

УДК: 544.478+665.658.2

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВОДЫ НА ПРЕВРАЩЕНИЕ *o*-КРЕЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ СФОРМИРОВАННЫХ *IN SITU* СУЛЬФИДНЫХ Ni–Mo КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2021 г. М. И. Князева¹, Т. С. Кучинская¹*, А. С. Ерашева¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 02.12.2020 г.

После доработки 17.12.2020 г.

Принята к публикации 19.07.2021 г.

Для проведения гидродеоксигенации *o*-крезола предложено использование сформированных из солей-прекурсоров *in situ* Ni–Mo сульфидных систем. Сформированные и выделенные после реакции катализаторы проанализированы методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что введение воды в реакционную систему приводит к изменению состава продуктов превращения *o*-крезола, что обусловлено различием текстуры и фазового состава поверхности сформированных *in situ* сульфидных частиц.

Ключевые слова: сульфидный никель-молибденовый катализатор, бионефть, *o*-крезол

DOI: 10.1134/S2414215821010056

Продукт быстрого пиролиза биомассы (бионефть) все чаще используют в качестве сырья для получения топлива и его компонентов [1]. Химический состав бионефти не позволяет смешивать ее с традиционными видами топлив, так как при этом не образуется гомогенная смесь [2]. В связи с этим возникает необходимость в предварительной переработке бионефти. Основной процесс переработки – каталитическая гидродеоксигенация, необходимая для уменьшения количества кислородсодержащих компонентов (альдегиды, спирты, фурфуролы, кетоны, карбоновые кислоты, углеводы и др. [3, 4]).

В качестве катализаторов гидродеоксигенации используют металлы, нанесенные на различные подложки [5], а также сульфидные молибденовые [6] или вольфрамовые катализаторы [7] (в том числе промотированные кобальтом или никелем) в том числе сульфидные катализаторы без подложки [8, 9]. Новыми каталитическими системами могут стать хорошо зарекомендовавшие себя в процессах гидропревращения нефтяного, в том числе и тяжелого, сырья сульфидные катализаторы, полученные *in situ* [10, 11]. Однако одной из проблем их применения, часто являющейся причиной дезактивации сульфидных катализаторов, является присутствие в перерабатываемом сырье воды, а в бионефти ее содержание достигает 30 мас. % [12]. Ni–Mo сульфидные системы устойчивы к такому воздействию [13, 14], что поз-

волит эффективно их использовать в процессе гидродеоксигенации бионефти.

Цель работы – сформировать Ni–Mo сульфидные системы в среде модельной смеси, содержащей *o*-крезол, и оценить их активность в процессе гидродеоксигенации, в том числе при добавлении воды в реакционную систему.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование сульфидного Ni–Mo катализатора происходило непосредственно в реакционной среде (*in situ*). Прекурсоры катализатора – Ni(C₇H₁₅COO)₂ (78%-ный раствор в 2-этилгексановой кислоте, 15 мас. % Ni, Sigma-Aldrich) и W(CO)₆ (51–52 мас. % W, ТУ6-02-968-74, ОАО “Редкинский опытный завод”), добавку элементной серы (ос. ч., ТУ 6-09-2546-77, ООО “Компонент Реактив”), 10%-ный раствор *o*-крезола (>99%, Sigma-Aldrich) в додекане (>99%, Sigma-Aldrich) и воду в количестве 5–10 мас. % помещали в емкость, где смесь обрабатывали при помощи ультразвукового лабораторного диспергатора ЛУЗД-1.5. Далее смесь переносили в стальной автоклав объемом 35 см³. Содержание компонентов относительно загрязненного в сырье (раствора *o*-крезола в додекане) составило 2, 0.5 и 4 мас. % для Mo, Ni и S соответственно. В автоклав подавали водород до тех пор, пока давление не достигало 5.0 МПа, далее реактор герметизи-

ровали и выдерживали при необходимой температуре в течение 5 ч при перемешивании.

Качественный анализ жидких продуктов проводили на газожидкостном хроматографе 95 XL Finnigan MAT (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 4000М (ООО “НПФ “МетаХром”) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой SPB (Supelco, 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель – гелий.

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

По электронным снимкам определяли среднюю длину сульфидных частиц (L) и число слоев в сульфидном пакете (N). Считая, что сформированные частицы имеют гексагональную форму, по методу, предложенному в [15], рассчитывали геометрические характеристики сульфидной фазы (формулы 1–7), а именно число атомов Мо вдоль одной стороны кристаллита MoS_2 (n_i), число атомов Мо, расположенных на ребрах кристаллита MoS_2 (W_c), число атомов Мо, расположенных на углах кристаллита MoS_2 (W_e), общее число атомов Мо в средней частице MoS_2 (W_T), дисперсность частиц (D).

$$\bar{L} = \frac{\sum l_i}{n}, \quad (1)$$

$$\bar{N} = \frac{\sum N_i n_i}{n}, \quad (2)$$

$$n_i = \frac{10 \frac{\bar{L}}{3.2} + 1}{2}, \quad (3)$$

$$W_c = (6n_i - 12)\bar{N}, \quad (4)$$

$$W_e = 6\bar{N}, \quad (5)$$

$$W_T = (3n_i^2 - 3n_i + 1)\bar{N}, \quad (6)$$

$$D = \frac{W_c + W_e}{W_T}. \quad (7)$$

Исследование выделенных катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили при помощи модернизированного электронного спектрометра ЭС-2403 (СКБ АП РАН), оснащенного анализатором

энергии PHOIBOS 100-5MCD (SpecsGmbH) и источником рентгеновского излучения $\text{MgK}_\alpha/\text{AlK}_\alpha$ XR-50 (SpecsGmbH). Образцы предварительно дегазировали в вакууме. Для фотоэлектронного возбуждения использовали характеристическое излучение MgK_α мощностью 250 Вт. Энергия пропускания анализатора составляла 40 эВ, спектры высокого разрешения получены с шагом по энергии 0.05 эВ. Энергия пропускания анализатора при регистрации спектров высокого разрешения составляла 7 эВ. 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.

Абсолютное содержание Ni–Mo–S фазы на поверхности катализаторов (C_{NiMoS}) рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{NiMoS}} = \frac{[\text{Ni–Mo–S}]C_{\text{Ni}}}{100}, \quad (8)$$

где $[\text{Ni–Mo–S}]$ – относительное содержание Ni в Ni–Mo–S фазе, %; C_{Ni} – содержание атомов Ni на поверхности катализатора, определенное методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, мас. %.

Абсолютное содержание MoS_2 фазы на поверхности катализатора (C_{MoS_2}) рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{MoS}_2} = \frac{[\text{MoS}_2]C_{\text{Mo}}}{100}, \quad (9)$$

где $[\text{MoS}_2]$ – относительное содержание Мо в фазе MoS_2 , %; C_{Mo} – содержание атомов Мо на поверхности, определенное методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, мас. %.

Степень промотирования атомами Ni кристаллитов MoS_2 ($(\text{Ni}/\text{Mo})_{\text{tot}}$), определяли по формуле:

$$(\text{Ni}/\text{Mo})_{\text{tot}} = \frac{C_{\text{NiMoS}}}{C_{\text{MoS}_2}}. \quad (10)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Крезолы являются типичными оксигенатами бионефти и интермедиатами при гидродеоксигенации сложных кислородсодержащих ароматических соединений [16, 17]. Согласно литературным данным, их гидродеоксигенация в присутствии различных катализаторов протекает в интервале 250–375°C [17–22]. Установлено, что в присутствии сформированного *in situ* Ni–Mo катализатора полное превращение субстрата происходит уже при 300°C (рис. 1), в связи с чем эта температура была выбрана для дальнейшего исследования влияния добавок воды на формирование ка-

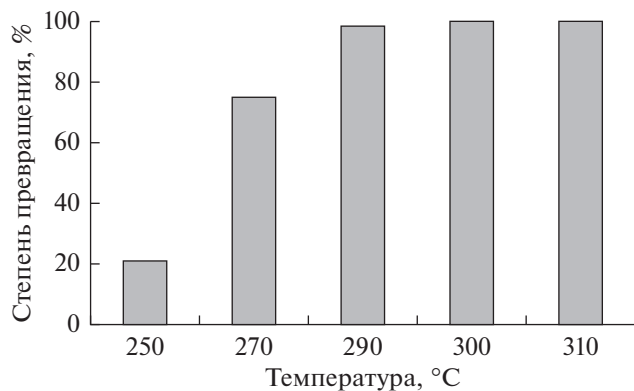


Рис. 1. Температурная зависимость степени превращения *o*-крезола (5.0 МПа, 5 ч).

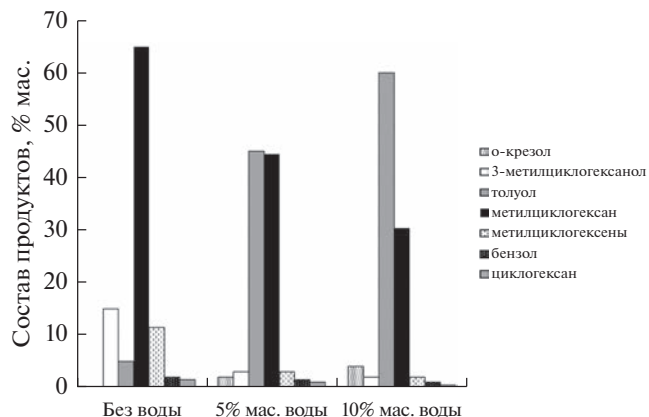


Рис. 2. Зависимость состава продуктов гидродеоксигенации *o*-крезола от содержания воды в реакционной системе (300°C, 5.0 МПа, 5 ч).

тализатора и его активность. Незначительная активность при более низких температурах обуславливается, наиболее вероятно, незавершенным процессом формирования катализатора, протекающим *in situ*. Кроме того, необходимо отметить отсутствие каких-либо превращений в условиях реакции растворителя (додекана).

Процесс гидродеоксигенации крезолов идет по двум путям: гидрирования ароматического кольца и прямой деоксигенации, в процессе участвуют два типа активных центров катализатора [23–27]. Авторами [17] отмечено, что основное

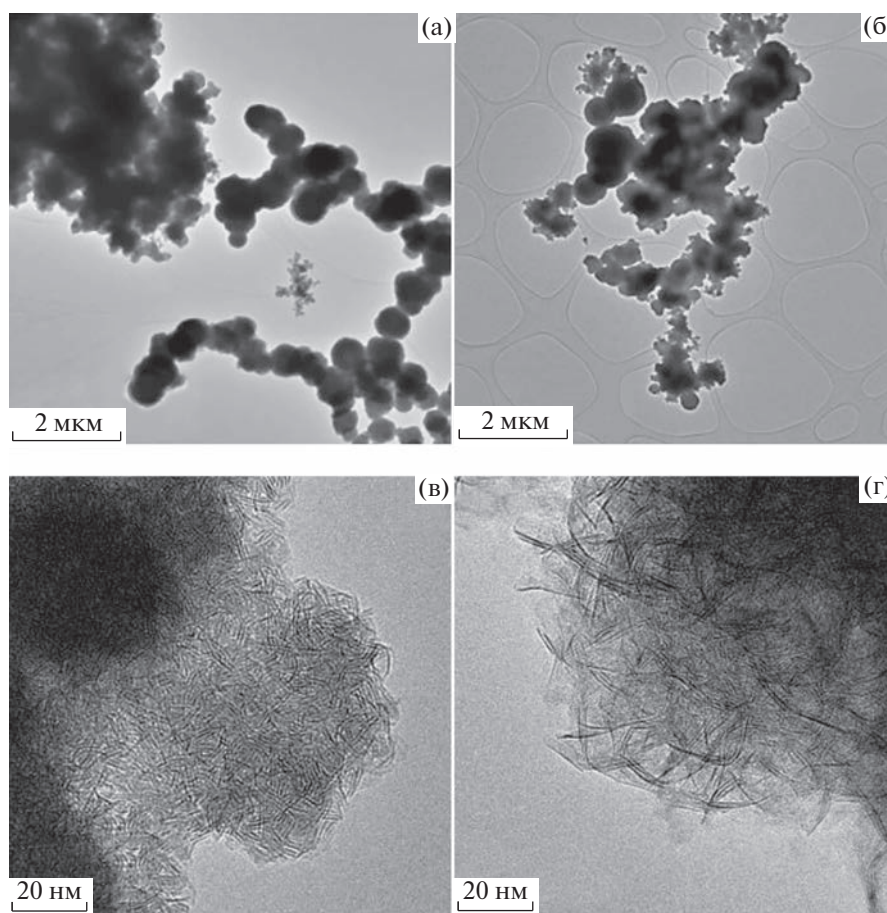


Рис. 3. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии образцов Ni–Mo катализаторов, выделенных после гидродеоксигенации *o*-крезола: (а, в) – в отсутствие воды, (б, г) – при добавлении в реакционную систему 10 мас. % воды. Условия гидродеоксигенации: 300°C, 5.0 МПа, 5 ч.

различие между путями гидрирования и прямой деоксигенации связано с адсорбцией молекул субстрата на активных центрах сульфидных катализаторов: краевых для гидрогенолиза σ -связи C—O и угловых для гидрирования ароматического кольца.

Рисунок 2 наглядно иллюстрирует влияние воды, вводимой в реакцию, на состав продуктов превращения *o*-крезола. Для установления возможных факторов влияния сформированных в присутствии воды катализаторов на состав полученных в их присутствии продуктов превращения *o*-крезола образцы, выделенные после проведения реакции, анализировали методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. По микрофотографиям просвечивающей электронной микроскопии

(рис. 3а, б) наблюдали формирование агломератов частиц [6], образованных слоистыми сульфидными частицами (рис. 3в, г).

Добавление воды привело к формированию более крупных агломератов сульфидных частиц (рис. 3а, б), при этом наблюдали увеличение средней длины сульфидных частиц, при сохранении среднего числа слоев в сульфидном пакете (рис. 3в, г, табл. 1).

Таким образом, помимо ухудшения доступности молекул субстрата к активным центрам (в крупных агломератах) снизилось и количество таких центров, поскольку более крупные сульфидные частицы содержат их в меньшем количестве. Дисперсность частиц, полученных в присутствии воды, оказывается более низкой, что сказывается на активности сформированного катализатора и изменении состава продуктов превращения (рис. 2). Содержание краевых активных центров (W_c) в образце, полученном в присутствии воды, оказывается в полтора раза выше, чем в образце, полученном в отсутствие воды (табл. 1), что, вероятно, и обуславливает превращение *o*-крезола по пути прямой деоксигенации.

На фотоэлектронных спектрах (рис. 4), которые схожи для образцов, сформированных в присутствии и отсутствие воды, отмечено наличие сигналов, соответствующих соединениям кислорода, углерода, серы, никеля и молибдена, характерных для сульфидных молибденовых катализаторов, в том числе промотированных никелем [27–29].

При деконволюции Mo3d уровня (табл. 2) было определено присутствие трех форм молибдена: сульфидной, оксисульфидной и оксидной [30]. Деконволюция S2p уровня показала (табл. 2), что сера преимущественно присутствует в виде сульфида S^{2-} , а также оксисульфида и сульфата [31]. Никель на поверхности катализаторов также находится в сульфидном и кислородном окружении в трех состояниях: NiS, Ni—Mo—S, и Ni^{2+} (табл. 2), о чем свидетельствуют значения энергий связи (E), определенные при деконволюции Ni2p уровня [32].

Отмечено, что фазовые составы поверхностного слоя катализаторов существенно не различаются. Молибден преимущественно присутствует в составе MoS_2 , никель в составе NiS, а сера в сульфидной форме. Присутствие на поверхности смешанной промотированной сульфидной фазы [33] оказывает влияние на гидрирующую активность сульфидных катализаторов, как это показано на примере гидрирования ароматических углеводородов [34]. Можно предположить, что более высокое содержание Ni—Mo—S фазы будет обуславливать протекание процесса превращения *o*-крезола по маршруту гидрирования, что иллюстрирует гистограмма распределения состава продуктов (рис. 2). Кроме того, гидрирующую

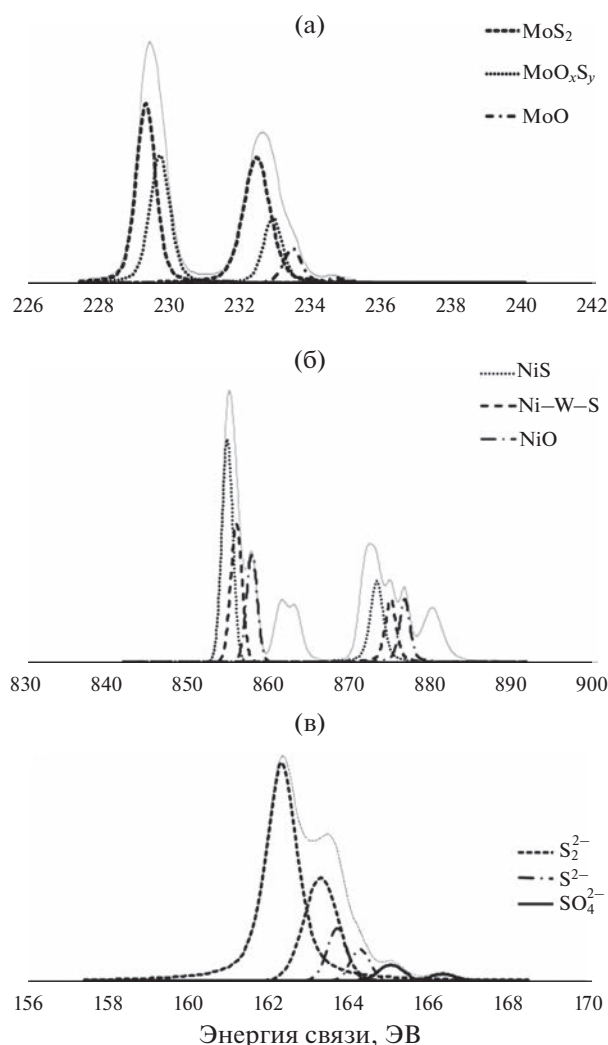


Рис. 4. Деконволюция спектров уровней (а) Mo3d, (б) Ni2p, (в) S2p (Ni—Mo катализатор, полученный *in situ* без добавления воды).

Таблица 1. Основные характеристики и фазовый состав сульфидных частиц Ni–Mo катализаторов, полученных *in situ* (условия процесса: 300°C, 5.0 МПа, 5 ч)

Характеристика сульфидных частиц	В отсутствие воды	С добавкой 10 мас. % воды
Средняя длина активной фазы, \bar{L} , нм	11.4	16.9
Среднее число слоев активного компонента, \bar{N}	3.4	3.5
Число атомов никеля Ni/Mo вдоль одной стороны кристаллита NiS ₂ /MoS ₂ , n_l	18.4	26.9
Число атомов никеля Ni/Mo, расположенных на ребрах кристаллита NiS ₂ /MoS ₂ , W_e	333.9	520.1
Число атомов никеля Ni/Mo, расположенных на углах кристаллита NiS ₂ /MoS ₂ , W_c	20.9	20.4
Общее число атомов никеля Ni/Mo в средней частице, W_T	184.0	277.5
Дисперсность частиц активной фазы, D	1.9	1.7
Абсолютное содержание Ni–Mo–S фазы на поверхности катализатора, C_{NiMoS}	0.50	0.19
Абсолютное содержание MoS ₂ фазы на поверхности катализатора, C_{MoS_2}	3.9	3.9
Степень промотирования, $(Ni/Mo)_{tot}$	0.13	0.05

Таблица 2. Содержание фаз Ni–Mo катализаторов, полученных *in situ* (300°C, 5.0 МПа, 5 ч)

Элемент		В отсутствие воды			Элемент		С добавкой 10 мас. % воды		
		E, эВ	% отн.	фаза			E, эВ	% отн.	фаза
Mo3d	3d _{5/2}	229.4	56.2	MoS ₂	Mo3d	3d _{5/2}	229.3	53.2	MoS ₂
	3d _{3/2}	232.5				3d _{3/2}	232.4		
	3d _{5/2}	229.7	36.2	MoO _x S _y		3d _{5/2}	229.7	34.5	MoO _x S _y
	3d _{3/2}	232.9				3d _{3/2}	232.7		
	3d _{5/2}	233.4	7.6	MoO ₃		3d _{5/2}	233.3	12.3	MoO ₃
	3d _{3/2}	234.7				3d _{3/2}	234.1		
Ni2p	2p _{3/2}	854.4	52.7	NiS	Ni2p	2p _{3/2}	854.8	57.6	NiS
	2p _{1/2}	855.5				2p _{1/2}	872.7		
	2p _{3/2}	857.4	31.2	Ni–Mo–S		2p _{3/2}	857.0	21.8	Ni–Mo–S
	2p _{1/2}	872.8				2p _{1/2}	811.5		
	2p _{3/2}	874.5	16.1	Ni ²⁺		2p _{3/2}	859.4	20.6	Ni ²⁺
	2p _{1/2}	876.2				2p _{1/2}	875.4		
S2p	2p _{3/2}	162.4	61.2	S ²⁻	S2p	2p _{3/2}	162.2	55.0	S ²⁻
	2p _{1/2}	163.4				2p _{1/2}	162.6		
	2p _{3/2}	163.8	29.0	S ₂ ²⁻		2p _{3/2}	163.3	37.9	S ₂ ²⁻
	2p _{1/2}	164.3				2p _{1/2}	163.8		
	2p _{3/2}	165.1	9.8	SO ₄ ²⁻		2p _{3/2}	164.5	7.1	SO ₄ ²⁻
	2p _{1/2}	166.4				2p _{1/2}	165.1		

Таблица 3. Элементный состав поверхностного слоя сульфидных Ni–Mo катализаторов, полученных *in situ* (условия процесса: 300°C, 5.0 МПа, 5 ч)

Образец	Атомные концентрации, %				
	C	Mo	Ni	S	O
Без воды	44.61	6.94	1.63	37.21	9.61
10 мас. % воды	47.42	7.37	0.90	34.19	10.11

активность связывают со степенью промотирования кристаллитов дисульфида вольфрама атомами никеля. Ее рассчитывали (табл. 1) на основании данных по содержанию фаз, определенному при деконволюции спектров (табл. 2), и данных по элементному составу поверхностного слоя катализаторов (табл. 3).

Расчет показал, что степень промотирования кристаллитов, сформированных в отсутствие воды в реакционной системе, оказывается в 2.6 раз более высокой (табл. 1), что также может повлиять на протекание превращения субстрата по маршруту гидрирования, а не прямой деоксигенции.

Таким образом, сульфидные Ni–Mo катализаторы были получены *in situ* из солей-прекурсоров в модельной смеси, содержащей *o*-крезол. Установлено, что полное превращение субстрата достигается при температуре реакции более чем 300°C. Введение воды в реакционную систему приводит к преобладанию продуктов, образование которых характерно для пути прямой деоксигенации (толуол и др.). Это наиболее вероятно обусловлено изменением морфологии формируемых *in situ* сульфидных частиц, фазового состава поверхностного слоя и, как следствие, изменением распределения активных центров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Ерашева Анастасия Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5615-7830>

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alper K., Tekin K., Karagöz S., Ragauskas A.J.* Sustainable energy and fuels from biomass: a review focusing on hydrothermal biomass processing // *Sustain. Energy Fuels*. 2020. V. 4. P. 4390–4414. <https://doi.org/10.1039/D0SE00784F>
2. *Huber G.W., Iborra S., Corma A.* Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. P. 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
3. *He Z., Wang X.* Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading // *Catal. Sustainable Energy*. 2013. V. 1. P. 28–52. <https://doi.org/10.2478/cse-2012-0004>
4. *Mohan D., Pittman C.U.Jr., Steele P.H.* Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review // *Energy Fuels*. 2006. V. 20(3). P. 848–889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
5. *Ouedraogo A.S., Bhoi P.R.* Recent progress of metals supported catalysts for hydrodeoxygenation of biomass derived pyrolysis oil // *J. Cleaner Prod.* 2020. V. 253. ID 119957. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.119957>
6. *Yoosuk B., Tumnantong D., Prasassarakich P.* Unsupported MoS₂ and CoMoS₂ catalysts for hydrodeoxygenation of phenol // *Chem. Eng. Sci.* 2012. V. 79. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.05.020>
7. *Echeandia S., Arias P., Barrio V., Pawelec B., Fierro J.L.G.* Synergy effect in the HDO of phenol over Ni–W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors // *Appl. Catal., B*. 2010. V. 101. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.018>
8. *Zhang Y., Monnier J., Ikura M.* Bio-oil upgrading using dispersed unsupported MoS₂ catalyst // *Fuel Process. Technol.* 2020. V. 206. P. 2372–2377. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106403>
9. *Yoosuk B., Tumnantong D., Prasassarakich P.* Amorphous unsupported Ni–Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation // *Fuel*. 2012. V. 91(1). P. 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.001>
10. *Alkhalidi S., Husein M.* Hydrocracking of heavy oil by means of *in situ* prepared ultradispersed nickel nanocatalyst // *Energy Fuels*. 2014. V. 28(1). P. 643–649. <https://doi.org/10.1021/ef401751s>
11. *Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.К.* Синтез и свойства наноразмерных систем – эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 5. С. 327–352. [*Khadzhiyev S.N., Kadiev K.M., Kadieva M.K.* Synthesis and properties of nanosized systems as efficient catalysts for hydroconversion of heavy petroleum feedstock // *Petrol. Chem.* 2014. V. 54. P. 323–346. <https://doi.org/10.1134/S0965544114050065>].
12. *Si Z., Zhang X., Wang C., Ma L., Dong R.* An overview on catalytic hydrodeoxygenation of pyrolysis oil and its model compounds // *Catalysts*. 2017. V. 7. ID 169. <https://doi.org/10.3390/catal7060169>
13. *Vutolkina A.V., Glotov A.P., Baygildin I.G., Akopyan A.A., Talanova M.Iu., Terenina M.B., Maximov A.L., Karakhanov E.A.* Ni–Mo sulfide nanosized catalysts from

- water-soluble precursors for hydrogenation of aromatics under water gas shift conditions // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92(6). P. 949–966.
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-1115>
14. *Vutolkina A.V., Glotov A.P., Zanina A.V., Makhmutov D.F., Maximov A.L., Egazar'yants S.V., Karakhanov E.A.* Mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 supported Ni–Mo sulfide catalysts for HYD and HDS via *in situ* hydrogen generation through a WGSR // *Catal. Today.* 2019. V. 329. P. 156–166.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.030>
 15. *Kasztelan S., Toulhoat H., Grimblot J., Bonnelle J.P.* A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts // *Appl. Catal., A.* 1984. V. 13. P. 127–159.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)83333-3](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83333-3)
 16. *Mullen C.A., Boateng A.A.* Chemical composition of bio-oils produced by fast pyrolysis of two energy crops // *Energy Fuels.* 2008. V. 22(3). P. 2104–2109.
<https://doi.org/10.1021/ef700776w>
 17. *Wan H., Chaudhari R.V., Subramaniam B.* Catalytic hydroprocessing of *p*-cresol: metal, solvent and mass-transfer effects // *Top. Catal.* 2012. V. 55(3–4). P. 129–139.
<https://doi.org/10.1007/s11244-012-9782-6>
 18. *Whiffen V.M.L., Smith K.J.* Hydrodeoxygenation of 4-methylphenol over unsupported MoP, MoS₂, and MoO_x catalysts // *Energy Fuels.* 2010. V. 24. P. 4728–4737.
<https://doi.org/10.1021/ef901270h>
 19. *Nie L., Resasco D.E.* Kinetics and mechanism of *m*-cresol hydrodeoxygenation on a Pt/SiO₂ catalyst // *J. Catal.* 2014. V. 317. P. 22–29
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.05.024>
 20. *Kumar A., Kumar A., Biswas B., Kumar J., Yenumala S.R., Bhaskar T.* Hydrodeoxygenation of *m*-cresol over Ru based catalysts: influence of catalyst support on *m*-cresol conversion and methylcyclohexane selectivity // *Renewable Energy.* 2019. V. 151. P. 687–697.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.076>
 21. *Yang F., Libretto N.J., Komarneni M., Zhou W., Miller J.T., Zhu X., Resasco D.E.* Enhancement of *m*-cresol hydrodeoxygenation selectivity on Ni catalysts by surface-decoration of MoO_x-species // *ACS Catal.* 2019. V. 9(9). P. 7791–7800.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01285>
 22. *Pan L., He Y., Niu M., Dan Y., Li W.* Selective hydrodeoxygenation of *p*-cresol as a model for coal tar distillate on Ni–M/SiO₂ (M = Ce, Co, Sn, Fe) bimetallic catalysts // *RSC Adv.* 2019. V. 9(37). P. 21175–21185.
<https://doi.org/10.1039/c9ra02791b>
 23. *Laurent E., Delmon B.* Influence of oxygen-, nitrogen-, and sulfurcontaining compounds on the hydrodeoxygenation of phenols over sulfided cobalt-molybdenum/γ-alumina and nickel-molybdenum/γ-alumina catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. V. 32. P. 2516–2524.
<https://doi.org/10.1021/ie00023a013>
 24. *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)
 25. *Odebunmi E.O., Ollis D.F.* Catalytic hydrodeoxygenation. I. Conversions of *o*-, *p*-, and *m*-cresols // *J. Catal.* 1983. V. 80. P. 56–64.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90229-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90229-4)
 26. *Girgis M.J., Gates B.C.* Reactivities, reaction networks, and kinetics in highpressure catalytic hydroprocessing // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991. V. 30(9). P. 2021–2058.
<https://doi.org/10.1021/ie00057a001>
 27. *Blomberg S., Johansson N., Kokkonen E., Rissler J., Kollberg L., Preger C., Franzén S.M., Messing M.E., Hultheberg C.* Bimetallic nanoparticles as a model system for an industrial NiMo // *Catal. Mat.* 2019. V. 12(22). ID 3727.
<https://doi.org/10.3390/ma12223727>
 28. *Gamal M.S., Asikin-Mijan N., Khalit W.N.A.W., Arumugam M., Izham S.M., Taufiq-Yap Y.H.* Effective catalytic deoxygenation of palm fatty acid distillate for green diesel production under hydrogen-free atmosphere over bimetallic catalyst CoMo supported on activated carbon // *Fuel Process. Technol.* 2020. V. 208. ID 106519.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106519>
 29. *Vlasova E.N., Bukhtiyarova G.A., Delyi I.V., Aleksandrov P.V., Porsin A.A., Panafidin M. A., Gerasimov E. Yu., Bukhtiyarov V.I.* The effect of rapeseed oil and carbon monoxide on SRGO hydrotreating over sulfide CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts // *Catal. Today.* 2019. V. 357. P. 526–533.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.011>
 30. *Deshpande P., Minfray C., Dassenoy F., Le Mogne T., Jose D., Cobian M., Thiebaut B.* Tribocatalytic behaviour of a TiO₂ atmospheric plasma spray (APS) coating in the presence of the friction modifier MoD-TC: a parametric study // *RSC Adv.* 2018. V. 8(27). P. 15056–15068.
<https://doi.org/10.1039/c8ra00234g>
 31. *Fominski V., Demin M., Nevolin V., Fominski D., Romanov R., Gritskevich M., Smirnov N.* Reactive pulsed laser deposition of clustered-type MoS_x (x ~ 2, 3, and 4) films and their solid lubricant properties at low temperature // *Nanomaterials.* 2020. V. 10(4). ID 653.
<https://doi.org/10.3390/nano10040653>
 32. *Lai W., Chen Z., Zhu J., Yang L., Zheng J., Yi X., Fang W.* A NiMoS flower-like structure with self-assembled nanosheets as high-performance hydrodesulfurization catalysts // *Nanoscale.* 2016. V. 8(6). P. 3823–3833.
<https://doi.org/10.1039/c5nr08841k>
 33. *Topsøe H., Clausen B.S.* Importance of Co-Mo-S type structures in hydrodesulfurization // *Catal. Rev.* 1984. V. 26(3–4). P. 395–420.
<https://doi.org/10.1080/01614948408064719>
 34. *Maximov A.L., Sizova I.A., Khadzhiev S.N.* Catalysis in a dispersion medium for the hydrogenation of aromatics and hydrodearomatization in oil refining // *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89(8). P. 1145–1155.
<https://doi.org/10.1515/pac-2016-1202>