

УДК 544.478-03

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНЕСЕННОГО НА МЕЗОПОРИСТЫЙ НАНОСФЕРИЧЕСКИЙ ПОЛИМЕР Ni₂P-КАТАЛИЗАТОРА

© 2021 г. И. И. Шакиров¹, М. П. Бороноев¹, С. В. Кардашев¹, Ф. Н. Путилин¹, Э. А. Караханов¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия

*E-mail: samty-power96@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.08.2021 г.

После доработки 15.10.2021 г.

Принята к публикации 01.11.2021 г.

Синтезирован катализатор Ni₂P-NSMR на основе фосфидов никеля, нанесенных на наносферический мезопористый резорцино-формальдегидный полимер. Катализатор был испытан в гидрировании фенола при температурах 220, 270, 320°C и давлении водорода 6.0 МПа. Установлено, что селективность по циклогексанону и конверсия фенола в присутствии наночастиц Ni₂P, нанесенных на мезопористый полимер, составили 92 и 17%, в то время как в присутствии наночастиц Ni₂P без подложки они равны 80 и 13% соответственно.

Ключевые слова: мезопористый полимер, наносферы, фосфиды никеля, фенол, гидрирование

DOI: 10.56304/S2414215821020076

Фенольные соединения являются основными компонентами бионефти, получаемой из лигнина, поэтому в качестве реакции, моделирующей превращение бионефти, было выбрано гидрирование фенола. Гидрирование этого соединения – метод получения циклогексанона – ключевого сырья для промышленного производства капролактама и адипиновой кислоты, из которых, в свою очередь, получают ценные продукты – нейлон (ПА-66) и капрон (ПА-6).

Гидрирование фенола до циклогексанона проводят на палладийсодержащих катализаторах [1, 2], а до циклогексанола – на никельсодержащих [3, 4]. В ряде работ циклогексанон получали количественно гидрированием фенольных соединений в присутствии бифункциональных никельсодержащих катализаторов: Ni/HZSM-5 [5], Ni/Hbeta [6], Ni/Al₂O₃ [7], Ni/SiO₂-ZrO₂ [8].

Huizhen Liu и др. [9] изучали влияние присутствия кислотных центров Льюиса в каталитической системе на селективность гидрирования фенола. Ими показано, что при добавлении AlCl₃ к катализатору Pd/Al₂O₃ селективность по циклогексанону увеличилась с 89.5 до 99.9%. При гидрировании циклогексанона до циклогексанола в присутствии Pd/C при добавлении кислоты Льюиса выход по циклогексанолу уменьшился с 53.7 до 2.8%. Схожие результаты получили авторы [10] – добавление ZnCl₂, AlCl₃ и др. кислот Льюи-

са в систему, содержащую Pd/C, увеличивало селективность по циклогексанону на 10–15%. Взаимодействие кислотных центров Льюиса с циклогексанолом (основанием Льюиса) позволяло ингибировать дальнейшее гидрирование циклогексанона до циклогексанола [11–14].

Особый интерес среди соединений, проявляющих свойства кислот Льюиса, представляют фосфиды никеля, проявляющие активность в гидрировании ароматических соединений [15–18]. Priscilla M. de Souza и др. [19] проводили гидрирование фенола в присутствии нанесенных фосфидов никеля Ni₂P/SiO₂, Ni₂P/Al₂O₃, Ni₂P/TiO₂, Ni₂P/CeO₂. Обнаружено, что наиболее селективным катализатором является Ni₂P/CeO₂ (селективность по циклогексанону 33%), а наиболее активным – Ni₂P/SiO₂. Меньшую активность в гидрировании фенола на катализаторах Ni₂P/Al₂O₃, Ni₂P/TiO₂, Ni₂P/CeO₂ авторы объясняли присутствием менее активной фазы Ni₁₂P₅ и повышенным коксообразованием. Аналогичную зависимость наблюдали авторы [20] – в продуктах реакции гидрирования фенола на фосфидных катализаторах на основе кислотных носителей помимо C₆-соединений были обнаружены ароматические C₁₂-соединения, которые в конечном итоге способствуют протеканию нежелательных процессов коксообразования. Следует отметить, что использование неорганических кислотных носителей часто приводит к

протеканию побочных процессов и быстрой дезактивации катализатора за счет коксообразования. Кроме того, неорганические носители характеризуются относительно низкой гидрофобностью и трудностью модификации поверхности [21, 22].

В качестве носителей катализаторов могут быть использованы упорядоченные мезопористые полимеры, обладающие преимуществами как мезопористых материалов (термостойкость, упорядоченная система пор и каналов), так и органических полимеров (гидрофобность, легкость химической модификации) [23, 24]. Ранее нами были получены и изучены катализаторы гидрирования на основе наночастиц металлов, иммобилизованных в полимерных пористых носителях, в результате исследований было выяснено, что такие катализаторы проявляют высокую активность в гидрировании ароматических соединений [25, 26] – небольшие размеры наносфер и короткие каналы мезопор таких материалов способствуют доступу реагентов к активным центрам катализатора [27].

Цель работы – синтез Ni_2P -катализатора, иммобилизованного на мезопористом наносферическом резорцино-формальдегидном полимере (NSMR), и его испытание в процессе гидрирования фенола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы: триблок-сополимер плуроник 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); $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч., ООО “Реахим”); H_3PO_2 (50%-ный водный раствор, кат. номер 6303-21-5, Sigma-Aldrich); фосфид никеля Ni_2P (98%, кат. номер 12035-64-2, Sigma-Aldrich); фенол (ч., ООО “Реахим”); HCl (х.ч., ООО “Иреа 2000”). В качестве растворителей использовали: этанол (ч.д.а., ООО “Иреа 2000”), ацетон (х.ч., ООО “Реахим”), *n*-додекан (99%, кат. номер 112-40-3, Sigma-Aldrich).

Анализ Ni_2P -катализатора и мезопористого полимерного носителя методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) был выполнен при помощи микроскопа LEO912 AB OMEGA (Carl Zeiss). Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц производили с помощью программы ImageJ. Размер резорцин-формальдегидных наносфер определяли методом динамического рассеяния света при помощи анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd.). Изотермы адсорбции/десорбции азота были получены при $T = 77$ К с помощью прибора Gemini VII 2390 (Micromeritics). Перед ана-

лизом образцы были дегазированы в вакууме с помощью прибора The VacPrep™ 061 (Micromeritics) 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–Халенда. Фазовый состав Ni_2P -катализатора определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Rigaku Rotaflex D/max-RC (Rigaku). Дифрактограмму регистрировали в угловом диапазоне $2\theta = 10^\circ\text{--}100^\circ$ с использованием K_α -излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) медного анода. 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.) с радиальным и аксиальным наблюдением при длине волны 245.5 нм.

Для анализа субстратов и продуктов реакции гидрирования фенола был использован газовый хроматограф Кристаллюкс 4000 М (ООО “Мета-Хром”) с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой Petrocol® DH 50.2 с неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксан (размеры: 50 м × 0.25 мм). Условия анализа: температура колонки 235°C , температура детектора 300°C , температура инжектора 300°C , газ-носитель гелий.

Хроматограммы анализировали с использованием программы NetChrom. Конверсию определяли по изменению относительной площади пиков, относящихся к субстрату и продуктам. Для учета чувствительности пламенно-ионизационного детектора к компонентам реакции были построены калибровочные прямые: $y = 341x - 8$ – для бензола, циклогексана, циклогексена, метилциклопентана; $y = 291x - 3$ – для фенола, циклогексанола, циклогексанона; x – количество вещества в мг, y – площадь пика. С целью определения селективности вычисляли массу получаемых продуктов с помощью калибровочных уравнений, указанных выше; далее определяли отношение количества целевого продукта к количеству прореагировавшего фенола.

Наносферический мезопористый полимер NSMR получали мягким темплатным синтезом [28], отжиг темплата производили при температуре 360°C для сохранения полимерной структуры. Для выбора методики получения Ni_2P -катализатора на основе резорцино-формальдегидных наносфер необходимо учитывать следующее: размер получаемых наночастиц Ni_2P должен позволять иммобилизовать их внутри порового

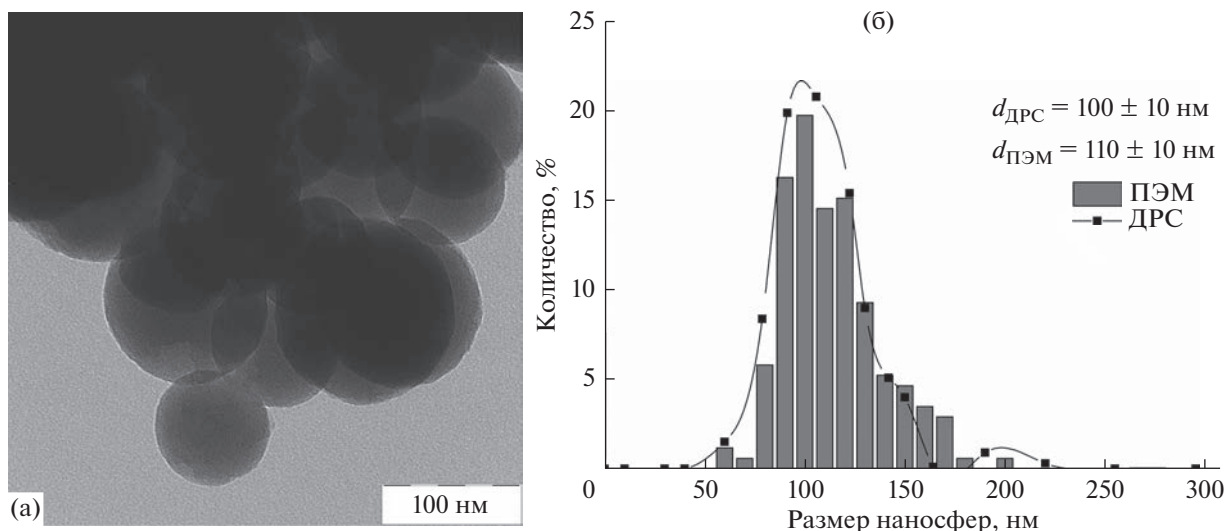


Рис. 1. Микрофотография мезопористых полимерных наносфер (а) и распределение наносфер по размерам, определенное по методам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и динамического рассеяния света (ДРС) (б).

пространства; высокие температуры синтеза могут привести к разрушению мезопористой структуры и спеканию полимерных наносфер. С учетом вышесказанного был выбран метод получения Ni_2P -катализаторов путем температурно-программируемого восстановления гипофосфита никеля [29].

Синтез катализатора осуществляли следующим образом: сухой черный порошок помещали в кварцевую трубку, трубку герметично закрывали и в течение 30 мин со скоростью 30 мл/мин пропускали гелий (марка А, АО «МГПЗ»). Далее через кварцевую трубку, одновременно нагревая ее до 350°C со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, со скоростью 50 мл/мин пропускали водород (марка А, АО «МГПЗ»). Систему выдерживали при 350°C при данном скоростном потоке водорода в течение 2 ч, затем охлаждали до комнатной температуры ($v_{\text{H}_2} = 50$ мл/мин). Полученный катализатор Ni_2P -NSMR промывали дистиллированной водой (3 раза) и этанолом (3 раза) и высушивали при 100°C .

Каталитические эксперименты по гидрированию фенола проводили в стальном термостатируемом автоклаве, снабженном магнитной мешалкой. В автоклав помещали 100 мг фенола, катализатор Ni_2P -NSMR в количестве, рассчитанном на отношение субстрат/ $\text{Ni} = 20$ моль/моль, 2 мл *n*-додекана и якорь магнитной мешалки. Автоклав герметично закрывали, заполняли водородом до давления 6 МПа и выдерживали при заданной температуре и перемешивании 1000 грм в течение 6 ч. По окончании реакции автоклав охлаждали и разгерметизировали. Реакционную смесь (≈ 2 мл) разбавляли 2 мл ацетона, катализатор отделяли

методом центрифугирования. Пробу анализировали методом газо-жидкостной хроматографии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Резорцин-формальдегидный полимер представляет собой мезопористые наносферы с диаметром 50–250 нм; средний размер частиц составляет 110 ± 10 нм (рис. 1а). На микрофотографии наносфер можно заметить мезопористые каналы со средним размером 6 ± 0.5 нм. Размеры наносфер (средний размер, распределение наносфер по размеру), рассчитанные по микрофотографиям и полученные при статистической оценке более 500 частиц, согласуются с данными, полученными методом динамического рассеяния света (рис. 1б).

Изотерма адсорбции полимера NSMR (рис. 2) является промежуточной между II типом, характерным для мезопористых материалов, и IV типом, соответствующим мезопористым материалам. Согласно классификации ИЮПАК петля гистерезиса имеет форму типа H4, характерную для мезопористых углей и цеолитов [30]. Петля гистерезиса является открытой, что характерно для полимеров, набухающих в присутствии конденсированного азота [31]. Таким образом, носитель представляет собой совокупность мезопористых полимерных наносфер с удельной площадью поверхности $201 \text{ м}^2/\text{г}$, размером и объемом пор — 5.6 нм и $0.16 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно.

На основе полученного наносферического полимера NSMR методом температурно-программируемого восстановления был синтезирован Ni_2P -катализатор (Ni_2P -NSMR). Содержание ме-

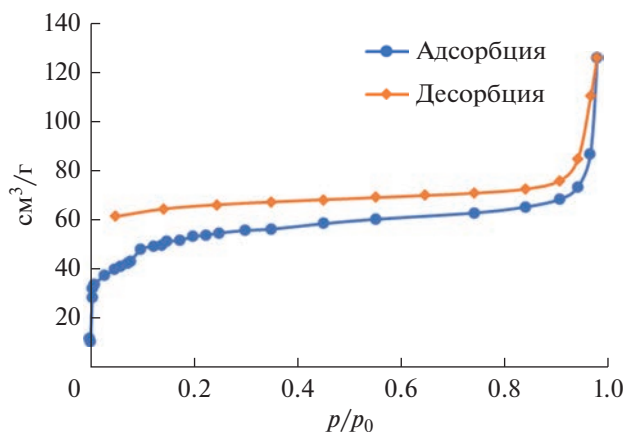


Рис. 2. Изотерма адсорбции–десорбции азота наносферического мезопористого полимера.

талла в катализаторе Ni₂P-NSMR, определенное методом АЭС-ИСП, составило 11.8 мас. % Ni.

По результатам РФА определено, что образец Ni₂P-NSMR содержал фазы Ni₂P и Ni(PO₃)₂ (рис. 3). Присутствие Ni(PO₃)₂ в образце Ni₂P-NSMR, вероятно, связано с окислением соединений фосфора в процессе синтеза Ni₂P адсорбированным в порах носителя NSMR кислородом. На ПЭМ-микрофотографиях катализатора Ni₂P-NSMR (рис. 4а) идентифицируются объемные структуры размером 5–70 нм, нанесенные на наносферический полимер NSMR, состоящие из поликристаллов Ni₂P, Ni(PO₃)₂ и аморфной фазы.

Для сравнения каталитической активности Ni₂P-NSMR было проведено гидрирование фенола в присутствии наночастиц Ni₂P без подложки. Нанесенный катализатор проявляет большую активность и селективность в реакции гидрирования фенола (табл. 1). Меньшая активность наночастиц Ni₂P без подложки по сравнению с катализатором Ni₂P-NSMR, по-видимому, является следствием большого размера частиц незакрепленного катализатора (2–100 мкм) и их агломерации в процессе реакции, как было показано в работах [19, 32], что нехарактерно для нанесенного катализатора Ni₂P-NSMR, поскольку активная фаза этого образца иммобилизована в полимере NSMR. Согласно данным метода АЭС-ИСП, содержание никеля в катализаторе после реакции составило 2.3 мас. %, что примерно в 5 раз меньше исходного количества никеля в катализаторе до реакции. Это подтверждается также результатами ПЭМ, выполненной после окончания реакции: на полимерных наносферах практически отсутствуют поликристаллические объемные структуры (рис. 4в). При проведении второго цикла реакции содержание никеля не меняется, что свидетельствует о частичной иммобилизации активной фазы на полимере. Следует отметить, что удельная площадь поверхности фосфидного катализатора после реакции увеличилась с 3 до 56 м²/г, что можно объяснить смыванием объемных поликристаллических структур в процессе реакции и освобождением мезопористых каналов наносферического полимера. Петля гистерезиса катализатора до реакции имеет форму H3, характерную для щелевидных макропор, в то время как после ре-

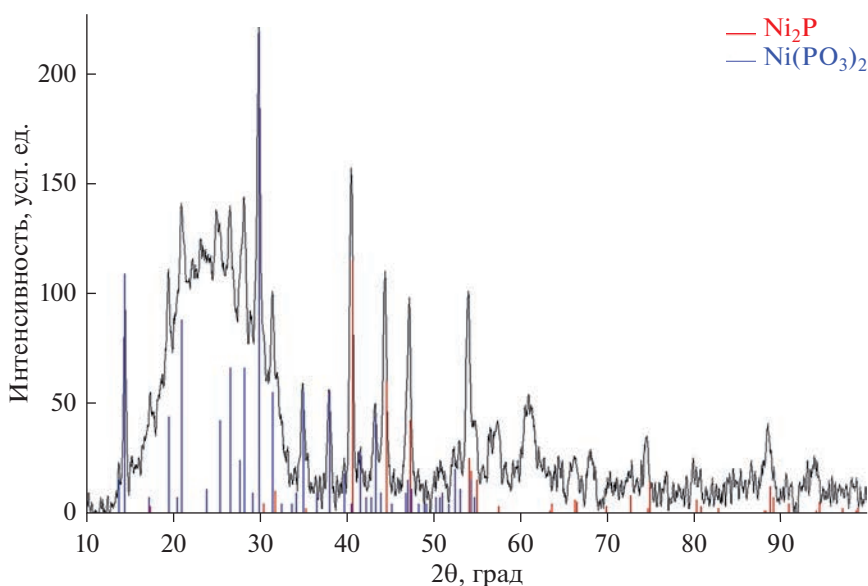


Рис. 3. Спектр рентгенофазового анализа Ni₂P-катализатора: сигналы Ni₂P – 40°, 44°, 47°, 54°; сигналы Ni(PO₃)₂ – 15°–39°.

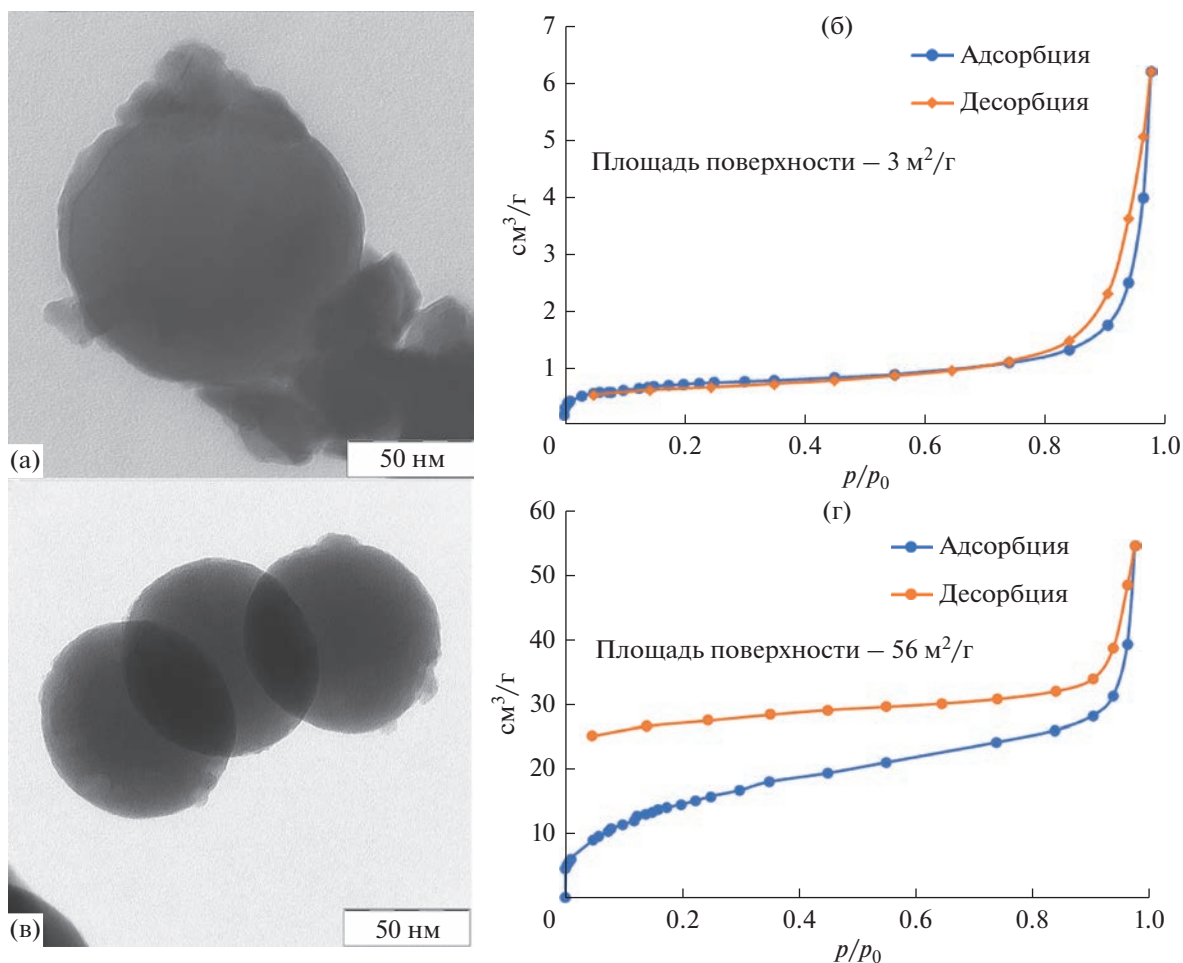


Рис. 4. Микрофотографии Ni₂P-катализатора и изотермы адсорбции–десорбции азота до (а, б) и после (в, г) гидрирования фенола.

акции петля – форму H4, свойственную мезопористым материалам. Щелевидными макропорами в Ni₂P-NSMR могут быть прослойки между объемными поликристаллическими структурами.

Также было исследовано влияние температуры реакции на гидрирование фенола в присутствии катализатора Ni₂P-NSMR (табл. 2). При температуре 220°C фенол практически не гидрируется, в то время как при проведении реакции при 320°C конверсия фенола составила 60%, и в продуктах реакции было обнаружено большое

количество бензола, циклогексана, циклогексена. При увеличении температуры в процессе гидрирования фенолов с использованием фосфидных катализаторов, по-видимому, над реакциями, проходящими на центрах, ответственных за гидрирование, преобладают реакции, проходящие на кислотных центрах. Подобную зависимость наблюдали авторы [33]: при проведении гидрирования анизолола при 250°C в присутствии Ni₂P/SiO₂ основными продуктами были метоксициклогексан и циклогексан, в то время как при 400°C – бензол. Схожие результаты получили и

Таблица 1. Гидрирование фенола в присутствии фосфидных катализаторов

Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %	
		циклогексанол	циклогексанон
Нанесенный Ni ₂ P-катализатор	17	8	92
Ni ₂ P без подложки	13	20	80

Примечание: условия: 270°C; 6 ч; 6 МПа; субстрат/Ni = 20 моль/моль; 100 мг фенола, растворитель – *n*-додекан

Таблица 2. Зависимость конверсии, селективности и состава продуктов реакции гидрирования фенола от температуры в присутствии Ni₂P-NSMR

Температура, °С	Конверсия, %	Селективность, %
220	2	Циклогексанон – 87 Циклогексанол – 13
270	17	Циклогексанон – 92 Циклогексанол – 8
320	60	Метилциклопентан – 2 Циклогексан – 3 Бензол – 7 Циклогексен – 4 Циклогексанон – 49 Циклогексанол – 35

Примечание: условия: 6 МПа, 6 ч, субстрат/Ni = 20 моль/моль, 100 мг фенола, растворитель – *n*-додекан

авторы работы [19]: при гидрировании фенола при 300°С в присутствии Ni₂P/SiO₂ основными продуктами являлись циклогексанон (31%) и бензол (51%).

Таким образом, Ni₂P-катализаторы на основе мезопористых резорцин-формальдегидных наносфер могут быть успешно применены в гидрировании фенольных соединений.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Э.А. Караханов предложил концепцию исследования, М.П. Бороноев адаптировал методику синтеза мезопористых наносферических резорцинформальдегидных полимеров, Ф.Н. Путилин предложил оптимальный метод синтеза фосфидов никеля на резорцинформальдегидном полимере. И.И. Шакиров синтезировал мезопористый полимерный носитель и фосфидный катализатор на его основе, исследовал активность Ni₂P-катализатора в реакции гидрирования фенола, С.В. Кардашев изучил свойства Ni₂P-катализатора методами ПЭМ, ДРС, РФА, АЭС-ИСП, низкотемпературной адсорбцией азота.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00380).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Э.А. Караханов является членом редколлегии журнала “Наногетерогенный катализ”. Остальные соавторы 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>

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

Путилин Феликс Никифорович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6814-1315>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen H., Sun J.* Selective hydrogenation of phenol for cyclohexanone: a review // *J. Ind. Eng. Chem.* 2021. V. 94. P. 78–91. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.11.022>
2. *Kong X., Gong Y., Mao S., Wang Y.* Selective hydrogenation of phenol // *ChemNanoMat.* 2018. V. 4. № 5. P. 432–450. <https://doi.org/10.1002/cnma.201800031>
3. *He J., Lu X.H., Shen Y., Jing R., Nie R.F., Zhou D., Xia Q.H.* Highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over nano silica supported Ni catalysts in aqueous medium // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2017. V. 440. P. 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.07.016>
4. *Shin E.-J., Keane M.A.* Gas-phase hydrogenation/hydrogenolysis of phenol over supported nickel catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. № 4. P. 883–892. <https://doi.org/10.1021/ie990643r>
5. *Zhao C., Kasakov S., He J.Y., Lercher J.A.* Comparison of kinetics, activity and stability of Ni/HZSM-5 and Ni/Al₂O₃-HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation // *J. Catal.* 2012. V. 296. P. 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.08.017>
6. *Huang Y., Xia S., Ma P.* Effect of zeolite solid acids on the *in situ* hydrogenation of bio-derived phenol //

- Catal. Commun. 2017. V. 89. P. 111–116.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.11.002>
7. Xiang Y., Li X., Lu C., Ma L., Yuan J., Feng F. Reaction performance of hydrogen from aqueous-phase reforming of methanol or ethanol in hydrogenation of phenol // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. № 6. P. 3139–3144.
<https://doi.org/10.1021/ie101411h>
 8. Xu Y., Peng Z., Yu Y., Wang D., Liu J., Zhang Q., Wang C. *In situ* hydrogenation of phenolic compounds over Ni-based catalysts: upgrading of lignin depolymerization products // *New J. Chem.* 2020. V. 44. № 13. P. 5088–5096.
<https://doi.org/10.1039/C9NJ05395F>
 9. Liu H., Jiang T., Han B., Liang S., Zhou Y. Selective phenol hydrogenation to cyclohexanone over a dual supported Pd–Lewis acid catalyst // *Science*. 2009. V. 326. № 5957. P. 1250–1252.
<https://doi.org/10.1126/science.1179713>
 10. Liu S., Han J., Wu Q., Bian B., Li L., Yu S., Song J., Zhang C., Ragauskas A.J. Hydrogenation of phenol to cyclohexanone over bifunctional Pd/C–heteropoly acid catalyst in the liquid phase // *Catal. Lett.* 2019. V. 149. № 9. P. 2383–2389.
<https://doi.org/10.1007/s10562-019-02852-1>
 11. Ertas I.E., Gulcan M., Bulut A., Yurderi M., Zahmakiran M. Metal–organic framework (MIL-101) stabilized ruthenium nanoparticles: highly efficient catalytic material in the phenol hydrogenation // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 226. P. 94–103.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.048>
 12. Nelson N.C., Manzano J.S., Sadow A.D., Overbury S.H., Slowing I.I. Selective hydrogenation of phenol catalyzed by palladium on high-surface-area ceria at room temperature and ambient pressure // *ACS Catal.* 2015. V. 5. № 4. P. 2051–2061.
<https://doi.org/10.1021/cs502000j>
 13. Shin J.Y., Jung D.J., Lee S.-G. A multifunctional Pd/Sc(OTf)₃/ionic liquid catalyst system for the tandem one-pot conversion of phenol to ε-caprolactam // *ACS Catal.* 2013. V. 3. № 4. P. 525–528.
<https://doi.org/10.1021/cs400009w>
 14. Zhong J., Chen J., Chen L. Selective hydrogenation of phenol and related derivatives // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. № 10. P. 3555–3569.
<https://doi.org/10.1039/C4CY00583J>
 15. Gonçalves V.O.O., de Souza P.M., Cabioc'h T., da Silva V.T., Noronha F.B., Richard F. Effect of P/Ni ratio on the performance of nickel phosphide phases supported on zirconia for the hydrodeoxygenation of *m*-cresol // *Catal. Commun.* 2019. V. 119. P. 33–38.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.09.015>
 16. Yu Z., Wang A., Liu S., Yao Y., Sun Z., Li X., Liu Y., Wang Y., Camaioni D.M., Lercher J.A. Hydrodeoxygenation of phenolic compounds to cycloalkanes over supported nickel phosphides // *Catal. Today*. 2019. V. 319. P. 48–56.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.012>
 17. 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: Environmental*. 2017. V. 219. P. 619–628.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.042>
 18. Yu Z., Yao K., Wang Y., Yao Y., Sun Z., Liu Y., Shi C., Wang W., Wang A. Kinetic investigation of phenol hydrodeoxygenation over unsupported nickel phosphides // *Catal. Today*. 2021. V. 371. P. 179–188.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.006>
 19. de Souza P.M., Inocêncio C.V.M., Perez V.I., Rabelo-Neto R.C., Gonçalves V.O.O., Jacobs G., Richard F., da Silva V.T., Noronha F.B. Hydrodeoxygenation of phenol using nickel phosphide catalysts. Study of the effect of the support // *Catal. Today*. 2020. V. 356. P. 366–375.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.028>
 20. Berenguer A., Sankaranarayanan T.M., Gómez G., Moreno I., Coronado J.M., Pizarro P., Serrano D.P. Evaluation of transition metal phosphides supported on ordered mesoporous materials as catalysts for phenol hydrodeoxygenation // *Green Chem.* 2016. V. 18. № 7. P. 1938–1951.
<https://doi.org/10.1039/C5GC02188J>
 21. Karakhanov E., Maximov A., Boronoev M., Kulikov L., Terenina M. Mesoporous organo-inorganic hybrid materials as hydrogenation catalysts // *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. № 8. P. 1157–1166.
<https://doi.org/10.1515/pac-2016-1207>
 22. Abutaleb A., Lolla D., Aljuhani A., Shin H.U., Ali M.A., Yousef Hassan A.A., Maafa I.M.H., Chase G.G. Liquid phase selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over electrospun Pd/PVDF-HFP catalyst // *Fibers*. 2019. V. 7. № 4. ID 28.
<https://doi.org/10.3390/fib7040028>
 23. Muylaert I., Verberckmoes A., De Decker J., Van Der Voort P. Ordered mesoporous phenolic resins: highly versatile and ultra stable support materials // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 175. P. 39–51.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.03.007>
 24. Enjamuri N., Sarkar S., Reddy B.M., Mondal J. Design and catalytic application of functional porous organic polymers: opportunities and challenges // *Chem. Rec.* 2019. V. 19. № 9. P. 1782–1792.
<https://doi.org/10.1002/tcr.201800080>
 25. Бороноев М.П., Шакиров И.И., Игнатъева В.И., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Наносферический мезопористый рутенийсодержащий полимер как катализатор гидрирования гваякола // *Наногетерогенный катализ*. 2019. Т. 4. № 2. С. 111–117. [Boronoev M.P., Shakirov I.I., Ignat'eva V.I., Maximov A.L., Karakhanov E.A. A nanospherical mesoporous ruthenium-containing polymer as a guaiacol hydrogenation catalyst // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. № 12. P. 1300–1306.
<https://doi.org/10.1134/S096554411912003X>
<https://doi.org/10.1134/s2414215819020035>
 26. Шакиров И.И., Бороноев М.П., Золотухина А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Рутений- и палладийсодержащие катализаторы на основе мезопористых полимерных наносфер в гидрировании гваякола // *Наногетерогенный катализ*. 2020. Т. 5. № 2. С. 120–124. [Shakirov I.I., Boronoev M.P., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Ruthenium- and palladium-containing catalysts based on mesoporous polymer nanospheres in guaiacol hydrogenation // *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. № 10. P. 1136–1140.

- <https://doi.org/10.1134/S0965544120100102>]
<https://doi.org/10.1134/s2414215820020100>
27. Gao W., Li S., Pal M., Liu Y., Wan X., Li W., Wang S., Wang C., Zheng G., Zhao D. Capping agent-free highly dispersed noble metal nanoparticles supported in ordered mesoporous carbon with short channels and their catalytic applications // RSC Adv. 2016. V. 6. № 66. P. 61064–61072.
<https://doi.org/10.1039/C6RA10636F>
 28. 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>
 29. 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>
 30. Sing K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603–619.
<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
 31. McKeown N.B., Budd P.M., Msayib K.J., Ghanem B.S., Kingston H.J., Tattershall C.E., Makhseed S., Reynolds K.J., Fritsch D. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): bridging the void between microporous and polymeric materials // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. № 9. P. 2610–2620.
<https://doi.org/10.1002/chem.200400860>
 32. Pan Y., Liu Y., Zhao J., Yang K., Liang J., Liu D., Hu W., Liu D., Liu Y., Liu C. Monodispersed nickel phosphide nanocrystals with different phases: synthesis, characterization and electrocatalytic properties for hydrogen evolution // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 4. P. 1656–1665.
<https://doi.org/10.1039/C4TA04867A>
 33. 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>