

УДК 665.658+542.978+547.724

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ГВАЯКОЛА НА Ru/TiO₂, ПОЛУЧЕННОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ РУТЕНИЙСИЛОКСАНОВОГО ОЛИГОМЕРА

© 2025 г. А. А. Садовников^{1, *}, Е. Р. Наранов¹,
Р. А. Родригес Пинеда¹, А. Н. Тарасенков³,
А. М. Музафаров^{3, 4}, А. Л. Максимов^{1, 2}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, 119991 Россия

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН,
Москва, 117393 Россия

⁴Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва, 119334 Россия
E-mail: sadovnikov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 2 декабря 2024 г.

После доработки 4 марта 2024 г.

Принята к публикации 29 апреля 2025 г.

Методом нанесения рутенийсилоксанового олигомера на поверхность наноразмерного оксида титана(IV) получены Ru-содержащие катализаторы. Физико-химические свойства катализаторов исследованы методами рентгеновской фотоэлектронной микроскопии (РФЭС), рентгенофазового анализа (РФА), растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), методом низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ-H₂). Катализаторы испытаны в реакции гидрирования гваякола в додекане при температурах 150–250°C и давлении водорода 5 МПа. Показано, что катализатор, полученный из рутенийсилоксана, обладает более высокой активностью в гидрировании гваякола по сравнению с аналогом, полученным из хлорида рутения.

Ключевые слова: анатаз, диоксид титана, рутенийсилоксан, гидрирование, гваякол

DOI: 10.31857/S0028242125020021, **EDN:** KLPYAF

Ограниченные запасы нефти и экологические инициативы служат мотивацией для разработки альтернативных источников энергии, которые не только экологически безопасны, но и экономически выгодны [1, 2]. Быстрый пиролиз, как термохимический путь преобразования и сжигания биомассы, был предложен в качестве возможных решений для производства возобновляемых видов топлива и химически ценных соединений из лигноцеллюлозной массы [3–6]. Быстрый пиролиз в сочетании с процессом каталитической обработки — один из популярных методов преобразования биомассы в жидкое

топливо для получения стабильных дезоксигенированных продуктов [7]. Ряд исследований показали, что это менее затратный путь по сравнению с другими процессами, такими как ферментация и газификация. Масло пиролиза — продукт жидкой фазы, полученный в результате быстрого пиролиза и обычно называемый бионефтью, содержит более 400 различных соединений, образующихся при термическом распаде гемицеллюлозных, целлюлозных и лигниновых фракций биомассы [5, 8–10]. Высокое содержание кислорода в ряде соединений является негативным фактором, а его каталитическое удаление —

важной задачей, чтобы сделать бионефть пригодной для использования в качестве источника топлива [11, 12]. Бионефть также нестабильна в процессе хранения, и с течением времени ее свойства меняются вследствие взаимодействия между компонентами [13–15].

Гидродеоксигенация (ГДО) пиролизной бионефти, полученной из лигнина, представляет значительный интерес как потенциальная технология повышения ее стабильности для замены обычных видов топлива и химических продуктов на основе нефти. Различные исследования сообщали о катализаторах на основе Ru, используемых в гидродеоксигенации пиролизной бионефти и ее модельных соединений, и были предложены различные стратегии для настройки каталитических свойств с целью повышения производительности и углубления понимания реакции ГДО [16–20]. Катализаторы ГДО на основе рутения находятся в центре внимания, поскольку они демонстрируют превосходную каталитическую активность, будучи при этом экономически эффективными по сравнению с другими катализаторами на основе благородных металлов. Рутениевые катализаторы активны в присутствии кислородсодержащих соединений и воды [16–18]. Следует также отметить, что Ru является на порядок дешевле, чем Pt и Pd, и более активен в реакции ГДО, чем Ni или Fe [19]. Несмотря на преимущества, использование рутениевых (как и других) катализаторов в промышленности ограничено, прежде всего вследствие возможных отложений кокса на поверхности частиц рутения, которые приводят к увеличению их размеров и снижению активности. Поэтому уместно разработать стабильные рутениевые катализаторы. Одним из таких решений может быть создание наноразмерных и атомарных катализаторов, используя для этого силаны, которые образуют связь Ru–O–Si, что способствует повышению стабильности наночастиц рутения [20].

Недавно нашей группой был разработан метод использования рутенийсилоксановых олигомеров для «пришивки» Ru через силоксановые мостики к поверхности наноразмерного диоксида титана с гидрофильной поверхностью, протестированный в реакции фотокаталитического разложения органического красителя. Исследование подобных катализаторов в реакции гидродезоксигенации модельных соединений бионефти также становится перспективным.

Цель работы — получение рутенийсодержащих катализаторов на основе наноразмерного диоксида титана и рутенийсилоксанового олигомера и исследование активности данных катализаторов в процессе гидрирования гваякола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноразмерный диоксид титана(IV), трис(метилдиэтоксисилокси)рутений $\text{Ru}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3$ и катализатор на основе рутенийсилоксанового олигомера Ru-Sil/TiO₂ были получены по методике, описанной в работе [21]. Образцы сравнения Ru-Cl/TiO₂, Ru/TS-1, Ru/ZSM-5, Ru/HMS были получены пропиткой по влаге емкости с использованием хлорида рутения(III) ($\geq 46,5$ мас.%, ч., ОАО «Аурат», Россия) в расчете на конечное содержание рутения в образцах 0,5 мас.%. После пропитки все образцы были высушены и прокалены в муфельной печи при 400°C в течение 5 ч с последующим восстановлением в атмосфере водорода со скоростью нагрева 2°C/мин при 400°C.

Методом РФА был проанализирован фазовый состав рутенийсодержащих катализаторов. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов 2θ 10°–80° с шагом 0,02° со скоростью 1°/мин на приборе Rigaku Rotaflex D/MAX-RC (Rigaku, Япония). Фазовый состав определяли с использованием справочной базы данных порошковых дифрактограмм ICDD PDF-2.

Исследование морфологии полученных катализаторов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40 (Германия), оснащенного анализатором X-Max Oxford Instruments (80 мм²), и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM-2100 (Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Текстурные характеристики образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора ASAP 2020 (Micromeritics). Перед анализом образцы вакуумировали 2 ч при 250°C. Удельная поверхность рассчитана по БЭТ при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,2$; общий объем пор определен по ВЖН при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,95$. Общий объем и диаметр пор определены по ветви адсорбции.

Термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ-H₂) проводили в кварцевом реакторе с использованием AutoChem 2950HP (Micromeritics Instrument Corp.; Норкросс, Джорджия, США). Предварительно образцы продували в токе смеси водорода 7 об.% в аргоне (расход 20 мл/мин) для стабилизации базовой линии, затем температуру повышали со скоростью 10°C/мин до 350°C с регистрацией сигнала детектором по теплопроводности.

Исследование катализаторов методом РФЭС проводили на спектрометре PREVAC EA15 (PREVAC sp. z o. o., Польша), оснащенный полусферическим анализатором высокого разрешения. В качестве источника излучения был выбран AlK_α (hν = 1486,6 эВ, 150 Вт). Давление остаточных газов в ходе измерения не более 5 × 10⁻⁹ мбар. Эффект зарядки учитывали, используя в качестве внутреннего стандарта положение линии C1s (E_{св} = 284,8 эВ) атомов углерода, входящих в состав поверхностных примесей. Деконволюцию спектров проводили с использованием программного обеспечения CasaXPS с учетом параметров фона, рассчитанных по алгоритму Ширли.

Гидрирование гваякола осуществляли в стальном автоклаве (внутренний объем 10 см³), снабженном магнитной мешалкой и манометром. В автоклав загружали 20 мг мелкорастертого катализатора и 1 г гваякола в 3 г *n*-додекана. Автоклав продували и заполняли водородом до давления 50 атм. Реакцию проводили при 150–250°C. После окончания реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры под струей воздуха, давление стравливали до атмосферного.

Количественное определение продуктов реакции гидрирования гваякола проведено на хроматографе Кристаллюкс-4000 М (ООО «НПФ Мета-хром», Россия), снабженном пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой PetrocolTM (Supelco), 0,25 мм × 50 м, газ-носитель — гелий; качественное определение продуктов реакции — методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Finnigan MAT 95 XL (ThermoQuest, Германия), оборудованном хроматографом с капиллярной колонкой Varian VF-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм), газ-носитель — гелий.

Расчет селективности (%) по продуктам реакции и конверсия (%) гваякола были произведены по формулам:

$$\text{Селективность} = \frac{S_i}{\sum S_{\text{пр}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\text{Конверсия} = \frac{\sum S_{\text{пр}} \times 100\%}{\sum S_{\text{пр}} + S_{\text{гв}}}, \quad (2)$$

где S_i — площадь пика i -продукта, $\sum S_{\text{пр}}$ — сумма площадей пиков всех продуктов реакции гидрирования гваякола, $S_{\text{гв}}$ — площадь пика гваякола.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Порошок, полученный в результате гидро-термально-микроволновой обработки раствора сульфата титанила представляет собой одно-фазный нанокристаллический диоксид титана со структурой анатаза (PDF #21-1272) и размером частиц диоксида титана, определенным по формуле Шеррера и составляющим ~9 нм, о чем свидетельствует дифрактограмма, приведенная на рис. 1 без примесей других полиморфов. Синтез катализатора из рутенийсилоксанового олигомера не привел к изменениям дифрактограммы. В то же время дифрактограмма образца, полученного пропиткой диоксида титана хлоридом рутения(III) с последующими сушкой и отжигом, демонстрирует уширение рефлексов для фазы анатаза без изменения фазового состава. Фаза металлического рутения обнаружена не была.

Удельная поверхность образцов диоксида титана, полученного гидро-термально-микроволновой обработкой, и катализаторов Ru-Sil/TiO₂

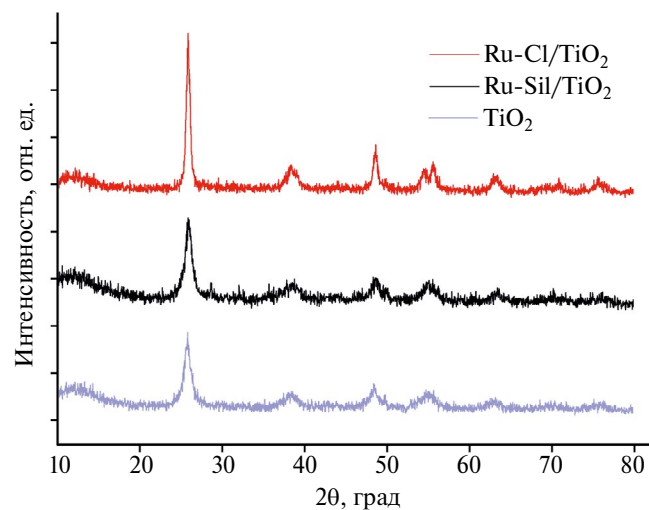


Рис. 1. Дифрактограммы образцов исходного наноразмерного TiO₂, Ru-Sil/TiO₂ и Ru-Cl/TiO₂.

и Ru-Cl/TiO₂ на его основе составляет 285, 321, 264 м²/г соответственно. Рост площади удельной поверхности согласуется с данными РФЭС, так как на поверхности катализатора Ru-Sil/TiO₂ присутствует значительное количество кремния(IV).

В табл. 1 представлен состав поверхности катализаторов Ru-Sil/TiO₂ и Ru-Cl/TiO₂. Концентрация в них атомов Ti, O, C, Ru и Si составляет 16,82; 54,97; 18,9; 0,26; 9,05 ат.% и Ti, O, C, Ru и Cl 21,34; 53,1; 24,9; 0,15; 0,51 ат.% соответственно.

Для оценки фазового состава поверхности исследованных образцов была проведена деконволюция спектров C1s, O1s и Ru3d, также приведены спектры Si2p и Cl2p (рис. 2). Деконволюция спектра C1s и Ru3d (рис. 2а) показала, что углерод находится в трех состояниях: C—C, C—ОН и О=C—ОН, в то время как энергия связи рутения соответствует элементу в окисленной форме, так называемой Ru^{δ+}. Кислород (рис. 2б) находится в трех формах для образца RuCl/TiO₂: O²⁻ (O—Ti), —ОН и H₂O_{адс.} и четырех формах для образца Ru-Sil/TiO₂: O²⁻ (O—Ti), O²⁻ (O—Si), —ОН и H₂O_{адс.} Указанные в табл. 1 значения энергии связи для Ru3d соответствуют рутению в окисленном состоянии и согласуются с литературными данными [22].

На микрофотографиях (рис. 3) катализатора Ru-Sil/TiO₂, полученных методом РЭМ, не видны частицы Ru как в изображении вторичных, так и обратно отраженных электронов; в то же время по данным рентгеноспектрального микроанализа удалось зафиксировать присутствие в катализаторах Ru, Si и Cl. На микрофотографиях же

Таблица 1. Состав поверхности полученного Ru-Sil/TiO₂ и Ru-Cl/TiO₂ катализаторов

| Элемент энергия связи, эВ | | Ru-Sil/TiO ₂ | | |
|------------------------------|-------------------|-------------------------------|------------|------|
| | | доля, ат.% | доля, ат.% | |
| Ti | 2p _{3/2} | 458,8 (TiO ₂) | 16,82 | 100 |
| | 2p _{1/2} | 464,5 (TiO ₂) | | |
| O | 1s | 530,2 (Ti—O) | 54,97 | 39,6 |
| | 1s | 532,1 (Si—O) | | 26,1 |
| | 1s | 531,6 (Ti—ОН) | | 27,2 |
| | 1s | 534,5 (H ₂ O адс.) | | 7,1 |
| C | 1s | 286,3 (C—C) | 18,9 | 74,9 |
| | 1s | 284,7 (C—C) | | 15,9 |
| | 1s | 288,9 (O=C—O) | | 9,2 |
| Ru | 3d _{5/2} | 281,2 (Ru ^{δ+}) | 0,26 | 100 |
| Si | 2p | 103,4 | 9,05 | 100 |
| Элемент | | Ru-Cl/TiO ₂ | | |
| Ti | 2p _{3/2} | 458,8 (TiO ₂) | 21,34 | 100 |
| | 2p _{1/2} | 464,5 (TiO ₂) | | |
| O | 1s | 530,5 (Ti—O) | 53,10 | 81,3 |
| | 1s | 531,9 (Ti—ОН) | | 17,6 |
| | 1s | 533,8 (H ₂ O адс.) | | 1,1 |
| C | 1s | 286,3 (C—C) | 24,90 | 70,0 |
| | 1s | 284,7 (C—C) | | 20,0 |
| | 1s | 288,9 (O=C—O) | | 10,0 |
| Ru | 3d _{5/2} | 281,1 (Ru ^{δ+}) | 0,15 | 100 |
| Cl | 2p | 289,9 (Cl ⁻) | 0,51 | 100 |

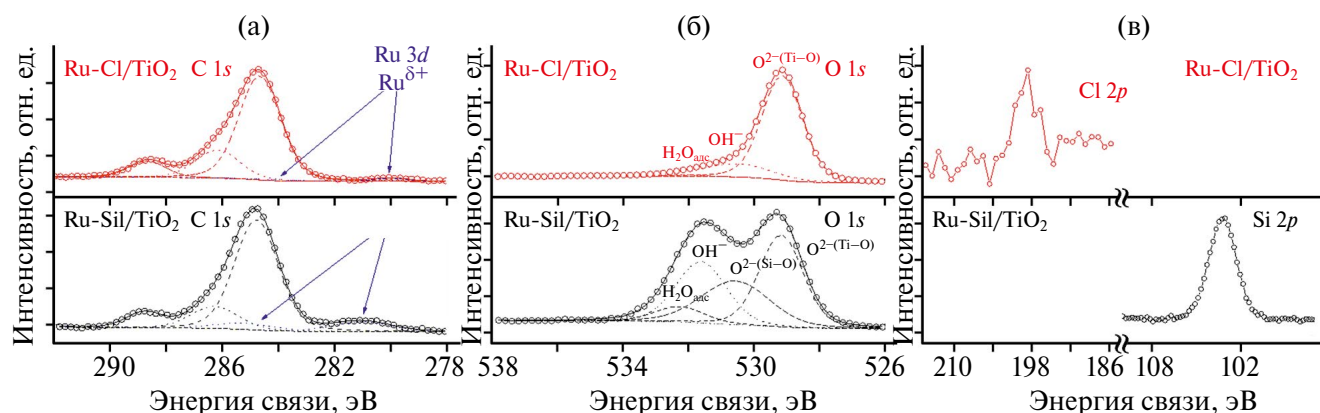


Рис. 2. РФЭС-спектры катализаторов Ru-Sil/TiO₂ и Ru-Cl/TiO₂: (а) C1s + Ru3d, (б) O1s, (в) Si2p и Cl2p.

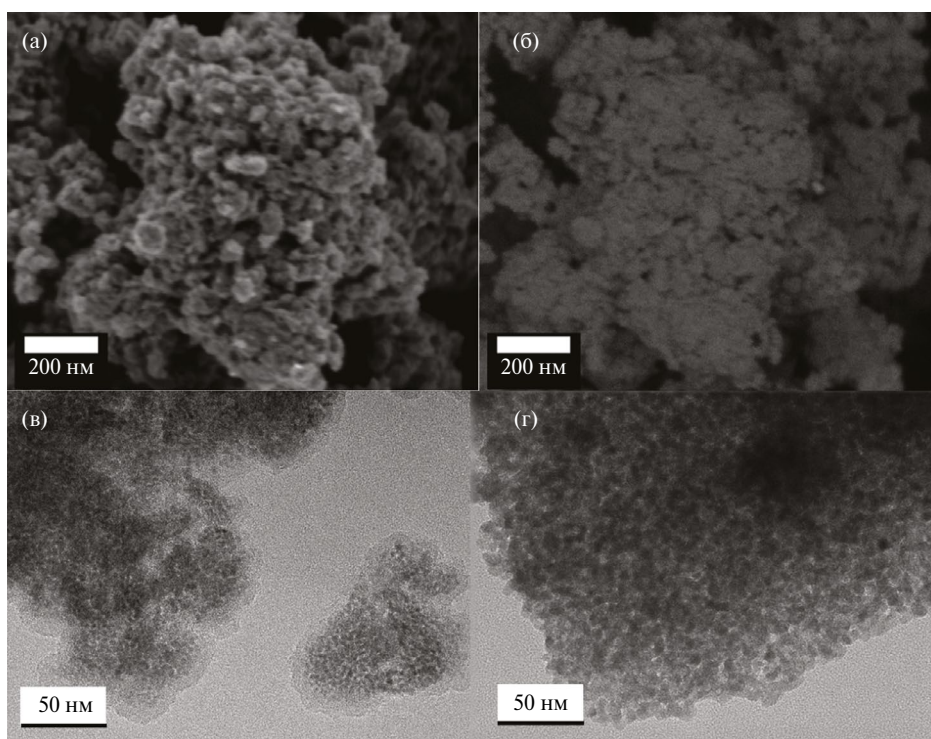


Рис. 3. Микрофотографии, полученные с использованием РЭМ и ПЭМ: для Ru-Sil/TiO₂-катализатора (а, б, в); для Ru-Cl/TiO₂-катализатора (г).

Ru-Sil/TiO₂-катализатора, полученного методом ПЭМ, также можно наблюдать отсутствие агломератов наночастиц рутения, в то время как частицы TiO₂ связаны между собой –SiO-сеткой.

По данным термопрограммируемого восстановления водородом (рис. 4) можно заключить,

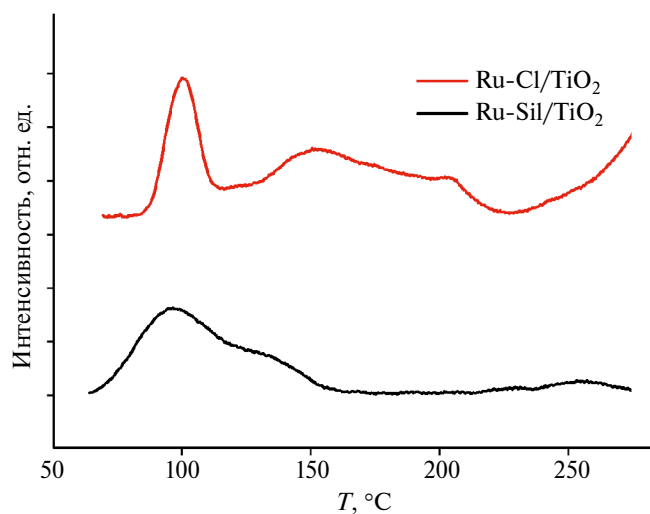


Рис. 4. Профили ТПВ-H₂ для образцов Ru-Sil/TiO₂ и Ru-Cl/TiO₂.

что восстановление окисленной формы Ru на поверхности диоксида титана происходит при разных условиях. Так, для образца, полученного из рутенийсилоксанового олигомера процесс восстановления Ru завершается до 150°C в то время как для образца, полученного из хлорида Ru, четко разделены две стадии восстановления, что может соответствовать восстановлению из оксидной фазы и оксохлоридной фазы, причем вторая стадия протекает до 230°C (см. экспериментальную часть).

Продуктами реакции гидродезоксигенации гваякола являются циклогексанол, циклогексанон, смесь *цис*-/*транс*-метоксициклогексанолов, циклогексан, метанол и фенол (рис. 5).

Результаты каталитических экспериментов для образца Ru-Sil/TiO₂, приведенные на рис. 6, демонстрируют существенное возрастание активности катализатора в реакции гидрирования гваякола с увеличением температуры. Стоит отметить, что с повышением температуры с 200 до 250°C количество циклогексанола и циклогексана возрастает, а количество метоксициклогексанола уменьшается (рис. 6).

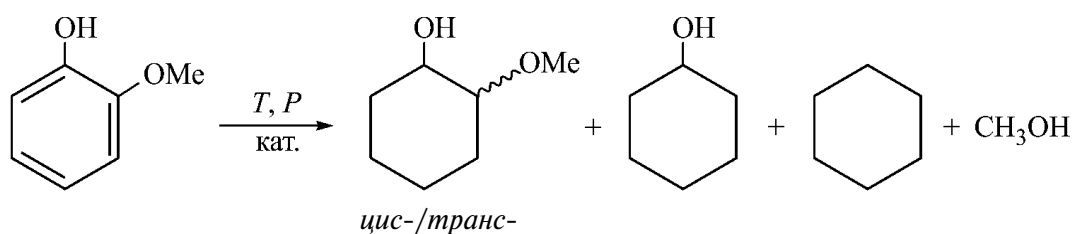
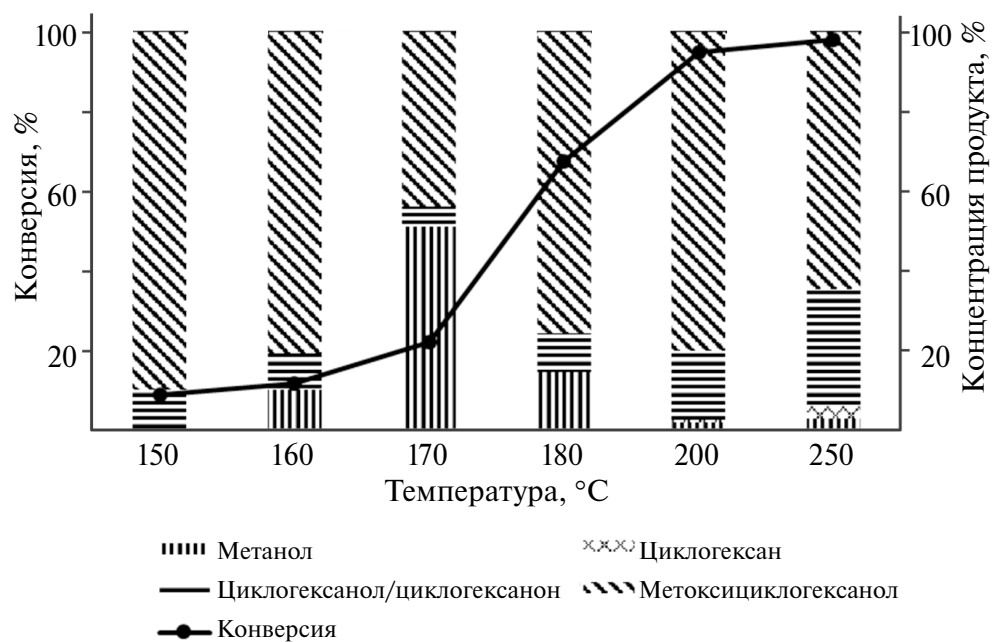


Рис. 5. Схема реакции гидрирования гваякола.

Рис. 6. Зависимость конверсии и селективности продуктов гидрирования гваякола при температуре 150–250°C, 5 МПа, 1 ч для катализатора Ru-Sil/TiO₂.Таблица 2. Гидрирование гваякола в *n*-додекане на Ru-катализаторах при 200°C, 50 атм H₂, τ = 1 ч

| Показатель | Ru-Sil/TiO ₂ | Ru-Cl/TiO ₂ | Ru/TS-1 | Ru/ZSM-5 | Ru/HMS |
|-----------------------------|-------------------------|------------------------|---------|----------|--------|
| Содержание Ru, мас.% | 0,48 | 0,49 | 0,96 | 0,98 | 0,91 |
| Конверсия гваякола | 98,2 | 3,2 | 64,8 | 90,9 | 79,2 |
| Селективность | | | | | |
| Метанол | 1,7 | 16,5 | 7,4 | 3,5 | 4,4 |
| Циклогексан | 0,8 | 1,0 | — | 3,9 | 1,4 |
| Циклогексанол/циклогексанон | 17,3 | 9,5 | 14,4 | 16,9 | 19,4 |
| Метоксициклогексанол | 80,2 | 65,5 | 78,3 | 74,6 | 74,7 |
| Фенол | — | — | — | 1,1 | 0,2 |

В табл. 2 приведены значения конверсии и селективности по продуктам для образцов сравнения на основе нанесенного на цеолит рутения.

Конверсия для образца, полученного из рутенийсилоксана, на порядок выше, чем для образца, полученного пропиткой хлоридом Ru, и сопоставима с конверсией для образцов сравнения на основе цеолитов с содержанием Ru ~1 мас.%. Стоит отметить также тот факт, что для всех катализаторов при данной температуре селективность по метоксициклогексанолу составила ~75–80%. Для образцов, содержащих Ti, не наблюдается продуктов прямой дезоксигенации, в то время как для образцов Ru/ZSM-5 и Ru/HMS в продуктах реакции присутствует фенол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования были получены катализаторы Ru/TiO₂ из рутенийсилоксанового олигомера и наноразмерного диоксида титана. Методом РФЭС выявлено, что при данном способе получения Ru-Sil/TiO₂ (0,5 мас.%) рутений находится в окисленном состоянии; методами электронной микроскопии не обнаружены крупные частицы Ru. Исследования каталитических свойств в реакции гидрирования гваякола в *n*-додекане показали, что катализатор Ru-Sil/TiO₂ (0,5 мас.%), полученный из рутенийсилоксанового олигомера, обладает большей активностью по сравнению с аналогичным катализатором, полученным пропиткой из хлорида Ru(III) с селективностью по метоксициклогексанолу ~75–80%. Проведенное сравнение Ru-Sil/TiO₂ (0,5 мас.%) с катализаторами Ru-Cl/TiO₂, Ru/TS-1, Ru/ZSM-5, Ru/HMS показало, что при одинаковых условиях проведения реакции, конверсия гваякола не уступает значениям конверсии на катализаторах на основе цеолитов. В ходе исследования было установлено, что для образцов содержащих Ti не наблюдается продуктов прямой дезоксигенации, в частности фенола.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования проводились в рамках проекта РНФ № 23-23-00662.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС

РАН. Авторы выражают благодарность ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за содействие в проведении исследований свойств катализаторов методом растровой электронной микроскопии. Аттестация синтезированных образцов гетерогенных катализаторов выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2021-1363).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов является главным редактором журнала «Нефтехимия», у остальных авторов конфликт интересов, требующий раскрытия в данной статье, отсутствует.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

А.Л. Максимов, А.М. Музафаров и Е.Р. Наранов поставили цели и задачи исследования, предложили набор физико-химических методов анализа для изучения катализатора; А.Н. Тарасенков осуществил синтез рутенийсилоксанового олигомера; А.А. Садовников и Е.Р. Наранов разработали методику получения и осуществили синтез катализаторов, обработали данные, полученные методами электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгенофазового анализа. А.А. Садовников, Е.Р. Наранов и Р.А. Пинедра провели каталитические эксперименты и интерпретировали результаты хроматографического анализа смесей продуктов, подготовили графические материалы для публикации.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Садовников Алексей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3574-0039>

Наранов Евгений Русланович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3815-9565>

Родригес Пинедра Рикардо Артурович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-2744-2242>

Тарасенков Александр Николаевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0723-2771>

Музафаров Азиз Мансурович, д.х.н., академик РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>

Максимов Антон Львович, д.х.н., академик РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vispute T.P., Zhang H., Sanna A., Xiao R., Huber G.W.* Renewable chemical commodity feedstocks from integrated catalytic processing of pyrolysis oils // *Science*. 2010. V. 330, № 6008. P. 1222–1227. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1194218>
2. *Stöcker M.* Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47, № 48. P. 9200–9211. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.200801476>
3. *Mohan D., Pittman Jr. C.U., Steele P.H.* Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review // *Energy Fuels*. 2006. V. 20, № 3. P. 848–889. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef0502397>
4. *Bridgwater A.V., Peacocke G.V.C.* Fast pyrolysis processes for biomass // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2000. V. 4, № 1. P. 1–73. [https://dx.doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00007-6](https://dx.doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00007-6)
5. *Huber G.W., Iborra S., Corma A.* Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering // *Chem. Rev.* 2006. V. 106, № 9. P. 4044–4098. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr068360d>
6. *Наранов Е.Р., Дементьев К.И., Герзелиев И.М., Колесниченко Н.В., Ролдугина Е.А., Максимов А.Л.* Роль цеолитного катализа в современной нефтепереработке: вклад отечественных разработок // *Современные молекулярные сита*. 2019. Т. 1, № 1. С. 3–11. [Naranov E.R., Dement'ev K.I., Gerzeliev I.M., Kolesnichenko N.V., Roldugina E.A., Maksimov A.L. The role of zeolite catalysis in modern petroleum refining: Contribution from domestic technologies // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. P. 247–261. <https://doi.org/10.1134/S0965544119030101>]
7. *Su J., Li T., Luo G., Zhang Y., Naranov E.R., Wang K.* Co-hydrolysis of pine and HDPE over bimetallic catalysts: Efficient BTEX production and process mechanism analysis // *Fuel Process. Technol.* 2023. V. 249. ID107845. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107845>
8. *Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Arapova O.V., Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Gorbunov D.N., Russo V., Murzin D.Y., Maximov A.L.* Mechanistic insights on Ru nanoparticle in situ formation during hydrodeoxygenation of lignin-derived substances to hydrocarbons // *Catal. Sci. Technol.* 2023. V. 13, № 5. P. 1571–1583. <https://doi.org/10.1039/D2CY01127A>
9. *Hu X., Gholizadeh M.* Progress of the applications of bio-oil // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V. 134. ID110124. <https://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2020.110124>
10. *Pinheiro Pires A.P., Arauzo J., Fonts I., Domine M.E., Fernández Arroyo A., García-Pérez M.E., Montoya J., Chejne F., Pfromm P., García-Pérez M.* Challenges and opportunities for bio-oil refining: A review // *Energy Fuels*. 2019. V. 33, № 6. P. 4683–4720. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00039>
11. *Sharifzadeh M., Sadeqzadeh M., Guo M., Borhani T.N., Murthy Konda N.V.S.N., Garcia M.C., Wang L., Hallett J., Shah N.* The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2019. V. 71. P. 1–80. <https://dx.doi.org/10.1016/j.peccs.2018.10.006>
12. *Wang Y., Akbarzadeh A., Chong L., Du J., Tahir N., Kumar Awasthi M.* Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review // *Chemosphere*. 2022. V. 297. ID134181. <https://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134181>
13. *Yang Z., Kumar A., Huhnke R.L.* Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015. V. 50. P. 859–870. <https://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.025>
14. *Valle B., Remiro A., García-Gómez N., Gayubo A.G., Bilbao J.* Recent research progress on bio-oil conversion into bio-fuels and raw chemicals: a review // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2018. V. 94, № 3. P. 670–689. <https://dx.doi.org/10.1002/jctb.5758>
15. *Saber M., Nakhshiniev B., Yoshikawa K.* A review of production and upgrading of algal bio-oil // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 58. P. 918–930. <https://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.342>
16. *Naranov E., Sadovnikov A., Arapova O., Kuchinskaya T., Usoltsev O., Bugaev A., Janssens K., de Vos D., Maximov A.* The in-situ formation of supported hydrous ruthenium oxide in aqueous phase during HDO of lignin-derived fractions // *Appl. Catal. B: Environ.* 2023. V. 334. ID122861. <https://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122861>
17. *Wan S., Pham T., Zhang S., Lobban L., Resasco D., Mallinson R.* Direct catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors by a dual function Ru/TiO₂ catalyst // *AIChE J.* 2013. V. 59, № 7. P. 2275–2285. <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aic.14038>
18. *Boonyasuwat S., Omotoso T., Resasco D.E., Crossley S.P.* Conversion of guaiacol over supported Ru catalysts // *Catal. Lett.* 2013. V. 143, № 8. P. 783–791. <https://dx.doi.org/10.1007/s10562-013-1033-3>

19. *Shu R., Lin B., Zhang J., Wang C., Yang Z., Chen Y.* Efficient catalytic hydrodeoxygenation of phenolic compounds and bio-oil over highly dispersed Ru/TiO₂ // *Fuel Process. Technol.* 2019. V. 184. P. 12–18. <https://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.11.004>
20. *Glotov A., Novikov A., Stavitskaya A., Nedolivko V., Kopitsyn D., Kuchierskaya A., Ivanov E., Stytsenko V., Vinokurov V., Lvov Y.* Nanoreactors based on hydrophobized tubular aluminosilicates decorated with ruthenium: Highly active and stable catalysts for aromatics hydrogenation // *Catal. Today.* 2021. V. 378. P. 33–42. <https://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.001>
21. *Садовников А.А., Наранов Е.Р., Судьин В.В., Тарасенков А.Н., Музафаров А.М., Максимов А.Л.* Получение и фотокаталитические свойства допированного рутением диоксида титана // *Нефтехимия.* 2025. Т. 65. № 1. С. 44–54. EDN: LKWPTO <https://dx.doi.org/10.31857/S0028242125010041>
22. *Zhou J., Gao Z., Xiang G., Zhai T., Liu Z., Zhao W., Liang X., Wang L.* Interfacial compatibility critically controls Ru/TiO₂ metal-support interaction modes in CO₂ hydrogenation // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. ID327. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27910-4>