

УДК 665.658.26

## НИКЕЛЬФОСФИДНЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО НАНОСФЕРИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА В ПРОЦЕССЕ ГИДРИРОВАНИЯ ГВАЯКОЛА И ФУРФУРОЛА

© 2025 г. И. И. Шакиров<sup>1</sup>, \*, М. П. Бороноев<sup>1</sup>, Е. А. Ролдугина<sup>1</sup>,  
Ю. С. Кардашева<sup>1</sup>, С. В. Кардашев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет,  
Москва, 119991 Россия  
E-mail: samty-power96@yandex.ru

Поступила в редакцию 17 апреля 2025 г.

После доработки 24 апреля 2025 г.

Принята к публикации 28 апреля 2025 г.

Получен нанесенный никельфосфидный катализатор *in situ* в условиях синтеза мезопористого резорцинформальдегидного полимера. Катализатор испытан в гидрировании гваякола и фурфурола в толуоле при давлении водорода 4 МПа. Исследованы характеристики гидрирования фурфурола в зависимости от давления водорода, массы загруженного катализатора, температуры и продолжительности процесса. Оценена активность полученного никельфосфидного катализатора в гидрировании смеси гваякола и фурфурола в толуоле.

**Ключевые слова:** мезопористый полимер, наносферы, фосфиды никеля, гваякол, фурфурол, гидрирование, гидродеоксигенация

**DOI:** 10.31857/S0028242125020093, **EDN:** KMLBKH

В контексте глобального перехода к устойчивым источникам энергии и снижения зависимости от ископаемого топлива, переработка возобновляемого сырья растительного происхождения, в частности отходов сельского и лесного хозяйства на основе лигниноцеллюлозной биомассы, представляет собой перспективное направление для производства биотоплива и ценных химических продуктов. Один из возможных способов переработки лигниноцеллюлозного сырья — процесс быстрого пиролиза, в результате которого образуется ценный продукт — бионефть — сложная смесь органических соединений, содержащая кислородсодержащие производные фенолов, фуранов, альдегидов, крезолов, карбоновых кислот, кетонов, спиртов и т.д. Высокое содержание кислорода в бионефти ограничивает ее практическое применение из-за низкой теплотворной способности, коррозионной активности и нестабильности в условиях хранения и транспортировки [1]. В связи с этим, ключевым этапом переработки такого сырья яв-

ляется гидрооблагораживание, в частности процесс гидродеоксигенации. В литературе описано множество катализаторов гидродеоксигенации на основе переходных металлов: Pd, Pt, Ru, Rh, Ni, Co, Fe, Mo, Cu, биметаллические Pt–Pd, Pt–Rh, Pd–Rh, Ni–Co, Ni–Cu, Co–Zn и др. [2–5]. Катализаторы на основе благородных металлов проявляют высокую активность в гидрооблагораживании компонентов бионефти. Такие катализаторы не требуют высоких температур проведения процесса и большого содержания металла на подложке, а также проявляют высокую стабильность. Однако для катализаторов на основе благородных металлов, как правило, необходимы кислотные носители или кислые добавки в систему для эффективной деоксигенации компонентов бионефти [6, 7]. В связи с этим особый интерес представляют бифункциональные катализаторы, способные одновременно обеспечивать как гидрирующую активность, так и кислотные свойства, необходимые для эффективной деоксигенации компонентов бионефти. К таким

материалам относят фосфиды переходных металлов, в частности фосфиды никеля, обладающие активностью в гидрировании компонентов бионефти на льюисовских ( $\text{Ni}^{\delta+}$ ) и бренстедовских (PO—H) кислотных центрах (КЦ), участвующих в гидрогенолизе С—О-связей [8]. С точки зрения выбора носителя катализатора, пористые полимерные и углеродные материалы представляют собой современные альтернативы традиционным неорганическим носителям, обладая рядом существенных преимуществ. Такие материалы демонстрируют высокую химическую стабильность в условиях кислотно-агрессивных сред, свойственных для переработки бионефти, характеризуются лучшей сорбцией компонентов бионефти за счет гидрофобной природы, легкостью модификации для оптимизации каталитических свойств [9, 10].

Цель работы — синтез катализатора на основе наночастиц фосфида никеля, иммобилизованных в порах мезопористого резорцинформальдегидного полимера, и его испытание в гидрировании модельных соединений бионефти — гваякола и фурфура.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы: триблок-сополимер плуроник F127 ( $M_n = 12600$ ,  $\text{EO}_{106}$ -PO<sub>70</sub>-EO<sub>106</sub>, кат. номер 9003-11-6, Sigma-Aldrich); резорцин (ч., ООО «Химмед»); формальдегид (37%-ный водный раствор, кат. номер 50-00-0, Sigma-Aldrich); HCl (х.ч., ООО «Иреа 2000»); фурфурол (99%, кат. номер 98-01-1, Sigma-Aldrich); этанол (ч.д.а., ООО «Иреа 2000»);  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч., ООО «Реахим»);  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (50%-ный водный раствор, кат. номер 6303-21-5, Sigma-Aldrich), гваякол (98%, кат. номер 90-05-1, Sigma-Aldrich). Фурфурол перед использованием в каталитических экспериментах перегоняли при 10 мм рт. ст. с отбором фракции, кипящей при 50–52°C.

Анализ мезопористого наносферического полимера и нанесенного никельфосфидного катализатора методом *просвечивающей электронной микроскопии* был выполнен при помощи микроскопа JEM-2100 (Jeol, США) (увеличение от 50 до 1500000, разрешение изображения 0,19 нм при 200 кВ) с приставкой энергодисперсионного микроанализатора JED-2300F (Jeol). Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц производили с помощью программы Image Pro Plus.

*Изотермы адсорбции/десорбции азота* были получены при  $T = 77$  К с помощью анализатора поверхности Gemini VII 2390 (Micromeritics). Перед анализом образцы были дегазированы в вакууме с помощью дегазатора VacPrep™ 061 (Micromeritics, США) при температуре 120°C в течение 12 ч. Для расчета площади поверхности был использован метод Брунауэра—Эммета—Теллера с использованием адсорбционных данных в диапазоне относительных давлений ( $P/P_0$ ) 0,04–0,2. Объем пор и распределение пор по размерам были определены исходя из данных, относящихся к адсорбционной ветви изотерм, с использованием модели Баррета—Джойнера—Халенды.

Фазовый состав катализатора определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Rigaku Rotaflex D/max-RC (Rigaku, Япония). Дифрактограмму регистрировали в угловом диапазоне  $2\theta = 10^\circ$ – $100^\circ$  с использованием  $K_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) медного анода. Размер кристаллитов  $d$  рассчитывали по уравнению Дебая—Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta},$$

где  $\lambda$  (1,54 Å) — длина волны излучения,  $K$  (0/9) — постоянная Шеррера,  $\theta$  — угол дифракции,  $\beta$  — ширина сигнала на полувысоте рефлекса.

Общее количество кислотных центров носителя и катализатора определяли методом термoprogramмируемой десорбции аммиака (ТПД  $\text{NH}_3$ ) на прецизионном хемосорбционном анализаторе с детектором по теплопроводности Autosorb IQ (Quantachrome, США). Перед анализом образцы нагревали в токе гелия (марка А, ООО «ПГС-СЕРВИС ЛОГИСТИКА») до 450°C, выдерживали при этой температуре 60 мин. ТПД  $\text{NH}_3$  (марка А, АО «Тольяттиазот», Россия) проводили в температурной области 50–400°C со скоростью нагрева измерительной ячейки 20°C/мин. Обработку спектров производили с использованием программного пакета TPRWin software for ASiQ.

Количественный анализ содержания металла в катализаторе осуществляли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе IRIS Interpid II XDL (Thermo Electron Corp., США) с радиальным и аксиальным наблюдением при длине волны 221,6 нм.

Исследования методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили при помощи рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI 5000 Versaprobe-II (Physical Electronics, США). Для возбуждения фотоэлектронов использовано рентгеновское излучение алюминиевого анода ( $AlK_{\alpha} = 1486,6$  эВ). Шкалу энергии связи корректировали по линии  $C1s$  ароматического углерода ( $E_{св} = 284,7$  эВ). Обзорные спектры регистрировали в диапазоне 0–1100 эВ при энергии пропускания анализатора ( $E_{pass}$ ) 117,4 эВ с шагом 1 эВ/шаг, спектры высокого разрешения — при  $E_{pass} = 23,5$  эВ с шагом 0,2 эВ/шаг.

Идентификацию продуктов проводили на газохромато-масс-спектрометре Finnigan MAT 95 XL (Finnigan, США), оборудованном хроматографом с капиллярной колонкой Varian VF-5MS ( $30\text{ м} \times 0,25\text{ мм} \times 0,25\text{ мкм}$ ), газ-носитель — гелий ( $1,5\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$ ). Для анализа субстратов и продуктов реакции гидрирования был использован газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М (ООО «Мета-Хром») с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой CP-Wax 52 CB с неподвижной жидкой фазой полиэтиленгликоль (размеры:  $25\text{ м} \times 0,25\text{ мм}$ ). Условия анализа: температура колонки  $220^\circ\text{C}$ , температура детектора  $300^\circ\text{C}$ , температура инжектора  $300^\circ\text{C}$ , газ-носитель гелий. Хроматограммы анализировали с использованием программы NetChrom. Конверсию определяли по изменению площадей хроматографических пиков, относящихся к субстрату и продуктам. Селективность определяли как отношение количества целевого продукта к количеству прореагировавшего субстрата.

Наносферический мезопористый полимер NSMR (nanospherical mesoporous resin) получали по методике [11]; отжиг темплата проводили при температуре  $360^\circ\text{C}$  для сохранения структуры полимера. Синтез катализатора NSMR- $Ni_2P$  проводили *in situ* в процессе синтеза носителя NSMR: на стадии растворения резорцина и плюроника F127 в реакционную смесь добавляли 710 мг  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  и 690 мкл 50%-водного раствора  $H_3PO_4$ , далее синтез материала проводили по указанной выше методике.

Каталитические эксперименты по гидрированию гваякола/фурфурола осуществляли в стальном термостатируемом автоклаве объемом 45 мл. В автоклав помещали рассчитанное количество субстрата, растертого в порошок катализатора и растворителя, и якорь магнитной мешал-

ки. Автоклав герметично закрывали, заполняли водородом (марка А, АО «МГПЗ») до давления 4,0 МПа и выдерживали при заданной температуре и перемешивании со скоростью 1000 об/мин в течение 4 ч. По окончании реакции автоклав охлаждали и разгерметизировали, катализатор отделяли центрифугированием. Пробу анализировали методом газожидкостной хроматографии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мезопористый резорцинформальдегидный полимер NSMR был охарактеризован методами просвечивающей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. На микрофотографии полимера NSMR (рис. 1а) присутствуют мезопористые сферические частицы с диаметром 120–360 нм (рис. 1б); средний диаметр частиц составляет  $200 \pm 10$  нм.

Изотерма адсорбции полимера NSMR (рис. 2) характеризуется II и IV типом, свойственным макро- и мезопористым материалам соответственно. Удельная площадь поверхности, объем и размер пор полимерного материала NSMR составляли  $187\text{ м}^2/\text{г}$ ,  $0,12\text{ см}^3/\text{г}$ ,  $3,7\text{ нм}$  соответственно.

На основе полученного материала NSMR был синтезирован никельфосфидный катализатор NSMR- $Ni_2P$  методом разложения гипофосфита никеля *in situ* в процессе отжига темплата в пропитанном гипофосфитом никеля полимере NSMR. Содержание никеля в катализаторе NSMR- $Ni_2P$ , определенное методом АЭС-ИСП, составило 8,6 мас.%. На дифрактограмме (рис. 3) катализатора NSMR- $Ni_2P$  присутствуют характерные рефлексы при углах Брэгга  $40,6^\circ$ ,  $44,5^\circ$ ,  $47,2^\circ$  и  $54,0^\circ$ , соответствующие плоскостям (111), (201), (210) и (300) гексагональной решетки фосфида никеля состава  $Ni_2P$ . Размер кристаллитов фосфидов никеля  $Ni_2P$ , рассчитанный по формуле Шеррера, составил 30 нм.

На микрофотографиях катализатора NSMR- $Ni_2P$  (рис. 4) наблюдаются наночастицы  $Ni_2P$  двух типов: частицы со средним размером 3,8 нм, закрепленные внутри пор наносферического носителя NSMR, и более крупные агрегаты размером 20–50 нм, локализованные на внешней поверхности полимерного материала.

Для оценки кислотных свойств катализатора образцы NSMR и NSMR- $Ni_2P$  были исследо-

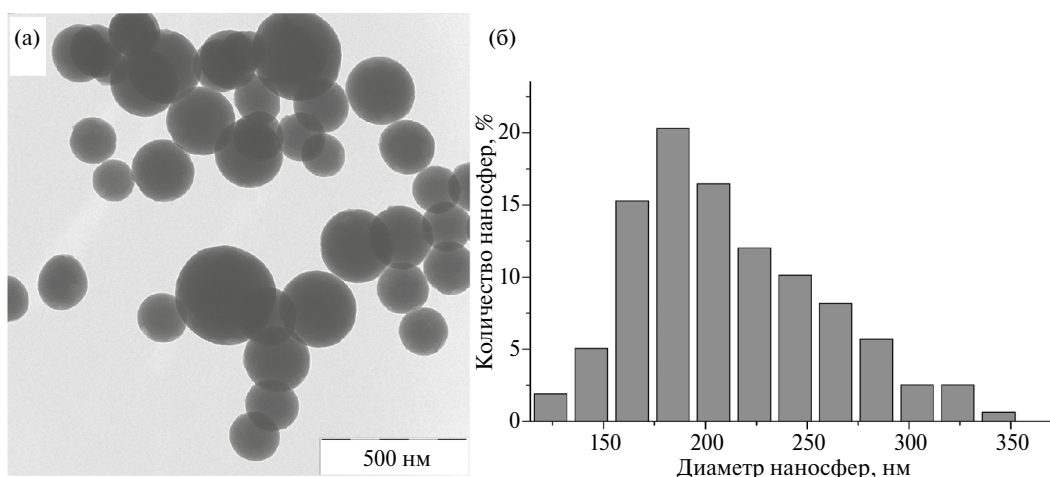


Рис. 1. Микрофотография (а) и распределение сферических частиц по размерам (б) мезопористого резорцинформальдегидного полимера.

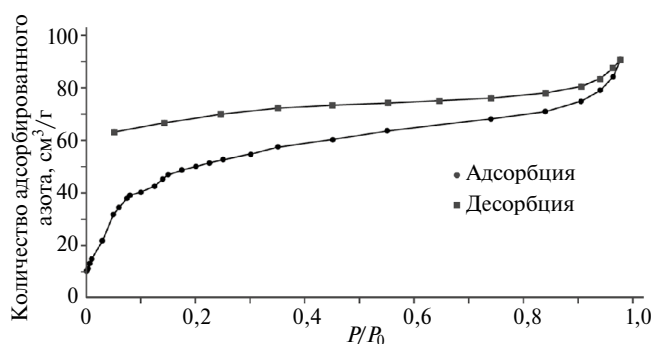


Рис. 2. Изотерма адсорбции–десорбции азота мезопористого резорцинформальдегидного полимера.

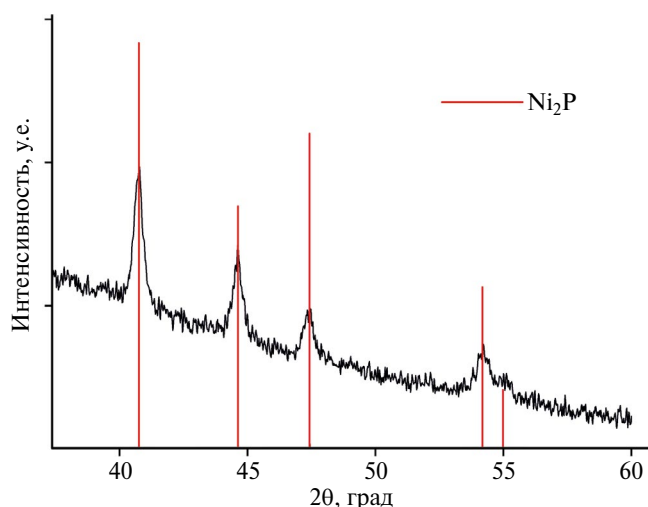


Рис. 3. Дифрактограмма никельфосфидного катализатора, нанесенного на мезопористый полимер.

ваны методом ТПД- $\text{NH}_3$ . На кривой ТПД- $\text{NH}_3$  носителя NSMR сигналы десорбции  $\text{NH}_3$  не детектируются, что свидетельствует о том, что мезопористый наносферический полимер NSMR не содержит значительного количества КЦ. Количество же КЦ в случае катализатора NSMR- $\text{Ni}_2\text{P}$  составило 51 мкмоль/г, что свидетельствует о значительном вкладе активной фазы  $\text{Ni}_2\text{P}$  в формирование кислотных свойств материала. Профиль ТПД- $\text{NH}_3$  катализатора NSMR- $\text{Ni}_2\text{P}$  характеризуется максимумом пика десорбции  $\text{NH}_3$  области 150–160°C, что указывает на присутствие слабых КЦ (рис. 5). Слабые КЦ в фосфидах преимущественно относят к бренstedовским КЦ  $\text{P}-\text{OH}$  [12–14].

Для определения валентных состояний компонентов поверхности катализатора образец NSMR- $\text{Ni}_2\text{P}$  был исследован методом РФЭС. Согласно данным РФЭС, общее содержание элементов в катализаторе распределено следующим образом: 51,8 ат.% С, 28,7 ат.% О, 11,0 ат.% Ni, 8,5 ат.% Р. На спектре области  $\text{Ni}2p_{3/2}$  (рис. 6а) присутствуют сигналы при энергии связи: 852,8 эВ, характерный для частично восстановленного состояния никеля  $\text{Ni}^{\delta+}$  в структуре фосфида [15, 16], 856,3 эВ, относящийся к окисленным формам никеля  $\text{Ni}^{2+}$ . На спектре области  $\text{P}2p_{3/2}$  (рис. 6б) присутствуют сигналы при энергии связи 133,2 и 128,2 эВ, относящиеся к состояниям фосфора  $\text{P}^{5+}$  и  $\text{P}^{6-}$  соответственно [17]. Несмотря на высокое содержание окисленных форм никеля и фосфора на поверхности катализатора, наличие сигналов  $\text{Ni}^{\delta+}$  при 852,8 эВ

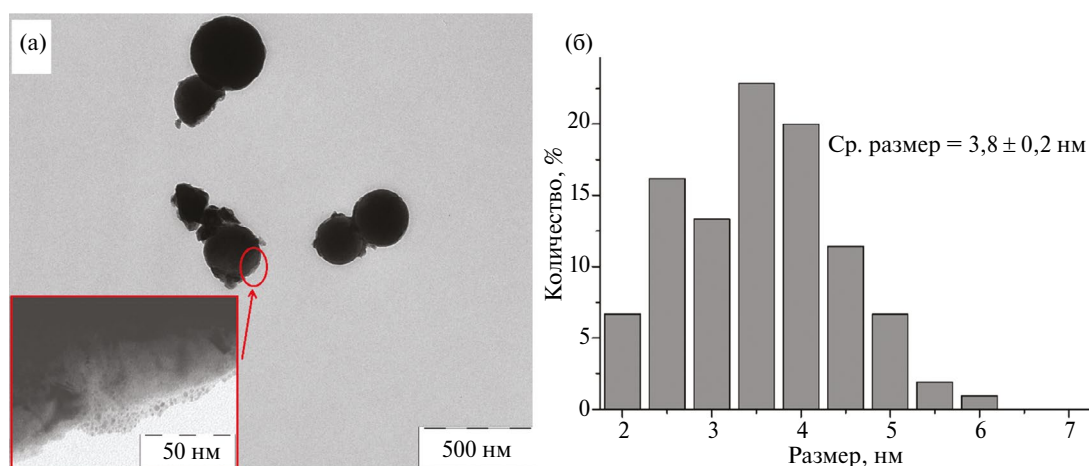


Рис. 4. Микрофотография никельфосфидного катализатора, нанесенного на мезопористый полимер (а), и распределение наночастиц  $\text{Ni}_2\text{P}$  по размерам (б).

и  $\text{P}^{\delta-}$  при 128,9 эВ подтверждает формирование фосфидной фазы  $\text{Ni}_2\text{P}$  в NSMR- $\text{Ni}_2\text{P}$ . Преобладание окисленных форм фосфора и никеля на поверхности NSMR- $\text{Ni}_2\text{P}$  может быть связано с частичным окислением фосфида никеля кислородом воздуха во время синтеза и хранения катализатора [18].

Поверхностное атомное соотношение  $\text{Ni}/\text{P} = 1,3$  для исследуемого катализатора превышает теоретическое значение  $\text{Ni}/\text{P} = 0,5$ , характерное для стехиометрического фосфида никеля  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Данное наблюдение может быть связано с частичной потерей фосфора в виде газообразного  $\text{PH}_3$  на стадии термического разложения предшественника — гипофосфита никеля в процессе синтеза катализатора [19].

Никельфосфидный катализатор NSMR- $\text{Ni}_2\text{P}$  был применен в гидрировании модельных ком-

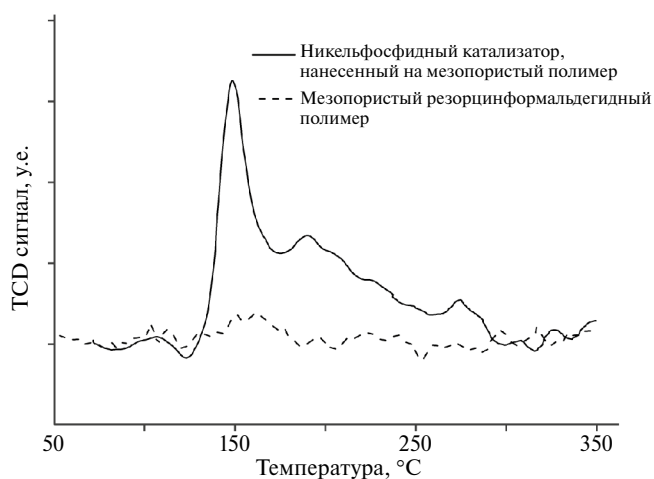


Рис. 5. Спектры термoproграммируемой десорбции аммиака мезопористого полимера и никельфосфидного катализатора.

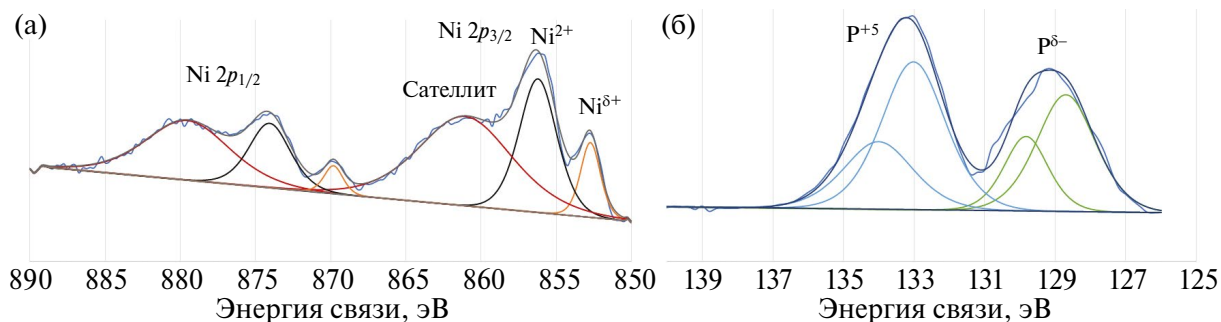


Рис. 6. Деконволюции  $\text{Ni } 2p$  (а) и  $\text{P } 2p$  (б) рентгеновских фотоэлектронных спектров никельфосфидного катализатора.

понентов бионефти — фурфурола и гваякола. В его присутствии было исследовано влияние таких параметров, как температура реакции, давление водорода, масса катализатора и продолжительность процесса гидрирования.

*Для фурфурола.* Показано, что с увеличением температуры от 170 до 250°C конверсия фурфурола существенно возрастала; при этом наблюдался значительный рост селективности образования 2-метилфурана, что указывает на ускорение процессов деоксигенации в реакционной смеси (рис. 7а). При повышении температуры процесса селективности продуктов гидрирования фуранового кольца оставались относительно низкими. Параллельно с этим доля продуктов конденсации возрастала при увеличении температуры процесса от 170 до 250°C, что указывает на усиление реакций полимеризации фурфурола и его продуктов гидрирования.

Показано, что конверсия и распределение продуктов гидрирования фурфурола существенно зависят от давления водорода в системе (рис. 7б). Так, при давлении водорода до 3 МПа конверсия не превышала 10%; с ростом давления водорода в реакционной смеси (4–6 МПа) происходило заметное усиление процессов гидрирования фуранового кольца, что проявлялось в увеличении выходов таких продуктов, как 2-метилтетрагидрофуран и тетрагидрофурфуриловый спирт.

При низких нагрузках катализатора конверсия фурфурола составляла 7,7%. С увеличением массы катализатора конверсия фурфурола возрастала до 87,8%, селективность образования 2-метилфурана возрастала при снижении количества образующегося фурфурилового спирта, в то время как селективности образования 2-метилтетрагидрофурана и тетрагидрофурфурилового спирта изменялись незначительно (рис. 7в). То есть увеличение загрузки катализатора приводило к более активному протеканию процессов гидродеоксигенации по сравнению с гидрированием фуранового кольца. То, что доля продуктов конденсации возрастала с увеличением массы катализатора, может быть обусловлено повышением кислотности системы за счет добавления большего количества катализатора.

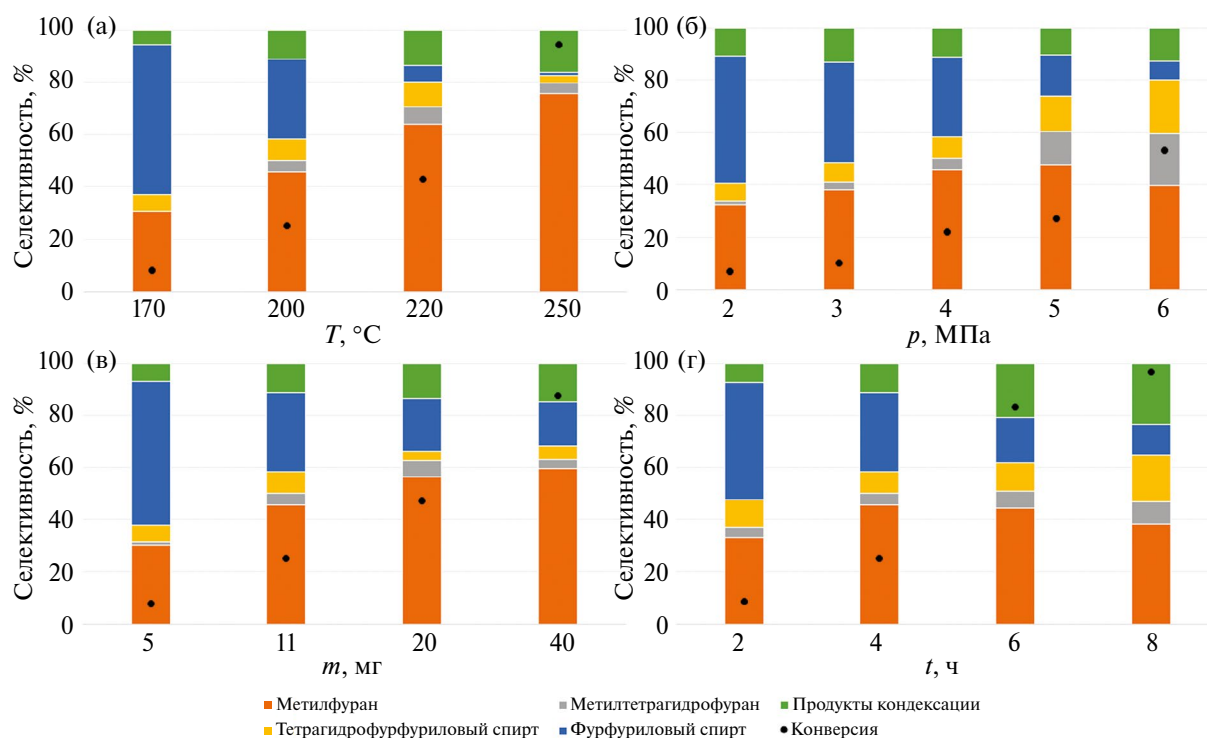
В ходе исследования процесса гидрирования фурфурола от продолжительности реакции были выявлены временные закономерности измене-

**Таблица 1.** Параметры аппроксимации рентгеновских фотоэлектронных спектров

Параметры	Ni2p <sub>3/2</sub>		P2p <sub>3/2</sub>	
	Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>δ+</sup>	P <sup>5+</sup>	P <sup>δ-</sup>
E <sub>св</sub> , эВ	856,3	852,8	133,2	128,9
Содержание, %	77	23	58	42

ния селективностей продуктов. На начальных стадиях (2 ч) в продуктах реакции присутствовало высокое содержание фурфурилового спирта, что указывает на преимущественное протекание реакции гидрирования альдегидной группы с последующей гидродеоксигенации до 2-метилфурана (рис. 7г). После 4 ч протекания реакции происходило снижение селективности образования фурфурилового спирта при росте селективности по 2-метилфурану, что указывает на преобладание процессов гидродеоксигенации. Селективность образования 2-метилтетрагидрофурана и тетрагидрофурфурилового спирта оставалась практически неизменной, что указывает на отсутствие существенного протекания реакций гидрирования фуранового кольца. При дальнейшем проведении процесса селективность образования 2-метилфурана уменьшалась при увеличении селективности образования продуктов гидрирования фуранового кольца. Также в реакционной смеси растет доля продуктов конденсации, постепенно образующихся на кислотных центрах.

*Для гваякола.* Согласно литературным данным, для достижения количественного превращения фенольных соединений в присутствии фосфидных катализаторов требуются повышенные температуры процесса гидрирования [20–22]. Однако в исследуемом катализаторе фосфид никеля Ni<sub>2</sub>P иммобилизован в полимерной матрице, что накладывает дополнительные ограничения на условия проведения реакции. В частности, жесткие условия гидрирования гваякола, а именно повышенная температура и длительность термического воздействия, могут оказывать значительное влияние на активность катализатора на основе полимера из-за возможной деградации структуры полимера. Учитывая это, представляло особый интерес исследовать влияние температуры и продолжительности процесса на активность полученного материала.



**Рис. 7.** Конверсия фурфурола и селективности образования продуктов его гидрирования в присутствии никельфосфидного катализатора в зависимости от: (а) — температуры; (б) — давления водорода; (в) — загрузки катализатора; (г) — продолжительности процесса гидрирования.

\*Условия реакции: 50 мкл фурфурола, 2 мл толуола, далее для: (а) — 11 мг катализатора, 4 МПа  $\text{H}_2$ , 4 ч; (б) — 11 мг катализатора, 200 $^\circ\text{C}$ , 4 ч; (в) — 4 МПа  $\text{H}_2$ , 200 $^\circ\text{C}$ , 4 ч; (г) — 4 МПа  $\text{H}_2$ , 200 $^\circ\text{C}$ , 11 мг катализатора.

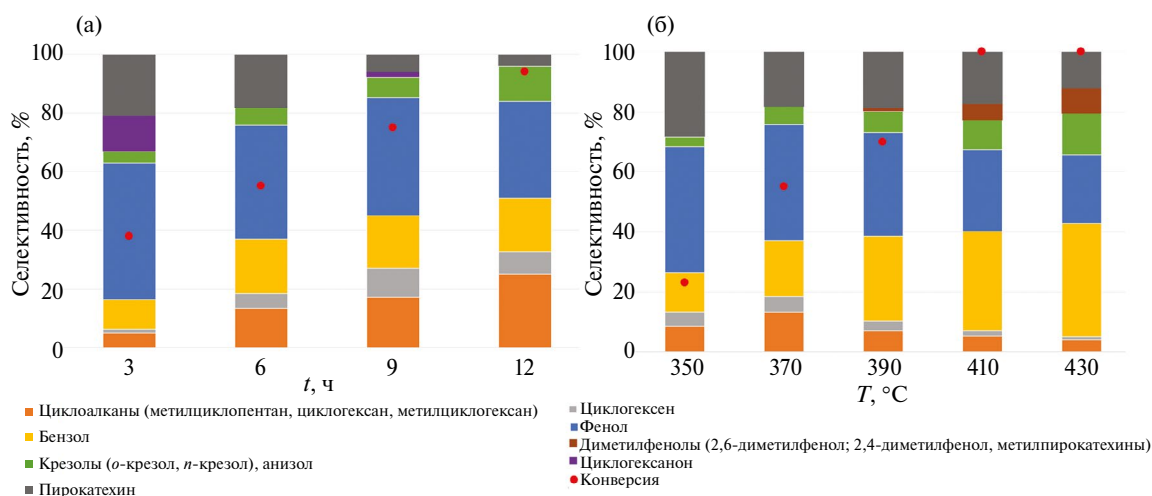
При проведении реакции при 410 и 430 $^\circ\text{C}$  превращение гваякола протекало количественно, однако в продуктах реакции детектировалось большое количество крезолов, диметилфенолов и бензола. При повышении температуры реакции помимо увеличения выходов по диметилфенолам, крезолом и бензолу наблюдалось снижение выходов продуктов гидрирования ароматического кольца (метилциклопентана, циклогексана, метилциклогексана, циклогексена).

При малых временах реакции в продуктах детектировали циклогексанон, однако при этом в реакционной смеси не было циклогексанола, что, вероятно, связано с его быстрой дегидратацией до циклогексена. Также необходимо отметить, что в промежутке от 3 до 12 ч селективность по бензолу не изменялась, в то время как выход по циклогексану возрастал и снизилось количество фенола и пирокатехина в реакционной смеси. Это позволяет предположить,

что превращение фенола до циклогексана и метилциклопентана может идти не только через деоксигенацию фенола с последующим гидрированием бензола, но и через гидрирование фенола с последующими деоксигенацией и гидрированием образовавшегося циклогексанола. Помимо гидродеоксигенации и гидрирования ароматических соединений происходят процессы метилирования, так, с течением времени в смеси растет содержание крезолов: если при 3-часовой реакции селективность по крезолом составляла 4%, то при 12 ч — уже 12%. В продуктах реакции также детектировали метилциклопентан, который, вероятно, образуется изомеризацией циклогексена.

В ходе исследования была оценена возможность совместного гидрирования гваякола и фурфурола в присутствии никельфосфидного катализатора NSMR- $\text{Ni}_2\text{P}$ . При введении гваякола в реакционную смесь в условиях гидрирования фурфурола (23,5 мг катализатора, 250 $^\circ\text{C}$ ,





**Рис. 8.** Конверсия гваякола и селективности образования продуктов его гидрирования в присутствии никельфосфидного катализатора в зависимости от: (а) — температуры гидрирования; (б) — продолжительности процесса гидрирования.

Условия реакции: 100 мкл гваякола, 2 мл толуола, 25 мг катализатора, 4 МПа  $H_2$ .

4 ч, 4 МПа  $H_2$ , 50 мкл фурфурола и 50 мкл гваякола) наблюдалось значительное снижение конверсии фурфурола, тогда как степень превращения гваякола не превышала 1%.

При проведении гидрирования смеси при более высокой температуре (23,5 мг катализатора, 370°C, 9 ч, 4 МПа  $H_2$ , 50 мкл фурфурола и 50 мкл гваякола), обеспечивающей количественное превращение гваякола, в продуктах гидрирования фурфурола было обнаружено значительное количество продуктов конденсации и смол; при этом конверсия гваякола уменьшилась примерно в два раза. Таким образом, совместное гидрирование смесей фурфурола и гваякола в присутствии полученного никельфосфидного катализатора является нецелесообразным. Это указывает на необходимость рассмотрения многостадийных процессов гидрирования для оптимизации условий переработки каждого компонента.

## ВЫВОДЫ

Показано, что полученный никельфосфидный катализатор на основе мезопористого резорцинформальдегидного полимера NSMR- $Ni_2P$  активен в процессах гидродеоксигенации фурфурола и гваякола. Катализатор характеризуется высокой селективностью в превращении модельных соединений бионефти: фурфурола — в 2-метилфуран, гваякола — в бензол.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-10077, <https://rscf.ru/project/22-79-10077>).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шакиров Искандер Ильгизович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2029-693X>

Бороноев Максим Павлович, к.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6129-598X>

Ролдугина Екатерина Алексеевна, к.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9194-1097>

Кардашева Юлия Сергеевна, к.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>

Кардашев Сергей Викторович, к.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1818-7697>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu Q., Li W.-Z., Zhu X.-F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils // Energy Convers.



- Manage. 2009. V. 50, № 5. P. 1376–1383.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>
2. Jin W., Pastor-Pérez L., Shen D., Sepúlveda-Escribano A., Gu S., Ramirez Reina T. Catalytic upgrading of biomass model compounds: novel approaches and lessons learnt from traditional hydrodeoxygenation — a review // *ChemCatChem*. 2019. V. 11, № 3. P. 924–960.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.201801722>
  3. Ouedraogo A.S., Bhoi P.R. Recent progress of metals supported catalysts for hydrodeoxygenation of biomass derived pyrolysis oil // *J. Clean. Prod.* 2020. V. 253. ID119957.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.119957>
  4. Qu L., Jiang X., Zhang Z., Zhang X.-G., Song G.-Y., Wang H.-L., Yuan Y.-P., Chang Y.-L. A review of hydrodeoxygenation of bio-oil: model compounds, catalysts, and equipment // *Green Chem.* 2021. V. 23, № 23. P. 9348–9376.  
<https://doi.org/10.1039/D1GC03183J>
  5. Gollakota A.R.K., Shu C.-M., Sarangi P.K., Shadangi K.P., Rakshit S., Kennedy J.F., Gupta V.K., Sharma M. Catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil and model compounds — choice of catalysts, and mechanisms // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2023. V. 187. ID113700.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113700>
  6. Kim S., Kwon E.E., Kim Y.T., Jung S., Kim H.J., Huber G.W., Lee J. Recent advances in hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates over heterogeneous catalysts // *Green Chem.* 2019. V. 21, № 14. P. 3715–3743.  
<https://doi.org/10.1039/C9GC01210A>
  7. Yao G., Wu G., Dai W., Guan N., Li L. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds over bi-functional Ru/H-Beta under mild conditions // *Fuel*. 2015. V. 150. P. 175–183.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.035>
  8. Golubeva M.A., Maximov A.L. Transition metal compounds in the hydrodeoxygenation of biomass derivatives // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2025. V. 210. ID115153.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.115153>
  9. Бороноев М.П., Шакиров И.И., Ролдугина Е.А., Кардашева Ю.С., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидрирование гваякола на наноразмерных рутениевых нанесенных катализаторах: влияние размера частиц носителя и присутствия оксигенатов бионефти // *Журн. прикл. химии*. 2022. Т. 95, № 10. С. 1263–1272.  
<http://doi.org/10.31857/S004446182210005X>  
 [Boronoev M.P., Shakirov I.I., Roldugina E.A., Kardasheva Y.S., Kardashev S.V., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Hydrogenation of guaiacol on nanoscale supported ruthenium catalysts: influence of support particle size and the presence of bio-oil oxygenates // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95, № 10. P. 1555–1563.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427222100068>
  10. Liang C., Li Z., Dai S. Mesoporous carbon materials: synthesis and modification // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47, № 20. P. 3696–3717.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200702046>
  11. Wei J., Liang Y., Zhang X., Simon G.P., Zhao D., Zhang J., Jiang S., Wang H. Controllable synthesis of mesoporous carbon nanospheres and Fe–N/carbon nanospheres as efficient oxygen reduction electrocatalysts // *Nanoscale*. 2015. V. 7, № 14. P. 6247–6254.  
<https://doi.org/10.1039/C5NR00331H>
  12. Peroni M., Lee I., Huang X., Baráth E., Gutiérrez O.Y., Lercher J.A. Deoxygenation of palmitic acid on unsupported transition-metal phosphides // *ACS Catal.* 2017. V. 7, № 9. P. 6331–6341.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01294>
  13. Golubeva M.A., Maximov A.L. Hydroprocessing of furfural over in situ generated nickel phosphide based catalysts in different solvents // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 608. ID117890.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117890>
  14. Wu S.-K., Lai P.-C., Lin Y.-C. Atmospheric hydrodeoxygenation of guaiacol over nickel phosphide catalysts: effect of phosphorus composition // *Catal. Lett.* 2014. V. 144, № 5. P. 878–889.  
<https://doi.org/10.1007/s10562-014-1231-7>
  15. Cecilia J.A., Infantes-Molina A., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A. A novel method for preparing an active nickel phosphide catalyst for HDS of dibenzothiophene // *J. Catal.* 2009. V. 263, № 1. P. 4–15.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.02.013>
  16. Bui P., Cecilia J.A., Oyama S.T., Takagaki A., Infantes-Molina A., Zhao H., Li D., Rodríguez-Castellón E., Jiménez López A. Studies of the synthesis of transition metal phosphides and their activity in the hydrodeoxygenation of a biofuel model compound // *J. Catal.* 2012. V. 294. P. 184–198.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.07.021>
  17. Wang R., Smith K.J. The effect of preparation conditions on the properties of high-surface area Ni<sub>2</sub>P catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. V. 380, № 1–2. P. 149–164.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.055>
  18. Dai X., Song H., Yan Z., Li F., Chen Y., Wang X., Yuan D., Zhang J., Wang Y. Effect of preparation temperature on the structures and hydrodeoxygenation performance of Ni<sub>2</sub>P/C catalysts prepared by decomposition of hypophosphites // *New J. Chem.* 2018. V. 42, № 24. P. 19917–19923.  
<https://doi.org/10.1039/C8NJ04628J>
  19. d'Aquino A. I., Danforth S.J., Clinkingbeard T.R., Ilic B., Pullan L., Reynolds M.A., Murray B.D., Bussell M.E. Highly-active nickel phosphide hydrotreating catalysts prepared in situ using nickel hypophosphite precursors // *J. Catal.* 2016. V. 335. P. 204–214.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.12.006>

20. *Li Y., Fu J., Chen B.* Highly selective hydrodeoxygenation of anisole, phenol and guaiacol to benzene over nickel phosphide // *RSC Adv.* 2017. V. 7, № 25. P. 15272–15277.  
<https://doi.org/10.1039/C7RA00989E>
21. *Gonçalves V.O.O., de Souza P.M., Cabioc'h T., da Silva V.T., Noronha F.B., Richard F.* Hydrodeoxygenation of m-cresol over nickel and nickel phosphide based catalysts. Influence of the nature of the active phase and the support // *Appl. Catal. B: Environ.* 2017. V. 219. P. 619–628.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.042>
22. *Шакиров И.И., Бороноев М.П., Кардашев С.В., Путилин Ф.Н., Караханов Э.А.* Селективное гидрирование фенола с использованием нанесенного на мезопористый наносферический полимер Ni<sub>2</sub>P-катализатора // *Наногетерогенный катализ.* 2021. Т. 6, № 2. С. 92–99.  
<https://doi.org/10.56304/S2414215821020076>  
[*Shakirov I.I., Boronoev M.P., Kardashev S.V., Putilin F.N., Karakhanov E.A.* Selective hydrogenation of phenol using a Ni<sub>2</sub>P catalyst supported on mesoporous polymeric nanospheres // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61, № 10. P. 1111–1117.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544121100042>]