуоресцентный энегодисперсионный анализ.

<u>Научная новизна:</u> 1) разработаны новые методики модификации упорядоченных мезопористых фенолформальдегидных полимеров функциональными группами, которые могут влиять на каталитические свойства и способствовать иммобилизации ионов металлов, стабилизации наночастиц и регулярному включению их в поры материала; 2) изучены закономерности в гидрировании ряда модельных субстратов в зависимости от типа функционализации материала; показано, что дендримерсодержащие катализаторы проявляют высокую активность в селективном гидрировании алкинов; 3) впервые разработаны каталитические системы на основе наносферических мезопористых фенолформальдегидных полимеров и наночастиц рутения; 4) разработан подход к *in situ* синтезу сульфидных биметаллических катализаторов (NiWS, NiMoS) гидропроцессов путем термического разложения прекурсора в порах мезопористого полимера.

Теоретическая и практическая значимость. Предложены новые гибридные катализаторы гидрирования на основе упорядоченных мезопористых полимеров, модифицированных функциональными группами и наночастицами металлов. Показано, что природа модификаторов, способ иммобилизации наночастиц металла и структура носителя существенно влияют на активность и селективность катализаторов. Полученные в ходе выполнения диссертации результаты работы могут быть использованы в учебных заведениях и научно-исследовательских организациях, занимающихся исследованиями в области нефтехимии и катализа.

Положения, выносимые на защиту: 1) мезопористая структура упорядоченных MPF сохраняется фенолформальдегидных полимеров после модификации дендримерами, И фосфиновыми 2) сульфогруппами группами; палладиевые катализаторы на основе модифицированных дендримерами полимеров проявляют высокую активность в селективном гидрировании алкинов до алкенов и могут быть использованы многократно; 3) палладиевые катализаторы на основе сульфированных полимеров проявляют большую активность по сравнению с платиновыми в гидрировании терпенов; 4) родиевые катализаторы на основе фосфинированных полимеров проявляют высокую активность в гидрировании ряда непредельных углеводородов; 5) получаемые in situ в порах полимеров биметаллические Ni-Mo и Ni-W сульфидные катализаторы проявляют высокую активность в гидрировании модельных компонентов и гидрооблагораживании фракций; 6) рутениевые катализаторы на основе мезопористых полимерных нефтяных наносферических материалов проявляют высокую активность в гидрировании гваякола, при этом на активность и селективность влияет размер частиц носителя, а также введение в систему кислотных и основных добавок.

4

<u>Личный вклад автора.</u> Автором осуществлен сбор и анализ литературных данных по теме исследования. Автор лично выполнял приведенные в работе синтезы, каталитические эксперименты и самостоятельно анализировал полученные результаты. Автор принимал участие в составлении плана исследований, обсуждении полученных результатов, подготовке их к публикации в научных журналах и их представлении на научных конференциях.

<u>Публикации.</u> По материалам работы опубликовано 22 печатных работы, в том числе 10 статей 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 12 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на следующих российских и международных научных коференциях: XI конференция молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2014), 1st European Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers (Потсдам, 2015), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016» (Москва, 2016), II Scientific-Technological Symposium CATALYTIC HYDROPROCESSING IN OIL REFINING (Белград, Сербия, 2016), V Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2016), III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, 2017), 8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures» (Сочи, 2017), Nanoporous Materials-8 «NANO-8» (Оттава, Канада, 2017), III Scientific-Technological Symposium CATALYTIC HYDROPROCESSING IN OIL REFINING (Лион, Франция, 2018).

<u>Объем и структура диссертации.</u> 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 164 страницах машинописного текста, содержит 82 рисунка и 35 таблиц. Список литературы включает 201 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, изложены научная новизна и значимость результатов исследования, указана их апробация. В литературном обзоре приведены сведения о методах получения различных типов упорядоченных мезопористых фенолформальдегидных полимеров, их модификации функциональными группами и применении в каталитических процессах. Приведены сведения о гибридных катализаторах на основе иммобилизованных дендримеров и фосфиновых комплексов переходных металлов и катализаторах гидродеоксигенации фенольных соединений.

Экспериментальная часть включает методики синтеза и модификации упорядоченных мезопористых фенолформальдегидных полимеров и катализаторов на их основе, физико-химические методы анализа носителей и катализаторов, методики проведения каталитических экспериментов и методы анализа продуктов реакции.

5

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Синтез гибридных катализаторов на основе упорядоченных мезопористых фенолформальдегидных полимеров

В качестве исходных носителей были синтезированы мезопористые органические полимеры на основе фенолформальдегидных смол (MPF). Первая стадия синтеза представляла собой образование фенолформальдегидного прекурсора (резол, олигомер PF, рис. 1), который впоследствии структурировался вокруг темплата (Плюроника F127) путем самосборки. Полученный промежуточный продукт подвергали термополимеризации при 100^оC для закрепления структуры и затем прокаливали в инертной атмосфере при температуре 350^оC в течение 3 часов для удаления темплата.



Рис. 1. Синтез упорядоченного мезопористого фенолформальдегидного полимера

Полученные образцы были охарактеризованы методами твердотельной ЯМР спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии. Результаты представлены в таблице 1 и рис. 2 и 3.

На микрофотографиях, полученных с использованием просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2), можно выделить четкие каналы и гексагональные ячейки диаметром ~ 10 нм, характерные для

мезопористых материалов. В ¹³С ЯМР спектрах образцов можно (рис. 3) выделить сигналы в области 110-150 м.д., соответствующих атомам углерода ароматических фрагментов; сигналы, выходящие в интервале 150-170 м.д., относятся к фенольным атомам углерода (ArOH), а 10-50 м.д. – к метиленовым мостикам и формальдегидным остаткам. Полученные мезопористые носители были подвергнуты функционализации с целью последующего закрепления на них полипропилениминных и полиамидоаминных дендримеров, сульфогрупп и фосфинов.



Рис. 2. Микрофотографии синтезированных мезопористых фенолформальдегидных полимеров: 1 (а), 2 (б). Изотерма адсорбции-десорбции азота (в)

Модификация носителя дендримерами

Модификацию поверхности материала 1 проводили в две стадии: 1) активация хлорметилметиловым эфиром в присутствии AlCl₃ и последующее введение –CH₂Cl групп; 2) взаимодействие активированного полимера с полипропилениминным дендримером с диаминобутановым ядром PPI-G3 или полиамидоаминным дендримером с этилендиаминным ядром РАМАМ-G2.

¹³C CP MAS NMR



Рисунок 3. Спектры ЯМР С¹³ МАЅ образцов МРF-1, MPF-2, MPF-PPI-G3, MPF-PAMAM-G2 и MPF-SO₃H-a

В ЯМР спектрах материала MPF-PPI-G3 сохранились сигналы при 150-170, 110-150 и 10-50 м.д., характерные для арильных и фенольных фрагментов, метиленовых мостиков (рис. 3). Сигналы α-метиленовых групп при атомах азота (40-55 м.д.) слабо ввиду выражены ИХ перекрывания с метиленовыми группами исходного носителя. Тем не менее заметно смещение максимума пика в область 50-60 соответствующую α-метиленовым м.д., группам при третичных аминогруппах дендримеров (50-54 м.д.), а также -N-CH₂-N- фрагментам. ЯМР спектр образца MPF-PAMAM-G2 показывает, что в

состав структуры входят фрагменты полиамидоаминного дендримера. На это указывают – наличие частично перекрывающихся с бензольной областью сигналов карбонильных групп (153-175 м.д.) и широкий интенсивный сигнал с центром в районе 40 м.д., который относится к различным углеродным центрам метиленовых и метиновых групп.

Сульфирование мезопористого носителя

Модификацию поверхности сульфогруппами проводили с использованием хлорсульфоновой кислоты. В работе было синтезировано 3 мезопористых сульфированных полимера, которые различались количеством добавленной в процессе синтеза хлорсульфоновой кислоты и, как следствие, содержанием сульфогрупп на поверхности материала (табл. 1). При этом одновременно уменьшается площадь поверхности материала, что может быть связано с протеканием ипсозамещения в ароматических фрагментах, что частично разрушает структуру полимера, вызывая тем самым уменьшение удельной площади поверхности и увеличение размера пор.

В ЯМР ¹³С спектрах исходного и сульфированного образца (рис. 3) можно заметить небольшое смещение пика, отвечающего атомам углерода ароматического кольца, связанным с гидроксильной группой в область более слабого поля, что является следствием введения сульфогруппы в ароматическое кольцо. Также смещение в область более слабого поля наблюдается и для атомов углерода, соответствующих мостиковым CH₂-группам, что может быть связано с появлением в структуре полимера -CH₂Cl или -CH₂OH групп, образующихся в результате ипсо-атаки ароматического кольца. У сульфированного образца в спектре ЯМР ¹³С наблюдается пик в области 168 м.д., который можно отнести карбоксильным группам, связанным с бензольным кольцом. Появление этих групп говорит о том, что в процессе синтеза происходит частичное окисление

поверхности мезопористого полимера. Несмотря на частичное разрушение структуры материала в процессе сульфирования, для всех образцов сохраняется регулярная пористость.

Образец	S _{уд.} , м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм	Масса полимера (г)/кол-во кислоты (мл)	S, %	Cl, %	N, %
MPF-1	579	0.50	4.5	-	-	-	-
MPF-2	383	0.44	4.2	-	-	-	-
MPF-CH ₂ Cl	541	0.46	4.6	-	-	1.9	-
MPF-PPI-G3	170	0.21	3.7	-	-	-	2.9
MPF-PAMAM- G2	56	0.08	4.3	-	-	-	2.0
MPF-SO ₃ H-a	75	0.10	5.2	0.55	2.1	-	-
MPF-SO ₃ H-b	149	0.12	3.7	2.3	1.38	-	-
MPF-SO ₃ H-c	275	0.22	3.3	3.3	<1	-	-
MPF-NH ₂	201	0.23	4.17	-	-	-	6.5

Таблица 1. Физико-химические характеристики мезопористых полимеров до и после модификации дендримерами, сульфогруппами и диаминобутаном

Модификация носителя фосфинами

Модификацию носителя фосфинами проводили несколькими способами. Схема модификаций представлена на рис. 4. Дифенилфосфиновые и трифенилфосфиновые лиганды вводили в полимер реакцией хлорметилированного полимера с дифенилфосфидом лития реакцией И аминомодифицированного 4-(дифенилфосфино)бензойной полимера с кислотой или дифенилфосфином с формальдегидом. Однако фосфиновые лиганды частично окислялись, предположительно, кислородом, адсорбированным в порах полимера. Для образца MPF-NHCH₂-P(O)Ph₂ было проведено восстановление фосфиноксидных групп трихлорсиланом до введения комплекса родия. Фосфинированные полимеры исследованы методом ЯМР, содержание фосфора в образцах определяли спектрофотометрически.



Рис. 4. Схема модификаций упорядоченного мезопористого полимера дифенил- и трифенилфосфинами

Мезопористые наносферические полимеры NSMP и NSMR

Мезопористые наносферические полимеры NSMP (на основе фенола) и NSMR (на основе резоцина) были получены с использованием низких концентраций реагентов по известным методикам с некоторыми модификациями: в случае материала NSMP синтез проводили в гидротермальных условиях в щелочной среде, в случае материалов NSMR-1 и NSMR-2 – в кислой водно-этанольной среде, при этом в случае материала NSMR-2 концентрация исходных реагентов была уменьшена в 2 раза по сравнению с материалом NSMR-1.



Рис. 5. Изотермы адсорбции-десорбции азота образцов NSMP, NSMR-1 и NSMR-2

Согласно данным низкотемпературной адсорбции-десорбции 5. табл. азота (рис. 2) синтезированные полимеры обладают небольшими порами с размерами на границе микро-мезопористости, т.к. присутствует характерный для микропористых материалов подъем кривой адсорбции в области низких р/р⁰ (0.05–0.1), в то время как петля гистерезиса, возникающая вследствие капиллярной конденсации в порах материала, принимает вид типа Н-4, что свойственно микро-мезопористым углям И Стоит мезопористым цеолитам. отметить, что

десорбционная ветвь не может образовать замкнутую кривую при низких относительных давлениях, что является типичным для изотерм пористых полимеров. Для образца NSMR-2 на изотерме наблюдается дополнительный гистерезис в области высокого относительного давления (0.95), который отражает структуру полостей между наносферами и возможное спекание наносфер при высоких температурах.



Рис. 6. Микрофотографии и распределения по размерам образцов NSMP (a), NSMR-1 (б) и NSMR-2 (в) Микрофотографии материалов (рис. 6) показывают равномерную сферическую морфологию полимерных частиц. При статистической оценке размеров более 500 наносферических частиц, было

установлено, что средний диаметр для образцов NSMP, NSMR-1 и NSMR-2 составляет 150 нм, 290 нм и 155 нм соответственно.

Образец	${ m S}_{ m yg.},{ m M}^2/\Gamma$	Объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм	Диаметр сфер, нм
NSMP	309	0.16	3.9	150
NSMR-1	216	0.15	3.6	290
NSMR-2	338	0.44	4.2	155

Таблица 2. Текстурные характеристики полимеров NSMP, NSMR-1 и NSMR-2

Мезопористые материалы, модифицированные сульфогруппами и дендримерами, были использованы как носители для катализаторов на основе платины и палладия. Катализаторы были синтезированы двумя способами. В первом случае после пропитки материала соответствующей солью металла растворитель удаляли при помощи роторного испарителя (образцы MPF-SO₃H-Pt (a) и



MPF-SO₃H-Pd (с)), после чего восстановление металла проводили с помощью боргидрида натрия. Для синтеза образцов MPF-PPI-G3-Pd, MPF-PAMAM-G2-Pd, MPF-SO₃H-Pd (b), MPF-SO₃H-Pt (c) перед восстановлением металла растворитель после пропитки удаляли центрифугированием. При использовании первого подхода частицы металла находятся, как внутри пор, так и на поверхности полимера, имеют больший средний размер и более широкое распределение по размерам. Использование же второго подхода позволяет получить катализаторы с преимущественным расположением частиц внутри пор носителя (рис. 8). Подобные

Рис. 7. Схематическое представление структуры поры катализатора MPF-PPI-G3-Pd

различия в морфологии образцов катализаторов связаны, повидимому, со способностью каждого из носителей адсорбировать определенное количество металла, определяемое как размером

пор, так и локальной концентрацией дополнительных функциональных групп на поверхности. Согласно данным РФЭС, в палладиевых катализаторах металл находится преимущественно в нульвалентной форме, и доля оксида не превышает 15 % (табл. 3). В то же время, для платиновых катализаторов доля нуль-валентного металла значительно ниже; в катализаторе MPF-SO₃H-Pt (a) платина представлена в основном в двухвалентном состоянии (74 %), а в катализаторе MPF-SO₃H-Pt (c) находится как в виде Pt⁺² (48 %), так и как Pt⁺⁴ (11 %).

Родиевые катализаторы получены путем образования фосфиновых комплексов родия при взаимодействии фосфинированных мезопористых полимеров с ацетилацетонатодикарбонилом родия в тетрагидрофуране. Катализаторы были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, твердотельной ЯМР ³¹Р и ¹³С спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Родий в синтезированных катализаторах находится в виде Rh¹⁺ (309.15-309.5 эВ), что соответствует образованию родиевых комплексов с фосфиновыми лигандами. Профиль ¹³С ЯМР спектров полученных родиевых катализаторов повторяет профиль соответствующих ЯМР спектров фенолформальдегидной матрицы (рис. 9). В спектре ³¹Р ЯМР спектре образца MPF-C(O)PPh₃-Rh наблюдаются три сигнала: широкий в районе -5 м.д. и два широких сигнала в районе 30 и 50 м.д., что указывает на наличие трёх типов окружения. Два сигнала, при -5 и 30 м.д. характеризуют свободную трифенилфосфиновую группу и

продукт её окисления (фосфиноксид) соответственно. Третий сигнал (в районе 50 м.д.) относится к трифенилфосфиновой группе в составе Rh-комплекса (рис. 9).



Рис. 8. Микрофотографии и распределение частиц по размерам: а) MPF-PPI-G3-Pd, б) MPF-PAMAM-G2-Pd, в) MPF-SO₃H-Pd (b), г) MPF-SO₃H-Pd (c), д) MPF-SO₃H-Pt (a), е) MPF-SO₃H-Pt (c) ³¹P CP MAS NMR



Рис. 9. Спектры ¹³С СР МАЅ ЯМР и ³¹Р СР МАЅ ЯМР родиевых катализаторов

Таблица 3. Физико-химические характеристики синтезированных катализаторов на основе мезопористого носителя MPF																
							-		РФЭ	ЮС, %						ИСП-
№	Катализатор						Rh ¹⁺ .%				Рd 3d _{5/2} , % (эВ)	Р	t 4f _{7/2} , % (э	B)	АЭС, %
		0	С	S	N	Р	(eB)	Pd	Pt	Pd ⁰ , %	Pd ⁰ /PdO, % (aB)	PdO, %	Pt ⁰ , %	$Pt^{+2}, \%$	Pt ⁺⁴ , %	Macc
										(3D)	/0 (5 B)	(3B)	(5D)	(50)	(5B)	
1	MPF-PPI-G3-Pd	17.3	72.3	-	3.9	-	-	6.5	-	(335.6)	-	3 (338.4)	-	-	-	10.01
2	MPF-PAMAM- G2-Pd	25.6	66.9	-	3.4	-	-	4.1	-	80 (335.0)	13 (336.0)	7 (337.6)	-	-	-	1.99
2	MPF-SO ₃ H-Pd (c)	21.7	76.2	0.1	-	-	-	2.0	-	85 (335.3)	-	15 (337.9)	-	-	-	3.2
3	MPF-SO ₃ H-Pd (b)	23.8	73.9	1.0	-	-	-	1.3	-	92 (335.6)	-	8 (337.9)	-	-	-	2.2
4	MPF-SO ₃ H-Pt (a)	23.7	74.9	1.0	-	-	-	-	0.3	-	-	-	26 (71.4)	74 (73.4)	-	2.6
5	MPF-SO ₃ H-Pt (c)	23.8	75.9	0.1	-	-	-	-	0.2	-	-	-	41 (71.2)	48 (73.5)	11 (75.6)	1.5
6	MPF-CH2- PPh2-Rh	34.1	65.4	-	-	0.1	0.4 (309.5)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1
7	MPF-NHCH2- P(O)Ph2-Rh	14.49	79.26	-	4.47	1.07	0.71 (309.5)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.37
8	MPF-C(O)- PPh3-Rh	15.18	77.97	-	6.77	0.92	1.02 (309.15)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.36
9	MPF-NHCH2- PPh2-Rh	15.15	77.79	-	4.91	0.01	0.28 (309.3)	-	-	-	-	-	-	-	-	2.16

Катализаторы на основе упорядоченных наносферических полимеров NSMP и NSMR

На основе материалов NSMP, NSMR-1 и NSMR-2 были получены Ru-содержащие катализаторы путем пропитки рассчитанным количеством водного раствора RuCl₃ с последующим восстановлением боргидридом натрия с получением образцов с номинальным содержанием рутения 4.0% (NSMP-Ru, NSMR-Ru-1, NSMR-Ru-2). Полученные катализаторы были охарактеризованы методами ПЭМ и РФЭС.



Рис.10. Микрофотографии и распределения наночастиц Ru по размерам катализаторов NSMP-Ru (a), NSMR-Ru-1 (б), NSMR-Ru-2 (в)

На микрофотографиях катализаторов видно, что наночастицы Ru преимущественно расположены внутри пор носителя (рис. 10). Для всех катализаторов распределения наночастиц рутения имеют симметричный характер и средний размер составляет 1.4 нм, 2.1 нм и 1.2 нм для NSMP-Ru, NSMR-Ru-1 и NSMR-Ru-2. Согласно данным РФЭС (табл. 4) рутений в синтезированных катализаторах представлен как в виде металлического рутения (Ru⁰), так и в виде окисленных форм (RuO₂, RuO_x), в то время как форма RuCl₃ не была детектирована, что предполагает полное восстановление исходного хлорида рутения. Присутствие RuO₂ связано с высоким сродством рутения к кислороду и последующим окислением его поверхности во время хранения и проведения анализа. Окисленная форма RuO_x может образовываться путем взаимодействия атомов рутения с фенольными и карбонильными группами, присутствующими на поверхности полимера. Материал NSMR-1 содержит большее количество карбонильных групп по сравнению с NSMP и NSMR-Ru-1.

~ ~			С	1s			Ru3o	1 _{5/2}		Доля С _{1s} в
Образец		\mathbf{C}_{Ar}	-С- ОН	-C=O	s 1	Ru^0	RuO ₂	RuO _x	s2	C1s+Ru3d
NGMD D	Есв, эВ	284.7	286.4	288.3	291.2	280.0	280.8	281.8	282.7	710/
NSMP-Ku	%	52	25	16	7	27	37	18	18	/1%0
NCMD Dy 1	Есв, эВ	284.7	286.4	288.2	291.1	280.0	280.8	281.8	282.7	Q 10/
INSIVIK-KU-I	%	53	23	19	5	3	16	73	8	8470
NGMD Dy 2	Есв, эВ	284.7	286.2	288.3	291.1	280.1	280.9	281.8	282.8	60.50/
INSIVIK-KU-Z	%	59	23	8	11	30	30	25	15	09.3%

Таблица 4. Параметры аппроксимации спектров C1s+Ru3d и доля C1s

*s1 –сателлит Shake-up от ароматического углерода; s2 - сателлиты от дублета RuO2.

2. Каталитические эксперименты

Гидрирование фенилацетилена

Одной из важнейших реакций нефтехимии является гидрирование ацетиленовых и диеновых углеводородов, которые являются каталитическими ядами в процессах полимеризации, а также подвергаются быстрому окислению и смолообразованию, что приводит к снижению качества исходного сырья. В связи с этим важной задачей при подготовке сырья для получения различных полимеров является гидрирование ацетиленовых и диеновых углеводородов без полного гидрирования олефинов до алканов.

В работе было проведено гидрирование фенилацетилена на полученных палладиевых и платиновых катализаторах. Продуктами гидрирования являлись стирол и этилбензол. Наиболее активными катализаторами были палладиевые катализаторы MPF-SO₃H-Pd (b) и MPF-SO₃H-Pd (c) (табл. 5). В случае дендример-содержащих катализаторов **1** и **2** селективность по стиролу была >90 % и оставалась постоянной при увеличении времени реакции. Подобное явление в данном случае можно объяснить донорным эффектом полидентатного N-содержащего лиганда, который повышает электронную плотность на поверхности палладия и, как следствие, препятствует повторной адсорбции стирола.

Pd катализаторы **3**, **4**, модифицированные сульфогруппами, проявили большую активность, чем Pt катализаторы **5**, **6**. Так, при проведении реакции в течение 15 минут на палладий-содержащих катализаторах наблюдается высокая селективность по стиролу (> 85 %) при одновременно высокой

конверсии фенилацетилена (87-95 %). При увеличении времени реакции до 1 часа преобладающим продуктом становится этилбензол. Предполагается, что имеет место кулоновское взаимодействие между металлом и гидроксильным кислородом сульфогруппы, в результате которого происходит перенос электронов от металла на кислород (рис. 11). Как следствие, на электроно-обедненной поверхности Pd значительно легче происходит повторная адсорбция образовавшегося стирола и его гидрирование.

Условия: 80°С, 1.0 МПа H ₂											
Катализатор	t, мин	Конверсия, %	Стирол, %	Этилбензол, %	Субстрат/ Катализатор	$\mathrm{TOF}_{\mathrm{S}}$, мин ⁻¹					
MDE DDI C2 D $4(1)$	15	37	92	8	0200	1022					
MIFF-FFI-03-Fu (1)	60	98	90	10	9300	1052					
$\mathbf{MDE} \mathbf{DAMAM} \mathbf{C2} \mathbf{Dd} \mathbf{(2)}$	15	66	94	6	0000	1655					
MPF-PAWAWI-G2-Pu(2)	60	99	93	7	9000	1055					
MDE SO H D (h)	15	95	88	12	8000	2610					
$MPF-3O_{3}H-PU(0)(3)$	60	100	9	91	8000	2017					
	15	87	86	14							
$MPF-SO_{3}H-Pd(c)(4)$	60	100	-	100	9900	2809					
	15	4	96	4							
MPF-SO ₃ H-Pt (a) (5)	60	45	89	11	8000	102					
	15	43	89	11							
MPF-SO ₃ H-Pt (c) (6)	60	100	74	26	8000	930					
	60	100	31	69							

Таблица 5. Гидрирование фенилацетилена

Интересно отметить, что платиновые катализаторы проявили высокую селективность по стиролу, его доля при проведении реакции в течении одного часа составляла 75-90 % при конверсии 45-100 %. При этом катализатор **5** проявил заметно более низкую активность по сравнению с катализатором **6** (конверсия 45 % против 100 % за 1 ч). Низкая активность катализатора **5** связана, по-видимому, с его существенно меньшей удельной площадью поверхности, как следствие, частицы металла распределяются неравномерно, происходит их агломерация, ведущая к снижению числа



Рис. 11. Предполагаемая схема взаимодействия между металлом и сульфогруппой

доступных адсорбционных центров и удельной каталитической активности. Также следует отметить более высокую концентрацию сульфогрупп на поверхности катализатора 5. Для более активного катализатора 6, напротив, характерно более низкое содержание сульфогрупп на поверхности и, одновременно, более низкое содержание Pt; последняя представлена как в виде Pt^0 , доля которой в 1.5 выше, чем в катализаторе 5, так и в виде Pt^{+2} и Pt^{+4} . Вероятно, в случае сульфированных Pt катализаторов имеет место особый синергизм между Pt^0 и Pt^{+4} и SO_3^- группами, определяющий активность и селективность. Следует отметить, что средний размер частиц не оказывал существенного влияния на активность и

селективность как Pt, так и Pd катализаторов в гидрировании фенилацетилена.

Гидрирование 1-октина, 4-октина и 1-гексина

Гидрирование 1-октина и 4-октина на синтезированных палладиевых и платиновых катализаторах приводило к образованию смеси октенов и октана. Изомеризация двойной -C=C- связи происходит путем миграции водорода внутри молекулы субстрата через образование *π*-аллильных интермедиатов.

Основным продуктом гидрирования 1-октина являлся 1октен, в случае гидрирования 4-октина основным продуктом являлся 4-октен. Как и в случае фенилацетилена, Рd катализаторы проявили большую активность по сравнению с Pt, причем, катализатор 5 проявил более высокую активность по сравнению с катализатором 4 (табл. 6). Катализатор 1, модифицированный PPI дендримерами, проявил наиболее



высокую селективность в гидрировании С8-алкинов: она составила 98.5 % для 1-октина и 97 % для 4-октина соответственно. С увеличением продолжительности проведения

*Рис. 12. Повторное использование MPF-PPI-G3-Pd в гидрировании 1-октина (80 ⁰C, 1.0 МПа H*₂, *15 мин., субстрат/Pd = 7300).*

реакции наблюдался рост доли октана в гидрировании 1-октина, в то время как в гидрировании 4октина селективность по октенам оставалась постоянной. Катализатор MPF-PPI-G3-Pd может быть использован в течение шести циклов без потери активности (рис. 12).

	1-Октин											
	Условия: 80°С, 15 мин, 10 атм H ₂											
				Продук	ты гидриро	ования, %		Cubomont				
№	Катализатор	Конверсия, %	Октан	1-Октен	2-Октен	3-Октен	4-Октен	Катализатор	ТОҒ _S , мин⁻¹			
1	MPF-PPI-G3-Pd	89	1.5	84	3.5	0	11	7300	2022			
2	MPF-SO ₃ H-Pd (b)	92	17	74.5	2.5	4	1.5	8000	4305			
3	MPF-SO ₃ H-Pd (c)	97	12	82	1.5	3	1.5	16200	3102			
4	MPF-SO ₃ H-Pt (a)	17	8.5	90.5	0.5	0.5	0	15500	798			
5	MPF-SO ₃ H-Pt (c)	37	15.5	83	0.5	1	0	15200	1612			
				4-0	ктин							
			Усло	вия: 80⁰С, 1	15 мин, 10	атм Н ₂						
16	14	10 0/		Продук	ты гидриро	ования, %	-	Субстрат/	TOF 1			
Nº	Катализатор	Конверсия, %	Октан	1-Октен	2-Октен	3-Октен	4-Октен	Катализатор	ТОF _S , мин-1			
1	MPF-PPI-G3-Pd	88	3	6.5	1	0	89.5	7300	1833			
2	MPF-SO ₃ H-Pd (b)	79	67.5	0	3.5	15	4.5	65000	10080			
3	MPF-SO ₃ H-Pd (c)	30	21	0	1.5	3	74.5	32500	8336			
4	MPF-SO ₃ H-Pt (a)	17.5	3	20	2	4	68	15300	761			
5	MPF-SO ₃ H-Pt (c)	15	45	0.5	3	6	46	31100	1655			

Таблица 6. Гидрирование 1-октина и 4-октина

Следует отметить более высокую активность синтезированных гибридных катализаторов в гидрировании 1-октина по сравнению с фенилацетиленом. Объяснить данное явление можно, повидимому, как геометрическими, так и электронными факторами. Так, с одной стороны 1-октин требует значительно меньшей "посадочной площадки", нежели фенилацетилен. Таким образом, при одной и той же площади поверхности одна и та же частица катализатора способна дать единовременно по 1-октину значительно большее число оборотов по сравнению с фенилацетиленом. С другой стороны, алкильный заместитель в 1-октине обладает слабым +I-эффектом, в отличие от ароматического кольца в фенилацетилене (слабый –М-эффект), что способствует его лучшей адсорбции на поверхности металла, окруженного сульфогруппами.

При переходе от 1-октена к 1-гексину активность мезопористых гибридных катализаторов менялась следующим образом: 3 > 4 > 5 > 2 > 1. Продуктами реакции являлись соответствующие изомерные гексены и н-гексан. Для катализаторов, содержащих сульфогруппы, изомеризация происходила быстрее, чем для дендример-содержащего катализатора, который способствовал преимущественному образованию 1-гексена (табл. 7).

Интересно, что в гидрировании 1-гексина высокие удельные активности показали именно платиновые катализаторы, при этом селективность по гексенам была для них не ниже 94 %. В то же время среди традиционных гетерогенных катализаторов (Pd, Pt, Rh черни, Pd/BaSO₄), быстрее всего гидрирование 1-гексина протекает именно на Pd-содержащих. Было установлено, что активность катализаторов увеличивалась с ростом размера наночастиц. Так, катализатор 3, имеющий размер наночастиц 4.8 нм проявлял большую активность, чем катализатор 2 с размером частиц 3.3 нм, а катализатор 4 с размером наночастиц 4.8 нм оказался активнее катализатора 5 с размером наночастиц 4.1 нм. Общая селективность по моноенам также зависела от размера наночастиц: при увеличении размера частиц уменьшалась на 5 % для платиновых катализаторов и на 30 % для палладиевых катализаторов. Последние, за исключением дендример-содержащего катализатора 1 оказались наименее селективными в гидрировании 1-гексина. По-видимому, оптимальным отношением геометрических и стабилизирующих факторов обладает катализатор 5, имеющий более высокую площадь поверхности, меньшее содержание серы и меньший размер наночастиц.

140												
	Условия: 80°С, 15 мин, 10 атм H ₂											
Мо	Voreuuporen	Калалиратар Канраранд % Продукты гидрирования, %										
JNO	катализатор	конверсия, 70	н-Гексан	1-Гексен	2-Гексен	3-Гексен	Катализатор	$10\Gamma_S$, мин				
1	MPF-PPI-G3-Pd	63	1.5	84	11	0	9300	1514				
2	MPF-SO ₃ H-Pd (b)	87	55	9.5	23.5	12	10000	3477				
3	MPF-SO ₃ H-Pd (c)	99	86	0	10	3.5	10000	6751				
4	MPF-SO ₃ H-Pt (a)	85	6	0	0	94	20000	6345				
5	$MPF-SO_{3}H-Pt(c)$	94.5	0.5	0	0	99.5	19500	5832				

Таблица 7. Гидрирование 1-гексина

Гидрирование терпенов

Интересным представляется применение подобных систем в гидрировании компонентов возобновляемого биосырья, в частности терпенов. Катализаторы на основе наночастиц платины и палладия, нанесенных на модифицированный сульфогруппами мезопористый полимер, испытывали в гидрировании ряда терпенов (рис. 13). Палладиевые катализаторы показали высокую активность при полном гидрировании, тогда как платиновые катализаторы были селективны в отношении моноенов (рис. 14). Стоит отметить, что при гидрировании (s)-лимонена и у-терпинена на палладиевых катализаторах преобладает транс-изомер п-ментана, в то время как на платиновых катализаторах соотношение цис/транс изомеров п-ментана практически одинаковое. На платиновых катализаторах происходит сорбция молекулы двумя двойными связями, в результате

преобладающим является цис-продукт. В случае палладиевых катализаторов происходит *π*-аллильная адсорбция, в результате чего преобладающим является транс-продукт.



Рис. 14. Конверсии и распределение по селективностям продуктов гидрирования терпенов. Условия реакций: 80°С, 4.0 МПа H₂, 60 мин, субстрат/металл = 1500-4000

Гидрирование 1-гексена, стиролов, 2-виниланизола и 2-аллилфенола

Активность родиевых катализаторов изучили в реакциях гидрирования субстратов с различным размером и электронными эффектами: 1-гексена, стирола, 4-метилстирола, 4-тетрабутилстирола, 2-виниланизола и 2-аллилфенола. Установлено, что активность увеличивается в следующем порядке: MPF-CH₂-PPh₂-Rh ≥ MPF-C(O)-PPh₃-Rh > MPF-NHCH₂-PPh₂-Rh > MPF-NHCH₂-P(O)Ph₂-Rh. Высокая активность для первого катализатора может быть объяснена наиболее доступными каталитическими центрами.

Для всех катализаторов наблюдалось закономерное падение активности с ростом размера субстрата. В то же время на катализаторе MPF-NHCH₂-P(O)Ph₂-Rh гидрирование стирола и 4метилстирола протекало практически с одинаковой скоростью. Как видно из приведенных данных, все катализаторы оказались активными в гидрировании 4-виниланизола, содержащего электронодонорный заместитель (+M) в пара-положении к винильной группе. В гидрировании 2аллилфенола родиевые катализаторы проявили меньшую активность по сравнению с гидрированием стирола и его производных (табл. 8). Следует отметить, что 2-аллилфенол, содержащий +*M*- заместитель в *орто*-положении к аллильной группе, гидрируется хуже, чем 2-виниланизол, содержащий +M-заместитель в *пара*-положении к винильной группе. По-видимому, это связано тем, что системы, содержащие сопряженные двойные связи, подвергаются гидрированию лучше систем, в которых сопряжение отсутствует. Кроме того, при гидрировании 2-аллилфенола наряду с 2-пропилфенолом образуется небольшая доля (2-5 %) изомерных пропилфенолов, и только в случае катализатора MPF-CH₂-PPh₂-Rh гидрирование проходит со 100%-ной селективностью по 2-пропилфенолу.

Таблица. 8. Каталитические эксперименты по гидрированию 1-гексена, стирола, 4-метилстирола, 4-тетрабутилстирола, 2-виниланизола и 2-аллилфенола

						Каталі	изатор					
Cuberner	MPF-CH ₂ -PPh ₂ -Rh			MPF-NHCH ₂ -P(O)Ph ₂ -Rh			MPF-C(O)-PPh ₃ -Rh			MPF-NHCH ₂ -PPh ₂ -Rh		
Субстрат	Конв., %	Суб./кат.	ТО F , ч	Конв., %	Суб./кат.	ТО F , -1 ч	Конв., %	Суб./кат.	ТО F , -1 ч	Конв., %	Суб./кат.	ТОF, -1 Ч
1-гексен	82	20483	16872	14	4028	556	99	5756	5724	100	1920	1920
стирол	33	22452	7335	24	8000	1900	92	6235	5745	100	2080	2080
4-метилстирол	10	19522	1952	47	4275	1894	34	5423	1870	100	1808	1808
4- тетрабутилстирол	10	14045	1362	10	3076	294	32	3901	1254	99	1300	1287
2-виниланизол	5	22440	1217	69	1654	1141	69	6233	4280	96	2077	1994
2-аллилфенол	4	1970	788	26	1654	490	40	6284	2940	34	2095	755
1-гексен стирол 4-метилстирол 4- тетрабутилстирол 2-виниланизол 2-аллилфенол	$\frac{33}{10}$ $\frac{10}{5}$ $\frac{10}{4}$	20483 22452 19522 14045 22440 1970	ч 16872 7335 1952 1362 1217 788	70 14 24 47 10 69 26	4028 8000 4275 3076 1654 1654	ч 556 1900 1894 294 1141 490	% 99 92 34 32 69 40	5756 6235 5423 3901 6233 6284	4 5724 5745 1870 1254 4280 2940	70 100 100 100 99 96 34	1920 2080 1808 1300 2077 2095	1 2 1 1 1

Условия: 80 ⁰С, 3.0 МПа H₂, 60 мин.

Гидрирование гваякола

Особый интерес представляло исследование гидрирования гваякола – компонента, образующегося в ходе пиролиза лигнина. Использование разработанных каталитических систем может способствовать повышению селективности в гидрировании ароматического кольца и образованию ценных продуктов – 2-метоксициклогексанола и циклогексанола. Эксперименты проводили в присутствии катализаторов на основе упорядоченных наносферических полимеров NSMP-Ru, NSMR-Ru-1 и NSMR-Ru-2 при температурах 150-250°C и давлении водорода 5.0 МПа. В качестве растворителя использовали воду, а также были проведены эксперименты в н-додекане, в смеси вода:н-додекан, вода:СН₃СООН и вода:СН₃ОН.

Основными продуктами гидрирования были 2-метоксициклогексанол и циклогексанол (табл. 9). В случае катализаторов NSMP-Ru и NSMR-Ru-2 реакция протекала количественно, в то время как для катализатора NSMR-Ru-1 конверсия была ниже и составляла 85%, что может быть связано как с большим размером носителя, так и с более высоким содержанием рутения в окисленной форме. При этом на массивном полимере MPF-Ru конверсия была еще ниже и составляла 74%.

Было проведено исследование зависимости каталитической активности в гидрировании гваякола от выбора растворителя. В качестве растворителей были использованы следующие системы: вода, н-додекан, вода:н-додекан (рис. 15). Реакция гидрирования в н-додекане ожидаемо проходила с меньшей активностью. Известно, что при гидрировании фенолов в водной среде, вода может *in situ* генерировать H⁺ для дальнейшей деоксигенации кислородсодержащих групп. Однако гидродеоксигенация гваякола проходила лучше в двухфазной системе вода:н-додекан. Причиной увеличения активности при использовании двухфазной системы, вероятно, является быстрый переход образующихся продуктов в органическую фазу, в то время как превращение субстрата происходит в водной фазе.

Таблица 9. Гидрирование гваякола

Катацизатор	Конверсия %	Селективность %	100 развети на пределение пре
Ratalinsatop	Rombepenz, 70		90 циклогексанол
			80 во
		2-метоксициклогексанол – 86	№ 70 - Сб-продукты 70
NSMP-Ru	100	циклогексанол – 13	бо
		метилциклогексанол <1	H 50 50 H
			9 5 5 40
NSMR-Ru-1	85	2-метоксициклогеканол 89	30 - 30
		циклогексанол 10 пиклогексанон 1	20 - 20
			10 -
NSMP Pu 2	100	2-метоксициклогеканол 84	○ ↓ ■ ■ → ■ ■ → ■ → ■ → ■ → ●
NSIVIX-IXU-2	100	циклогексанол 15	вода додекан вода/додекан
		циклогексанон 1	Рис. 15. Влияние растворителя на гидрирование гваякола в
MPF-Ru*	74	2-метоксициклогексанол 92	присутствии NSMP-Ru
		пиклогексанол 8	* *

Условия реакции: v(суб)/ v(Ru)=220 моль/моль, 0.4 ммоль гваякола, 5.0 МПа H₂, 200 °C, 2 ч, 1 мл H₂O. * катализатор, синтезированный по аналогии с исследуемыми катализаторами, на носителе MPF.

Для достижения высокой степени гидродеоксигенации фенолов применяются смешанные катализаторы, состоящие из катализатора на основе переходного металла и кислотного катализатора, либо бифункциональные катализаторы. Также известно, что селективная конверсия гваякола в циклогексанол может быть достигнута при использовании соединений, обладающих основными свойствами, например гидроксида натрия или оксида магния. Были изучены реакции гидрирования



гваякола в присутствии катализатора NSMP-Ru и добавок, обладающих основными кислотными или свойствами (рис. 16). При введении в каталитическую систему серной кислоты гидродеоксигенация гваякола проходила глубже основными И продуктами реакции становились циклогексанол, циклогександиол И пиклопентанон. при этом селективность по С₆-продуктам 4%. составляла При проведении реакции в присутствии гидроксида натрия конверсия гваякола снижалась

Рис. 16. Гидрирование гваякола на катализаторе NSMP-Ru в присутствии различных добавок. Условия реакции: v(суб)/ v(Ru)=220 моль/моль, 0.4 ммоль гваякола, 5.0 МПа H₂, 200°C, 2 ч, 1 мл H₂O

до 87%, при этом селективность по соединениям с одним атомом кислорода была больше на 13%. При добавлении в систему Sc(OTf)₃ значительно увеличить степень гидродеоксигенации удалось лишь при увеличении температуры до 250°C, что соответствует протеканию гидрогенолиза связи С-О гваякола в воде при данной температуре в присутствии кислоты Льюиса.

Гидрооблагораживание нефтяных фракций

Ввиду высокой термической и механической стабильности, а также гидрофобной природы упорядоченных мезопористых фенолформальдегидных полимеров представлялось интересным

изучить возможность применения таких материалов в качестве носителей катализаторов гидропроцессов. Проведены эксперименты по гидрированию некоторых полиароматических соединений (нафталин, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин), а также легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) и вакуумного газойля (ВГО) на полученных *in situ* сульфидных никель-вольфрамовых и никель-молибденовых катализаторах, нанесенных на упорядоченный мезопористый фенолформальдегиный полимер. Поскольку полимерные носители более гидрофобны по сравнению с традиционными оксидными носителями в качестве прекурсоров были использованы никельтетратиовольфрамовый и никельтетратиомолибденовый комплексы тетрабутиламмония, которые наносили пропиткой носителя в растворе ТГФ. Получение наночастиц сульфидов проводилось путём термического разложения солей металлов внутри пор мезопористого носителя в ходе гидропереработки.

Текстурные характеристики полученных *in situ* в ходе гидрирования-гидрокрекинга нафталина катализаторов MPF-NiWS-1, MPF-NiMoS (без сульфидирования) и MPF-NiWS-2 (сульфидирование с ДМДС) исследованы методом ПЭМ ВР. При статистической оценке более 300 частиц активного компонента на различных ПЭМ снимках, было получено распределение сульфидных частиц по их длине и количеству слоев в мультислойных агломератах (рис. 17, табл. 9). *Таблица 9. Геометрические характеристики активной фазы*

Катализатор	\overline{L} , HM	\overline{N}
MPF-NiWS-1	14.5±8.0	3.2
MPF-NiWS-2	12.5±7.1	4.7
MPF-NiMoS	2.4±1.5	2

Средняя длина плиты составляет 14.5 нм, среднее число слоев – 3 для MPF-NiWS-1, для MPF-NiWS-2 средняя длина активного компонента составляет 12.5 нм, число слоев – 5. Таким образом, можно сделать вывод, что при проведении реакции без загрузки ДМДС образуются относительно большие отдельные частицы, в то время как при добавлении ДМДС в систему формируются меньшие по размеру наночастицы, расположенные близко друг к другу. В случае катализатора MPF-NiMoS средняя длина плиты составляет 2.4 нм, число слоев – 2. При этом для всех катализаторов также наблюдаются отдельные плиты длиной до 60 нм для NiWS-катализаторов и длиной до 20 нм в случае MPF-NiMoS.

Таблица 10. Данные РФЭС для W_{4f}уровня и Мо_{3d}уровня

Coortoguus	MPF-2	NiWS-1	MPF-	NiWS-2	Cooroguua	MPF-NiMoS		
Состояние	Е _{св} , эВ	масс., %	Е _{св} , эВ	масс., %	Состояние	Е _{св} , эВ	масс., %	
WS	32.9	7	32.6	76	MoS	220.1	70	
W S ₂	34.7	1	34.7	70	W1052	229.1	70	
WS O	34.2	27.5	33.4	0	MoS O			
w S _x O _y	35.0	21.5	35.2	9	MOS _x O _y	-	-	
WO	36.4	65 5	35.9	15	MoO	232.6	30	
WO ₃	38.4	05.5	38.1	15	10003	232.0	50	

Анализ полученных образцов методом РФЭС показал, что для всех катализаторов наблюдаются пики, характерные для вольфрама или молибдена, серы, углерода и кислорода. Повидимому, атомы никеля в полученных кристаллитах практически полностью декорированы. Вольфрам в изучаемых образцах находится в трех формах: сульфидной (W4f_{7/2} 32.6 эB; W4f_{5/2} 34.7 эB), оксисульфидной, (W4f_{7/2} 33.4 эB; W4f_{5/2} 35.2 эB) и оксидной (W4f_{7/2} 35.9 эB; W4f_{5/2} 38.1 эB)



Рис. 17. Микрофотографии ПЭМ, распределение частиц активной фазы по длине и числу плит катализаторов: a)MPF-NiWS-1, б)MPF-NiWS-2, в) MPF-NiMoS

(табл. 10). В случае образца MPF-NiWS-1 только 7.0 % вольфрама находится в сульфидной форме, оставшиеся 93 % находятся в оксисульфидной и оксидной формах, с преимуществом последней. В то время как в образце MPF-NiWS-2, полученном с использованием сульфидирующего агента, 76 % вольфрама находится в сульфидной форме. В случае MPF-NiMoS молибден находится преимущетсвенно в форме сульфида MoS_2 (70%, 229.1 эВ) и частично в форме оксида MoO_3 (30%, 232.6 эВ).

Каталитические свойства исследовали в реакторе периодического действия при температуре 380°С и давлении водорода 5.0 МПа. В качестве субстратов были использованы нафталин, 1метилнафталин, 2-метилнафталин. Главным образом продукты включают в себя продукты гидрирования (тетралин, декалин и др.), продукты раскрытия цикла (алкил-бензолы, алкил-гексаны, метил-инданы и др.) и продукты крекинга (табл. 11).

По-видимому, основным фактором, влияющим на активность, является концентрация кристаллитах WS_2 . Так, каталитическая эффективного W в активность MPF-NiWS-2 преимущественно выше таковой для MPF-NiWS-1. При гидрировании нафталина конверсия возрастала от 72% до 87% при дополнительном сульфидировании, при этом доля продуктов раскрытия цикла и крекинга возрастала от 6% до 55%. В случае замещенных субстратов концентрация W в сульфидной форме значительно влияет на протекание реакции. При переходе к замещенным 1-метилнафталину и 2-метилнафталину активность MPF-NiWS-1 падала, конверсия субстрата не превышала 17%, при этом выход продуктов крекинга составлял менее 10%. При этом при добавлении ДМДС конверсия возрастала до 82% для 1-метилнафталина и 92% для 2метилнафталина.

По сравнению с катализаторами MPF-NiWS конверсия нафталина в случае никельмолибденового катализатора была выше, однако, уменьшалась доля продуктов крекинга и раскрытия цикла. Гидрирование 1-метилнафталина проходило до метилтетралинов и метилдекалинов. Следует отметить, что при гидрировании 2-метилнафталина доля метилдекалинов не превышала 5%, а в случае 1-метилнафталина реакция проходила с более высокой скоростью и содержание метилдекалинов составляло 47-49%.

2 мл н-гексадекана											
				Селективност	гь по группам продукто	ов, %					
Субстрат	Катализатор	Конверсия, %	Продукты г	идрирования	Продукты крекинга	Продукты					
			тетралины	декалины	и раскрытия цикла	изомеризации					
	MPF-NiWS-1	72	90.5	5	5.5	0					
нафталин	MPF-NiWS-2	87	37	8	55	0					
	MPF-NiMoS	97	76	3	21	0					
	MPF-NiWS-1	14	44.5	3	52.5	0					
1-метилнафталин	MPF-NiWS-2	82	46	16	38	0					
	MPF-NiMoS	100	53	47	0	0					
	MPF-NiWS-1	16.5	59	1	34	6					
2-метилнафталин	MPF-NiWS-2	92	87	2	10.5	0.5					
	MPF-NiMoS	70	90	5	5	0					

Таблица 11. Данные экспериментов для катализаторов MPF-NiWS-1, MPF-NiWS-2 и MPF-NiMoS Условия: 380°С, 5 часов, 5.0 МПа H₂, 5% масс. субстрата, субстрат:W = 17.4:1 моль/моль, субстрат:Mo = 10:1 моль/моль,

Катализатор MPF-NiMoS был использован для оценки эффективности в процессах гидропревращения легкого газойля каталитического крекинга и вакуумного газойля. Гидропереработку ЛГКК проводили в следующих условиях: время процесса 5 ч, температура 380°С, загрузка катализатора (50-100 мг), давление водорода (5-7 МПа). Разработанный катализатор



Рис. 18. Кривые выкипания ЛГКК до и после реакций с катализатором MPF-NiMoS, полученные с помощью метода имитированной дистилляции

проявляет высокую активность в реакциях гидрирования, гидродесульфуризации И наблюдается крекинга: изменение фракционного состава смеси с увеличением доли более легких углеводородов, а также количества изменение содержащихся сернистых и ароматических соединений (рис. 18-19). Показано, что проведение реакции при давлении 7.0 МПа позволяет достигать существенно меньших значений содержания серы в сырье, а также получать больше низкокипящих продуктов.

Стоит отметить, что суммарное содержание ароматических углеводородов изменялось незначительно, что находится в соответствии с протекаемыми в ходе реакции процессами: с одной стороны, происходит гидрирование–крекинг поли- и диароматических до моноароматических продуктов, что лишь изменяет их соотношение в смеси и не приводит к изменению суммарного содержания ароматических углеводородов. С другой стороны, происходит крекинг парафиновых и нафтеновых углеводородов и алкильных цепей ароматических углеводородов, проводящий к изменению фракционного состава смеси.



Эксперименты по гидроконверсии вакуумного газойля проводили при температурах 380-420°C, давлении 5.0 МПа в течение 5 ч. Из представленных в табл. 12 данных видно, что происходит изменение фракционного состава смеси с наиболее высокой селективностью к дизельной фракции, а также изменение количества содержащихся сернистых соединений. При проведении реакции при

Рис. 19. Содержание ароматических углеводородов и сернистых соединений в ЛГКК до и после гидроконверсии в присутствии MPF-NiMoS

380°С наблюдалось небольшое изменение фракционного состава с увеличением доли светлых фракций до 17 %, из них доля бензиновой и керосиновой фракций составляла 4 %, дизельной – 13 %,.

При этом степень гидрообессеривания составляла 75 %. Увеличение температуры процесса до 420°С приводило к росту доли светлых фракций: суммарное содержание бензиновой и керосиновой фракций составляло 10 %, дизельной – 25 %. По-видимому, это обусловлено протеканием термического крекинга и возрастанием скорости диффузии углеводородов в порах катализатора при повышении температуры, поэтому молекулы могут подвергаться дальнейшему крекингу с образованием газообразных продуктов, уходящих из системы при разгерметизации автоклава и не анализируемых в данной работе, и бензина. Однако достаточно высокая селективность к дизельной фракции свидетельствует о том, что благодаря мезопористой полимерной структуре носителя и отсутствию сильных кислотных компонентов молекулы сырья имеют легкий доступ к активным центрам и меньше подвержены вторичному крекингу. В то же время наблюдалось увеличение степени гидрообессеривания до 92 %, что связано с увеличением скорости диффузии водорода к поверхности катализатора при увеличении температуры процесса.

Таблица	12.	Фракционный	состав и	і содержание	сернистых	соединений	до и	после	гидроконвер	эсии
вакуумн	ого а	газойля в прису	тствии н	сатализатора	MPF-NiMoS	5				

Про	ба	Вакуумный газойль	1	2	3
Темпера	-	380	400	420	
	Бензиновая фракция (40-200°С)	0	2	4	5
Содержание фракции, % масс.	Керосиновая фракция (200-260°С)	0	2	2	5
	Дизельная фракция (260-350°С)	10	13	17	25
	Остаточная фракция (350+°С)	90	83	77	65
Содержание	18000	4400	2450	1500	

Основные результаты и выводы

1. Синтезированы упорядоченные мезопористые фенолформальдегидные полимеры (MPF) с высокой удельной площадью поверхности (400-500 м²/г, размер пор 3.7-4.5 нм) и разработаны подходы к их функционализации PPI и PAMAM дендримерами, сульфогруппами, дифенил- и трифенилфосфиновыми группами. Установлено, что при модификации сохраняется мезопористая структура полимера, при этом происходит уменьшение удельной площади поверхности.

2. На основе модифицированных дендримерами полимеров получены катализаторы с иммобилизованными в порах носителя наночастицами палладия. Установлено, что вне зависимости от типа дендримера катализаторы проявляют высокую активность в селективном гидрировании алкинов до алкенов (80 0 C, 1.0 МПа H₂). На примере катализатора MPF-PPI-G3-Pd показана возможность его многократного использования с сохранением активности не менее 6 циклов (TON = 180360, конверсия 87-89%, селективность по моноенам 97-99 %, 80°C, 1.0 МПа H₂, 15 мин, 1-октин/Pd = 7300).

3. Установлено, что палладиевые катализаторы на основе модифицированных сульфогруппами полимеров MPF проявляют большую активность в гидрировании ряда терпенов по сравнению с платиновыми (80°C, 4.0 МПа, 1 ч, субстрат/металл = 1500-4000). При использовании палладиевых

катализаторов достигается количественная конверсия терпенов в ментаны, в то время как платиновые катализаторы демонстрируют высокую селективность в образовании ментенов.

4. Показано, что родиевые катализаторы, полученные на основе фосфинированных полимеров обладают высокой активностью в гидрировании непредельных углеводородов: TOF = 16872 ч⁻¹ в гидрировании 1-гексена при 80⁰C, 3.0 МПа, 1 ч.

5. Впервые показана возможность использования упорядоченного мезопористого фенолформальдегидного полимера в качестве носителя для получения NiMoS и NiWS катализаторов, путём *in situ* разложения нанесенных сульфидных комплексов Ni-W и Ni-Mo. Установлено, что катализатор MPF-NiMoS проявляет высокую активность в гидрокрекинге, гидрировании и обессеривании нефтяного сырья. При гидроконверсии легкого гайзоля каталитического крекинга (380°C, 7.0 MПa, 5 ч) происходит количественное удаление полиароматических соединений, степень гидрообессеривания составляет 94%. При гидрооблагораживании вакуумного газойля (420°C, 5.0 МПа, 5 ч) степень гидробессеривания достигает 92%.

6. На основе носителя нового типа – наносферических мезопористых полимеров с высокой удельной площадью поверхности ($\approx 300 \text{ м}^2/\text{r}$) и заданным размером сферических частиц (150-300 нм) синтезированы рутениевые катализаторы. Установлено, что при гидрировании гваякола (200°C, 5.0 МПа, 2 ч, 1 мл воды, субстрат/металл = 220) в присутствии полученных катализаторов основным продуктом является 2-метоксициклогексанол; активность катализаторов увеличивается с уменьшением размера частиц носителя и возрастает в ряду: MPF-Ru (74%) < NSMR-Ru-1 (85%) < NSMP-Ru \approx NSMR-Ru-2 (100%). Установлено, что при добавлении в систему трифлата скандия (III), повышается селективность по циклогексанону (до 63%) и C₆-продуктам (до 12%).

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. E. Karakhanov, A. Maximov, **M. Boronoev**, L. Kulikov, M. Terenina. Mesoporous organo-inorganic hybrid materials as hydrogenation catalysts // *Pure and Appied Chemistry*, 2017, V. 89, № 8, P. 1157–1166. Impact factor: **2,360**;

2. E. Karakhanov, **M. Boronoev**, V. Ignatyeva, A. Maximov, T. Filippova, Y. Kardasheva. Hydroprocessing of aromatics using sulfide catalysts supported on ordered mesoporous phenol-formaldehyde polymers // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2016, V. 26, P. 1253–1258. Impact factor: **1,941**;

3. М.П. Бороноев, Е.С. Субботина, А.А. Курмаева, Ю.С. Кардашева, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов. Наночастицы платины и палладия в модифицированных мезопористых фенолформальдегидных полимерах как катализаторы гидрирования // *Нефтехимия*, 2016, Т. 56, № 2, С. 128–139. Импакт-фактор РИНЦ: **1,216** // Перевод: *Petroleum Chemistry*, 2016, V. 56, № 2, Р. 109–120. Impact factor: **0,991**;

4. **M.P. Boronoev**, A.V. Zolotukhina, V.I. Ignatyeva, M.V. Terenina, A.L. Maximov, E.A. Karakhanov. Palladium catalysts based on mesoporous organic materials in semihydrogenation of alkynes // *Macromolecular Symposia*, 2016, V. 363, № 1, P. 57–63. Impact factor: **0,680**;

5. Э.А. Караханов, М.П. Бороноев, Е.С. Субботина, А.В. Золотухина, А.Л. Максимов, Т.Ю. Филиппова. Гибридные катализаторы на основе наночастиц платины и палладия для гидрирования терпенов в сларри-условиях // Наногетерогенный катализ, 2016, Т.1, № 2, С. 107–115. Импакт-фактор РИНЦ: нет // Перевод: *Petroleum Chemistry*, 2016, V. 56, № 12, Р. 1114–1122. Impact factor: 0,991;

6. Э.А. Караханов, М.П. Бороноев, В.И. Игнатьева, Ю.С. Кардашева, Т.Ю. Филиппова, А.Л. Максимов. Никель-молибденсульфидные катализаторы, нанесенные на упорядоченный мезопористый полимер, в гидрировании-гидрокрекинге биароматических модельных соединений нефти // *Нефтехимия*, 2017, Т.57, № 4, С. 410–414. Импакт-фактор РИНЦ: **1,216** // Перевод: *Petroleum Chemistry*, 2017, V. 57, № 8, Р. 673–677. Impact factor: **0,991**;

7. **М.П. Бороноев**, А.Б. Куликов, Е.С. Субботина, Л.А. Куликов, С.В. Егазарьянц, Ю.С. Кардашева, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов. Гидрирование непредельных углеводородов на pt и pd катализаторах, инкапсулированных в мезопористых бакелитах // *Химия и технология топлив и масел*, 2017, Т. 3, С. 18–26. Импакт-фактор РИНЦ: **0,567** // Перевод: *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2017, V. 53, № 3, P. 318–332. Impact factor: **0,356**;

8. Э.А. Караханов, **М.П. Бороноев**, Т.Ю. Филиппова, А.Л. Максимов. Гидрирование гваякола в водной среде на палладиевом катализаторе, нанесенном на мезопористый дендримерсодержащий носитель // *Нефтехимия*, 2018, Т. 58, № 3, С. 302–306. Импакт-фактор РИНЦ: **1,216** // Перевод: *Petroleum Chemistry*, 2018, V. 58, № 5, Р. 407–411. Impact factor: **0,991**;

9. М.П. Бороноев, И.И. Шакиров, В.И. Игнатьева, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов. Наносферический мезопористый рутенийсодержащий полимер как катализатор гидрирования гваякола. // Наногетерогенный катализ, 2019, Т. 4, № 2, С. 111–117. Импакт-фактор РИНЦ: нет // Перевод: Petroleum Chemistry, 2019, V. 59, № 12, Р. 1300–1306. Impact factor: 0,991;

10. Э.А. Караханов, **М.П. Бороноев**, Е.Ю. Джанаева, И.И. Шакиров, М.В. Теренина, А.Л. Максимов. Гидропереработка вакуумного газойля на піто сульфидном катализаторе, нанесенном на упорядоченный мезопористый полимер. // Журнал прикладной химии, 2019, Т. 92, № 2, С. 269-272. Импакт-фактор РИНЦ: нет // Перевод: *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2019, V. 92, № 2, Р. 300-303. Impact-factor: **0.508**.