

УДК 547-31/-39+66.092.094.25+544.478.01

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ ПРОДУКТОВ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛИГНИНА: АКТИВНОСТЬ ФОРМИРУЕМЫХ *IN SITU* NiMoS-КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРЕВРАЩЕНИИ СИРИНГОЛА И 2-МЕТОКСИГИДРОКИНОНА

© 2025 г. Л. Г. Мамян\*, Т. С. Кучинская, М. И. Князева, А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

E-mail: matyan@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 25.09.2025

После доработки 31.10.2025

Принята в печать 04.11.2025

Впервые изучена гидродеоксигенация (ГДО) сирингола (2,6-диметоксифенола) и 2-метоксигидрокинона — модельных кислородсодержащих соединений продуктов деполимеризации лигнина — в присутствии наноразмерных сульфидных NiMoS-катализаторов, формируемых *in situ* из маслорастворимых прекурсоров  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  и Ni(II)2-этилгексаноат) и элементной серы. Показано, что варьирование условий процесса (температура 300–350°C, давление  $\text{H}_2$  1–7 МПа, время 15–300 мин, мольное соотношение субстрат/Mo = 10.5/1–105.3/1) позволяет менять состав продуктов реакции, достигая полной конверсии субстрата и высоких выходов деоксигенированных продуктов (циклогексана). Методами РФА, ПЭМ ВР и РФЭС установлено, что катализатор, формируемый *in situ* в превращении сирингола, представляет собой высокодисперсные наночастицы со средней длиной 4.3 нм и числом слоев 3, с преобладанием сульфидной формы  $\text{MoS}_2$  (81.5%) и активной смешанной фазы Ni–Mo–S (80.4%). Предложен вероятный механизм реакции ГДО сирингола, протекающий через последовательное деметоксилирование до гваякола и фенола с последующей их деоксигенацией и гидрированием.

**Ключевые слова:** гидродеоксигенация; сирингол; дисперсные катализаторы; наноразмерный сульфидный катализатор; NiMoS

DOI: 10.56304/S2414215825020078; EDN: QTBHRB

Лигнин, являющийся одним из основных побочных продуктов целлюлозно-бумажной промышленности, состоит из трех мономерных фенилпропановых структурных единиц, а именно сирингиловых, гваяциловых и *n*-гидроксифенильных звеньев, получаемых из синапилового, кониферилового и *n*-кумарилового спиртов соответственно [1]. Эти мономерные блоки соединены между собой различными типами связей и образуют макромолекулярную полимерную структуру лигнина. В связи с этим основными продуктами деполимеризации лигнина являются такие кислородсодержащие соединения, как замещенные сиринголы, гваяколы и фенолы [2]. Для получения ценных ароматических соединений необходимо проведение последующего процесса гидродеоксигенации (ГДО). Помимо этого, использование мономерных соединений, получаемых из лигнина, в качестве модельных субстратов в процессе ГДО позволяет исследовать маршруты реакции, а

также подобрать оптимальные условия для удаления кислородсодержащих функциональных групп из сложной структуры лигнина.

Согласно литературным данным, среди простейших мономерных модельных соединений наиболее исследуемыми являются гваякол и фенол [3, 4], поскольку сирингол имеет более сложную структуру, содержащую две функциональные метокси-группы и одну гидроксильную группу. В имеющихся работах по гидродеоксигенации сирингола преимущественно применяются катализаторы на основе благородных металлов (Ru, Pt, Pd, Ir) [5–11], а также Ni- [12–14], Co- [15–17], Fe- [18] и Mo- [19] содержащие катализаторы. Несмотря на то, что традиционные катализаторы на основе сульфидов переходных металлов (а именно сульфиды Mo/W, промотированные Ni/Co) наиболее часто используют для гидропревращения как различного кислородсодержащего сырья, так и модельных

субстратов [20–22], существует лишь небольшое количество исследований, направленных на применение данных каталитических систем в процессе ГДО сиригнола [23–25]. Ранее в наших работах была показана возможность использования ненанесенных сульфидных катализаторов, формируемых *in situ* из синтезированных предшественников [26, 27] и маслорастворимых прекурсоров [28], для гидродеоксигенации димерных кислородсодержащих соединений, моделирующих характерные эфирные связи в структуре лигнина. Было показано, что образующиеся катализаторы активны в процессе гидрогенолиза С–О-связей, а также в последующих процессах гидрирования и деоксигенации образовавшихся соединений.

Цель настоящей работы — изучение гидродеоксигенации мономерных кислородсодержащих ароматических соединений, являющихся продуктами деполимеризации лигнина, в присутствии формируемых *in situ* NiMoS-катализаторов, установление зависимости состава продуктов реакции от условий проведения процесса, а также исследование физико-химических свойств образующихся сульфидных катализаторов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для *in situ* формирования NiMoS-катализаторов в качестве прекурсоров были использованы гексакарбонил молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (36.5–37.5 мас.% Mo, ТУ 6-02-968-74, АО «РОЗ» Редкинский опытный завод) и никель(II) 2-этилгексаноат (78%-ный раствор в 2-этилгексановой кислоте, 15 мас.% Ni, кат. номер 338314, «Sigma-Aldrich»), а в качестве сульфидирующего агента — элементная сера (99.9%, ООО «Компонент-Реактив»). В качестве модельных кислородсодержащих субстратов для проведения процесса гидродеоксигенации были выбраны сиригнол (2,6-диметоксифенол) (99%, кат. номер AB133850, ABCR GmbH & Co.) и 2-метоксигидрохинон (97%, кат. номер AB117717, ABCR GmbH & Co.); *n*-октан (>98.5%, ООО «Компонент-Реактив») был использован в качестве углеводородной среды для формирования дисперсного сульфидного катализатора.

Прекурсоры металлов, 100 мг модельного соединения, 2.7 мл *n*-октана и 25 мг элементной серы помещали в стальной реактор периодического действия автоклавного типа. Количества маслорастворимых предшественников были взяты из расчета, чтобы мольное соотношение Mo/Ni составило 2/1, а мольное соотношение субстрат/Mo составляло 10.5/1, 40/1, 70.5/1 и 105.3/1. Реактор герметизировали, дважды заполняли водородом для удаления остаточного воздуха, затем заполняли  $\text{H}_2$  до да-

вления 1–7 МПа при комнатной температуре, после чего нагревали до необходимой температуры реакции (300–350°C). Реакционную смесь перемешивали при 700 об/мин до завершения каталитического эксперимента в течение 15–300 мин. По окончании эксперимента реактор охлаждали до комнатной температуры, затем разгерметизировали, сбрасывая давление. Сформированные *in situ* NiMoS-катализаторы отделяли от продуктов реакции центрифугированием при 15000 об/мин.

Физико-химические исследования выделенных из реакционной смеси катализаторов были проведены на образцах, сформированных в условиях реакции гидродеоксигенации сиригнола при 350°C, 3 МПа, 120 мин и мольном соотношении сиригнол/Mo = 10.5/1. Катализаторы промывали *n*-октаном и ацетоном (>99.5%, АО «ЭКОС-1») для удаления остаточного количества продуктов реакции, высушивали и хранили в среде аргона до проведения анализа. Фазовый состав катализаторов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Rigaku Rotaflex D/taх-RC (Япония). Дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов сканирования  $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$  с шагом  $0.04^\circ$  и скоростью сканирования  $1^\circ/\text{мин}$ . Для интерпретации полученных результатов использовали базу данных порошковых дифрактограмм ICDD PDF-2.

Фазовый состав поверхности полученных катализаторов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием электронного спектрометра PREVAC EA15 (ООО «Экситон Аналитик»), оснащенного 2D-MCP-детектором. Для фотоэлектронного возбуждения было использовано монохроматическое излучение алюминиевого анода ( $\text{AlK}_\alpha = 1486.6$  эВ) мощностью 150 Вт. Значения энергий связи были скорректированы по линии углерода  $\text{C1s}$  с энергией связи 284.5 эВ. Обработку спектральных данных проводили с применением функций Гаусса (70%) и Лоренца (30%) после вычитания фона по методу Ширли с использованием программного обеспечения CasaXPS.

Особенности текстуры и морфологии поверхности полученных катализаторов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на электронном микроскопе FEI Tecnai Osiris (США), оснащенном источником электронов X-FEG (ускоряющее напряжение 200 кэВ). Путем статистического анализа семи репрезентативных микрофотографий была рассчитана средняя длина сульфидных частиц ( $\bar{L}$ ) и среднее число слоев в упаковке ( $\bar{N}$ ) по следующим формулам:

$$\bar{L}(\text{нм}) = \frac{\sum L_i}{n}, \quad (1)$$

где  $L_i$  — длина  $i$ -й сульфидной частицы,  $n$  — общее количество сульфидных частиц

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

где  $N_i$  — число слоев сульфидных частиц в  $i$ -м кристаллите,  $x_i$  — количество частиц с  $N_i$ -м числом слоев.

Дисперсность частиц активной фазы  $\text{MoS}_2$  ( $f_{\text{Mo}}$ ) была рассчитана по формуле:

$$f_{\text{Mo}} = \frac{\sum(6n_i - 6)}{\sum(3n_i^2 - 3n_i + 1)}, \quad (3)$$

где  $n_i$  — число атомов Mo вдоль одной стороны частицы  $\text{MoS}_2$ , определенное по ее длине ( $L = 3.2(2n_i - 1) \text{ \AA}$ ).

Качественный анализ жидких продуктов был проведен с использованием газожидкостного хроматографа Trace 1310 GC (Thermo Scientific, США), снабженного одноквадрупольным масс-спектрометрическим детектором ISQ 7000 (энергия ионизации 70 эВ) и капиллярной колонкой Rxi-17Sil MS GC ( $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$ , Restek), газ-носитель — гелий. Количественный анализ жидких продуктов реакции был проведен с использованием газожидкостного хроматографа Кристаллюкс-4000М (ООО «Научно-производственная фирма «Мета-хром») с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Optima-1 ( $25 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 0.35 \text{ мкм}$ , Macherey-Nagel), газ-носитель — гелий. Конверсию, содержание основных продуктов реакции и степень деоксигенации рассчитывали по следующим формулам:

$$\text{Конверсия} = \frac{\sum M_i}{\sum M_i + M_c} \cdot 100\%, \quad (4)$$

$$\text{Содержание} = \frac{M_i}{\sum M_i + M_c} \cdot 100\%, \quad (5)$$

$$\text{Степень деоксигенации} = \frac{\sum M_j}{\sum M_i + M_c} \cdot 100\%, \quad (6)$$

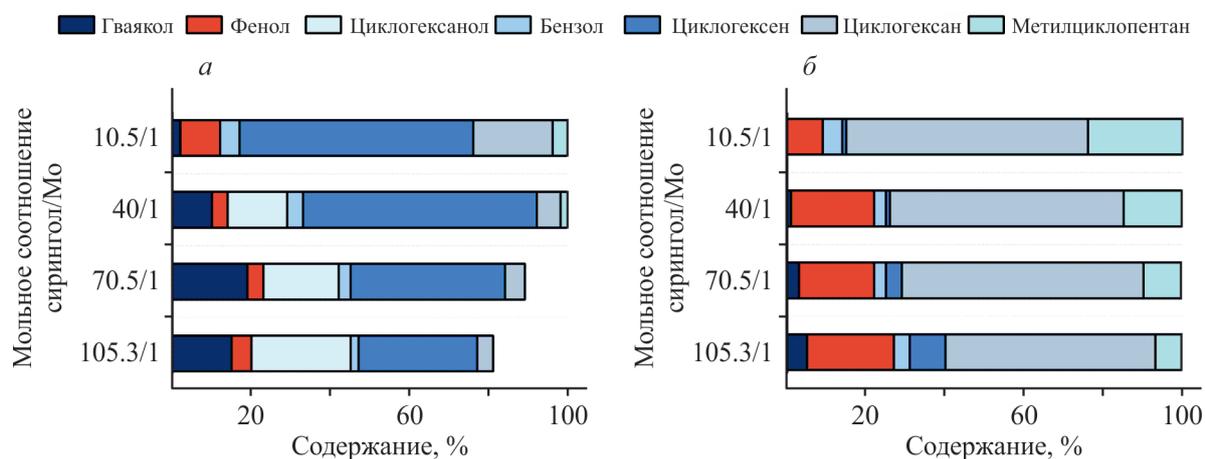
где  $M_i$  — моль  $i$ -го продукта реакции,  $M_j$  — моль не содержащего кислорода продукта реакции,  $M_c$  — моль непрореагировавшего субстрата.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение активности сформированных *in situ* NiMoS-катализаторов в зависимости от загрузки прекурсоров было изучено в процессе гидродеокси-

генации сирингола. При более низкой температуре реакции (рис. 1, а) с увеличением мольного соотношения сирингол/Mo конверсия субстрата снижается и при минимальной загрузке прекурсора достигает 81%. Основным продуктом реакции — циклогексен, наибольшее содержание которого составило 59% (при мольных соотношениях сирингол/Mo = 10.5/1 и 40/1). С уменьшением загрузки прекурсоров содержание фенола, циклогексена и циклогексана закономерно снижается, тогда как содержание гваякола и циклогексанола увеличивается. Степень деоксигенации с увеличением мольного соотношения сирингол/Mo уменьшается с 88% (сирингол/Mo = 10.5/1 (мольн.)) до 35% (сирингол/Mo = 105.3/1 (мольн.)). При дальнейшем повышении температуры реакции до 350°C (рис. 1, б) конверсия субстрата оставалась неизменной и составила 100% вне зависимости от условий, однако при этом состав продуктов гидродеоксигенации сирингола существенно изменился. Так, уменьшилось содержание гваякола и возросло содержание фенола; циклогексанол в составе продуктов реакции отсутствует, а преобладающим продуктом является циклогексан. С последующим уменьшением загрузки прекурсоров (рис. 1, б) содержание фенола увеличилось с 9% (сирингол/Mo = 10.5/1 (мольн.)) до 21% (сирингол/Mo = 40/1 (мольн.)), а также в составе продуктов реакции был идентифицирован гваякол. Значительного изменения содержания циклогексана не наблюдалось, однако при этом содержание циклогексена возросло. Степень деоксигенации при более высокой температуре реакции с увеличением мольного соотношения сирингол/Mo снижается с 91% (сирингол/Mo = 10.5/1 (мольн.)) до 74% (сирингол/Mo = 105.3/1 (мольн.)).

Зависимость содержания продуктов гидродеоксигенации сирингола от времени реакции и давления  $\text{H}_2$  была исследована при более низкой температуре (300°C) для детального установления маршрута протекания реакции на сформированных *in situ* NiMoS-катализаторах. При продолжительности реакции 15–30 мин содержание циклогексена составило 43–47% (рис. 2, а). С течением времени оно закономерно уменьшается наряду с увеличением содержания циклогексана, наибольшее содержание которого составило 73% спустя 300 мин. Кроме того, при увеличении продолжительности реакции содержание гваякола и циклогексанола снижается, тогда как содержание фенола остается неизменным. Спустя 60 мин от начала реакции наблюдается возрастание содержания метилциклопентана. Следует отметить, что при  $P = 1 \text{ МПа}$  среди кислородсодержащих продуктов преобладающим является фенол, который образуется при деметоксилировании гваякола (рис. 2, б). Таким образом, можно сделать



**Рис. 1.** Зависимость состава продуктов реакции гидродеоксигенации сирингола от количества прекурсоров катализатора.

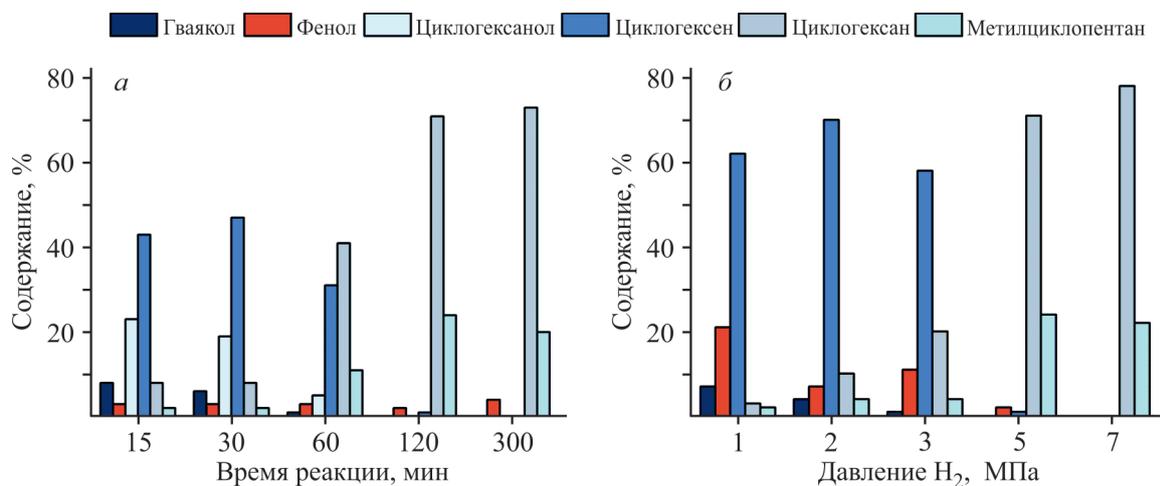
Условия реакции:  $P = 3$  МПа,  $t = 120$  мин. Температура реакции:  $300^\circ\text{C}$  (а),  $350^\circ\text{C}$  (б).

вывод, что преимущественно полное демеетоксилирование сирингола протекает уже при давлении  $H_2 = 1$  МПа. С повышением давления содержание гваякола и фенола снижается, а при давлении 5 МПа их наличия в составе продуктов реакции не было обнаружено. Кроме того, при повышении давления  $H_2$  с 3 МПа до 5 МПа наблюдается резкое увеличение содержания циклогексана (с 20 до 71%), наряду со снижением содержания циклогексена с 58 до 1%. Наибольшее содержание циклогексана было достигнуто при  $P = 7$  МПа и составило 78%.

На основании полученных данных был предложен маршрут протекания реакции гидродеоксигенации сирингола на сформированных *in situ* NiMoS-сульфидных катализаторах (схема 1). Первым этапом является демеетоксилирование с полу-

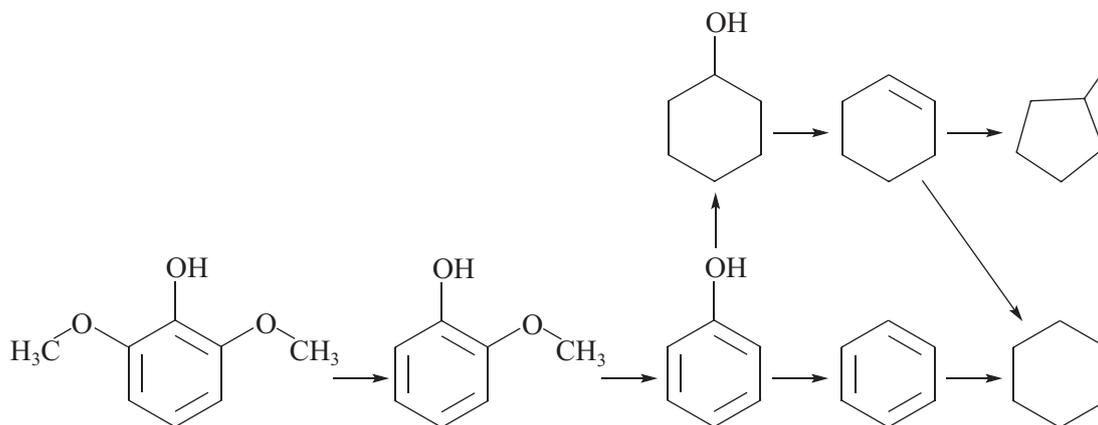
чением промежуточного кислородсодержащего продукта реакции — гваякола. Впоследствии реакция протекает по пути демеетоксилирования гваякола с образованием фенола. Далее существует два маршрута протекания реакции: по пути гидрирования фенола с образованием циклогексанола и по пути прямой деоксигенации фенола с образованием бензола. Следовательно, циклогексан может быть образован двумя путями: 1) гидрированием циклогексена, образующегося через такой промежуточный продукт, как циклогексанол; 2) гидрированием бензола.

Также была проведена гидродеоксигенация 2-метоксигидрохинона — кислородсодержащего субстрата, имеющего в своем составе две гидроксильные и одну метокси-группу. Продукты реакции преимущественно состоят из циклогексена, циклогексана



**Рис. 2.** Зависимость состава продуктов реакции гидродеоксигенации сирингола: а — от времени реакции (при  $P = 5$  МПа); б — от давления  $H_2$  (при  $t = 120$  мин).

Условия реакции: сирингол/Мо = 10.5/1 (мольн.),  $T = 300^\circ\text{C}$ .



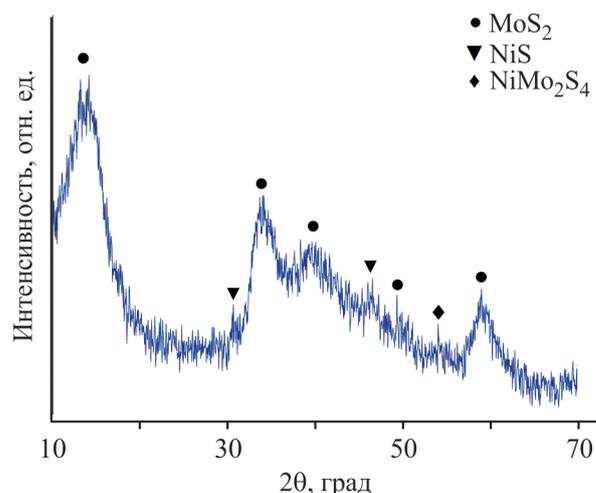
**Схема 1.** Предполагаемый маршрут протекания реакции гидродеоксигенации сирингола на формируемом *in situ* NiMoS-катализаторе.

и метилциклопентана (см. таблицу). Как и в случае с сиринголом, при более низкой температуре реакции (300°C) с увеличением мольного соотношения субстрат/Мо конверсия 2-метоксигидрохинона снижается, а при дальнейшем повышении температуры до 350°C она составляет 100%. Кроме того, уменьшение загрузки прекурсоров ведет к закономерному увеличению содержания циклогексена наряду со снижением содержания циклогексана. Также стоит отметить, что в составе продуктов реакции были идентифицированы бензол, фенол и циклогексанол.

Физико-химические исследования выделенных из реакционной смеси катализаторов были проведены на образцах, сформированных в ходе превращения сирингола. Согласно данным, полученным методом РФА, сформированный *in situ* NiMoS-катализатор является аморфным, о чем свидетельствует уширенная форма рефлексов (рис. 3). В составе катализатора была идентифицирована фаза MoS<sub>2</sub> (PDF № 37-1492) с положениями рефлексов  $2\theta \approx 14.1^\circ$  ( $hkl = 002$ ),  $33.3^\circ$  ( $hkl = 101$ ),  $39.1^\circ$  ( $hkl = 103$ ),  $49.6^\circ$  ( $hkl = 105$ ),  $58.3^\circ$  ( $hkl = 110$ ), а также фаза NiS (PDF № 75-613) с положениями рефлексов  $2\theta \approx 30.6^\circ$  ( $hkl = 100$ ) и  $45.9^\circ$  ( $hkl = 101$ ). Кроме того, рефлекс

при  $2\theta \approx 54^\circ$  соответствует фазе NiMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (PDF № 21-1273).

Активность формируемых *in situ* сульфидных катализаторов напрямую зависит от морфологических



**Рис. 3.** Дифрактограмма сформированного *in situ* NiMoS-катализатора.

Условия формирования:  $T = 350^\circ\text{C}$ ,  $P = 3$  МПа,  $t = 120$  мин, сирингол/Мо = 10.5/1 (мольн.).

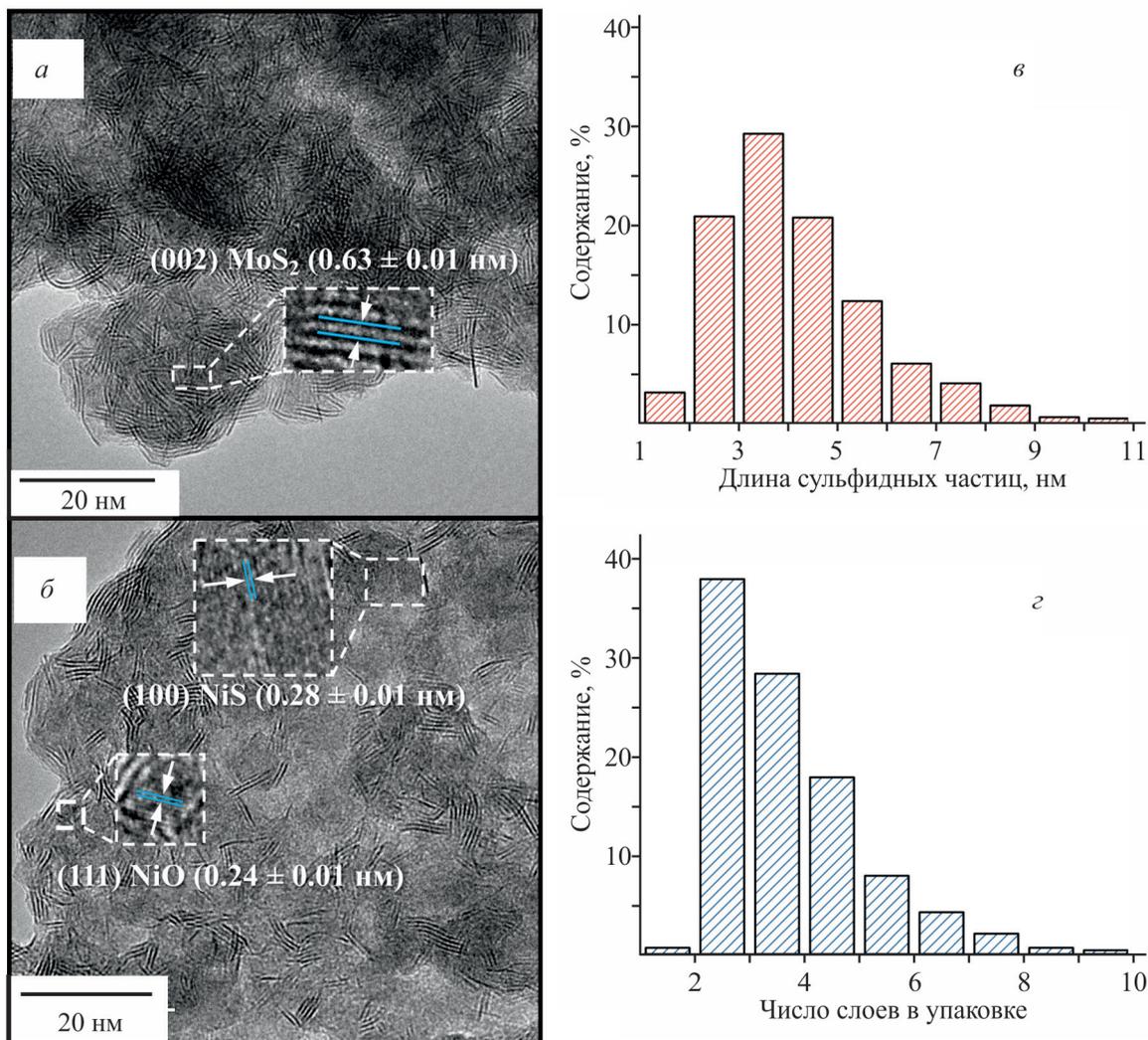
**Таблица.** Зависимость конверсии 2-метоксигидрохинона и состава продуктов реакции гидродеоксигенации от температуры процесса и загрузки прекурсоров. Условия реакции:  $P = 3$  МПа,  $t = 120$  мин

$T, ^\circ\text{C}$	Мольное соотношение субстрат/Мо	Конверсия, %	Содержание основных продуктов реакции, %		
			циклогексен	циклогексан	метилциклопентан
300	10.5/1	94	4	73	14
	105.3/1	59	46	9	—
350	10.5/1	100	—	57	29
	105.3/1	100	26	53	6

особенностей, в частности, от длины образующихся частиц, их числа в упаковке, а также от дисперсности частиц активной фазы, данные о которых были получены методом ПЭМ. На микрофотографиях (рис. 4, а) наблюдается типичная для сульфидов слоистая структура фазы  $\text{MoS}_2$  с межплоскостным расстоянием 0.63 нм, соответствующая плоскости  $hkl = 002$  [29], что согласуется с данными, полученными методом РФА. Кроме того, на микрофотографиях также были идентифицированы фазы  $\text{NiS}$  с межплоскостным расстоянием 0.28 нм и  $\text{NiO}$  с межплоскостным расстоянием 0.24 нм (рис. 4, б), соответствующие плоскостям  $hkl = 100$  и  $111$  [30, 31] соответственно. Средняя длина сформированных частиц  $\text{MoS}_2$  составила 4.3 нм, их среднее число в упаковке равно 3, а рассчитанная дисперсность

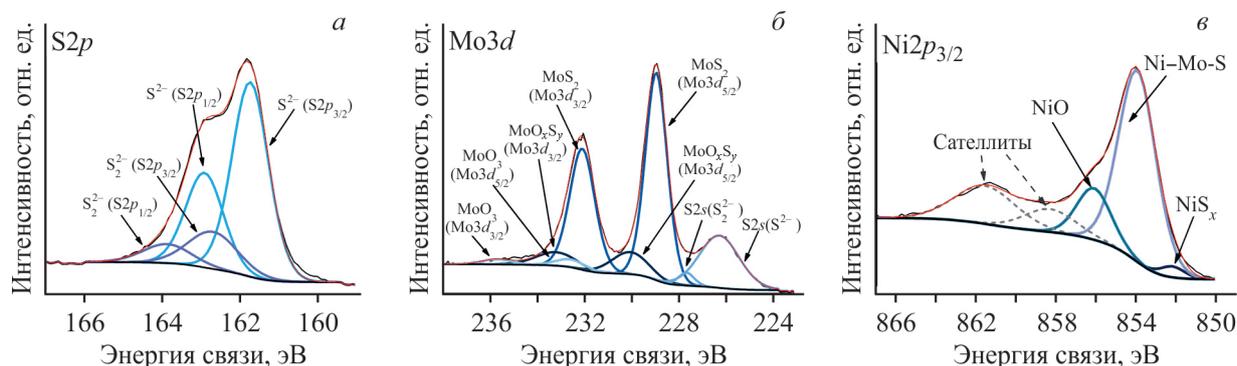
частиц активной фазы  $\text{MoS}_2$  составляет 0.23. Согласно распределению (рис. 4, в) преобладающими являются частицы длиной 3–4 нм, содержание которых равняется 30%. Вдобавок, доля сульфидных частиц длиной 2–3 нм и 4–5 нм составляет по 21%. Преобладающим числом слоев в упаковке является 2–3, на долю которых приходится 38% (рис. 4, з).

Помимо морфологических параметров, определяющих активность сульфидных катализаторов, на каталитическую активность также влияет и содержание смешанной фазы  $\text{Ni-Mo-S}$ . Валентные состояния атомов на поверхности, формирующие активную фазу катализатора, а также содержания образовавшихся фаз были исследованы методом РФЭС. В спектре уровня  $\text{S}2p_{3/2}$  (рис. 5, а) содержится только два характерных пика, свидетельствующих о



**Рис. 4.** Микрофотографии сформированного *in situ* NiMoS-катализатора (а, б), распределение сульфидных частиц по их длине (в), распределение сульфидных частиц по их количеству в упаковке (з).

Условия формирования:  $T = 350^\circ\text{C}$ ,  $P = 3$  МПа,  $t = 120$  мин, сирингол/Мо = 10.5/1 (мольн.).



**Рис. 5.** РФЭ-спектры уровней  $S2p$  (а),  $Mo3d$  (б),  $Ni2p_{3/2}$  (в) сформированного *in situ* NiMoS-катализатора. Условия формирования:  $T = 350^\circ\text{C}$ ,  $P = 3$  МПа,  $t = 120$  мин, сирингол/Мо = 10.5/1 (мольн.).

присутствии серы на поверхности катализаторов в сульфидной ( $S^{2-}$ ) и оксисульфидной форме ( $S_2^{2-}$ ) с энергиями связи 161.7 эВ и 162.7 эВ соответственно. Следует отметить, что сульфидная форма является преобладающей и составляет 79.5%. В спектре уровня  $Mo3d_{5/2}$  (рис. 5, б) присутствует три пика, соответствующие состоянию  $Mo^{4+}$  в сульфидной форме  $MoS_2$  (228.9 эВ),  $Mo^{5+}$  в смешанной оксисульфидной форме  $MoO_xS_y$  (230.0 эВ) и состоянию  $Mo^{6+}$  в оксидной форме  $MoO_3$  (232.6 эВ). Согласно полученным данным, Мо преимущественно представлен в сульфидной форме  $MoS_2$ , содержание которой составляет 81.5%, что указывает на высокую степень сульфидирования полученных катализаторов. На долю оксисульфидной и оксидной формы приходится 14.4 и 4.1% соответственно. Никель на поверхности катализатора присутствует в трех формах (рис. 5, в): сульфидной  $NiS_x$  (852.2 эВ) в количестве 1.6%, смешанной Ni–Mo–S (854.0 эВ) — в количестве 80.4% и оксидной NiO (856.1 эВ) — в количестве 18.0%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые сформированные *in situ* наноразмерные NiMoS-катализаторы были применены в процессе гидродеоксигенации сирингола и 2-метоксигидрохинона. Данные катализаторы характеризуются высокой активностью, о чем свидетельствует преобладание в составе продуктов реакции полностью деоксигенированных соединений вне зависимости от условий проведения процесса. Показано, что увеличение мольного соотношения субстрат/Мо влияет на конверсию модельных соединений и на состав продуктов реакции гидродеоксигенации при более низкой температуре ( $300^\circ\text{C}$ ), тогда как при температуре  $350^\circ\text{C}$  конверсия остается неизменной и составляет 100%. Наибольшая степень деоксигенации была достигнута при  $350^\circ\text{C}$  и соотношении

сирингол/Мо = 10.5/1 (мольн.) и составила 91%. Установлено, что путем варьирования условий процесса можно эффективно управлять составом продуктов реакции. Так, например, повышение температуры реакции с  $300^\circ\text{C}$  до  $350^\circ\text{C}$  существенно влияет на состав продуктов гидродеоксигенации сирингола — среди кислородсодержащих продуктов преобладает фенол, а среди деоксигенированных — циклогексан. С увеличением температуры от  $300$  до  $350^\circ\text{C}$  содержание циклогексана возрастает не только при максимальной загрузке прекурсоров (соотношение сирингол/Мо = 10.5/1 (мольн.)) с 20 до 61%, но и при минимальной загрузке (соотношение сирингол/Мо = 105.3/1 (мольн.)) с 4 до 53%. Однако при этом путем варьирования длительности процесса при  $300^\circ\text{C}$  можно добиться значительного увеличения его содержания. Так, спустя 15 мин от начала реакции содержание циклогексана составило 8%, а с увеличением продолжительности реакции до 300 мин оно возросло до 73%. При этом наибольшее содержание циклогексана (78%) было достигнуто с повышением давления  $H_2$  до 7 МПа. Таким образом, увеличением продолжительности процесса и давления  $H_2$  можно добиться протекания полной гидродеоксигенации сирингола даже при пониженной температуре реакции.

Сформированные катализаторы характеризуются высокой степенью сульфидирования, а рассчитанная дисперсность частиц активной фазы свидетельствует о формировании высокодисперсных сульфидных катализаторов. Полученные результаты вносят вклад в развитие процессов каталитической переработки лигнина в ценные химические продукты.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов является главным редактором журнала «Наногетерогенный катализ», в остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мамян Лилия Гагиковна, м.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0307-8017>

Кучинская Татьяна Сергеевна, м.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2908-0353>

Князева Мария Игоревна, с.н.с., к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9054-0905>

Максимов Антон Львович, академик РАН, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hatakeyama H., Hatakeyama T. Lignin structure, properties, and applications. In: Biopolymers: lignin, proteins, bioactive nanocomposites (Advances in Polymer Science. V. 232) / Eds. A. Abe, K. Dusek, S. Kobayashi. Heidelberg: Springer Berlin, 2010. P. 1–63. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-13630-6>
2. Han X., Guo Y., Liu X., Xia Q., Wang Y. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into hydrocarbons: A mini review // Catal. Today. 2019. V. 319. P. 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.013>
3. Wang X., Arai M., Wu Q., Zhang C., Zhao F. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics—a review on the active sites of supported metal catalysts // Green Chem. 2020. V. 22. N 23. P. 8140–8168. <https://doi.org/10.1039/D0GC02610G>
4. Jin W., Pastor-Pérez L., Shen D., Sepúlveda-Escribano A., Gu S., Ramirez Reina T. Catalytic upgrading of biomass model compounds: novel approaches and lessons learnt from traditional hydrodeoxygenation — a review // ChemCatChem. 2019. V. 11. N 3. P. 924–960. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801722>
5. Luo Z., Zheng Z., Wang Y., Sun G., Jiang H., Zhao C. Hydrothermally stable Ru/HZSM-5-catalyzed selective hydrogenolysis of lignin-derived substituted phenols to bio-arenes in water // Green Chem. 2016. V. 18. N 21. P. 5845–5858. <https://doi.org/10.1039/C6GC01971D>
6. Zheng Z., Luo Z., Zhao C. Morphologically cross-shaped Ru/HZSM-5 catalyzes tandem hydrogenolysis of guaiacol to benzene in water // ChemCatChem. 2018. V. 10. N 6. P. 1376–1384. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701398>
7. Feng S., Liu X., Su Z., Li G., Hu C. Low temperature catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols to cyclohexanols over the Ru/SBA-15 catalyst // RSC Adv. 2022. V. 12. N 15. P. 9352–9362. <https://doi.org/10.1039/D2RA01183B>
8. Szczygłowska P., Feliczak-Guzik A., Jaroniec M., Nowak I. Catalytic role of metals supported on SBA-16 in hydrodeoxygenation of chemical compounds derived from biomass processing // RSC Adv. 2021. V. 11. N 16. P. 9505–9517. <https://doi.org/10.1039/D0RA06696F>
9. Zhang C., Qi J., Xing J., Tang S. F., Song L., Sun Y., Zhang C., Xin H., Li X. An investigation on the aqueous-phase hydrodeoxygenation of various methoxy-substituted lignin monomers on Pd/C and HZSM-5 catalysts // RSC Adv. 2016. V. 6. N 106. P. 104398–104406. <https://doi.org/10.1039/C6RA22492J>
10. Zhang W., Chen J., Liu R., Wang S., Chen L., Li K. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic monomers and dimers to alkane fuels over bifunctional zeolite-supported metal catalysts // ACS Sustain. Chem. Eng. 2014. V. 2. N 4. P. 683–691. <https://doi.org/10.1021/sc400401n>
11. Vriamont C.E., Chen T., Romain C., Corbett P., Manageracharath P., Peet J., Conifer C.M., Hallett J.P., Britovsek G.J. From lignin to chemicals: hydrogenation of lignin models and mechanistic insights into hydrodeoxygenation via low-temperature C–O bond cleavage // ACS Catal. 2019. V. 9. N 3. P. 2345–2354. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04714>
12. Shu R., Xu Y., Ma L., Zhang Q., Chen P., Wang T. Synergistic effects of highly active Ni and acid site on the hydrodeoxygenation of syringol // Catal. Commun. 2017. V. 91. P. 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.12.006>
13. Zormpa F.F., Margellou A.G., Karakoulia S.A., Delli E., Triantafyllidis K.S. Hydrodeoxygenation of lignin bio-oil model compounds and surrogate mixtures over zeolite supported nickel catalysts // Catal. Today. 2024. V. 433. ID 114654. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114654>
14. Margellou A.G., Zormpa F.F., Karfaridis D., Karakoulia S.A., Triantafyllidis K.S. hydrodeoxygenation of phenolic compounds and lignin bio-oil surrogate mixture over Ni/BEA zeolite catalyst and investigation of its deactivation // Catalysts. 2025. V. 15. N 1. ID 48. <https://doi.org/10.3390/catal15010048>
15. Liu X., Jia W., Xu G., Zhang Y., Fu Y. Selective hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols to cyclohexanols over Co-based catalysts // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. N 10. P. 8594–8601. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01047>

16. *Qu X., Zhang S., Mao J., Lv H., Zhou J.* Core-shell structured cobalt oxide nanoparticles and single Co atoms supported on graphene for selective hydrodeoxygenation of syringol to cyclohexanol // *Catal. Sci. Technol.* 2024. V. 14. N 12. P. 3382–3395.  
<https://doi.org/10.1039/D4CY00295D>
17. *Liu X., Xu L., Xu G., Jia W., Ma Y., Zhang Y.* Selective hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols to cyclohexanols or cyclohexanes over magnetic CoN<sub>x</sub>@NC catalysts under mild conditions // *ACS Catal.* 2016. V. 6. N 11. P. 7611–7620.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01785>
18. *Li C., Nakagawa Y., Tamura M., Nakayama A., Tomishige K.* Hydrodeoxygenation of guaiacol to phenol over ceria-supported iron catalysts // *ACS Catal.* 2020. V. 10. N 24. P. 14624–14639.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04336>
19. *Kurisingal J.F., Lee S., Lee J.G., An K.* Zeolitic imidazolate framework decorated molybdenum carbide catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol to phenol // *Catalysts.* 2022. V. 12. N 12. ID 1605.  
<https://doi.org/10.3390/catal12121605>
20. *Bukhtiyarova M.V., Vlasova E.N., Bukhtiyarova G.A.* Hydroprocessing of biomass feedstock over sulfided CoMo-, NiMo-, and NiW-supported catalysts for bio-jet fuel component production: a review // *Sustain. Energy Fuels.* 2024. V. 8. N 16. P. 3524–3544.  
<https://doi.org/10.1039/D4SE00302K>
21. *Saidi M., Samimi F., Karimipourfard D., Nimmanwudipong T., Gates B.C., Rahimpour M.R.* Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. N 1. P. 103–129.  
<https://doi.org/10.1039/C3EE43081B>
22. *Cheah Y.W., Salam M.A., Sebastian J., Ghosh S., Arora P., Öhrman O., Olsson L., Creaser D.* Upgrading of triglycerides, pyrolysis oil, and lignin over metal sulfide catalysts: A review on the reaction mechanism, kinetics, and catalyst deactivation // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. V. 11. N 3. ID 109614.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109614>
23. *Jongorius A.L., Jastrzebski R., Bruijninx P.C., Weckhuysen B.M.* CoMo sulfide-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for the conversion of monomeric and dimeric substrates // *J. Catal.* 2012. V. 285. N 1. P. 315–323.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.006>
24. *Mukundan S., Beltramini J., Kumar K.G., Ravindran D.S.* Surface engineering of carbon supported CoMoS—an effective nanocatalyst for selective deoxygenation of lignin derived phenolics to arenes // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 606. ID 117811.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117811>
25. *Song W., Zhou S., Hu S., Lai W., Lian Y., Wang J., Yang W., Wang M., Wang P., Jiang X.* Surface engineering of CoMoS nanosulfide for hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols to arenes // *ACS Catal.* 2018. V. 9. N 1. P. 259–268.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03402>
26. *Кучинская Т.С., Мамян Л.Г., Князева М.И.* Гидродеоксигенация дифенилового эфира на полученном *in situ* NiMoS-катализаторе // *Наногетерогенный катализ.* 2021. Т. 6. № 2. С. 107–113.  
<https://doi.org/10.56304/S2414215821020040> [Kuchinskaya T.S., Mamian L.G., Knyazeva M.I. Hydrodeoxygenation of diphenyl ether over an *in situ* NiMoS catalyst // *Petrol. Chemistry.* 2021. V. 61. N 10. P. 1124–1130.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544121100054>].
27. *Мамян Л.Г., Кучинская Т.С., Князева М.И.* Активность полученных *in situ* NiWS-катализаторов в процессе гидродеоксигенации: влияние добавления воды // *Наногетерогенный катализ.* 2022. Т. 7. № 1. С. 10–18.  
<https://doi.org/10.56304/S2414215822010026> [Mamian L.G., Kuchinskaya T.S., Knyazeva M.I. Activity of *In situ* obtained NiWS catalysts in hydrodeoxygenation: Effect of water addition // *Petrol. Chemistry.* 2022. V. 62. N 11. P. 1291–1299.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544122100127>].
28. *Mamian L.G., Kuchinskaya T.S., Ziniatullina A.F., Knyazeva M.I., Maximov A.L.* Hydrodeoxygenation of ether linkages in lignin model compounds over *in situ* formed NiWS catalysts // *Energy Fuels.* 2025. V. 39. N 4. P. 2035–2047.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c04798>
29. *Duan Y., Liu Y., Chen Z., Liu D., Yu E., Zhang X., Fu H., Fu J., Zhang J., Du H.* Amorphous molybdenum sulfide nanocatalysts simultaneously realizing efficient upgrading of residue and synergistic synthesis of 2D MoS<sub>2</sub> nanosheets/carbon hierarchical structures // *Green Chem.* 2020. V. 22. N 1. P. 44–53.  
<https://doi.org/10.1039/C9GC02855B>
30. *Shombe G.B., Khan M.D., Zequine C., Zhao C., Gupta R.K., Revaprasadu N.* Direct solvent free synthesis of bare  $\alpha$ -NiS,  $\beta$ -NiS and  $\alpha$ - $\beta$ -NiS composite as excellent electrocatalysts: Effect of self-capping on supercapacitance and overall water splitting activity // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. N 1. ID 3260.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-59714-9>
31. *Huang C., Hao C., Ye Z., Zhou S., Wang X., Zhu L., Wu J.* *In situ* growth of ZIF-8-derived ternary ZnO/ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO for high performance asymmetric supercapacitors // *Nanoscale.* 2019. V. 11. N 20. P. 10114–10128.  
<https://doi.org/10.1039/C9NR02230A>