

УДК: 544.478 + 665.658.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕНАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

© 2025 г. Э. Г. Джабаров, Н. Н. Петрухина, Е. М. Захарян

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 11999, Россия
E-mail: dzhabarov@ips.ac.ruПолучено 13.03.2025 г.
После доработки 29.04.2025 г.
Принято в печать 06.05.2025 г.

В присутствии хлорсодержащего субстрата, 1,4-дихлорбензола, синтезированы *in situ* из маслорастворимых прекурсоров и красного фосфора фосфиды никеля, кобальта, молибдена, вольфрама и железа. Их каталитическая активность исследована в конкурирующих процессах гидрогенолиза модельного сырья, содержащего хлорпроизводное (1,4-дихлорбензол) и гетероатомные соединения (бензотиофен, гваякол, терефталевая кислота, хинолин). Исследование фазового состава катализаторов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгенофазового анализа (РФА) подтверждает образование фаз фосфидов, хлоридов и фосфатов металлов. Активность фосфидов в гидродехлорировании 1,4-дихлорбензола возрастает в ряду: $\text{Mo} < \text{Fe} < \text{W} < \text{Co} < \text{Ni}$, в процессе совместного гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола и гидрообессеривания бензотиофена: $\text{Co} < \text{W} < \text{Fe} \approx \text{Ni} < \text{Mo}$. При гидродехлорировании 1,4-дихлорбензола в смеси с гваяколом активность всех фосфидов, за исключением фосфида железа, снижается в сравнении с гидродехлорированием 1,4-дихлорбензола в монокомпонентной системе. Фосфид железа может рассматриваться как перспективный катализатор защитного слоя при гидрооблагораживании продуктов пиролиза полимерных отходов, а фосфид никеля — как катализатор гидрооблагораживания продуктов пиролиза поливинилхлорида в составе смесей полимерных отходов.

Ключевые слова: фосфидный катализатор; фосфид никеля; фосфид кобальта; гидродехлорирование; гидродеоксигенация; гидрообессеривание; гидродеазотирование

DOI: 10.56304/S241421582501006X; EDN: UZKYKH

Поливинилхлорид (ПВХ), хлоропрен и другие хлорсодержащие полимеры относятся к наиболее трудно перерабатываемым полимерным отходам [1, 2] ввиду высокого содержания хлора, образования токсичных канцерогенных продуктов и процесса коррозии оборудования вследствие выделения HCl при их термической переработке, а также низкого соотношения Н/С в продуктах. К хлорсодержащим полимерным отходам относятся и полимеры, в состав которых входят галогенсодержащие антипирены, представленные хлорированными парафинами, пентахлорциклогексаном, пентабромциклогексаном, гексабромциклододеканом, декабромдифениловым эфиром и др. [3, 4]. Указанные антипирены и продукты их конверсии являются высокотоксичными канцерогенными соединениями.

Несмотря на то, что в настоящее время галогенсодержащие замедлители горения используются редко, полимеры, произведенные ранее и складированные сейчас на полигонах или поступающие на переработку, содержат эти соединения.

Пиролиз и гидрокрекинг (гидроконверсия) — широко изученные технологии переработки полимерных отходов; по сравнению со сжиганием они более экологически привлекательны и позволяют получить жидкий продукт, который в дальнейшем может быть использован для получения мономеров, ароматических углеводородов, растворителей, топлив [5–7]. При пиролизе и гидрокрекинге ПВХ образуется жидкий продукт, содержание хлора в котором может достигать нескольких процентов в случае пиролиза чистого ПВХ [8], а концентрация

хлорсодержащих органических соединений достигает 20 мас.%. Эти соединения представлены хлоралканами, хлоролефинами (2-хлор-2-метилпропан, 2-хлор-2-метилпентан) [9], хлорбензолами и алкилзамещенными хлорбензолами, концентрация которых высока в случае пиролиза смесей ПВХ и полистирола (ПС) [10]. Наличие пластификаторов (дибутилфталат, диизобутилфталат, бис-(2-этилгексил)фталат, бензилбутилфталат [2]) в изделиях из ПВХ приводит к тому, что продукты пиролиза содержат терефталевую кислоту, фталаты и другие кислородорганические соединения. Аналогично, при содержании полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в смеси полимерных отходов, поступающей на пиролиз, в жидком продукте содержатся хлорсодержащие эфиры бензойных кислот, хлоралкилэфиры терефталевой кислоты [11, 12]. При гидрокрекинге полимерных отходов часто реализуется предварительное растворение полимеров в нефтяных фракциях, угольных дистиллятах [7, 13], вследствие чего получаемый продукт содержит соединения серы и азота.

Очевидно, жидкий продукт пиролиза или гидрокрекинга полимерных отходов нуждается в гидрооблагораживании, при котором будут протекать реакции гидродеоксигенации, гидрообессеривания, гидродеазотирования, гидрирования и гидродехлорирования. Последнее представляет наибольшую сложность ввиду дезактивации катализаторов и отсутствия полномасштабного промышленного опыта его проведения в отличие от широко известных процессов гидрообессеривания нефтяных фракций и гидродеоксигенации растительного сырья с получением биотоплив. В литературе имеются данные о гидродехлорировании хлорсодержащих пестицидов [14], хлоралканов (хлороформ, дихлорметан и т.д. [15, 16]), хлорбензолов [17–19] в присутствии нанесенных катализаторов на основе Pd, Pt, Ru [16, 17, 19] и Ni [18], которые подвергаются дезактивации вследствие образования хлоридов металлов. При этом «простое» сырье, содержащее только хлорорганические соединения в с достаточно низким содержанием атомов хлора, можно успешно подвергать гидродехлорированию на металлических катализаторах, тогда как продукты пиролиза и гидрокрекинга смесей полимерных отходов, являющиеся «сложным» сырьем ввиду присутствия помимо хлорорганических соединений и азот-, серо- и кислородсодержащие компоненты, требуют более устойчивого и дешевого катализатора.

Для процессов гидродехлорирования полихлорированных бифенилов и полихлорбензолов [20, 21] в качестве перспективных рассматриваются никель- и кобальтмолибденовые катализаторы гидроочистки,

являющиеся более стабильными и доступными, чем благородные металлы. Однако в последнее время в качестве катализаторов гидродехлорирования хлорароматических углеводородов и хлоролефинов [22, 23], а также гидродеоксигенации и гидрообессеривания активно исследуют фосфиды никеля, кобальта и молибдена. В исследованиях [22–25] сообщается о высокой стабильности фосфидов в сравнении с металлическим никелем. Кроме того, фосфиды сохраняют ключевые достоинства сульфидных катализаторов, включая высокую каталитическую активность, устойчивость к отравлению HCl, а также сравнительно низкую стоимость в отличие от катализаторов на основе металлов платиновой группы. Вместе с тем, возникает вопрос о возможности использования фосфидных катализаторов в условиях одновременного протекания реакций гидродехлорирования, гидрообессеривания и гидродеазотирования. Сообщается [26–28], что присутствие H_2S в сырье или в водороде в процессе восстановления катализатора не только не снижает активность катализаторов, но и способствует повышению конверсии в реакции гидродехлорирования. Отмечается [28], что добавление дибензотиофена в модельную смесь, содержащую хинолин, способствует повышению конверсии хинолина в присутствии катализатора $Ni_2P/MCM-41$ благодаря образованию смешанной каталитически активной фосфосульфидной фазы Ni–P–S.

При исследовании протекания параллельных реакций гидрообессеривания, гидродеазотирования, гидрирования и гидродеоксигенации в присутствии фосфидов никеля на различных носителях [28–30] было отмечено ингибирование реакций гидрирования [28, 29] и гидродеоксигенации [28] в присутствии азотистых оснований. Катализаторы на основе фосфида никеля по активности, нормированной относительно числа активных центров, определенных методом хемосорбции CO для фосфидов и низкотемпературной хемосорбции O_2 для сульфидов, в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования не уступают сульфидному катализатору $CoMo/Al_2O_3$, но значительно уступают ему в реакции гидрирования [30]. Экспериментальные исследования гидрооблагораживания реального сырья — нефтяной фракции (содержание атомов серы 450 ppm, атомов азота — 8 ppm, ароматических углеводородов — 27 мас.%) — в присутствии катализатора Ni_2P/SiO_2 в показали [30], что степень обессеривания сырья достигает 85%, сравнимая с этим показателем в присутствии $CoMo/Al_2O_3$. Фосфидный катализатор обеспечивает более высокую конверсию пространственно-затрудненных гетероциклических соединений — метилдибензотиофена

и диметилдибензотиофена, чем сульфидный, а также демонстрирует отличную стабильность активности.

Представляет интерес исследование фосфидных катализаторов в процессах гидрооблагораживания смесей, включающих Cl-, S-, N- и O-содержащие соединения и ароматические углеводороды, в целях установления принципиальной возможности применения фосфидов в катализе процессов гидрооблагораживания продуктов пиролиза полимерных отходов. Особый интерес представляют ненанесенные фосфиды, поскольку в присутствии HCl в реакционной среде возможно разрушение носителя с изменением его морфологических характеристик, а при одновременном наличии в сырье соединений хлора и азота отмечается закупоривание пор хлористыми солями азотистых оснований [31, 32]. Также представляется актуальным определение перспектив использования доступных фосфидов железа в гидрохлорировании, в частности, как катализаторов защитного слоя перед подачей сырья в реактор с другим, более активным и дорогостоящим катализатором.

В настоящей работе синтезированы ненанесенные фосфиды Ni, Co, Mo, W, Fe *in situ* в реакционной среде и исследована их активность в условиях гидрооблагораживания двухкомпонентных смесей, одним из компонентов которых является 1,4-дихлорбензол, а вторым — бензотиофен, хинолин, гваякол, терефталевая кислота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсоров наногетерогенных катализаторов использовали: 2-этилгексаноат никеля ($\geq 78\%$, кат. номер 338184, Sigma-Aldrich); $W(CO)_6$ (ОАО «Редкинский опытный завод»); 2-этилгексаноат железа(III); $Mo(CO)_6$ (ОАО «Редкинский опытный завод»); 2-этилгексаноат кобальта ($\geq 65\%$, кат. номер 338184, Sigma-Aldrich). Субстратами служили 1,4-дихлорбензол ($\geq 99\%$, кат. номер 106467, Sigma-Aldrich), нафталин (99%, Sigma-Aldrich cat. no. 147141), хинолин ($\geq 98\%$, кат. Номер 241571, Sigma-Aldrich), гваякол ($> 99\%$, Acros Organics cat. no. 120190010), бензотиофен ($\geq 98\%$, кат. номер 357790, Sigma-Aldrich). В качестве растворителя использовали *n*-гексадекан ($\geq 98\%$, ОАО «Компонент-Реактив»). Однокомпонентная модельная смесь представляла собой 10%-ный раствор субстрата в *n*-гексадекане, где субстрат — 1,4-дихлорбензол, бензотиофен, хинолин, гваякол, терефталевая кислота, двухкомпонентная модельная смесь — 10%-ный раствор двух субстратов в мольном соотношении 1 : 1 в *n*-гексадекане (1,4-дихлорбензол/бензотиофен, 1,4-дихлорбензол/хинолин, 1,4-дихлорбензол/гваякол, 1,4-дихлорбензол/терефталевая кислота).

Катализаторы синтезировали *in situ* в реакционной среде в реакторе периодического типа при постоянном перемешивании при температуре 340°C , давлении H_2 6 МПа ($\geq 98\%$, Air Liquide) в течение 7 ч, если не указано иное. Агент фосфидирования — красный фосфор, мольное соотношение $Me/P = 20/1$. Мольное соотношение $Me/\text{субстрат}$ соответствует 1/60 в однокомпонентной смеси, 1/30 к каждому субстрату в двухкомпонентной смеси. Условия проведения каталитических экспериментов соответствуют условиям синтеза катализатора, поскольку катализатор синтезировали *in situ* при одновременном протекании реакций гидрохлорирования/гидрообессеривания/гидродеазотирования/гидродеоксигенации.

Для изучения возможности повторного использования катализатор после очередного цикла выгружали и отделяли от жидкой фазы, промывали растворителем, сушили, а затем возвращали в реактор с новой загрузкой растворителя и субстратов.

В ходе параллельного гидрооблагораживания двухкомпонентных смесей возможны следующие пути протекания процессов (схема I).

Продукты анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристаллюкс-4000М» (ООО «НПФ «Мета-хром») с капиллярной колонкой Optima 1 (30 м $\times$ 0.32 мм $\times$ 0.50 мкм). Расчет степени протекания процессов гидрооблагораживания проводили следующим образом (на примере гидрохлорирования):

$$\text{Степень ГДХ} = \frac{W_0 - (W_1 n_1 + W_2 n_2)}{W_0}, \quad (1)$$

где W_0 — доля хлора в исходном сырье; W_1 — доля непревращенного субстрата в продуктовой смеси; n_1 — доля хлора в субстрате; W_2 — доля хлорсодержащего продукта; n_2 — доля хлора в продукте.

Структуру и морфологию выделенного после реакции катализатора исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) на электронном микроскопе TEM Tecnai Osiris (FEI), оснащенном источником электронов X-FEG на 200 кэВ. Для определения морфологии частиц использовали программу Digital Micrograph (Gatan).

Фазовый состав катализаторов определялся методом порошковой рентгеновской дифракции. Рентгеновские дифрактограммы были получены в диапазоне 5° – 100° 2θ на дифрактометре Rigaku Rotaflex RU-200 (CuK_α -излучение), оснащенном гониометром Rigaku D/Max-RC (скорость вращения $1^\circ/\text{мин}$; шаг 0.04°). Качественный фазовый анализ образцов проводили с использованием базы данных порошковых дифракционных картин PDF-2 ICDD.

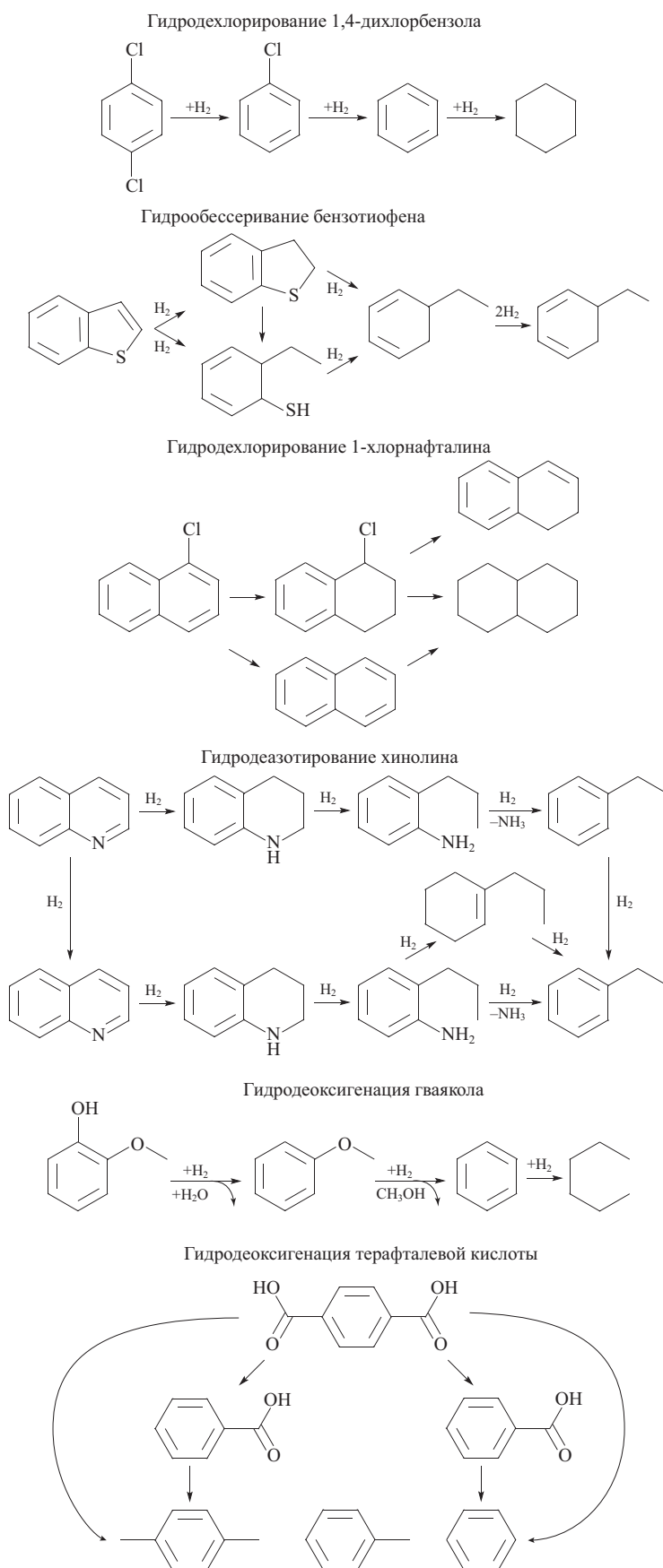


Схема I. Пути протекания процессов параллельного гидрооблагораживания двухкомпонентных смесей.

Исследование методом РФЭС проводили с использованием электронного спектрометра EA15 (PREVAC). В качестве основного источника излучения использовали AlK_{α} ($h\nu = 1486.74$ эВ, 150 Вт). Во время получения спектров давление в аналитической камере не превышало 5×10^{-9} мбар. Шкала энергии связи (BE) была предварительно откалибрована с использованием положений $Ag3d5/2$ (368.3 эВ) и $Au4f7/2$ (84.0 эВ) из серебряной и золотой фольги соответственно. Эффект зарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, 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, с последующей аппроксимацией формы пиков функцией Фойгта при соотношении Гаусс/Лоренц (80%/20%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализаторы, синтезированные *in situ* в процессе гидрохлорирования однокомпонентной смеси 1,4-дихлорбензола в *n*-гексадекане, были охарактеризованы с помощью метода РФА. В случае образцов Co, Mo, W, Fe фаза фосфидов соответствующих металлов не идентифицируется посредством РФА, что можно связать с рентгеноаморфностью образцов. В образце фосфида никеля наблюдается фаза Ni_2P , которая присутствует наряду с фазами хлорида и пирофосфата никеля (рис. 1); фазы $Ni_{12}P_5$, Ni_3P обнаружены не были. В качестве примера на рис. 2 приведены ПЭМ-изображения фосфидов никеля и кобальта. Каталитические частицы

агломерируют, средний размер частиц составляет 20–25 нм.

Посредством элементного анализа было определено, что на поверхности катализатора имеет место равномерное распределение Ni, P, O и Cl (39%, 23%, 21%, 4% соответственно). Наличие кислорода на поверхности обусловлено быстрым окислением поверхности катализатора. Также были обнаружены незначительные количества Fe и Cr (4–8 мас.%), что свидетельствует о протекании коррозии автоклава.

Согласно результатам деконволюции спектров РФЭС, поверхность катализаторов представлена фазами Ni^{d+} (фосфид металла), Ni^{2+} (хлорид и фосфат металла) и P^{5+} (фосфат металла) (рис. 3). Фазовому состоянию Ni^{d+} в области $Ni2p3/2$ соответствует пик в диапазоне 853.1–853.8 эВ, что свидетельствует о наличии Ni_2P [34] (рис. 3, а), фазовому состоянию Ni^{2+} — пик 856.7–857.0 эВ, который можно отнести к фосфату и хлориду никеля. Сателлитный пик основного пика Ni^{2+} находится в диапазоне энергии связи 861.7–862.3 эВ. Содержание Ni^{2+} на поверхности катализатора превышает содержание Ni^{d+} , что может быть связано с окислением никеля.

Фазовому состоянию P^{5+} в областях $2p3/2$ и $2p1/2$ соответствуют значения энергии связи 134.2–135.2 эВ и 135.7–136.4 эВ, соответственно (рис. 3, б). На поверхности катализатора не было установлено пиков P^{d-} , что можно объяснить быстрым окислением поверхности катализатора на воздухе.

Каталитическая активность фосфидов переходных металлов в реакциях гидрогенолиза. Гидрохлорирование. В реакциях гидрохлорирования различных субстратов апробированы фосфиды Ni [22, 24–28], Mo [23] и Co [22, 33], а фосфиды W, и Fe, насколько нам известно, не исследовались

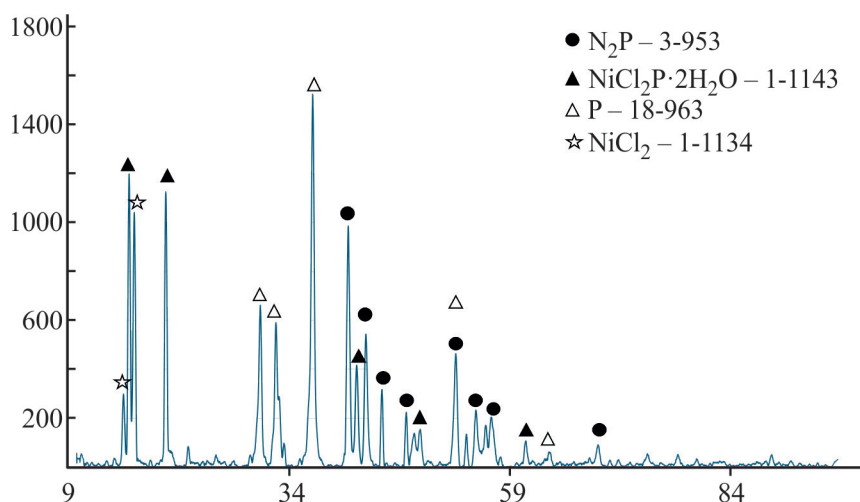


Рис. 1. РФА катализатора Ni_2P , синтезированного *in situ* из 2-этилгексаноата никеля и красного фосфора.

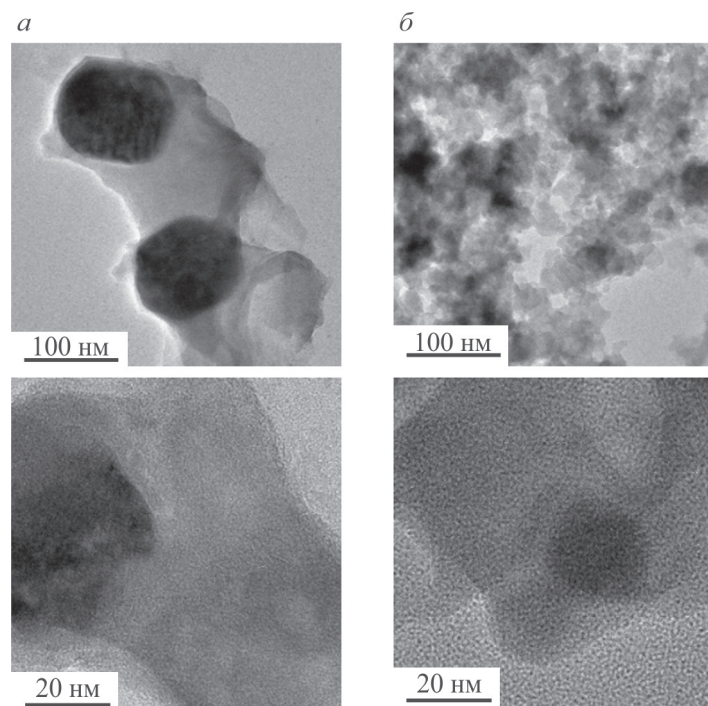


Рис. 2. Микрофотографии фосфидов никеля (а) и кобальта (б), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии.

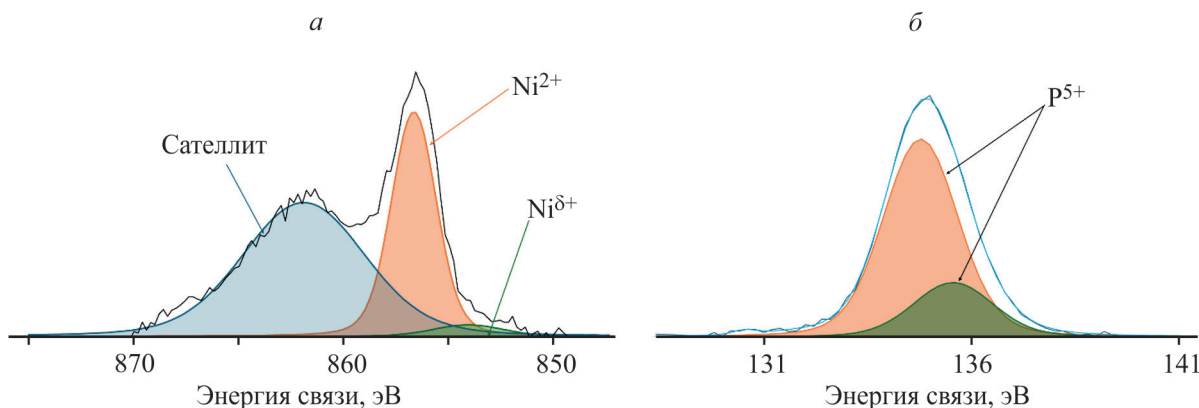


Рис. 3. РФЭ-спектры $\text{Ni}2p_{3/2}$ и $\text{P}2p$ фаз, полученных *in situ* в процессе гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола. Условия: 340°C , H_2 6 МПа, 7 ч, 10%-ный раствор 1,4-дихлорбензола в *n*-гексадекане, мольное соотношение $\text{Me}/\text{P} = 20/1$, мольное соотношение $\text{Me}/1,4\text{-дихлорбензол} = 1/60$.

в этих реакциях. Поэтому представляло интерес получение данных об активности и селективности фосфидов переходных металлов в данном процессе. В процессе гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола среди всех исследуемых катализаторов, синтезированных *in situ*, наибольшую активность проявляет фосфид Ni: степень деchlorирования достигает 71%, в продуктах реакции преобладает бензол (62%), что указывает на исчерпывающее гидродеchlorирование субстрата табл. 1. Фосфид Co несколько уступает по активности (степень деchlorирования 67%); фосфиды Mo, W и Fe проявляют примерно одинаковую

невысокую активность (степень деchlorирования ~30%). Полученные закономерности для фосфидов Ni и Co согласуются с результатами работы [22], в которой на примере гидродеchlorирования дихлорбензолов с различным положением заместителей показано, что катализатор $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ превосходит CoP/SiO_2 по селективности по бензолу и степени деchlorирования для всех субстратов. Для фосфида Mo, как показано в исследовании [23] на примере гидродеchlorирования трихлорэтилена, характерна невысокая активность в этой реакции при умеренных температурах (до 450°C). Конверсия повыша-

Таблица 1. Исследование поведения *in situ* синтезированных катализаторов на основе фосфидов переходных металлов в процессе гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола.

Условия: 340°C, H₂ 6 МПа, 7 ч,
10%-ный раствор 1,4-дихлорбензола в *n*-гексадекане, мольное соотношение Ме/Р = 1/20, мольное соотношение Ме/1,4-дихлорбензол = 1/60

Катализатор	Содержание в продуктах, мас. %			Степень дехлорирования, %
	1,4-дихлорбензол	хлорбензол	бензол	
WP	39	48	13	30
MoP	41	46	12	29
FeP	39	48	13	30
CoP	12	32	56	67
NiP	3	35	62	74

ется при температуре 450—550°C, однако при этой температуре возрастает скорость дезактивации катализатора вследствие закоксовывания.

Резкое снижение степени дехлорирования 1,4-дихлорбензола при использовании катализаторов на основе фосфидов никеля и вольфрама во втором и последующих циклах реакции (рис. 4) свидетельствует об образовании хлоридов металлов, в условиях реакции с трудом восстанавливаемых до металлов. Наличие в катализаторе фаз металла и его оксидов приводит к резкому снижению дехлорирующей способности катализатора при длительной работе, при этом в первые часы реакции катализатор может проявлять высокую способность к дехлорированию и работает как адсорбент, связывая атомы хлора, т.е. происходит необратимая адсорбция, отмеченная в [40] для гидродеазотирования акридина на фосфиде никеля; это утверждение оказалось

справедливым для фосфида вольфрама. Фосфид железа, широко исследованный в различных реакциях гидродеоксигенации [34] и гидрообессеривания, но не рассматривавшийся в качестве катализатора гидродехлорирования [36], показывает относительную стабильность при рециркуляции. Фосфид кобальта, наоборот, с каждым циклом становится активнее в данном процессе.

Гидродехлорирование–гидрообессеривание. Актуальность исследования параллельного протекания реакций гидродехлорирования и гидрообессеривания обусловлена содержанием сераорганических соединений в продуктах гидрокрекинга полимеров (в том числе хлорсодержащих) в смеси с нефтяными фракциями [13, 37]. Соответственно, цель гидрооблагораживания такого сырья — достижение максимально возможной степени обессеривания при исчерпывающем дехлорировании.

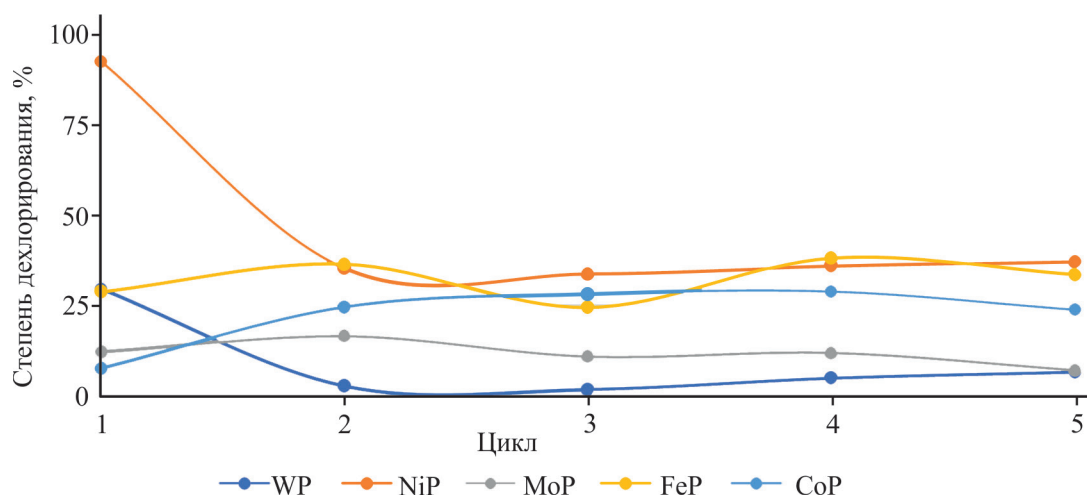


Рис. 4. Исследование возможности повторного использования фосфидов переходных металлов в процессе гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола. Условия: 340°C, 6 МПа H₂, 10%-ный раствор 1,4-дихлорбензола в *n*-гексадекане, мольное соотношение Ме/Р = 1/20, мольное соотношение Ме/1,4-дихлорбензол 1/60.

При изучении активности фосфидов, синтезируемых *in situ*, в реакции гидрообессеривания бензотиофена (табл. 2) было обнаружено, что фосфид Мо обеспечивает почти исчерпывающее обессеривание, селективность реакции по этилбензолу составляет 98%. Меньшую обессеривающую способность показывают фосфиды Ni, W и Fe, в то время как фосфид Co не проявляет каталитических свойств в этой реакции. Высокая каталитическая активность фосфида Мо связана с образованием фазы дисульфида Мо, в результате участия образующегося в реакции сероводорода в сульфидировании катализатора. Аналогично, в данных условиях образуется дисульфид W, однако в меньших количествах, поскольку сульфидирование W требует более высокой температуры, чем Мо [38]. Активность фосфидов в реакции гидрообессеривания возрастает в ряду: $\text{Co} < \text{W} < \text{Fe} < \text{Ni} < \text{Mo}$.

Далее нами были исследованы закономерности протекания параллельных реакций гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола и гидрообессеривания бензотиофена (рис. 5). Максимальными конверсиями субстратов, достигаемыми и в гидродехлорировании, и в гидрообессеривании, отличается фосфид молибдена (степени дехлорирования и обессеривания составляют 49% и 74% соответственно), фосфиды никеля, железа и вольфрама показывают меньшую конверсию субстратов в обоих процессах, но при этом обращает на себя внимание неожиданно высокая степень обессеривания для фосфида железа. Фосфид кобальта не обладает какими-либо каталитическими свойствами в обеих реакциях. Можно представить следующий ряд фосфидов переходных металлов в совместном процессе гидродехлорирования и гидрообессеривания: $\text{Co} < \text{W} < \text{Fe} \approx \text{Ni} < \text{Mo}$.

При сравнении полученных данных с результатами гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола в однокомпонентной системе (табл. 1), видно, что степень дехлорирования в присутствии фосфида никеля

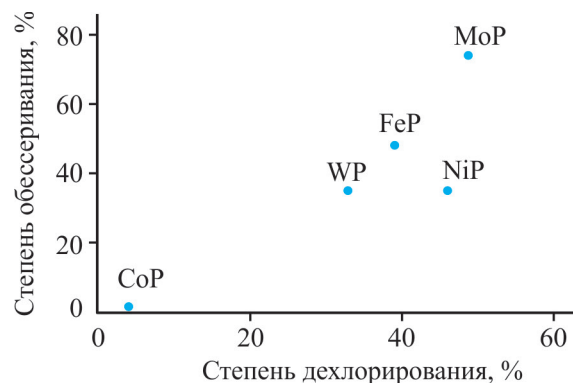


Рис. 5. Исследование поведения *in situ* синтезированных катализаторов на основе фосфидов переходных металлов при параллельном протекании процессов гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола и гидрообессеривания бензотиофена.

Условия: 340°C, 6 МПа H_2 , 10%-ный раствор 1,4-дихлорбензола и бензотиофена в мольном соотношении 1 : 1 в *n*-гексадекане, мольное соотношение $\text{Me}/\text{P} = 1/20$, мольное соотношение $\text{Me}/1,4\text{-дихлорбензол} = 1/30$ и $\text{Me}/\text{бензотиофен} = 1/30$.

снижается в 2 раза. Фосфид Co в однокомпонентной системе показывает достаточную дехлорирующую способность, которая в присутствии бензотиофена снижается практически до нуля. Обращает на себя внимание повышение активности фосфида Мо в присутствии соединения серы — степень дехлорирования возрастает с 12 до 49%, что обусловлено формированием фазы дисульфида молибдена, каталитически активной в процессе гидрообессеривания. Степень дехлорирования в присутствии фосфида вольфрама практически не изменяется при добавлении в систему бензотиофена, что можно связать с недостаточной для сульфидирования вольфрама температурой (340°C) [38], поэтому появление в реакционной среде H_2S практически не влечет за собой изменение фазового состава катализатора.

Таблица 2. Исследование поведения *in situ* синтезированных катализаторов на основе фосфидов переходных металлов в процессе гидрообессеривания бензотиофена.

Условия: 340°C, H_2 6 МПа, 7 ч, 10%-ный раствор бензотиофена в *n*-гексадекане, мольное соотношение $\text{Me}/\text{P} = 1/20$, мольное соотношение $\text{Me}/\text{бензотиофен} = 1/60$

Катализатор	Содержание в продуктах, мас.%			Степень обессеривания, %
	бензотиофен	2,3-дигидробензотиофен	этилбензол	
WP	48	18	34	34
NiP	14	18	68	68
MoP	2	0	98	98
FeP	42	19	39	39
CoP	98	1	1	1

Отметим также повышение степени дехлорирования 1,4-дихлорбензола в присутствии фосфида железа при добавлении в реакционную среду бензотиофена.

Сопоставление данных о степенях обессеривания в присутствии фосфидов переходных металлов в двухкомпонентной системе и в однокомпонентной (табл. 2) указывает на снижение степени обессеривания бензотиофена при использовании фосфидов молибдена и никеля. Степень обессеривания бензотиофена в присутствии фосфидов W и Fe не изменяется при введении 1,4-дихлорбензола; фосфид Co по-прежнему остается неактивным. К сожалению, отсутствие литературных данных о параллельном протекании реакций гидродехлорирования и гидрообессеривания не позволяет однозначно теоретически обосновать причины снижения или сохранения способности удалять атомы серы катализаторов при введении хлорсодержащих соединений в сырье. Одна из причин потери каталитических свойств фосфидов Ni и Mo связана с образованием хлоридов металлов при контактировании с HCl с их последующим восстановлением и с потерей дисперсности, что, в целом, характерно для катализаторов гидродехлорирования [19]. Вследствие этого ухудшаются обессеривающая и дехлорирующая способности катализаторов. Вторая возможная причина связана с более прочной адсорбцией хлорорганических соединений, чем бензотиофена, на активных центрах катализатора.

В целом, для процессов гидродехлорирования и гидрообессеривания наиболее желательными являются фосфиды Mo, Ni, Fe. Высокая степень обессеривания в присутствии катализатора FeP/SiO₂ в процессе гидрообессеривания дибензотиофена (конверсия выше 80% при 340°C) отмечена в [39], которую авторы связывают ввиду образования смешанной Fe–P–S фазы. В этой связи фосфид железа обращает на себя внимание ввиду невысокой стоимости и возможности его использования для предварительной подготовки сырья.

Гидродехлорирование–гидродеазотирование. В процессе гидрокрекинга полимерных отходов в смеси с нефтяными и угольными дистиллятами [7] продукт будет содержать азот- и хлорорганические соединения. Основное беспокойство вызывают азотистые основания — широко известные каталитические яды, присутствующие в газойлевых фракциях нефти и смоле пиролиза угля. Поэтому для нас представляет интерес исследования изменения степени дехлорирования 1,4-дихлорбензола при использовании рассматриваемых фосфидных катализаторов в присутствии хинолина. В условиях реакции хинолин не претерпевал превращений и деазотирование не происходило ввиду его высо-

кой концентрации в сырье. Введение хинолина в реакцию гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола приводит к снижению дехлорирующей способности всех исследованных каталитических систем по сравнению с результатами, полученными в результате гидродехлорирования однокомпонентной смеси. Наиболее резко снижается степень дехлорирования 1,4-дихлорбензола в присутствии фосфидов никеля (с 92 до 10%) и кобальта (с 61 до 9%).

Первой причиной потери активности фосфидов переходных металлов при добавлении в реакционную среду хинолина является конкуренция адсорбции 1,4-дихлорбензола и хинолина [28, 29, 32]. Вторая причина потери активности катализатора связана с образованием хлористых солей азотистых оснований, формирующих отложения на поверхности катализатора [32]. Следует отметить, что фосфид железа оказался наиболее эффективным в реакции гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола в присутствии хинолина (степень дехлорирования 14%) среди исследованных систем. Активность катализаторов падала в ряду FeP > WP > NiP > CoP > MoP.

Гидродехлорирование–гидродеоксигенация. При пиролизе и гидрокрекинге полимерных отходов в смеси с биомассой [41, 42] образуется жидкий продукт, содержащий значительное количество кислородорганических соединений, основным из которых является гваякол. Ввиду чего может представлять интерес изучение параллельных реакций гидродехлорирования и гидродеоксигенации в аспекте гидрооблагораживания получаемого жидкого продукта пиролиза подобных отходов. Прежде всего нами была исследована деоксигенирующая способность исследуемых катализаторов в процессе гидродеоксигенации гваякола (табл. 3). Степень деоксигенации гваякола в присутствии фосфидов переходных металлов растет в ряду: Co < W < Ni < Fe < Mo%; при этом при использовании в качестве катализатора фосфида кобальта в продуктах образуется только анизол, последующей деоксигенации и гидрирования до циклогексана не происходит.

При добавлении в реакционную среду 1,4-дихлорбензола (рис. 6) происходит резкое снижение степени деоксигенации гваякола в присутствии всех исследуемых фосфидов переходных металлов, за исключением фосфида железа — только он сохраняет деоксигенирующую способность. Степень дехлорирования 1,4-дихлорбензола по сравнению с однокомпонентной системой (табл. 1) существенно падает для фосфида кобальта и умеренно снижается для фосфидов никеля и вольфрама. В присутствии фосфида железа этот показатель практически не изменяется. Потеря активности в процессе гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола обусловлена

Таблица 3. Исследование поведения *in situ* синтезированных катализаторов на основе фосфидов переходных металлов процессе гидродеоксигенации гваякола.

Условия: 340°C, H₂ 6 МПа, 7 ч, 10%-ный раствор гваякола в *n*-гексадекане, мольное соотношение Ме/P = 1/20, мольное соотношение Ме/гваякол = 1/60

Катализатор	Содержание, мас.%			Степень деоксигенации, %
	гваякол	анизол	циклогексан	
WP	14	72	14	14
NiP	30	40	30	30
MoP	15	35	50	50
FeP	30	30	40	40
CoP	7	92	0	1

окислением поверхности катализаторов в присутствии кислородсодержащего субстрата, что ведет к снижению доли фосфидной фазы и повышению содержания каталитически инертных фосфатов.

Из полученных результатов следует, что исследованные фосфиды, за исключением железа, мало пригодны для гидрооблагораживания смесей, содержащих хлорорганические соединения и продукты деструкции биомассы, такие как гваякол. Фосфид железа, как единственный эффективный катализатор в обеих реакциях, может рассматриваться как перспективный. В работе [34] продемонстрировано успешное применение фосфидов железа с различным соотношением Fe/P в процессе гидродеоксигенации фенола, причем основным продуктом реакции является циклогексан. Полученные данные и результаты гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола в присутствии гваякола дают основание полагать, что фосфиды железа не следует однозначно рассматривать как малоактивные. Несмотря на то, что в реак-

циях гидродехлорирования и гидрообессеривания фосфиды никеля и молибдена значительно превосходят фосфиды железа по активности, последние могут рассматриваться как катализаторы защитного слоя в случае гидрооблагораживания «сложного» многокомпонентного сырья.

Значительный интерес представляет гидродеоксигенация фталатов и терефталевой кислоты, как основных продуктов пиролиза смесей полимерных отходов, содержащих фталатные пластификаторы. Было выявлено, что в условиях реакции терефталевая кислота не подвергается превращениям, все катализаторы оказались неактивны. При совместной гидропереработке терефталевой кислоты и 1,4-дихлорбензола наблюдается снижение активностей дехлорирования в присутствии фосфидов Ni и по сравнению с результатами, полученными в однокомпонентной смеси (табл. 1), что можно объяснить окислением фосфидов с образованием оксидов, быстро и необратимо адсорбирующих ато-

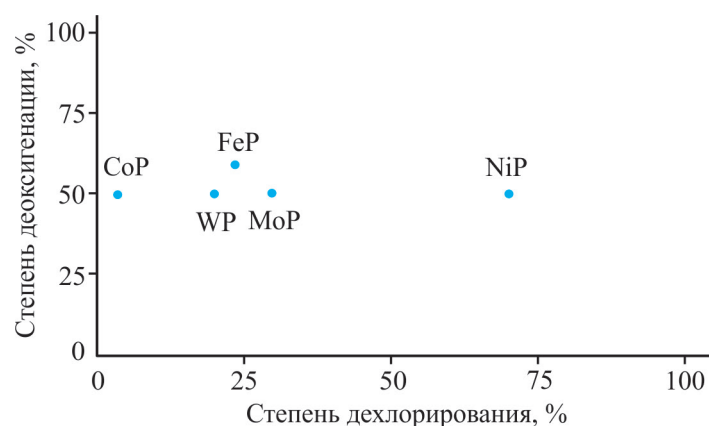


Рис. 6. Исследование поведения *in situ* синтезированных катализаторов на основе фосфидов переходных металлов при параллельном протекании процессов гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола и гидродеоксигенации гваякола.

Условия: 340°C, 6 МПа H₂, 10%-ный раствор 1,4-дихлорбензола и гваякола в мольном соотношении 1 : 1 в *n*-гексадекане, мольное соотношение Ме/P = 1/20, мольное соотношение Ме/бензотиофен = 1/30.

мы хлора. Активность фосфидов W, Mo и Fe не уменьшается. Таким образом, эффективность катализаторов снижается в ряду Fe (56%) > W (48%) > Ni (42%) > Mo (36%) > Co (6%) в порядке убывания степени дехлорирования 1,4-дихлорбензола в двухкомпонентной смеси.

ВЫВОДЫ

Предложена методика синтеза *in situ* в присутствии хлорсодержащего соединения фосфидов Ni, Co, Mo, W, Fe при использовании красного фосфора в качестве фосфидирующего агента. Для фосфида никеля установлено присутствие фазы Ni₂P на поверхности катализатора. Фосфиды Co, W, Mo, Fe оказались рентгеноаморфными.

В процессе гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола степень его дехлорирования в присутствии Ni₂P при температуре 340°C и давлении 6 МПа H₂ составляет 67%. Фосфиды никеля сохраняют активность на протяжении пяти циклов реакции. Дехлорирующая способность фосфидов в процессе гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола возрастает в ряду: W ~ Mo ~ Fe < Co < Ni.

Введение азотистого основания в сырье приводит к снижению активности всех фосфидов. Для системы с одновременным присутствием N- и Cl-содержащих соединений более активным катализатором является фосфид Fe (степень хлорирования 14%).

Обессеривающая способность рассматриваемых фосфидов в процессе гидрообессеривания бензотиофена возрастает в ряду: Co < W < Fe < Ni < Mo, а в процессе гидродехлорирования/гидрообессеривания — Co < W < Fe ≈ Ni < Mo. Степень дехлорирования 1,4-дихлорбензола в присутствии фосфидов никеля и кобальта снижается при введении в сырье серосодержащего соединения. Наиболее эффективным и в процессе гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола, и в процессе гидрообессеривания бензотиофена является фосфид молибдена (степень дехлорирования и обессеривания составляет 49% и 74% соответственно).

Отметим значительное снижение активности фосфидов при введении в хлорсодержащее сырье кислородсодержащих соединений, что связано с образованием каталитически инертных фосфатов. При совместной гидропереработке терефталевой кислоты и 1,4-дихлорбензола наблюдается снижение активности в гидродехлорировании фосфидов Ni и Co в сравнении с гидродехлорированием чистого 1,4-дихлорбензола, тогда как активность фосфидов W, Mo и Fe не уменьшается.

В целом, фосфиды переходных металлов могут использоваться при гидрооблагораживании про-

дуктов пиролиза полимерных отходов при условии оптимизации сырья с точки зрения ограничения содержания азот- и кислородсодержащих соединений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00401
<https://rscf.ru/project/24-29-00401/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ДАННЫЕ ОБ АВТОРАХ

Джабаров Эдуард Геннадьевич, м.н.с. ИНХС РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5490-8610>

Петрухина Наталья Николаевна, к.х.н., с.н.с. ИНХС РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6125-902X>

Захарян Елена Михайловна, к.х.н., н.с. ИНХС РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8850-2141>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options. OECD Publishing, Paris, 2022.
<https://doi.org/10.1787/de747aef-en>
2. Miliute-Plepiene J., Frâne A., Almasi A.M. Overview of polyvinyl chloride (PVC) waste management practices in the Nordic countries // Clean. Eng. Technol. 2021. V. 4. ID 100246.
<https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100246>
3. Khani L., Martin L., Pulaski L. Cellular and physiological mechanisms of halogenated and organophosphorus flame retardant toxicity // Sci. Total Environ. 2023. V. 897. ID 165272.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165272>
4. Drage D., Sharkey M., Al-Omran L.S., Stubbings W.A., Berresheim H., Coggins M., Rosa A.H., Harrad S. Halogenated flame retardants in Irish waste polymers: Concentrations, legislative compliance, and preliminary assessment of temporal trends // Environ. Pollut. 2022. V. 309. ID 119796.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119796>
5. Dai L., Zhou N., Lv Y., Cheng Y., Wang Y., Liu Y., Cobb K., Chen P., Lei H., Ruan R. Pyrolysis technology for plastic waste recycling: A state-of-the-art review // Prog. Energy Combust. Sci. 2022. V. 93. ID 101021.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101021>

6. Qureshi M.S., Oasma A., Pihkola H., Deviatkin I., Tenhunen A., Mannila J., Minkkinen H., Pohjakallio M., Laine-Ylijoki J. Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2020. V. 152. ID 104804.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104804>
7. Munir D., Irfan M.F., Usman M.R. Hydrocracking of virgin and waste plastics: A detailed review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 90. P. 490–515.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.034>
8. Yu H., Qu J., Liu Y., Yun H., Li X., Zhou C., Jin Y., Zhang C., Dai J., Bi X. Co-pyrolysis of biomass and polyvinyl chloride under microwave irradiation: Distribution of chlorine // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 806. Pt. 4. ID 150903.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150903>
9. Shiraga Y., Uddin M.A., Muto A., Narazaki M., Sakata Y., Murata K. Boiling-Point Distributions and Dechlorination of Organic Chlorine Compounds in Oil Obtained from the Degradation of PVC Mixed Plastic // *Energy Fuels*. 1999. V. 13. N 2. P. 428–432.
<https://doi.org/10.102/ef9801266>
10. Uddin M.A., Sakata Y., Shiraga Y., Muto A., Murata K. Dechlorination of Chlorine Compounds in Poly(vinyl chloride) Mixed Plastics Derived Oil by Solid Sorbents // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. N 4. P. 1406–1410.
<https://doi.org/10.102/ie980445k>
11. Bhaskar T., Uddin M.D., Murai K., Kaneko J., Hamano K., Kusaba T., Muto A., Sakata Y. Comparison of thermal degradation products from real municipal waste plastic and model mixed plastics // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2003. V. 70. N 2. P. 579–587.
[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00027-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00027-5)
12. Brebu M., Bhaskar T., Murai K., Muto A., Sakata Y., Uddin M.A. The effect of PVC and/or PET on thermal degradation of polymer mixtures containing brominated ABS // *Fuel*. 2004. V. 83. N 14–15. P. 2021–2028.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.04.011>
13. Kohli K., Prajapati R., Maity S.K., Sharma B.K. Hydrocracking of heavy crude/residues with waste plastic // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2019. V. 140. P. 179–187.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.013>
14. Krzmarzick M.J., Novak P.J. Removal of chlorinated organic compounds during wastewater treatment: achievements and limits // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2014. V. 98. P. 6233–6242.
<https://doi.org/10.1007/s00253-014-5800-x>
15. Kim D.I., Allen D.T. Catalytic hydroprocessing of chlorinated olefins // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. N 8. P. 3019–3026.
16. Díaz E., Faba L., Ordóñez S. Effect of carbonaceous supports on the Pd-catalyzed aqueous-phase trichloroethylene hydrodechlorination // *Appl. Catal. B: Environ.* 2011. V. 104. N 3–4. P. 415–417.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.031>
17. Benítez J.L., del Angel G. Effect of the functional group on the hydrodechlorination of chlorinated aromatic compounds over Pd, Ru, and Rh supported on carbon // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. N 5. P. 2678–2682.
<https://dx.doi.org/10.1021/ie100702s>
18. Wu W., Xu J., Ohnishi R. Complete hydrodechlorination of chlorobenzene and its derivatives over supported nickel catalysts under liquid phase conditions // *Appl. Catal. B: Environ.* 2005. V. 60. N 1–2. P. 129–137.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.03.003>
19. Janiak T., Okal J. Effectiveness and stability of commercial Pd/C catalysts in the hydrodechlorination of meta-substituted chlorobenzenes // *Appl. Catal. B: Environ.* 2009. V. 92. N 3–4. P. 384–392.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.08.018>
20. Murena F., Gioia F. Catalytic hydrodechlorination of decachlorobiphenyl // *Appl. Catal. B: Environ.* 2002. V. 38. N 1. P. 39–50.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00025-5)
21. Gryglewicz G., Stolarski M., Gryglewicz S., Kljanić A., Piechocki W., Hoste S., Van Driessche I., Carleer R., Yperman J. Hydrodechlorination of dichlorobiphenyls over Ni–Mo/Al₂O₃ catalysts prepared by spray-drying method // *Chemosphere*. 2006. V. 62. N 1. P. 135–141.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.097>
22. Cecilia J.A., Infantes-Molina A., Rodríguez-Castellón E. Hydrodechlorination of polychlorinated molecules using transition metal phosphide catalysts // *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 296. P. 112–119.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.021>
23. Guo Q., Ren L. Hydrodechlorination of trichloroethylene over MoP/γ-Al₂O₃ catalyst with high surface area // *Catal. Today*. 2016. V. 264. P. 158–162.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.019>
24. Cecilia J.A., Jiménez-Morales I., Infantes-Molina A., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A. Influence of the silica support on the activity of Ni and Ni₂P based catalysts in the hydrodechlorination of chlorobenzene. Study of factors governing catalyst deactivation // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2013. V. 368–369. P. 78–87.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2012.11.017>
25. Chen J., Chen Y., Yang Q., Li K., Yao C. An approach to preparing highly dispersed Ni₂P/SiO₂ catalyst // *Catal. Commun.* 2010. V. 11. N 6. P. 571–575.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.12.022>
26. Yang Q., Dai J., Li K., Chen J. Effect of H₂S pre-treatment on structure and activity of Ni₂P/SiO₂ catalyst for hydrodechlorination of chlorobenzene // *Chin. J. Catal.* 2013. V. 34. N 6. P. 1201–1207.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60595-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60595-6)
27. Duan X., Teng Y., Wang A., Kogan V.M., Li X., Wang Y. Role of sulfur in hydrotreating catalysis over nickel phosphide // *J. Catal.* 2009. V. 261. N 2. P. 232–240.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.12.003>
28. Xia L., Xia Z., Tang W., Wang H., Fang M. Hydrogenation of model compounds catalyzed by MCM-41-supported nickel phosphide // *Adv. Mat. Res.* 2014. V. 864–867. P. 366–372.
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.864-867.366>

29. Korányi T.I., Vít Z., Poduval D.G., Ryoo R., Kim H.S., Hensen E.J.M. SBA-15-supported nickel phosphide hydrotreating catalysts // *J. Catal.* 2008. V. 253. N 1. P. 119–131.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.10.012>
30. Oyama S.T., Wang X., Requejo F.G., Sato T., Yoshimura Y. Hydrodesulfurization of petroleum feedstocks with a new type of nonsulfide hydrotreating catalyst // *J. Catal.* 2002. V. 209. N 1. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3613>
31. Murena F., Gioia F. Catalytic hydroprocessing of chlorobenzene–pyridine mixtures // *J. Hazard. Mater.* 2000. V. 75. N 1. P. 49–56.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00158-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00158-8)
32. Gioia F., Murena F. Simultaneous catalytic hydroprocessing of chlorine-, nitrogen-, and sulphur-containing aromatic compounds // *J. Hazard. Mater.* 1998. V. 57. N 1–3. P. 177–192.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(97\)00082-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(97)00082-4)
33. Cecilia J.A., Infantes-Molina A., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A. Gas phase catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene over cobalt phosphide catalysts with different P contents // *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 260. P. 167–175.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.013>
34. Golubeva M., Mukhtarova M., Sadovnikov A., Maximov A. PET waste recycling into BTX fraction using *in situ* obtained nickel phosphide // *Polymers*. 2023. V. 15. N 10. ID 2248.
<https://doi.org/10.3390/polym15102248>
35. Rodríguez-Aguado E., Infantes-Molina A., Ballesteros-Plata D., Marco J.F., Moretti E., Finocchio E., Cecilia J.A., Rodríguez-Castellón E. Iron phosphides presenting different stoichiometry as nanocatalysts in the HDO of phenol // *Catal. Today*. 2020. V. 349. P. 117–127.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.023>
36. Huang X., Dong Q., Huang H., Yue L., Zhu Z., Da J. Facile synthesis of iron phosphide Fe₂P nanoparticle and its catalytic performance in thiophene hydrodesulfurization // *J. Nanopart. Res.* 2014. V. 16. ID 2785.
<https://doi.org/10.1007/s11051-014-2785-4>
37. Дандаев А.У., Висалиев М.Я., Кубрин Н.А., Гюльмалиев А.М., Кадиев Х.М. Изучение влияния состава смеси гудрона с резиной на результаты гидроконверсии // *Наногетерогенный катализ*. 2023. Т. 8. № 1. С. 56–65 [Dandaev A.U., Visaliev M.Ya., Kubrin N.A., Gyulmaliev A.M., Kadiev Kh.M. Influence of the composition of the petroleum Tar–Tire rubber mixture on the hydroconversion results // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. N 6. P. 683–692.
<https://doi.org/10.1134/s0965544123040084>].
38. Infantes-Molina A., Romero-Pérez A., Eliche-Quesada D., Mérida-Robles J., Jiménez-López A., Rodríguez-Castellón E. Transition metal sulfide catalysts for petroleum upgrading — Hydrodesulfurization reactions. In: Hydrogenation, I. Karame, ed., 2012.
<https://doi.org/10.5772/45629>
39. Song L., Zhang S., Ma Q. Synthesis of an iron phosphide catalyst based on sulfides and hydrodesulfurization property // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 281. P. 281–285.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.069>
40. Shamanaev I.V., Suvorova A.O., Gerasimov E.Yu., Pakharukova P.V., Panafidin M.A., Yakovlev I.V., Bukhtiyarova G.A. SRGO hydrotreating over Ni-phosphide catalysts on granulated Al₂O₃ // *Catal. Today*. 2021. V. 378. P. 24–32.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.04.001>
41. Nawaz A., Razzak S.A. Co-pyrolysis of biomass and different plastic waste to reduce hazardous waste and subsequent production of energy products: A review on advancement, synergies, and future prospects // *Renew. Energy*. 2024. V. 224. ID 120103.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.120103>
42. Seah C.C., Tan C.H., Arifin N.A., Hafriz R.S.R.M., Salmiaton A., Nomanbhay S., Shamsuddin A.H. Co-pyrolysis of biomass and plastic: Circularity of wastes and comprehensive review of synergistic mechanism // *Results Eng.* 2023. V. 17. ID 100989.
<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100989>