

ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ НИКЕЛЕМ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ *IN SITU* СУСПЕНЗИЙ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

© 2023 г. Л. А. Зекель¹, А. Е. Батов^{1,*}, М. Я. Висалиев¹, Н. А. Кубрин¹,
А. У. Дандаев¹, Х. М. Кадиев¹

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

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

Поступила в редакцию 10 июля 2023 г.

После доработки 19 сентября 2023 г.

Принята к публикации 7 ноября 2023 г.

Изучена активность синтезированных *in situ* суспензий частиц промотированного никелем дисульфида молибдена в реакциях гидроконверсии вакуумного остатка дистилляции нефти. Суспензии частиц катализаторов получали из обратных эмульсий водных растворов прекурсоров – парамолибдата аммония и нитрата никеля непосредственно в сырье (*in situ*). Эксперименты выполняли в проточном реакторе при температуре 430°C, объемной скорости сырья 1 ч⁻¹, давлении водорода 7 МПа, при атомном отношении Mo : Ni в частицах катализатора от 1 : 0.022 до 1 : 1.43. Исследования фазового состава нерастворимых в толуоле твердых частиц (НРТ), выделенных из гидрогенизатов, показали наличие в дисперсном катализаторе сульфидных фаз MoS₂, Ni₃S₄, Ni₃S₂. С ростом содержания никеля в составе катализатора наблюдается увеличение каталитической активности последнего в реакциях гидрирования, что подтверждается увеличением конверсии сырья, повышением содержания парафино-нафтеновых углеводородов, снижением содержания серы в составе фракций гидрогенизата и НРТ. Наблюдаемое увеличение конверсии высокомолекулярных компонентов сырья – смол, асфальтенов, тяжелых ароматических углеводородов обусловлено эффектом промотирования никелем дисперсного MoS₂.

Ключевые слова: дисперсный катализатор, обратная эмульсия, гидроконверсия, промотирование

DOI: 10.31857/S0028242123050064, **EDN:** RZOIPT

Суспензионный гидрокрекинг – одно из перспективных направлений переработки тяжелого нефтяного сырья (ТНС) – остатков дистилляции нефти, тяжелых нефтей и битумов. Такой вариант гидроконверсии обеспечивает равномерное распределение катализатора в реакционном объеме и максимальный контакт активных частиц катализатора с высокомолекулярными компонентами сырья – ароматическими углеводородами (УВ), смолами и асфальтенами, способствует снижению коксообразования и дезактивации катализатора [1]. По данным многочисленных исследований наибольший каталитический эффект в процессах гидроконверсии ТНС достигается при использовании суспензий наноразмерных частиц MoS₂. Такие ка-

талитические системы нашли применение в ряде промышленных процессов переработки вакуумных остатков и тяжелых нефтей [2, 3].

Механизм катализа дисульфидом молибдена обусловлен особенностями его слоистой кристаллической структуры. На краях пластин MoS₂ имеются координационно ненасыщенные атомы Mo, проявляющие каталитическую активность в реакциях гидрирования. Максимальная концентрация каталитически активных центров наблюдается на краях верхней и нижней пластин кристалла. Водород и сероводород сорбируются на активных центрах с образованием связей Mo–H и S–H, менее прочных, чем связь атомов H–H в молекуле водорода. Эти группы нестабильны и могут в условиях

гидроконверсии генерировать активный водород, который насыщает радикальные фрагменты де-струкции высокомолекулярных компонентов сырья [4, 5], предотвращая радикальную полимеризацию и формирование кокса.

Для повышения каталитической активности традиционных молибден-сульфидных катализаторов на носителях в состав катализатора часто вводят соединения металлов-промоторов, обычно никеля или кобальта. Стимулирующий эффект никеля или кобальта обусловлен ослаблением связи Mo–S на краях пластин MoS₂. Ослабление связи сера–металл в присутствии промоторов увеличивает подвижность атомов серы и приводит к созданию большего количества вакансий на краевых молекулах MoS₂, что подтверждается в экспериментах с использованием радиоизотопного индикатора ³⁵S [6]. Как следствие, атом серы в промотированном катализаторе может быть легко замещен на атом водорода.

С целью выяснения влияния промотора на электронную структуру и активность катализатора в реакциях взаимодействия с молекулой водорода, выполнены квантово-химические расчеты кластеров Mo_nNi_mS_p с различным содержанием элементов (Mo, S и Ni) и оптимизацией геометрических параметров комплексов кластеров с молекулами водорода [7]. При хемосорбции молекулы водорода на кластере за меру ее дестабилизации принято отклонение геометрических параметров молекулы H₂ в комплексе от их значений в изолированном состоянии (0.74 Å). Проведенные расчеты [7] показали, что кластер Mo₂Ni₂S₄–H₂ характеризуется расстоянием между атомами водорода намного большим, чем в изолированной молекуле водорода, когда молекула водорода зондируется на атомах молибдена, а не на атомах никеля. Химическая связь H–H при этом сильно ослаблена и близка к разрыву [7].

Сравнительно мало данных о зависимости активности дисперсных молибден-сульфидных катализаторов от концентрации металлов-промоторов в процессах гидроконверсии ТНС. В известных исследованиях для изучения эффекта промотирования дисперсных Mo-катализаторов использовали комбинации маслорастворимых прекурсоров – нафтенатов или октоатов Mo, Ni и Co [8–10]. Согласно полученным результатам при замене части Mo в составе дисперсных катализаторов на Ni или

Со наблюдалось незначительное увеличение показателей поглощения водорода, степени гидрообессеривания и конверсии сырья, снижался выход продуктов уплотнения (кокса).

Отмечается, что из маслорастворимых прекурсоров в условиях гидроконверсии формируются однослойные пластины MoS₂ с размерами от 5 до 10 нм и объемные частицы Ni_xS_y с размерами 6–10 нм [10]. Частицы сульфида никеля, обильно декорированы (покрыты) пластинами MoS₂, что указывает на существование значительного сродства между наночастицами соответствующих сульфидов.

Для получения суспензий дисперсных молибден-сульфидных катализаторов в процессах гидроконверсии ТНС может быть использован эмульсионный метод синтеза [1, 11]. В основе метода лежит использование водорастворимых прекурсоров – соединений молибдена, водный раствор которых эмульгирует в сырье гидроконверсии. В качестве прекурсора обычно применяют парамолибдат аммония, являющийся более доступным и недорогим соединением молибдена, в отличие от маслорастворимых комплексов молибдена. В процессе гидроконверсии из обратной эмульсии водного раствора прекурсора формируется суспензия наноразмерных частиц сульфидно-молибденового катализатора. Эффект промотирования сульфидно-молибденовых дисперсных катализаторов, синтезированных таким методом, не изучен.

Цель данной работы – изучение влияния промотирования никелем сульфидно-молибденового катализатора, полученного из водорастворимых прекурсоров, на результаты гидроконверсии ТНС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья использовали вакуумный остаток дистилляции нефти – гудрон (АО «ТАНЕКО», табл. 1). Для приготовления растворов прекурсоров катализатора использовали: дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72); парамолибдат аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O (ПМА, ГОСТ 3765-78); нитрат никеля Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (ГОСТ 4055-78).

Синтез суспензии частиц катализатора проводили в среде гудрона. Для этой цели использовали последовательный метод ввода прекурсоров [12]. На первом этапе синтеза к нагретому в автоклаве до

Таблица 1. Состав и свойства гудрона

Параметр	Значение
Плотность, при 20°C, кг/м ³	1003.4
Содержание серы, мас. %	3.3
Фракционный состав, мас. %:	
(н.к.) –180°C	–
180–350°C	–
350–500°C	8.4
>500°C	91.6
Парафино-нафтяные углеводороды, мас. %	12.8
Ароматические углеводороды, мас. %	57.4
Смоли, мас. %	25.6
Асфальтены, мас. %	4.3
Содержание металлов, ppm:	
V	230
Ni	78

150°C гудрону добавляли сульфидирующий агент – элементарную серу в количестве 5 мас. %. После полного растворения серы смесь в автоклаве охлаждали до 80°C. В гудроне, содержащем сульфидирующий агент, эмульгировали водный раствор прекурсора катализатора – парамолибдата аммония, с концентрациями соли в водном растворе 23%. В приготовленной эмульсии содержание водной фазы составляло 28 мас. %. Приготовленную эмульсию подвергали ступенчатой термической обработке при постоянном токе водорода (давление 7 МПа) с выдержкой при температуре 360°C 3 ч. В результате термической обработки получали суспензию наноразмерных частиц MoS₂, содержащую 5.4% молибдена [13].

Синтезированную суспензию MoS₂ смешивали с гудроном с получением суспензии, содержащей 0.15% Mo. В полученном продукте эмульгировали компонент промотора – водный раствор нитрата никеля с получением требуемого отношения Mo : Ni. Эмульгирование водных растворов прекурсоров в гудроне проводили при 80°C в течение 40 мин с использованием роторно-кавитационного диспергатора. Гудрон, содержащий суспензию MoS₂ и эмульсию нитрата никеля, подвергали гидроконверсии.

Гидроконверсию проводили на пилотной установке с вертикальным проточным реактором по методике, описанной авторами ранее [14], при температуре 430°C, давлении водорода 7 МПа, объемной

скорости сырья 1 ч⁻¹, соотношении H₂ : сырье = 1000 нл/л.

Жидкий продукт гидроконверсии (гидрогенизат) подвергали атмосферно-вакуумной разгонке и определяли выход отдельных фракций.

Газ анализировали методом газовой хроматографии с помощью комплекса «Кристалл люкс 4000М» (ООО «Научно-производственная фирма Мета-Хром»). Колонку насадочного типа с фазой HayeSep R (3 м × 3 мм, размер частиц неподвижной фазы 60–80 меш) использовали для анализа газообразных УВ и сероводорода. Колонку насадочного типа с фазой MoleSieve 13X (3 м × 3 мм, размер частиц неподвижной фазы 60–80 меш) использовали для анализа H₂, N₂, CO, CO₂. Газохроматографический анализ выполняли в режиме программированного подъема температуры от 50 до 200°C, газ-носитель – гелий (расход 30 мл/мин). Количество газообразных компонентов оценивали по площадям пиков сигналов детектора. Обработку хроматографических пиков проводили с помощью компьютерной программы «NetChromWin».

Из гидрогенизатов экстракцией толуолом выделяли нерастворимые твердые частицы (НРТ). Размер частиц катализатора определяли методом лазерной корреляционной спектроскопии. Для определения фазового состава частиц НРТ использовали метод рентгеновского фазового анализа на Rigaku Rotaflex RU-200. Элементный состав частиц НРТ определяли рентгеноспектральным флуоресцентным анализом на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform'X.

Групповой углеводородный состав фракций н.к.–180 и 180–350°C определяли на хромато-масс-спектрометре Thermo Focus DSQ II (капиллярная колонка Varian VF-5ms), фракций 350–500°C и остатка 500°C+ – на жидкостном хроматографе «Градиент-М» (АО «ИНХП»).

Конверсию сырья (*Q*, %) рассчитывали по уравнению:

$$Q = \frac{(M_{500(1)} - M_{500(2)})}{M_{500(1)}} \times 100, \quad (1)$$

где *M*₅₀₀₍₁₎ и *M*₅₀₀₍₂₎ – масса фракции 500°C+ в гудроне и гидрогенизате соответственно.

Таблица 2. Гидроконверсия гудрона в присутствии промотированного никелем дисперсного молибденового катализатора. Температура 430°C, давление водорода 7 МПа, объемная скорость сырья 1 ч⁻¹, соотношение Н₂ : сырье = 1000 нл/л

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7
Содержание в сырьевой смеси:							
Mo, ppm	0	1500	0	1500	1500	1500	1500
Ni, ppm	0	0	1500	0	223	445	890
H ₂ O, мас. %	2	0	2	2	2	2	2
Прогнозируемое атомное отношение Mo : Ni в частицах катализатора	—	—	—	—	1 : 0.25	1 : 0.5	1 : 1
Фактическое соотношение Mo : Ni в частицах катализатора*	—	1 : 0.022	—	1 : 0.022	1 : 0.37	1 : 0.67	1 : 1.43
Выход продуктов, мас. %							
Газ	2.52	2.33	2.35	2.16	2.19	2.24	2.26
Гидрогенизат	91.29	96.59	96.55	96.83	97.33	97.23	97.29
НРТ	2.19	0.87	0.94	0.86	0.47	0.46	0.44
Кокс, в т. ч.:	6.19	0.82	1.01	0.93	0.42	0.45	0.37
в составе НРТ	2.19	0.61	0.85	0.78	0.41	0.38	0.36
на стенках реактора	4.0	0.21	0.16	0.15	0.01	0.07	0.01
Свойства гидрогенизата							
Содержание серы, мас. %	2.48	2.75	2.71	2.73	2.54	2.46	2.39
Плотность гидрогенизата при 20°C, г/см ³	0.934	0.968	0.969	0.975	0.973	0.958	0.962
Фракционный состав гидрогенизата, мас. %							
Фракция н.к.—180°C	25.14	15.22	17.87	14.79	13.76	19.45	20.75
Фракция 180–350°C	27.41	14.78	13.10	14.94	15.06	13.66	12.42
Фракция 350–500°C	19.72	24.11	27.20	28.11	28.46	26.19	26.40
Фракция 500°C	27.74	45.89	41.83	42.16	42.72	40.70	40.43
Эффективность							
Конверсия 500°C+ Q, %	71.7	51.12	55.43	55.03	53.6	56.58	56.86

*По данным анализа НРТ.

Содержание кокса в частицах НРТ ($C_{\text{кокса}}$) рассчитывали по формуле:

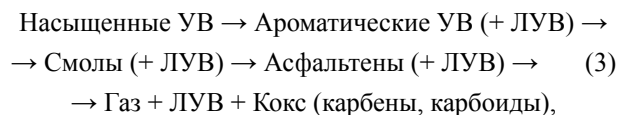
$$C_{\text{кокса}} = \frac{A_{\text{к}}}{A_{\text{бк}}} \times 100,$$

где $A_{\text{к}}$ – содержание углерода в НРТ по данным элементного состава, %, $A_{\text{бк}}$ – содержание углерода в частицах кокса, выделенных из гидрогенизата, полученного в опыте гидроконверсии гудрона без введения катализаторов ($A_{\text{бк}} = 82.5\%$ – табл. 2, оп. № 1).

Дополнительным критерием оценки результатов экспериментов являлся выход кокса, отложившегося на стенках реактора. Эту величину определяли путем взвешивания реактора до и после эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отсутствие катализатора превращение ТНС протекает по схеме термического крекинга [15–17]. Конечные продукты реакций термического крекинга – газ, легкие дистиллятные продукты и кокс:



где ЛУВ – легкие углеводороды с меньшей молекулярной массой, чем исходный компонент.

Гидроконверсия гудрона, содержащего предварительно синтезированную суспензию наноразмерных частиц MoS₂ (оп. 2, 4, табл. 2), протекает с низким, по сравнению с опытом без катализатора, коксообразованием (0.82–0.93%). Увеличение доли никеля в составе катализатора приводит к росту ак-

Таблица 3. Групповой углеводородный состав фракции гидрогенизата н.к.–180°C, %

№ опыта (из табл. 2)	Парафиновые УВ	Нафтеновые УВ				Ароматические УВ
		1*	2*	3*	Σ	
4	48.63	13.40	8.13	2.59	24.12	27.25
5	47.05	15.77	11.63	1.85	29.25	23.70
6	53.10	12.76	9.18	0.65	22.59	24.31
7	53.07	8.78	11.86	1.77	22.41	24.52

*Число нафтенных колец в молекуле.

Таблица 4. Групповой углеводородный состав фракции гидрогенизата 180–350°C, мас. %

№ опыта (из табл. 2)	Парафиновые УВ	Нафтеновые УВ						Ароматические УВ
		1*	2*	3*	4*	5*	Σ	
4	55.26	7.42	10.57	3.37	2.18	0	21.2	23.54
5	50.84	6.40	9.28	9.88	2.19	0	27.75	21.41
6	40.32	7.13	13.26	6.41	2.89	1.49	31.20	18.50
7	50.74	10.33	8.90	7.43	5.07	0	31.73	17.53

*Число нафтенных колец в молекуле.

Таблица 5. Групповой углеводородный состав фракций гидрогенизатов 350–500°C

№ опыта (из табл. 2)	1	2	3	4	5	6	7
Введенные в сырье прекурсоры:							
Mo, ppm	0	1500	0	1500	1500	1500	1500
Ni, ppm	0	0	1500	0	223	445	890
H ₂ O, мас. %	2	0	2	2	2	2	2
Атомное отношение Mo : Ni по данным анализа НРТ	–	1 : 0.022	–	1 : 0.022	1 : 0.37	1 : 0.67	1 : 1.43
Групповой углеводородный состав, мас. %							
Парафино-нафтенные УВ	33.9	38.7	38.3	38.7	40.2	38.6	39.3
Ароматические УВ	52.3	49.1	49.3	49.6	49.2	50.7	49.8
Смоли	13.8	12.3	12.5	11.7	10.6	10.7	10.9

тивности катализатора в реакциях гидрирования, о чем свидетельствуют снижение выхода кокса (табл. 2), а также увеличение доли парафино-нафтенных УВ в дистиллятных фракциях (табл. 3–5). Синергетический эффект промотирования молибденового катализатора никелем наблюдается в оп. 5–7. В тяжелой фракции гидрогенизата с ростом отношения Ni : Mo в составе катализатора происходит значительное снижение содержания смол и асфальтенов (табл. 6). Повышение активности катализатора в реакциях гидрирования подтверждается также снижением содержания серы и плотности гидрогенизатов (табл. 2).

Синтезированный в условиях гидроконверсии из эмульсии водного раствора Ni(NO₃)₂ дисперсный катализатор, содержащий сульфиды никеля, обладает меньшей активностью в реакциях гидрирования, чем MoS₂, промотированный никелем, о чем свидетельствуют выход кокса и групповой состав фракций гидрогенизата (оп. 3, табл. 2–6).

Наблюдаемое увеличение конверсии высокомолекулярных компонентов сырья – смол, асфальтенов, тяжелых ароматических УВ является следствием эффекта промотирования никелем дисперсного MoS₂ (рис. 1). С ростом содержания никеля в соста-

Таблица 6. Групповой углеводородный состав фракций гидрогенизатов 500°C+

№ опыта (из табл. 2)	1	2	3	4	5	6	7
Введенные в сырье прекурсоры:							
Mo, ppm	0	1500	0	1500	1500	1500	1500
Ni, ppm	0	0	1500	0	223	445	890
H ₂ O, мас. %	2	0	2	2	2	2	2
Атомное отношение Mo : Ni по данным анализа НРТ	–	1 : 0.022	–	1 : 0.022	1 : 0.37	1 : 0.67	1 : 1.43
Групповой углеводородный состав, мас. %							
Парафино-нафтеновые УВ	7.8	13.8	11.8	11.2	13.1	19.2	28.3
Ароматические УВ	39.2	49.2	47.6	50.4	52.2	50.3	48.2
Смолы	31.2	26.3	29.7	28.3	26.0	23.2	19.3
Асфальтены	21.9	10.8	11.0	10.1	8.70	7.3	4.2

ве катализатора от 0.075 до 5.06% конверсия смол растет с 42 до 59%, асфальтенов с 3 до 61%.

Результаты исследования фазового состава частиц катализатора (НРТ), выделенных из гидрогенизатов, подтвердили получение дисперсного катализатора, включающего сульфиды молибдена

и никеля (табл. 7). В НРТ частицах катализатора количество никеля несколько выше, чем расчетное, что обусловлено присутствием соединений никеля в исходном гудроне (табл. 1). По данным РФА в составе НРТ присутствуют фазы MoS₂, Ni₃S₄, Ni₃S₂, кокса (графита), парафинов (рис. 2). С увеличением доли никеля в составе катализатора снижается интенсивность рефлексов графита и растет доля парафинов в составе НРТ, что свидетельствует о повышении активности катализатора в реакциях гидрирования продуктов разложения асфальтенов и смол, являющихся основными источниками формирования кокса в термических процессах переработки ТНС. Следует отметить, что в синтезированных катализаторах не установлено присутствия фаз (соединений), включающих одновременно никель и молибден. Этот факт согласуется с данными, полученными в других исследованиях при гидроконверсии ТНС в присутствии дисперсных MoNi-катализаторов [10, 11].

Таким образом, результаты исследования показали, что при промотировании никелем суспензии дисперсного молибденового катализатора, существенно возрастает его активность в реакциях гидроконверсии. В промотированном катализаторе установлено присутствие сульфидов MoS₂, Ni₃S₄, Ni₃S₂. С ростом содержания никеля в составе катализатора увеличивается конверсия высокомолекулярных компонентов ТНС (ароматических углеводородов, смол и асфальтенов), в результате

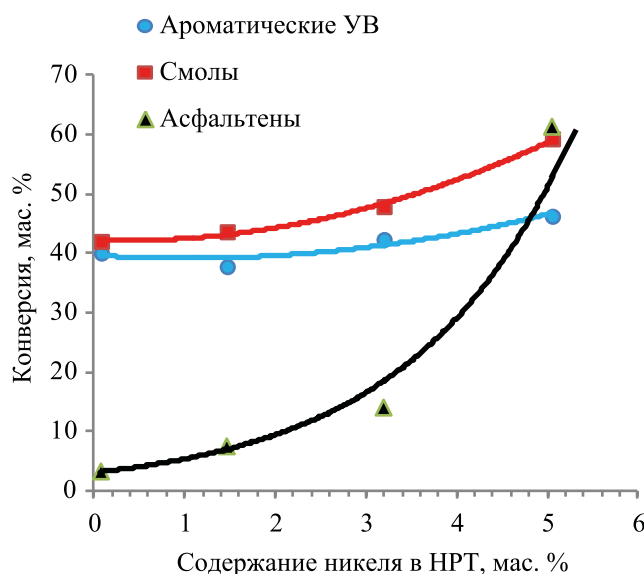


Рис. 1. Зависимость глубины конверсии высокомолекулярных компонентов сырья от количества никеля в НРТ (оп. 4–7).

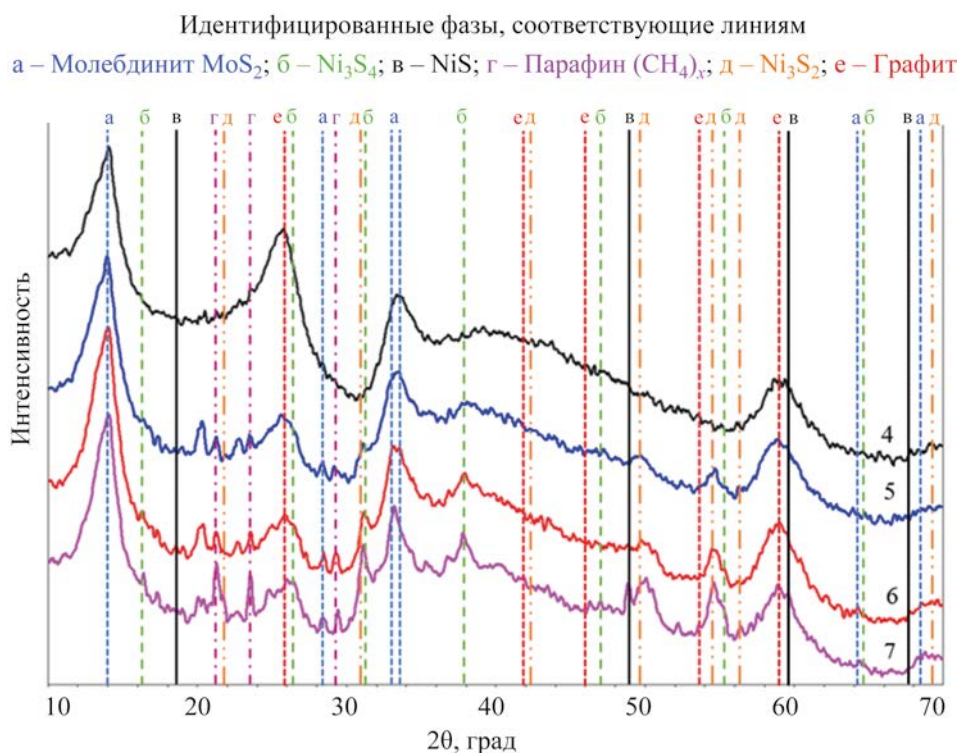
Таблица 7. Результаты исследований состава НРТ, выделенных из гидрогенизатов

№ опыта (из табл. 2)	1	3	3	4	5	6	7
Средний размер частиц, нм	—	425	373	437	455	432	480
Элементный состав, %							
Mo	—	5.99	—	5.59	6.67	7.98	5.94
Ni	0.013	0.087	6.34	0.075	1.47	3.20	5.06
C	82.50	73.50	76.60	74.70	71.40	67.40	67.90
H	4.95	4.71	4.59	4.60	4.54	4.35	4.41
S	3.03	6.44	5.49	5.88	6.13	7.95	7.81
N	1.42	1.32	1.39	1.28	1.32	1.21	1.20
Прочие	8.087	7.95	5.59	7.875	8.47	7.91	7.68
Фактическое атомное отношение Mo : Ni в НРТ	—	—	—	1 : 0.022	1 : 0.37	1 : 0.67	1 : 1.43
Содержание кокса, %*	100	89.10	92.80	90.60	86.60	81.70	82.30

*Рассчитано по формуле (2).

ингибирования реакции полимеризации снижается образование кокса. С увеличением доли никеля в составе катализатора наблюдается рост его каталитической активности в реакциях гидрирования, что

подтверждается увеличением выхода легких дистиллятных фракций, снижением содержания серы в гидрогенизате, изменением группового состава дистиллятных фракций.

**Рис. 2.** Рентгенограммы образцов НРТ, выделенных из гидрогенизатов. Номера рентгенограмм соответствуют номерам опытов в табл. 2.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Кадиев Х.М. является членом редколлегии журнала Нефтехимия. Остальные авторы заявляют об отсутствии других конфликтов интересов, требующих раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зекель Леонид Абрамович, к.т.н., в.н.с., ORCID: <http://orcid.org/000-0003-3336-5367>

Батов Александр Евгеньевич, к.х.н., с.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0802-4077>

Висалиев Мурат Яхьяевич, к.х.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4336-8599>

Дандаев Асхаб Умалтович, к.х.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6644-9287>

Кубрин Никита Александрович, и.о. м.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3639-1317>

Кадиев Хусаин Магамедович, д.х.н., зав. сектором, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8705-114X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ: определение, состояние и перспективы исследований (обзор) // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 1. С. 3–18. <https://doi.org/10.1134/S2414215816010056> [Khadzhiev S.N. Nanoheterogeneous catalysis: Definition, state, and research prospects (Review) // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 6. P. 465–479. <https://doi.org/10.1134/S0965544116060050>].
2. Kang K.H., Tae K.G., Park S., Seo P.W., Seo H., Lee C.W. A review on the Mo-precursors for catalytic hydroconversion of heavy oil // J. Ind. Eng. Chem. 2019. V. 76. P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.022>
3. Kapustin V., Chernysheva E., Khakimov R. Comparison of moving-bed catalytic tar hydrocracking processes // Processes. 2021. V. 9. № 3. P. 500–523. <https://doi.org/10.3390/pr9030500>
4. Chianelli R.R., Siadati M.H., De la Rosa M.P., Behault G., Wilcoxon J.P., Bearden R., Jr., Abrams B.L. Catalytic properties of single layers of transition metal sulfide catalytic materials // Cat. Rev. 2006. V. 48. P. 1–41. <https://doi.org/10.1080/01614940500439776>
5. Kim K.-D., Lee Y.-K. Active phase of dispersed MoS₂ catalysts for slurry phase hydrocracking of vacuum residue // J. Cat. 2019. V. 369. P. 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.10.013>
6. Qian W., Hachiyaa Y., Wang D., Hirabayashi K., Ishihara A., Kabe T., Okazaki H., Adachi M. Elucidation of promotion effect of nickel on Mo/Al₂O₃ and Co-Mo/Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization using a ³⁵S radioisotope tracer method // Applied Catalysis A: General. 2002. V. 227. P. 19–28. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00919-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00919-X)
7. Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Кадиева М.Х., Хаджиев С.Н., Батов А.Е. Квантово-химическое и экспериментальное исследование каталитической активности наноразмерных частиц промотированного никелем дисульфида молибдена в процессе гидроконверсии // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 4. С. 422–429. <https://doi.org/10.1134/S0028242118040093> [Kadiev Kh.M., Gyl'maliev A.M., Kadieva M.Kh., Khadzhiev S.N. Study of the hydrogen activation reaction on nanosized MoS₂ Particles under hydroconversion conditions // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 8. P. 638–645. <https://doi.org/10.1134/S0965544118080091>].
8. Bernard F., Peureux S., Elmouchnino J., Perchec P.L., Vrinat M., Morel F. New developments in deep hydroconversion of heavy oil residues with dispersed catalysts. 1. Effect of metals and experimental conditions // Energy Fuels. 1994. V. 8. № 3. P. 588–592. <https://doi.org/10.1021/ef00045a012>
9. Jeon S.G., Na J.-G., Ko C.H., Yi K.B., Rho N.S., Park S.B. Preparation and application of an oil-soluble como bimetallic catalyst for the hydrocracking of oil sands bitumen // Energy Fuels. 2011. V. 25. P. 4256–4260. <https://doi.org/10.1021/ef200703t>
10. Nguyen T.S., Tayakout-Fayolle M., Lacroix M., Gotte-land D., Aouine M., Bacaud R., Afanasiev P., Geantet Ch. Promotion effects with dispersed catalysts for residue slurry hydroconversion // Fuel. 2015. V. 160. P. 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.012>
11. Vutolkina A., Glotov A., Baygildin I., Akopyan A., Talanova M., Terenina M., Maximov A., Karakhanov E. 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>
12. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Структурно-морфологические особенности формирования полифункциональных нанокатализаторов в среде обращенных микроэмульсий // Нефтехимия. 2013. Т. 53, № 6. С. 403–407. <https://doi.org/10.7868/S0028242113060099> [Khadzhiev S.N., Kadiev Kh.M., Kadieva M.Kh. Structural and morphological features of the formation of polyfunctional nanocatalysts in a reverse microemulsion medium // Petrol. Chemistry.

2013. V. 53. № 6. P. 374–382. <https://doi.org/10.1134/S0965544113060091>].
13. Максимов А.Л., Зекель Л.А., Кадиева М.Х., Гюльмалиев А.М., Дандаев А.У., Батов А.Е., Висалиев М.Я., Кадиев Х.М. Оценка активности дисперсных катализаторов в реакциях гидрокрекинга углеводородного сырья // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 5. С. 516–523. <https://doi.org/10.1134/S0028242119050101> [Maksimov A.L., Zekel' L.A., Kadieva M.Kh., Gyul'maliev A.M., Dandaev A.U., Batov A.E., Visaliev M.Ya., Kadiev Kh.M. Assessment of the activity of dispersed catalysts in hydrocracking reactions of hydrocarbonaceous feedstock // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. P. 968–974. <https://doi.org/10.1134/S096554411909010XA>].
14. Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кадиева М.Х., Гюльмалиев А.М., Батов А.Е., Висалиев М.Я., Дандаев А.У., Магоматов Э.Э., Кубрин Н.А. Влияние условий гидроконверсии на состав и свойства формирующегося *in situ* ультрадисперсного Мо-содержащего катализатора // Наногетерогенный катализ. 2020. Т. 5. № 2. С. 140–149. <https://doi.org/10.1134/S2414215820020057> [Kadiev Kh.M., Zekel' L.A., Kadieva M.Kh., Gyul'maliev A.M., Batov A.E., Visaliev M.Ya., Dandaev A.U., Magomadov E.E., Kubrin N.A. Effect of hydroconversion conditions on the composition and properties of an ultrafine Mo-containing catalyst formed *in situ* // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 10. P. 1154–1163. <https://doi.org/10.1134/S0965544120100059>].
15. Tankov I., Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R., Sharafutdinov I., Nikolova R., Veli A., Mitkova M., Yordanov D., Rudnev N., Stanulov K., Toteva V. Reactivity of heavy oils in catalytic and thermal cracking. Part II: SARA fractions and heavy oils // Oxidation Communications. 2017. V. 40. № 3. P. 1191–1208.
16. Joshi J.B., Pandit A.B., Kataria K.L., Kulkarni R.P., Sawarkar A.N., Tandon D., Ram Y., Kumar M.M. Petroleum residue upgradation via visbreaking: a review // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 8960–8988. <https://doi.org/10.1021/ie0710871>
17. Rahimi P., Dettman H., Nowlan V., DelBianco A. Molecular transformation during heavy oil upgrading // Prep. Div. Petr. Chem., Am. Chem. Soc. National Meeting, San Francisco, CA, 1997. P. 23–26.