

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

© 2025 г. И. И. Шакиров¹, *, М. П. Бороноев¹, Е. А. Роддугина¹,
Ю. С. Кардашева¹, С. В. Кардашев¹

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, 119991 Россия
E-mail: sammy-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 ре-зорцинальдегидного полимера. Катализатор испытан в гидрировании гвяколя 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 гвяколя и фурфурола в толуоле.

Ключевые слова: мезопористый полимер, наносферы, фосфиды никеля, гвяккол, 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 лигниоцеллюлозной биомассы, представляет собой перспективное направление для производства биотоплива и ценных химических продуктов. Один из возможных способов переработки лигниоцеллюлозного 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 ($\text{PO}-\text{H}$) 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 — гвяжола и фурфурола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы: триблок-сополимер плюроник F127 ($M_n = 12600$, $\text{EO}_{106}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{106}$, 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»); H_3PO_2 (50%-ный водный раствор, кат. номер 6303-21-5, Sigma-Aldrich), гвяжол (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–Эмметта–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 Барретта–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° с использованием K_α -излучения ($\lambda = 1,54$ Å) медного анода. Размер кристаллитов d рассчитывали по уравнению Дебая–Шеррера:

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

где λ (1,54 Å) — длина волны излучения, $K(0/9)$ — постоянная Шеррера, θ — угол дифракции, β — ширина сигнала на полувысоте рефлекса.

Общее количество кислотных центров носителя и катализатора определяли методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД 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 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_{α} = 1486,6 эВ). Шкалу энергии связи корректировали по линии C1s ароматического углерода ($E_{\text{cb}} = 284,7$ 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 $E_{\text{pass}} = 23,5$ 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 м × 0,25 мм × 0,25 мкм), газ-носитель — гелий (1,5 см³ 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 жидкостью полиэтиленгликоль (размеры: 25 м × 0,25 мм). Условия анализа: температура колонки 220°C, температура детектора 300°C, температура инжектора 300°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 прореагированного субстрата.

Наносферический мезопористый полимер NSMR (nanospherical mesoporous resin) получали по методике [11]; отжиг темплата проводили при температуре 360°C для сохранения структуры полимера. Синтез катализатора NSMR-Ni₂P проводили *in situ* в процессе синтеза носителя NSMR: на стадии растворения резорцина и плюроника F127 в реакционную смесь добавляли 710 мг NiCl₂·6H₂O и 690 мкл 50%-водного раствора H₃PO₂, далее синтез материала проводили по указанной выше методике.

Каталитические эксперименты по гидрированию гвяжола/фурфурола осуществляли в стальном термостатируемом автоклаве объемом 45 мл. В автоклав помешали 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 ± 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 м²/г, 0,12 см³/г, 3,7 нм соответственно.

На основе полученного материала NSMR был синтезирован никельфосфидный катализатор NSMR-Ni₂P методом разложения гипофосфита никеля *in situ* в процессе отжига темплата в пропитанном гипофосфитом никеля полимере NSMR. Содержание никеля в катализаторе NSMR-Ni₂P, определенное методом АЭС-ИСП, составило 8,6 мас.%. На дифрактограмме (рис. 3) катализатора NSMR-Ni₂P присутствуют характерные рефлексы при углах Брэгга 40,6°, 44,5°, 47,2° и 54,0°, соответствующие плоскостям (111), (201), (210) и (300) гексагональной решетки фосффида никеля состава Ni₂P. Размер кристаллитов фосфидов никеля Ni₂P, рассчитанный по формуле Шеррера, составил 30 нм.

На микрофотографиях катализатора NSMR-Ni₂P (рис. 4) наблюдаются наночастицы Ni₂P 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-Ni₂P были исследо-

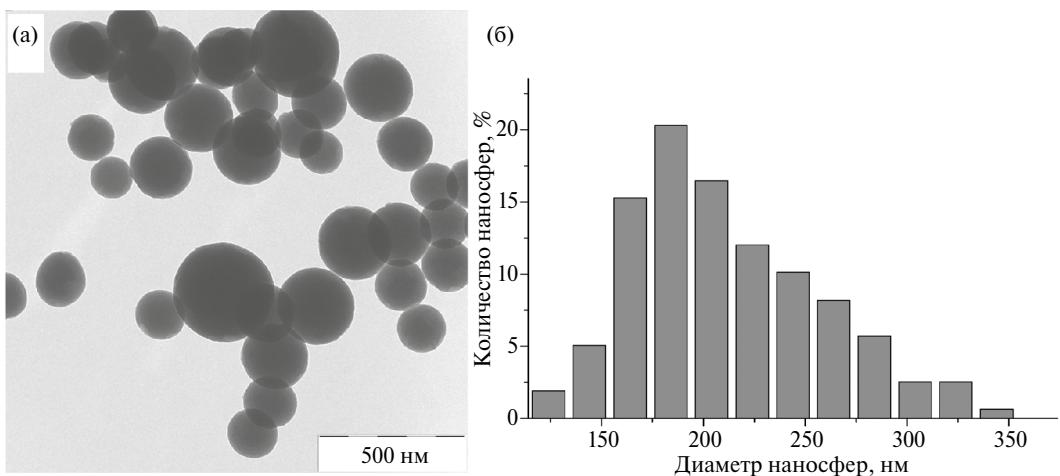


Рис. 1. Микрофотография (а) и распределение сферических частиц по размерам (б) мезопористого резорцинформальдегидного полимера.

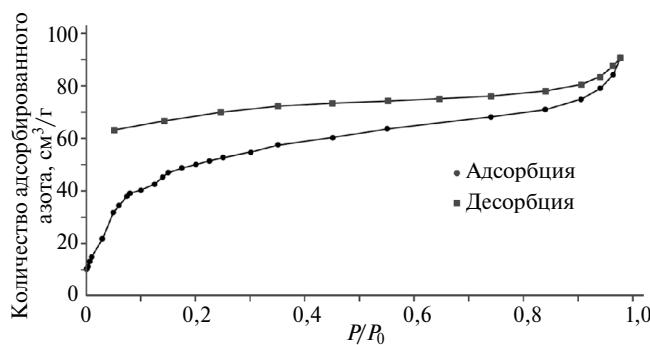


Рис. 2. Изотерма адсорбции–десорбции азота мезопористого резорцинформальдегидного полимера.

ваны методом ТПД- NH_3 . На кривой ТПД- NH_3 носителя NSMR сигналы десорбции 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- Ni_2P составило 51 мкмоль/г, что свидетельствует о значительном вкладе активной фазы Ni_2P в формирование кислотных свойств материала. Профиль ТПД- NH_3 катализатора NSMR- Ni_2P характеризуется максимумом пика десорбции NH_3 области 150–160°C, что указывает на присутствие слабых КЦ (рис. 5). Слабые КЦ в фосфифах преимущественно относят к бренстедовским КЦ Р–ОН [12–14].

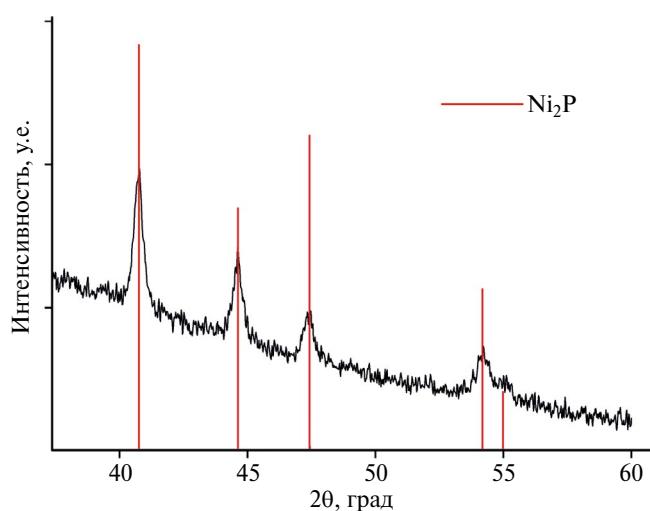


Рис. 3. Дифрактограмма никельфосфидного катализатора, нанесенного на мезопористый полимер.

Для определения валентных состояний компонентов поверхности катализатора образец NSMR- Ni_2P был исследован методом РФЭС. Согласно данным РФЭС, общее содержание элементов в катализаторе распределено следующим образом: 51,8 ат.% C, 28,7 ат.% O, 11,0 ат.% Ni, 8,5 ат.% P. 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 фосфифа [15, 16], 856,3 эВ, относящийся к окисленным формам никеля 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 P^{5+} и $\text{P}^{\delta-}$ соответственно [17]. Несмотря на высокое содержание окисленных форм никеля и фосфора на поверхности катализатора, наличие сигналов $\text{Ni}^{\delta+}$ при 852,8 эВ

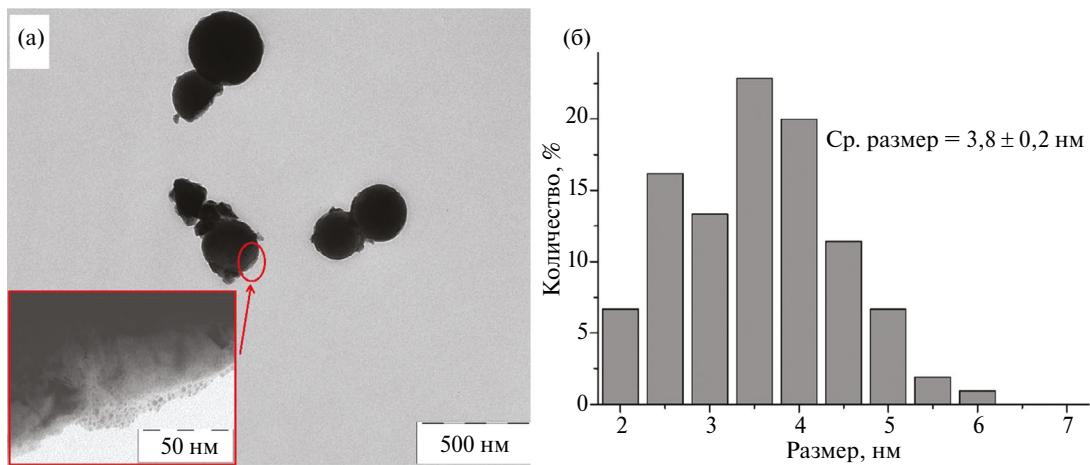


Рис. 4. Микрофотография никельфосфидного катализатора, нанесенного на мезопористый полимер (а), и распределение наночастиц Ni₂P по размерам (б).

и P^{δ-} при 128,9 эВ подтверждает формирование фосфидной фазы Ni₂P в NSMR–Ni₂P. Преобладание окисленных форм фосфора и никеля на поверхности NSMR–Ni₂P может быть связано с частичным окислением фосфида никеля кислородом воздуха во время синтеза и хранения катализатора [18].

Поверхностное атомное соотношение Ni/P = 1,3 для исследуемого катализатора превышает теоретическое значение Ni/P = 0,5, характерное для стехиометрического фосфида никеля Ni₂P. Данное наблюдение может быть связано с частичной потерей фосфора в виде газообразного PH₃ на стадии термического разложения предшественника — гипофосфита никеля в процессе синтеза катализатора [19].

Никельфосфидный катализатор NSMR–Ni₂P был применен в гидрировании модельных ком-

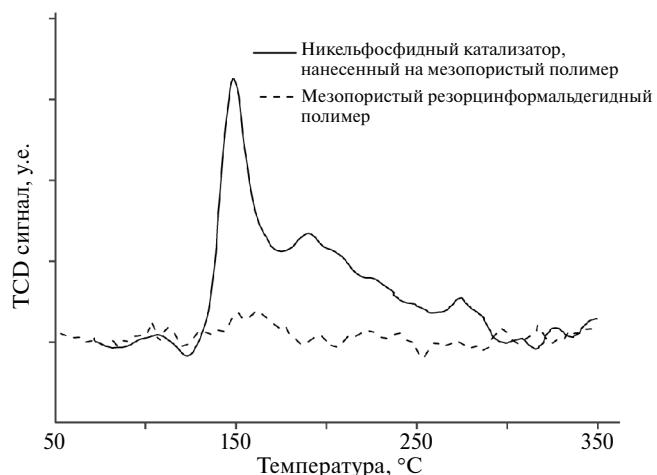


Рис. 5. Спектры термопрограммируемой десорбции аммиака мезопористого полимера и никельфосфидного катализатора.

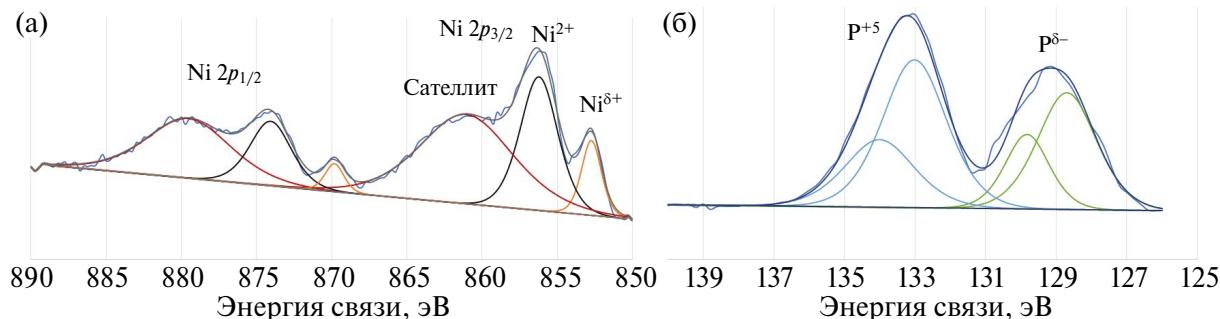


Рис. 6. Деконволюции Ni₂p (а) и P₂p (б) рентгеновских фотоэлектронных спектров никельфосфидного катализатора.

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

Для фурфурола. Показано, что с увеличением температуры от 170 до 250°C конверсия фурфурола существенно возрасала; 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 возрасала 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 загрузках катализатора конверсия фурфурола составляла 7,7%. С увеличением массы катализатора конверсия фурфурола возрасала до 87,8%, селективность образования 2-метилфурана возрасала при снижении количества образующегося фурфурилового спирта, в то время как селективности образования 2-метилтетрагидрофурана и тетрагидрофурфурилового спирта изменились 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 возрасала 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 _{3/2}		P2p _{3/2}	
	Ni ²⁺	Ni ^{δ+}	P ⁵⁺	P ^{δ-}
E _{cb} , 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 уменьшилась при увеличении селективности образования продуктов гидрирования фуранового кольца. Также в реакционной смеси растет доля продуктов конденсации, постепенно образующихся на кислотных центрах.

Для гвяколя. 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 Ni₂P иммобилизован в полимерной матрице, что накладывает дополнительные ограничения на условия проведения реакции. В частности, жесткие условия гидрирования гвяколя, 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.

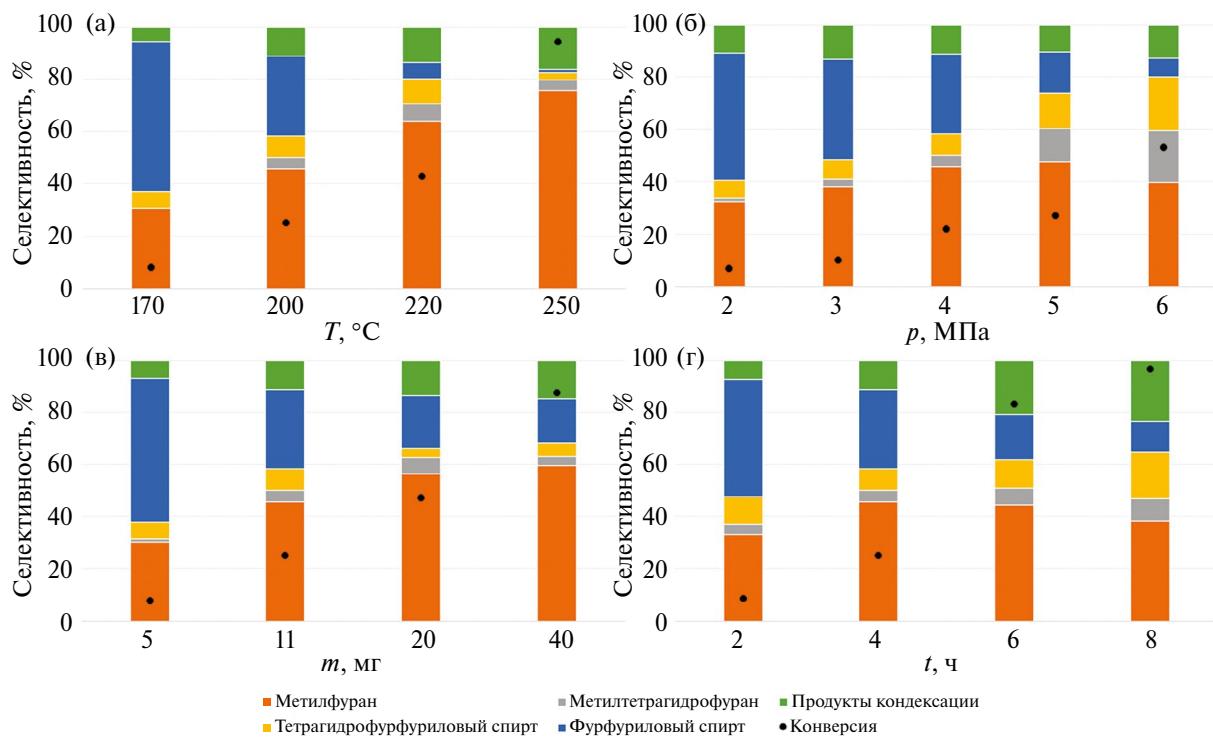


Рис. 7. Конверсия фурфуrola и селективности образования продуктов его гидрирования в присутствии никельфосфидного катализатора в зависимости от: (а) — температуры; (б) — давления водорода; (в) — загрузки катализатора; (г) — продолжительности процесса гидрирования.

*Условия реакции: 50 мкл фурфуrola, 2 мл толуола, далее для: (а) — 11 мг катализатора, 4 МПа H_2 , 4 ч; (б) — 11 мг катализатора, 200°C, 4 ч; (в) — 4 МПа H_2 , 200°C, 4 ч; (г) — 4 МПа H_2 , 200°C, 11 мг катализатора.

При проведении реакции при 410 и 430°C превращение гваяколя протекало количественно, однако в продуктах реакции детектировалось большое количество крезолов, диметилфенолов и бензола. При повышении температуры реакции помимо увеличения выходов по диметилфенолам, крезолам и бензолу наблюдалось снижение выходов продуктов гидрирования ароматического кольца (метилцикlopентана, 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 снижалось количество фенола и пирокатехина в реакционной смеси. Это позволяет предположить,

что превращение фенола до циклогексана и метилцикlopентана 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 крезолам составляла 4%, то при 12 ч — уже 12%. В продуктах реакции также детектировали метилцикlopентан, который, вероятно, образуется изомеризацией циклогексена.

В ходе исследования была оценена возможность совместного гидрирования гваяколя и фурфуrola в присутствии никельфосфидного катализатора NSMR-Ni₂P. При введении гваяколя в реакционную смесь в условиях гидрирования фурфуrola (23,5 мг катализатора, 250°C,

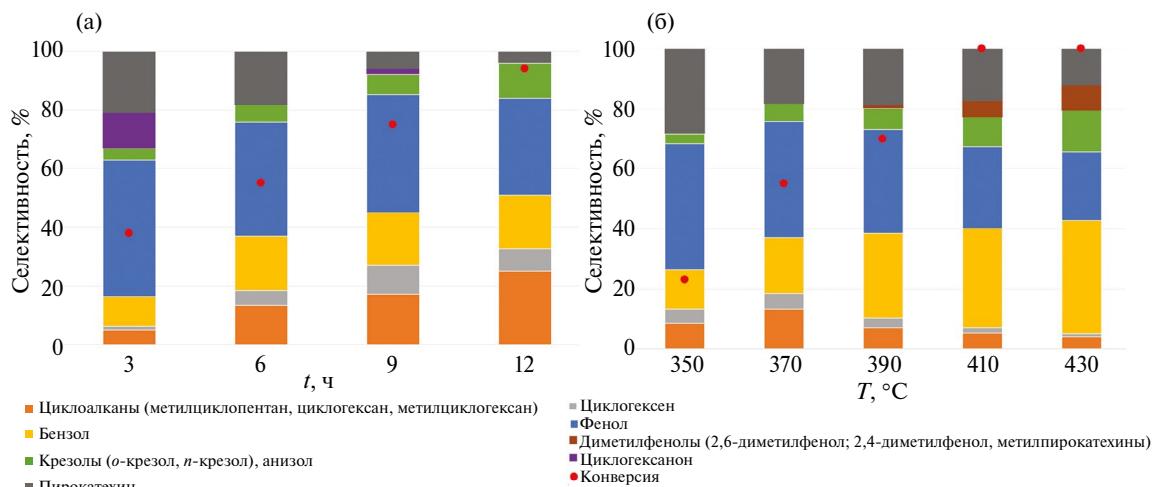


Рис. 8. Конверсия гвяяколя и селективности образования продуктов его гидрирования в присутствии никельфосфидного катализатора в зависимости от: (а) — температуры гидрирования; (б) — продолжительности процесса гидрирования.

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

4 ч, 4 МПа H_2 , 50 мкл фурфурола и 50 мкл гвяяколя) наблюдалось значительное снижение конверсии фурфурола, тогда как степень превращения гвяяколя 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 гвяяколя), обеспечивающей количественное превращение гвяяколя, в продуктах гидрирования фурфурола было обнаружено значительное количество продуктов конденсации и смол; при этом конверсия гвяяколя уменьшилась примерно в два раза. Таким образом, совместное гидрирование смесей фурфурола и гвяяколя 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 реорзинформальдегидного полимера NSMR-Ni₂P активен в процессах гидродеоксигенации фурфурола и гвяяколя. Катализатор характеризуется высокой селективностью в превращении модельных соединений бионефти: фурфурола — в 2-метилфуран, гвяяколя — 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 Исскандер Ильгизович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2029-693X>

Бороноеv Maxim Pavlovich, к.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6129-598X>

Родугина 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. Боронеев М.П., Шакиров И.И., Родугина Е.А., Кардашева Ю.С., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Караканов Э.А. Гидрирование гваяколя 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>
[Боронеев М.П., Шакиров И.И., Родугина Е.А., Кардашева Ю.С., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Караканов Э.А. 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\]](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 Ni₂P 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 Ni₂P/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., Боронев М.П., Кардашев С.В., Путин Ф.Н., Караканов Э.А.* Селективное гидрирование фенола с использованием нанесенного на мезопористый наносферический полимер Ni₂P-катализатора // Наногетерогенный катализ. 2021. Т. 6, № 2. С. 92–99.
<https://doi.org/10.56304/S2414215821020076>
[*Shakirov I.I., Boronov M.P., Kardashev S.V., Putilin F.N., Karakhanov E.A.* Selective hydrogenation of phenol using a Ni₂P catalyst supported on mesoporous polymeric nanospheres // Petrol. Chem. 2021. V. 61, № 10. P. 1111–1117.
<https://doi.org/10.1134/S0965544121100042>]