

УДК 544.478+665.658

ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ ДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА НА ПОЛУЧЕННОМ *IN SITU* NiMoS КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2021 г. Т. С. Кучинская^{1, *}, Л. Г. Мамян^{1, 2}, М. И. Князева¹

¹Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

²РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Ленинский пр., 65, Москва, 119296 Россия

*E-mail: kuchinskaya@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 02.09.2021 г.

После доработки 22.10.2021 г.

Принята к публикации 01.11.2021 г.

Активность наноразмерного NiMoS катализатора, полученного *in situ*, изучали в реакции гидродеоксигенации дифенилового эфира. В ходе исследования установлено, что основными продуктами гидродеоксигенации являются бензол, циклогексан и *n*-гексан. Выявлены закономерности влияния температуры протекания реакции и состава реакционной смеси на конверсию и количественный состав продуктов. При мольном соотношении субстрат : Mo = 10.5 : 1 конверсия достигает 100%. Сформированные и выделенные после реакции катализаторы проанализированы методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Дисперсность полученного катализатора составила 1.1.

Ключевые слова: гидродеоксигенация, никель-молибденовый катализатор, дифениловый эфир

DOI: 10.56304/S2414215821020040

Лигнин является основным компонентом лигноцеллюлозной биомассы и считается наиболее перспективным возобновляемым ресурсом для производства высококачественного биотоплива [1]. Он представляет собой сложное кислородсодержащее полимерное соединение, поэтому для изучения превращений лигнина в качестве модельных соединений используются как замещенные фенолы, так и кислородсодержащие соединения, включающие в себя два ароматических фрагмента. С учетом характера связи в лигнине, как правило, исследуются превращения смесей дибензилового, дифенилового и бензилфенилового эфиров [2]. Наличие кислорода и ненасыщенных двойных связей в составе этих соединений, и, как следствие, в биотопливе, приводит к химической, термической нестабильности и повышению кислотности получаемых топлив. Поэтому необходимо проведение дополнительной стадии обработки сырья с целью снижения содержания в нем кислородсодержащих компонентов. Одним из эффективных методов удаления кислорода из сложных структур является реакция гидродеоксигенации [3].

В промышленности в качестве катализаторов гидропроцессов применяют биметаллические сульфидные катализаторы Co(Ni)–Mo(W), нанесенные на различные подложки, а именно на γ -Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, а также на цеолиты, получен-

ные *ex situ* [4–6], и, кроме того, сульфидные катализаторы без подложки [7]. Применение нанесенных сульфидных катализаторов в гидропроцессах становится все более распространенным, что связано с их высокой каталитической активностью по сравнению с нанесенными катализаторами [8]. Чаще всего нанесенные сульфидные катализаторы получают *ex situ* путем разложения различных прекурсоров, однако разложение *in situ* в реакционной среде имеет преимущество перед методами *ex situ* и позволяет получить стабильные высокодисперсные частицы с высоким содержанием серы в конечном катализаторе.

Одной из проблем использования сульфидных биметаллических катализаторов является их дезактивация водой, присутствующей в перерабатываемом сырье, а влагосодержание лигноцеллюлозной биомассы без дополнительной обработки может варьироваться в зависимости от типа сырья от 15 до 90 мас. % [9]. Отмечается, что NiMoS и CoMoS катализаторы менее чувствительны к присутствию воды [10], что позволяет применять их в процессе гидродеоксигенации лигноцеллюлозной биомассы.

Действие биметаллических сульфидных катализаторов различно в зависимости от содержащихся в их составе металлов. Так, катализаторы в составе которых содержится Co, проявляют большую активность в процессе гидрирования [11], а

никелевые катализаторы проявляют бóльшую активность в удалении кислородсодержащих соединений и позволяют существенно снижать выход смолы в конечном продукте [2]. Также известно, что NiMoS по сравнению с CoMoS катализатор более активен в реакции гидродеоксигенации [12, 13].

В качестве прекурсоров получения сульфидных катализаторов *in situ* используют тиосоли [14], в частности тиомолибдаты аммония [15, 16]. Однако входящий в состав прекурсоров азот препятствует образованию сульфидной фазы и, следовательно, уменьшает количество активных центров катализатора, в связи с чем в качестве предшественников катализаторов было предложено использовать сульфониевые тиосоли, которые в своем составе не содержат азот [17].

Цель работы – исследование активности в реакции гидродеоксигенации дифенилового эфира NiMoS катализаторов, полученных *in situ* путем разложения $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование NiMoS катализатора происходило *in situ* путем разложения маслорастворимого прекурсора $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2$. Прекурсор был синтезирован по методике [17]: раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>99.99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 654507-25G) в смеси $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{CH}_3\text{CN} > 99.8\%$, ООО “Компонент-Реактив”) добавляли к раствору, содержащему $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (>99.97%, Sigma-Aldrich, кат. номер 323446-10G) в смеси $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{CN}$. К получаемой смеси добавляли раствор, содержащий $(\text{CH}_3)_3\text{BrS}$ (>97%, Sigma-Aldrich, кат. номер 752932-25G) в CH_3CN . Образовавшийся черный осадок $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2$ отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом (>99.8%, ООО “Компонент-Реактив”) и петролевым эфиром (петролеиный эфир 70/100, >95%, ООО “Компонент-Реактив”), затем сушили на воздухе.

В качестве субстрата, моделирующего один из фрагментов структуры лигнина, был использован 10%-ый раствор дифенилового эфира (>98%, АО “Вектон”) в октане (>99%, CARLO ERBA Reagents, LA109010B), в качестве катализатора – полученный *in situ* NiMoS, в качестве сульфидирующего агента – элементную серу (>99.99%, ООО “Компонент-Реактив”) в количестве 1.5 мас. % в пересчете на сырье. Каталитические эксперименты проводили в реакторе периодического действия автоклавного типа при постоянном перемешивании в атмосфере водорода при давлении 5.0 МПа, в течение 5 ч, при варьировании мольного соотношения субстрат : Мо = 10.5 : 1, 40 : 1, 70.5 : 1, 105.3 : 1; исследования проводились при 360 и 380°C.

Качественный анализ жидких продуктов проводили на газожидкостном хроматографе Finnigan MAT 95 XL (Thermo Scientific), оснащенном масс-спектрометрическим детектором и капиллярной колонкой Varian VF-5ms (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель – гелий. Количественный анализ жидких продуктов проводили на газожидкостном хроматографе Кристаллюкс-4000M (ООО “НПФ “МетаХром”) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой SPB-50 (Superlco, 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель – гелий.

Структуру и морфологию полученного катализатора исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на электронном микроскопе Tecnai Osiris (FEI), оснащенном источником электронов X-FEG (200 кэВ).

По микрофотографиям, полученным методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, определяли среднюю длину сульфидных частиц (\bar{L}) и среднее число слоев в сульфидном пакете (\bar{N}). Основываясь на том, что сформированные частицы имеют гексагональную форму [18], рассчитывали дисперсность частиц (D).

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучали поверхностный фазовый состав полученного катализатора при помощи модернизированного электронного спектрометра ЭС 2403 (ИАП РАН), оснащенного анализатором энергии PNOIBOS 100-5MCD (Specs GmbH) и источником рентгеновского излучения $\text{MgK}_\alpha/\text{AlK}_\alpha$ XR-50 (Specs GmbH). Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C1s с энергией связи 284.9 эВ. Деконволюцию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца.

Степень декорирования никелем частиц активной фазы, а также степень промотирования атомами Ni кристаллитов MoS_2 определяли по методикам [19, 20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Активность полученного *in situ* NiMoS катализатора была изучена в реакции гидродеоксигенации 10% раствора дифенилового эфира в октане. С ростом количества катализатора конверсия дифенилового эфира увеличивается (рис. 1) и при мольном соотношении субстрат : Мо = 10.5 : 1 достигает 100%. При понижении температуры реакции с 380 до 360°C и мольного соотношения субстрат : Мо происходит снижение конверсии дифенилового эфира.

Реакция гидродеоксигенации может идти по двум путям: гидрирования ароматического кольца и прямой деоксигенации (схема 1) [21–23]. Поскольку основными продуктами реакции гидро-

деоксигенации дифенилового эфира являются *n*-гексан, бензол и циклогексан, можно предположить, что в нашем случае реакция идет по пути

прямой деоксигенации с дальнейшим гидрированием полученных субстратов до предельных углеводородов.

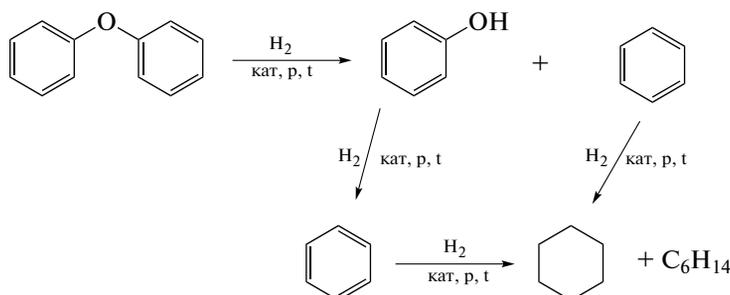


Схема 1. Реакция гидродеоксигенации дифенилового эфира на *in situ* полученном NiMoS катализаторе

Наличие фенола, являющегося промежуточным продуктом реакции, свидетельствует о неполном протекании гидродеоксигенации. Повышение температуры процесса до 380°C существенно снижает содержание фенола. С уменьшением мольного соотношения субстрат : Мо содержание *n*-гексана и циклогексана соответственно уменьшается (рис. 2). Наибольшее содержание бензола в продуктах реакции наблюдалось при мольном соотношении субстрат : Мо = 40 : 1 и температуре 380°C. В достаточном количестве образуется циклогексан, производство которого в настоящее время основано на процессе гидрирования бензола [24].

Для определения степени сульфидирования и активной Ni-Mo-S фазы полученный *in situ* NiMoS катализатор анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 3). Был определен элементный состав поверхности NiMoS катализатора, содержание атомов С, Мо, Ni, S и О составило 52.9, 11.3, 1.1, 25.2 и 9.5% соответственно.

Молибден на поверхности катализатора находится в трех формах [25]. Сигнал с энергией связи 229.1 эВ соответствует форме MoS₂, содержание которой в количестве 73.9% свидетельствует о высокой степени сульфидирования (табл. 1). Энергия связи 229.5 эВ соответствует молибдену в форме MoO_xS_y, а 233.8 эВ — форме MoO₃, что соотносится с литературными данными [17, 25]. Пик с энергией связи около 226 эВ соответствует S2s. Деконволюция уровня Ni2p показала присутствие никеля преимущественно в форме Ni-Mo-S с энергией связи 855.6 эВ. Энергия связи 854.2 эВ соответствует форме NiS_x, а энергия 857.3 эВ — NiO [18, 25]. Сера на поверхности катализатора находится преимущественно в сульфидной форме (табл. 1). При деконволюции спектров

уровня S2p полученные энергии связи свидетельствуют о присутствии серы на поверхности катализатора в формах: S²⁻, S₂²⁻ и S⁶⁺ [26].

На микрофотографиях полученных катализаторов определяется типичная для сульфидов слоистая структура фазы MoS₂ (рис. 4). В работе [27] дисперсность нанесенных NiMoS на цеолиты катализаторов, полученных в процессе гидродеоксигенации фрагментов, моделирующих структуры лигнина, варьируется в диапазоне от 0.23 до 0.26, дисперсность же сформированного *in situ* нанесенного катализатора составила 1.1. Эти данные свидетельствуют о получении нами ультрадисперсного нанесенного NiMoS катализатора, который по своим структурным характеристикам, представленным в табл. 2, не уступает нанесенным NiMoS.

По всей поверхности катализатора частицы Мо и S распределены равномерно со схожей локализацией атомов, что косвенно подтверждает образование фазы MoS₂. Ni в большей степени

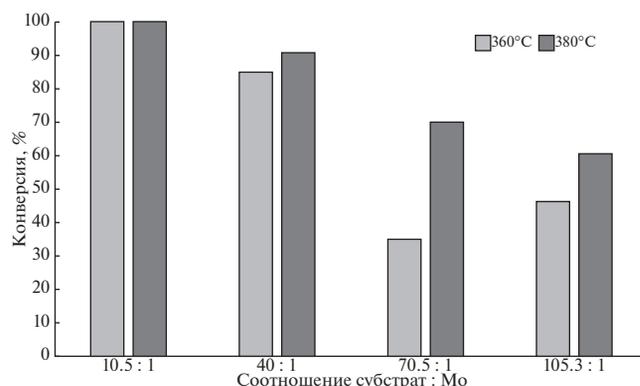


Рис. 1. Зависимость конверсии дифенилового эфира от температуры и мольного соотношения субстрат : Мо.

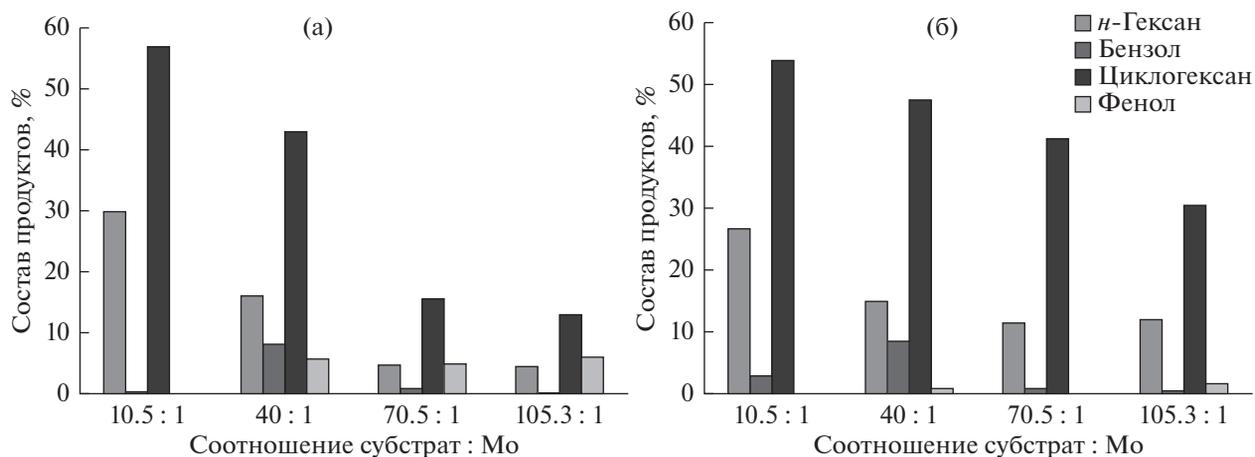


Рис. 2. Зависимость состава продуктов гидродеоксигенации дифенилового эфира от мольного соотношения субстрат : Мо при температуре: а – 360, б – 380°C.

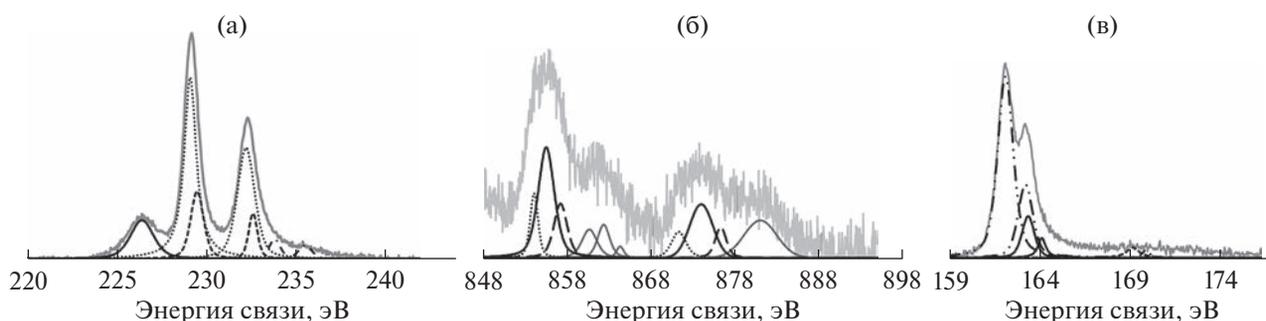


Рис. 3. Деконволюция спектров уровней (а) Mo3d, (б) Ni2p, (в) S2p полученного *in situ* NiMoS катализатора в реакции гидродеоксигенации 10% раствора дифенилового эфира в октане при 380°C и мольном соотношении субстрат : Мо = 10.5 : 1.

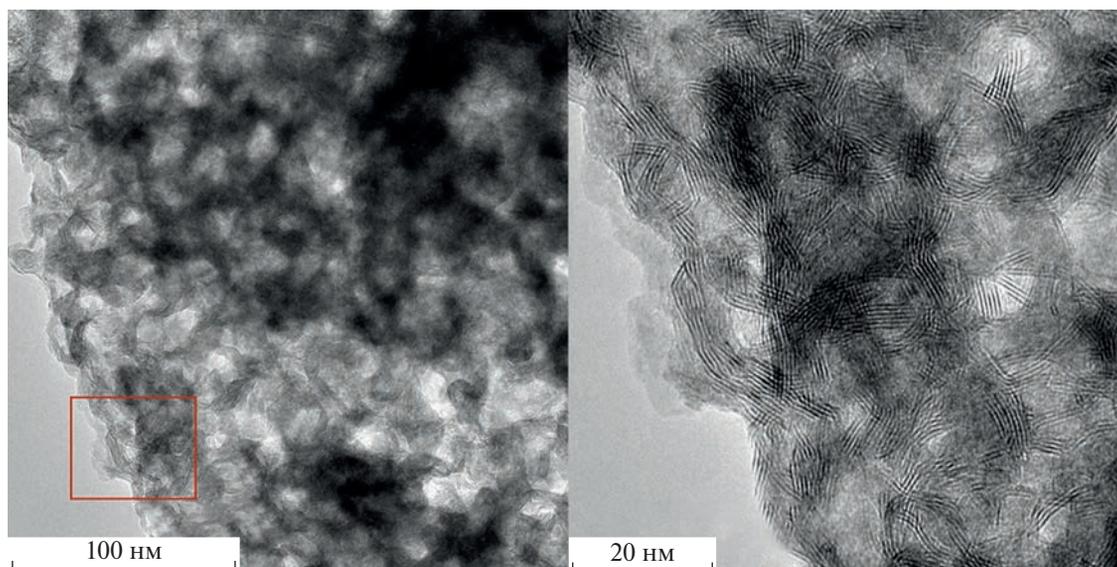


Рис. 4. (а) Микрофотография сформированного *in situ* NiMoS катализатора, полученного в реакции гидродеоксигенации 10% раствора дифенилового эфира в октане при 380°C и мольном соотношении субстрат : Мо = 10.5 : 1. б – увеличенный участок микрофотографии (а), выделенный красным.

Таблица 2. Основные характеристики сульфидных частиц сформированного *in situ* NiMoS катализатора, полученного в реакции гидродеоксигенации 10% раствора дифенилового эфира в октане при 380°C и мольном соотношении субстрат : Mo = 10.5 : 1.

Характеристика	Значения
Средняя длина активной фазы, нм	4.8
Среднее число слоев активного компонента	4.3
Дисперсность частиц активной фазы	1.1
Степень декорирования никелем частиц активной фазы	0.1
Степень промотирования атомами Ni кристаллитов MoS ₂	0.1

локализован по краям агломератов NiMoS катализатора (рис. 5).

Таким образом, NiMoS катализатор, образованный *in situ* из маслорастворимого прекурсора [(CH₃)₃SI₂Ni(MoS₄)₂], активен в реакции гидродеоксигенации дифенилового эфира. Катализатор характеризуется высоким содержанием фазы

MoS₂ и Ni-Mo-S, что объясняет высокую активность в реакции гидродеоксигенации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Таблица 1. Фазовый состав поверхности сформированного *in situ* NiMoS катализатора, полученного в реакции гидродеоксигенации 10% раствора дифенилового эфира в октане при 380°C и мольном соотношении субстрат : Mo = 10.5 : 1

Элемент		E, эВ	Содержание, %	Эффективное содержание, мас. %	Состояние
Mo3d	3d ^{5/2}	229.1	73.9	8.3	MoS ₂
	3d ^{3/2}	232.2			
	3d ^{5/2}	229.5	20.2	2.3	MoO _x S _y
	3d ^{3/2}	232.6			
	3d ^{5/2}	233.8	5.9	0.7	MoO ₃
	3d ^{3/2}	235.5			
Ni2p	2p ^{3/2}	854.2	18.5	0.2	NiS _x
	2p ^{1/2}	874.0			
	2p ^{3/2}	855.6	59.3	0.7	Ni-Mo-S
	2p ^{1/2}	876.3			
	2p ^{3/2}	857.3	22.2	0.2	NiO
	2p ^{1/2}	881.0			
S2p	2p ^{3/2}	162.1	81.0	20.4	S ²⁻
	2p ^{3/2}	163.3	14.9	3.8	S ₂ ²⁻
	2p ^{3/2}	169.1	4.4	1.1	S ⁶⁺

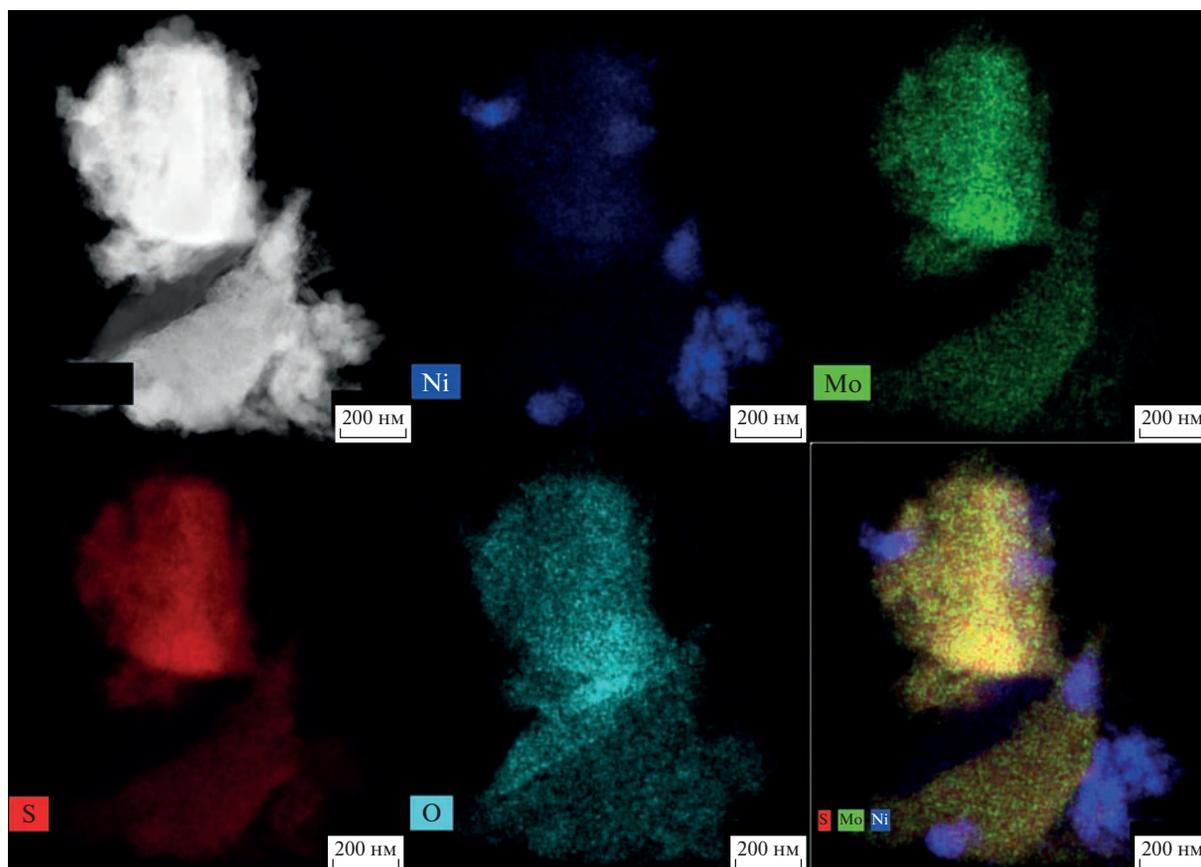


Рис. 5. Карты элементного распределения, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью высокоуглового кольцевого детектора темного поля, сформированного *in situ* NiMoS катализатора полученного в реакции гидродеоксигенации 10% раствора дифенилового эфира в октане при 380°C и мольном соотношении субстрат : Mo = 10.5 : 1.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кучинская Татьяна Сергеевна, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-2908-0353>

Мамян Лилит Гагиковна, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-0307-8017>

Князева Мария Игоревна, к.х.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0001-9054-0905>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shu R., Li R., Lin B., Wang C., Cheng Z., Chen Y.* A review on the catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds and the conversion of raw lignin to hydrocarbon liquid fuels // *Biomass Bioenergy*. 2020. V. 132. ID 105432. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105432>
2. *Chen X., Guan W., Tsang C.W., Hu H., Liang C.* Lignin valorizations with Ni catalysts for renewable chemicals and fuels productions // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 6. ID 488. <https://doi.org/10.3390/catal9060488>
3. *Li C., Zhao X., Wang A., Huber G.W., Zhang, T.* Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 21. P. 11559–11624. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00155>
4. *Joshi N., Lawal A.* Hydrodeoxygenation of 4-propylguaiaicol (2-methoxy-4-propylphenol) in a microreactor: Performance and kinetic studies // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 11. P. 4049–4058. <https://doi.org/10.1021/ie400037y>
5. *Li R., Li B., Yang T., Kai X., & Zhang W.* Hydrogenation of rice stalk in situ in supercritical ethanol–water cosolvent via catalytic ethanol steam reforming // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 133. P. 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.10.020>
6. *Kniazeva M., Maximov A.* Effect of additives on the activity of nickel–tungsten sulfide hydroconversion catalysts prepared in situ from oil-soluble precursors // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 12. ID 644. <https://doi.org/10.3390/catal8120644>
7. *Zhang Y., Monnier J., Ikura M.* Bio-oil upgrading using dispersed unsupported MoS₂ catalyst // *Fuel Process.*

- Technol. 2020. V. 206. ID 106403.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106403>
8. *Yi Y., Jin X., Wang L., Zhang Q., Xiong G., Liang C.* Preparation of unsupported Ni–Mo–S catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of tetramethylammonium thiomolybdates // *Catal. Today*. 2011. V. 175. N 1. P. 460–466.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.04.039>
 9. *Lago C., Caldés N., Lechón Y.* The role of bioenergy in the emerging bioeconomy: resources, technologies, sustainability and policy, London: Academic Press, 2018. P. 113–144.
 10. *Şenol O.İ., Viljava T.R., Krause A.O.I.* Hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: the effect of water // *Catal. Today*. 2005. V. 106. P. 186–189.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.129>
 11. *Навалихина М.Д., Крылов О.В.* Гетерогенные катализаторы гидрирования // *Успехи химии*. 1998. Т. 67. № 7. С. 656–687. [*Navalikhina M.D., Krylov O.V.* Heterogeneous hydrogenation catalysts // *Russ. Chem. Rev.* 1998. V. 67. № 7. P. 587–616.
<https://doi.org/10.1070/RC1998v067n07ABEH000413>]
 12. *Zhang H., Lin H., Zheng Y.* The role of cobalt and nickel in deoxygenation of vegetable oils // *Appl. Catal. B*. 2014. V. 160. P. 415–422.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.043>
 13. *Tran C.C., Stankovikj F., Garcia-Perez M., Kaliaguine S.* Unsupported transition metal-catalyzed hydrodeoxygenation of guaiacol // *Catal. Commun.* 2017. V. 101. P. 71–76.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.07.029>
 14. *Pedraza F., Fuentes S.* Ni–Mo and Ni–W sulfide catalysts prepared by decomposition of binary thiometalates // *Catal. Lett.* 2000. V. 65. № 1. P. 107–113.
<https://doi.org/10.1023/A:1019073406604>
 15. *Zanjani Nejed B., Tavasoli A., Karimi A., Atabi F.* Role of support in hydrocracking of n-hexadecane over sulfided NiMo catalysts // *Int. J. Chem. React. Eng.* 2019. V. 17. № 10. ID 20180200.
<https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0200>
 16. *Alonso G., Del Valle M., Cruz J., Petranovskii V., Licea-Claverie A., Fuentes S.* Preparation of MoS₂ catalysts by in situ decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates // *Catal. Today*. 1998. V. 43. № 1–2. P. 117–122.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00140-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00140-0)
 17. *Князева М.И., Панюкова Д.И., Максимов А.Л.* Свойства наноразмерного сульфидного кобальт-молибденового катализатора, сформированного in situ из тиосоли сульфония // *Наногетерогенный катализ*. 2019. Т. 4. № 1. С. 23–29. [*Knyazeva M.I., Panyukova D.I., Maximov A.L.* Properties of nanosized cobalt-molybdenum sulfide catalyst formed in situ from sulfonium thiosalt // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. № 5. P. 504–510.
<https://doi.org/10.1134/S0965544119050049>
<https://doi.org/10.1134/S2414215819010040>]
 18. *Kasztelan S., Toulhoat H., Grimblot J., Bonnelle J.P.* A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts // *Appl. Catal.* 1984. V. 13. № 1. P. 127–159.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)83333-3](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83333-3)
 19. *Kuchinskaya T., Kniazeva M., Samoilo V., Maximov A.* In situ generated nanosized sulfide ni-w catalysts based on zeolite for the hydrocracking of the pyrolysis fuel oil into the BTX fraction // *Catalysts*. 2020. V. 10. № 10. ID 1152.
<https://doi.org/10.3390/catal10101152>
 20. *Minaev P.P., Koklyukhin A.S., Maslakov K.I., Nikulshin P.A.* Inhibiting HDS and HYD reactions with quinoline on Co (Ni)–PMo (W)/Al₂O₃ catalysts: Effect of active phase composition on stability in the hydrotreatment of a model petroleum raw material // *Catal. Ind.* 2017. V. 9. № 2. P. 146–155.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.10.031>
 21. *Gevert B.S., Otterstedt J.E., Massoth F.E.* Kinetics of the HDO of methylsubstituted phenols // *Appl. Catal.* 1987. V. 31. № 1. P. 119–131.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80671-5](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80671-5)
 22. *Mauriello F., Paone E., Pietropaolo R., Balu A.M., Luque R.* Catalytic transfer hydrogenolysis of lignin-derived aromatic ethers promoted by bimetallic Pd/Ni systems // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 7. P. 9269–9276.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01593>
 23. *Yang K., Chen X., Lafaye G., Especel C., Epron F., Liang C.* One-step modification of active sites and support in Ni/Al₂O₃ catalyst for hydrodeoxygenation of lignin-derived diphenyl ether // *ChemistrySelect*. 2018. V. 3. № 41. P. 11398–11405.
<https://doi.org/10.1002/slct.201802490>
 24. *Radzuan M.A., Nursyahirah S., Syihabuddin M.A., Alikasturi A.S., Faizal, T.A.* Comparative analysis of cyclohexane production from benzene and hydrogen: via simulation and sustainability evaluator approach // *Mater. Today: Proc.* 2019. V. 19. P. 1693–1702.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.199>
 25. *Zhang M., Fan J., Chi K., Duan A., Zhao Z., Meng X., Zhang H.* Synthesis, characterization, and catalytic performance of NiMo catalysts supported on different crystal alumina materials in the hydrodesulfurization of diesel // *Fuel Process. Technol.* 2017. V. 156. P. 446–453.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.10.007>
 26. *Vutolkina A.V., Baygildin I.G., Glotov A.P., Cherednichenko K.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* Dispersed Ni–Mo sulfide catalysts from water-soluble precursors for HDS of BT and DBT via in situ produced H₂ under Water Gas Shift conditions // *Appl. Catal. B*. 2021. V. 282. ID 119616.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119616>
 27. *Salam M.A., Cheah Y.W., Ho P.H., Olsson L., Creaser D.* Hydrotreatment of lignin dimers over NiMoS-USY: effect of silica/alumina ratio // *Sustain. Energy Fuels*. 2021. V. 5. P. 3445–3457.
<https://doi.org/10.1039/D1SE00412C>