

УДК 544.478:66.092.094.25

ИЗУЧЕНИЕ ПРОМОТИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ КОБАЛЬТА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

© 2024 г. Х. М. Кадиев¹, А. Е. Батов^{1,*}, Л. А. Зекель¹, Н. А. Кубрин¹,
М. Я. Висалиев¹, А. У. Дандаев¹

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

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

Поступила в редакцию 13.05.2024

После доработки 02.12.2024

Принята к публикации 02.12.2024

Изучена каталитическая активность синтезированных суспензий частиц промотированного кобальтом дисульфида молибдена в реакциях гидроконверсии вакуумного остатка нефти. Суспензии частиц катализаторов получали из обратных эмульсий водных растворов прекурсоров — парамолибдата аммония, нитрата или ацетата кобальта непосредственно в сырье (*in situ*). Использовали два метода синтеза промотированного катализатора: последовательный или одновременный ввод прекурсоров в дисперсионную среду. Выделенные из гидрогенизаторов нерастворимые в толуоле частицы (НРТ), содержащие отработанный катализатор, имели размеры от 380 до 410 нм и содержали кристаллические фазы MoS₂, MoO₃, Co₉S₈. Установлено, что промотированный кобальтом дисперсный катализатор обладает максимальной активностью в реакциях гидрообессеривания и гидрирования при увеличении содержания кобальта до 33 ат.%. Наблюдаемый эффект обусловлен образованием на поверхности частиц MoS₂ фазы переменного состава Mo–Co–S, не идентифицируемой методами РФА. При дальнейшем повышении концентрации промотора в результате блокировки поверхности частиц MoS₂ кристаллами Co₉S₈ снижается активность катализатора в реакциях гидрообессеривания и гидрирования высокомолекулярных компонентов сырья, растет коксообразование и снижается доля парафино-нафтоновых углеводородов в гидрогенизате.

Ключевые слова: дисперсный катализатор; обратная эмульсия; гидроконверсия; промотирование кобальтом

DOI: 10.56304/S2414215824020072; EDN: XZSMTD

Введение промотирующих добавок — сульфидов никеля и кобальта в состав сульфидно-молибденовых традиционных катализаторов на твердом носителе позволяет существенно повысить их активность в процессах гидроочистки нефтяных дистиллятных фракций от гетероатомных соединений и широко используются в промышленных процессах.

Согласно экспериментальным данным сульфиды Ni или Co, находящиеся на краях пластин MoS₂, изменяют электронную плотность атомов молибдена, что приводит к ослаблению связи сера–металл. Как следствие, атомы серы, связанные с атомом молибдена, становятся более подвижными. Ослабление связи сера–металл приводит к увеличению количества вакансий (активных центров) на краях пластин MoS₂ и росту активности катализаторов в реакциях гидрирования и гидрообессеривания [1–4].

В отличие от дистиллятных фракций тяжелое нефтяное сырье (ТНС) — вакуумные остатки, природные битумы, тяжелые нефти — содержит высокомолекулярные компоненты, которые при термической переработке приводят к образованию продуктов конденсации (кокс). Поэтому основной задачей гидроконверсии ТНС является получение максимального количества дистиллятных фракций при минимальном выходе конечных продуктов термического крекинга смол и асфальтенов — газа и кокса. По этой причине используемый катализатор должен обладать максимальной активностью в реакциях гидрирования продуктов деструкции высокомолекулярных компонентов сырья. Традиционные катализаторы гидроочистки на носителях не эффективны для переработки тяжелого сырья из-за быстрой дезактивации продуктами термической

деструкции смол и асфальтенов (коксом). Для этой цели в последние годы предложены технологические процессы гидроконверсии с использованием суспензий дисперсных катализаторов [5]. Такой вариант гидроконверсии обеспечивает равномерное распределение частиц катализатора в реакционном объеме, максимальный контакт активных частиц катализатора с ингредиентами сырьевой смеси, способствует снижению коксообразования и дезактивации катализатора. Наибольшую эффективность в процессах гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья (ТНС) проявляют суспензии сульфидов Мо. Такие каталитические системы нашли применение в ряде промышленных процессов переработки вакуумных остатков и тяжелых нефтей [6, 7].

Сравнительно мало данных о влиянии металлов-промоторов на активность дисперсных молибден-сульфидных катализаторов гидроконверсии ТНС. В ряде исследований при синтезе дисперсных катализаторов использовали маслорастворимые прекурсоры — органические комплексы Мо, Ni, Со. Отмечается, что при замене части Мо в составе дисперсных катализаторов на Ni или Со наблюдалось незначительное увеличение показателей поглощения водорода, степени гидрообессеривания и конверсии сырья, снижался выход продуктов уплотнения (кокса) [8, 9].

В работе [10] проведена сопоставительная оценка катализаторов — индивидуальных сульфидов Мо, Ni, Со, полученных в условиях гидроконверсии вакуумного остатка нефти из маслорастворимых прекурсоров — октоатов Мо, Ni, Со. Установлено, что в условиях гидроконверсии вакуумного остатка из прекурсоров формируются суспензии MoS_2 , Co_9S_8 и Ni_3S_2 . Показано, что в ряду MoS_2 , Co_9S_8 , Ni_3S_2 снижается выход дистиллятной фракции и растут выходы газа и кокса. Эти результаты свидетельствуют о снижении в этом ряду активности катализаторов в реакциях гидрирования.

В известных исследованиях при синтезе промотированных дисперсных катализаторов использовали растворимые в ТНС прекурсоры — органические комплексы Мо, Ni, Со. Для получения суспензий, промотированных дисперсных молибден-сульфидных катализаторов, могут быть использованы более доступные прекурсоры на основе водорастворимых солей Мо, Ni и Со. В этом варианте синтеза катализатора водные растворы прекурсоров эмульгируют в сырье. В процессе гидроконверсии из обратной эмульсии водного раствора прекурсора в реакционной зоне формируется суспензия наноразмерных частиц сульфидно-молибденового катализатора. Эффект промотирования никелем сульфидно-молибденовых дисперсных катализаторов, синтезированных таким методом, рассмотрен в работе [11].

Как установлено, с ростом содержания никеля в составе суспензии катализатора до определенного предела увеличивается конверсия высокомолекулярных компонентов ТНС (ароматических углеводородов, смол и асфальтенов), снижается образование кокса. Изучение влияния на каталитические свойства суспензий MoS_2 с использованием Со в качестве промотора в процессе гидроконверсии ТНС не проводилось.

Цель данной работы — исследование промотирующего действия соединений Со на активность синтезированного эмульсионным методом дисперсного сульфидно-молибденового катализатора на результаты гидроконверсии ТНС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья использовали вакуумный остаток дистилляции нефти — гудрон с Нижнекамского нефтеперерабатывающего завода (табл. 1). Для приготовления растворов прекурсоров катализатора использовали: дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72); парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ПМА, ГОСТ 3765-78); нитрат кобальта (ГОСТ 4055-78); ацетат кобальта (ГОСТ 5861-79); водный раствор аммиака (ГОСТ 3760-79). Для гидроконверсии использовали водород из баллонов (ГОСТ Р 51673-2000).

Для получения наноразмерного Мо-Со-содержащего катализатора использовали метод последовательного ввода прекурсоров [12]. Обратную эмульсию первого компонента (парамолибдата аммония) подвергали термической обработке в атмосфере водорода и сероводорода с получением суспензии наноразмерных частиц MoS_2 . Методика синтеза *ex situ* описана в [11]. Затем навеску полученной суспензии смешивали с гудроном с получением требуемой концентрации молибдена (1500 ppm). В полученной смеси эмульгировали второй компонент — водные растворы нитрата или ацетата кобальта в заданных отношениях Мо : Со. В условиях гидроконверсии формировалась дисперсия катализатора, ядро которых представляло собой MoS_2 , а формирующиеся в условиях гидроконверсии сульфиды кобальта входили в состав поверхностного слоя частицы катализатора.

Эмульгирование водных растворов прекурсоров в гудроне проводили при 80°C в течение 40 мин с использованием роторно-кавитационного диспергатора. Гудрон, содержащий суспензию MoS_2 и эмульсию нитрата кобальта, подвергали гидроконверсии.

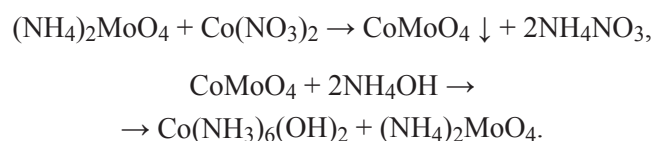
Гидроконверсию проводили на установке с вертикальным проточным реактором в восходящем

Таблица 1. Свойства исследованного гудрона

Показатель	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-нафтеновые углеводороды, мас. %	12.8
Ароматические углеводороды, мас. %	57.4
Смолы, мас. %	25.6
Асфальтены, мас. %	4.3
Содержание металлов, ppm:	
V	230
Ni	78

потоке по методике, описанной авторами ранее [13] при температуре 430°C, давлении водорода 7.0 МПа, объемной скорости сырья 1 ч⁻¹, соотношении H₂ : сырье = 1000 нл/л.

В двух опытах использовали другой метод получения промотированного катализатора: в гудроне эмульгировали водный раствор, содержащий смесь парамолибдата аммония и нитрата кобальта в атомном соотношении Mo : Co = 2 : 1. Так, например, в оп. 9 для предотвращения образования осадка молибдата кобальта вводили водный раствор аммиака:



Принципиальная технологическая схема лабораторного стенда гидроконверсии и методика эксперимента аналогичны, приведенным в [11]. Жидкий продукт гидроконверсии (гидрогенизат) подвергали атмосферно-вакуумной разгонке и определяли выход отдельных фракций. Использованные методы исследований фракций аналогичны приведенным в [11].

Конверсию сырья (Q) рассчитывали по уравнению:

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

где M₅₀₀₍₁₎ и M₅₀₀₍₂₎ — масса фракции 500°C+ в гудроне и гидрогенизате соответственно.

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

$$C_{\text{кокса}} = A_{\text{к}} \cdot 100/A_{\text{бк}}, \quad (2)$$

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

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

Фазовый состав отработанного катализатора в НРТ исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Rotaflex D/Max-RC (Rigaku, Япония) с вращающимся медным анодом и вторичным графитовым монохроматором (длина волны CuK_α-излучения 0.1542 нм) в геометрии Брэгга–Брентано в режиме непрерывного θ–2θ сканирования в угловом диапазоне 2θ = 10°–80°, скорость сканирования 2°/мин, шаг сканирования — 0.04° (рис. 1). Обработка экспериментальных дифрактограмм велась в программе MDI Jade 6.5, фазовый состав был идентифицирован с использованием базы дифракционных данных ICDD PDF-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов представлены в табл. 2. Синтезированные эмульсионным методом дисперсные сульфиды кобальта (оп. 6 и 7) проявляют каталитическую активность в реакциях гидрирования и гидрообессеривания ТНС, о чем свидетельствует более низкий выход кокса и содержание серы в гидрогенизате по сравнению с опытом без катализатора (оп. 1). Следует отметить, что активность дисперсных сульфидов кобальта, формирующихся из эмульсий нитрата или ацетата кобальта, ниже, чем активность дисперсного MoS₂ как в реакциях гидрирования, так в реакциях гидрообессеривания, о чем свидетельствует сопоставление выходов кокса и содержания серы в гидрогенизате (оп. 2, 6 и 7).

Для оценки промотирующего эффекта кобальта в реакциях гидроконверсии выполнена серия экспериментов с различным соотношением Co : Mo в составе суспензии катализатора (оп. 2–6). По данным РФА в составе дисперсных катализаторов присутствуют кристаллические фазы MoS₂, Co₉S₈, MoO₃, (NH₄)₂SO₄, графита (рис. 1).

Таблица 2. Гидроконверсия гудрона в присутствии дисперсных катализаторов, содержащих кобальт. Условия опытов: температура 430°C, давление водорода 7 МПа, объемная скорость сырья 1 ч⁻¹, соотношение H₂ : сырье = 1000 нл/л. Во всех опытах сырьевая эмульсия содержала 2% воды

Номера опытов	1	2	3*	4*	5*	6*	7**	8***	9****
Метод синтеза	—	Последовательный ввод компонентов					Эмульгирование смеси прекурсоров		
Содержание в сырье, ppm: Мо	0	1500	1500	1500	1500	0	0	1500	1500
Со	0	0	230	460	920	1500	1500	460	460
Доля Со в составе катализатора, ат.%	0	0	20	33	50	100	100	33	33
Средний размер частиц в НРТ, нм	—	410	438	423	367	386	428	379	297
Выход продуктов, мас.%									
Газ	2.52	2.38	2.09	2.54	2.19	2.25	2.24	2.34	2.23
Гидрогенизат	91.29	96.83	97.17	96.74	97.29	96.58	96.24	97.23	97.19
НРТ	2.19	0.68	0.54	0.46	0.67	0.91	1.41	0.36	0.48
Кокс на стенках реактора	4.00	0.11	0.20	0.26	0.21	0.26	0.11	0.37	0.29
Кокс в составе НРТ	2.19	0.61	0.43	0.39	0.51	0.76	1.26	0.16	0.28
Кокс всего	6.19	0.72	0.63	0.65	0.72	1.02	1.37	0.53	0.57
Свойства гидрогенизата									
Содержание серы, мас.%	2.82	2.63	2.62	2.52	2.6	2.71	2.62	2.76	2.67
Плотность гидрогенизата при 20°C, г/см ³	0.934	0.958	0.965	0.957	0.953	0.955	0.967	0.954	0.961
Фракционный состав гидрогенизата мас. %:									
Фракция н.к.–180°C	25.14	13.55	14.15	15.94	15.25	17.71	15.82	14.22	13.59
Фракция 180–350°C	27.41	18.93	18.94	16.36	16.66	15.67	18.03	16.92	18.67
Фракция 350–500°C	19.72	26.86	25.02	27.43	25.79	27.22	26.25	24.06	23.14
Фракция >500°C	27.74	40.66	41.89	40.27	42.3	39.4	39.9	44.79	44.6
Эффективность									
Конверсия 500°C+, %	71.69	56.72	55.18	57.23	54.85	58.00	57.46	52.27	52.44

* Прекурсор — Co(NO₃)₂.

** Прекурсор — Co(CH₃CO)₂.

*** Прекурсор — смесь (NH₄)₂MoO₄ Co(NO₃)₂.

**** Прекурсор — смесь (NH₄)₂MoO₄ + Co(NO₃)₂ + NH₄OH.

Таблица 3. Содержание серы в продуктах гидроконверсии

Опыт	2	3	4	5	6	7	8	9
Доля Со в катализаторе, ат.%	0.0	20.0	33.3	50.0	100.0	100.0	33.3	33.3
Гидрогенизат	2.63	2.62	2.52	2.6	2.71	2.62	2.76	2.67
Фракция н.к.–180°C	0.82	1.12	1.04	1.31	1.07	1.00	0.71	0.82
Фракция 180–350°C	2.09	2.05	1.99	2.18	2.22	2.12	1.84	2.09
Фракция 350–500°C	2.34	2.3	2.21	2.22	2.24	2.37	1.82	2.24
Фракция 500°C+	3.57	3.44	3.39	3.52	3.88	3.56	4.17	3.61
Гидрообессеривание, мас.%	20.3	20.6	23.6	21.2	17.9	20.6	16.4	19.1

Номера рентгенограмм соответствуют номерам опытов в табл. 2.

Конверсия гудрона в малой степени зависит от соотношения металлов в составе катализатора (табл. 2). Зависимости содержания серы в гидрогенизате и во фракциях гидрогенизата носят экстремальный характер с минимумом при содержании

кобальта в составе катализатора 33 ат.%. (табл. 2, 3, рис. 2–6). При увеличении содержания кобальта в составе катализатора более 33 ат.% снижается активность катализатора в реакциях гидрирования, о чем свидетельствует снижение содержания парафино-нафтеновых углеводородов в гидрогенизате (рис. 7).

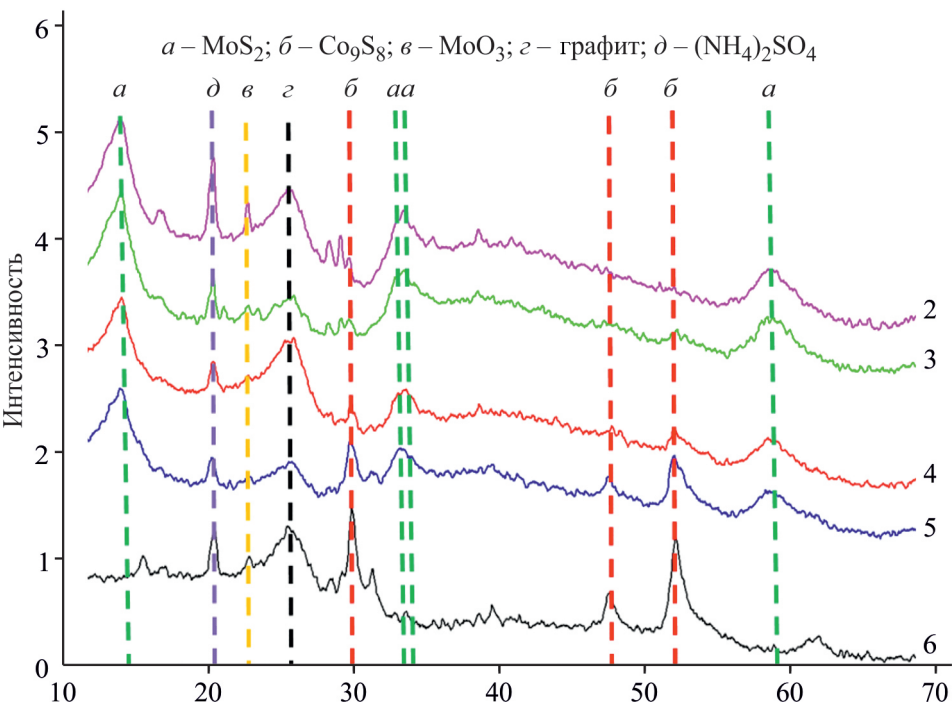


Рис. 1. Дифрактограммы образцов НРТ, выделенных из гидрогенизата.

Таблица 4. Групповой состав фракции гидрогенизата 500°С+

Опыт	2	3	4	5	6	7	8	9
Доля Со в составе катализатора, ат.%	0.0	20.0	33.3	50.0	100	100	33.3	33.3
Парафино-нафтяные УВ, мас.%	13.8	13.0	13.1	13.0	11.5	11.8	13.9	13.8
Ароматические УВ, мас.%	49.2	49.4	47.2	47.3	45.6	43.0	46.6	47.5
Смолы, мас.%	26.3	26.5	28.5	28.3	30.3	31.7	28.2	27.8
Асфальтены, мас.%	10.7	11.1	11.2	11.4	12.6	13.5	11.3	10.9

Полученные результаты свидетельствуют о наличии промотирующего эффекта сульфидов кобальта в реакциях гидрирования и гидрообессеривания при гидроконверсии с использованием дисперсного MoS₂. С увеличением доли кобальта в составе

катализатора до 33 ат.% растет эффективность десульфуризации гидрогенизата и его фракций. Наблюдаемый эффект обусловлен образованием на

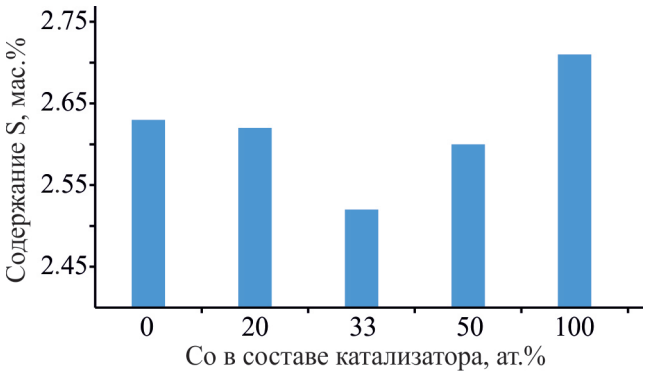


Рис. 2. Зависимость содержания серы в гидрогенизате от доли промотора в составе катализатора.

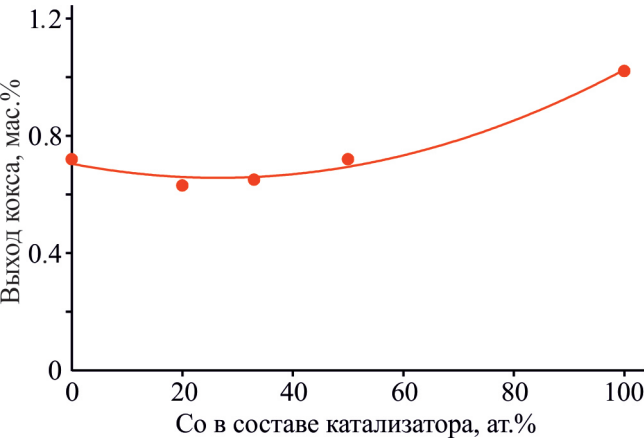


Рис. 3. Зависимость выхода кокса от доли промотора в составе катализатора.

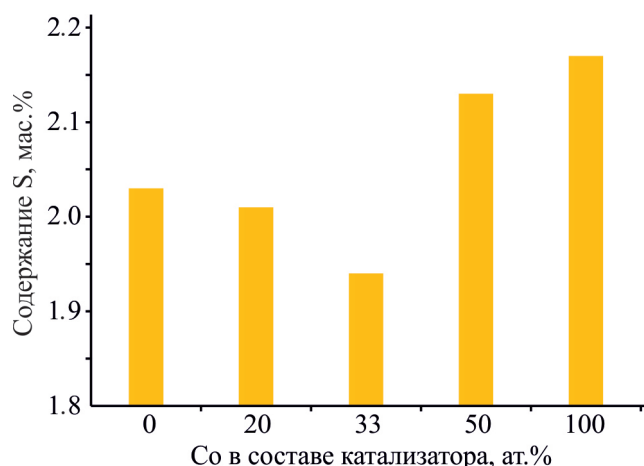


Рис. 4. Зависимость содержания серы во фракции 180–350°C от доли промотора в составе катализатора.

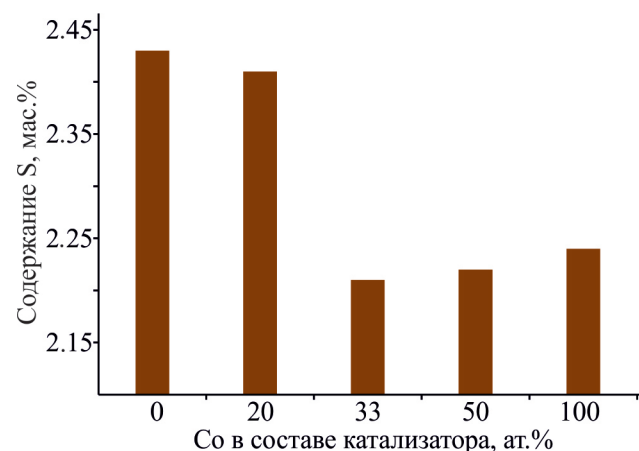


Рис. 5. Зависимость содержания серы во фракции 350–500°C от доли промотора в составе катализатора.

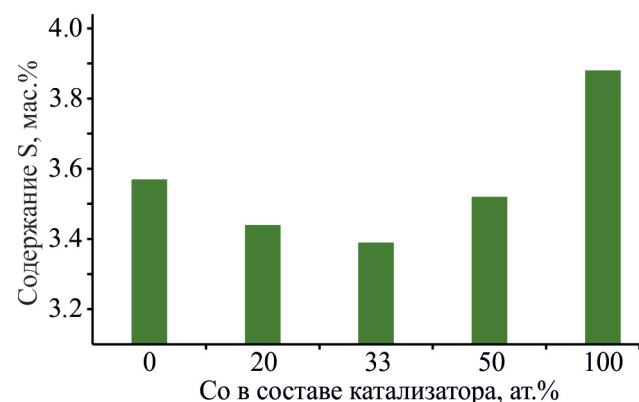


Рис. 6. Зависимость содержания серы во фракции 500°C+ от доли промотора в составе катализатора.

поверхности кристаллов MoS_2 фазы переменного состава Mo-Co-S , не идентифицируемой методами РФА [4, 14].

При дальнейшем увеличении доли Co происходит снижение эффективности катализатора в реакциях гидрообессеривания и гидрирования. По-видимому, этот эффект обусловлен блокированием активных каталитических центров на поверхности кристаллов MoS_2 , участвующих в реакциях гидрирования, избытком кристаллов Co_9S_8 [3]. Об этом свидетельствуют рост выхода кокса, увеличение содержания во фракции 500°C+ смол и асфальтенов, снижение содержания парафино-нафтеновых углеводородов (рис. 7–9).

В оп. 8 и 9 для получения промотированного кобальтом сульфидно-молибденового катализатор в сырье вводили водный раствор, содержащий оба компонента катализатора. Такой метод позволяет в максимальной степени равномерно распределить сульфиды Mo и Co в объеме частицы катализатора. Кроме того, такой метод синтеза приводит к сниже-

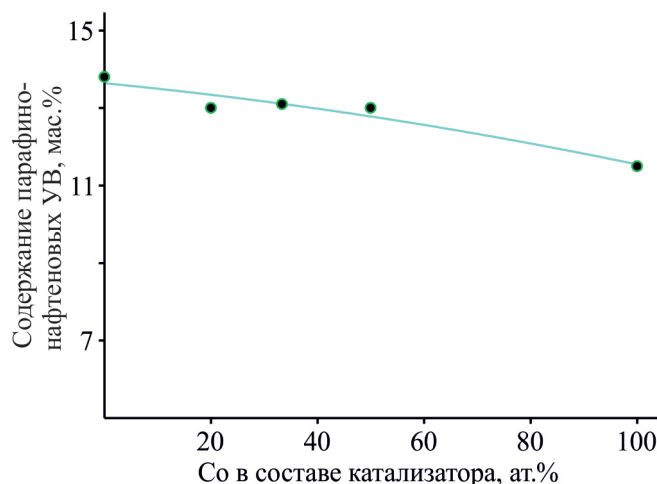


Рис. 7. Содержание парафино-нафтеновых углеводородов во фракции 500°C+.

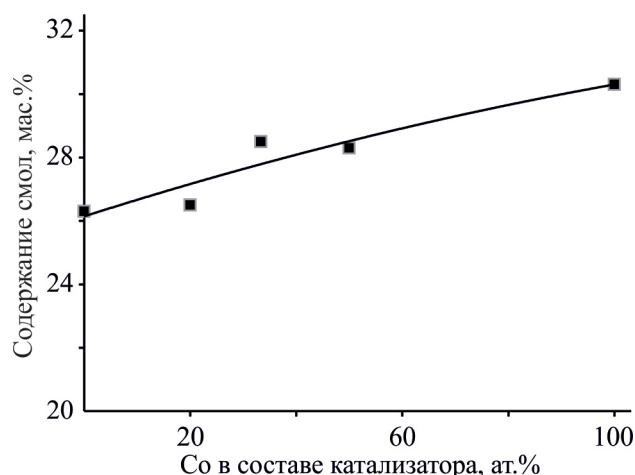


Рис. 8. Содержание смол во фракции 500°C+.

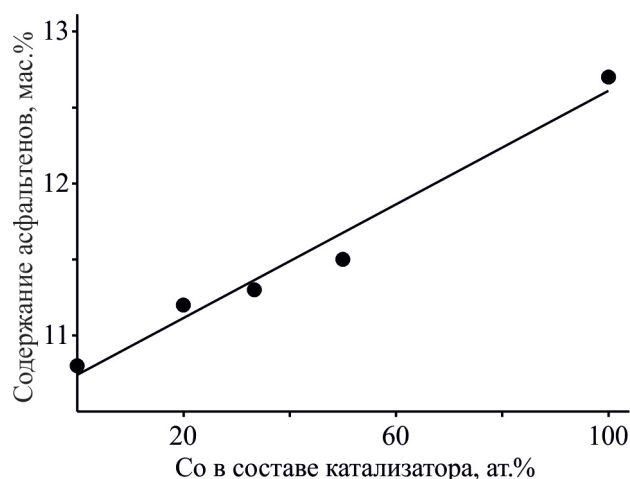


Рис. 9. Содержание асфальтенов во фракции 500°C+.

нию размеров кристаллитов MoS_2 , и, как следствие, увеличению числа активных каталитических центров на единицу массы катализатора и росту активности катализаторов в реакциях гидрирования. Действительно, в оп. 8 и 9 содержание кокса в составе НРТ и общий выход кокса были ниже, чем в опыте с использованием катализатора, синтезированного последовательным вводом (оп. 4). Снижение содержания кокса в частицах НРТ привело к уменьшению средних размеров частиц катализатора, что также способствует росту активности катализатора (табл. 2). При этом следует отметить, что активность промотированных катализаторов в реакциях гидрообессеривания была ниже, чем в оп. 4.

Выполненные исследования позволили оценить влияние промотирования дисперсного сульфидно-молибденового катализатора сульфидом кобальта на активность в реакциях гидрообессеривания и гидрирования компонентов ТНС. В экспериментах с использованием катализаторов, синтезированных последовательным методом ввода компонентов, увеличение доли промотора до содержания 33 ат.% привело к снижению содержания серы в гидрогенизате и его фракциях. Это однозначно свидетельствует о наличии промотирующего эффекта кобальта в реакциях гидрообессеривания. В составе катализатора установлено присутствие одновременно кристаллической фазы, включающей молибден и кобальт, при концентрации Co 33 ат.%. При дальнейшем увеличении доли Co интенсивность характерных сигналов кристаллов Co_9S_8 резко возрастает и происходит снижение эффективности катализатора в реакциях гидрообессеривания. Этот эффект может быть обусловлен блокированием избытком кристаллов Co_9S_8 каталитически активных центров на поверхности кристаллов MoS_2 , участвующих в реакциях гидрирования.

Промотирование сульфидно-молибденового катализатора кобальтом снижает его активность в реакциях гидрирования, о чем свидетельствует рост выхода продуктов уплотнения, смол и асфальтенов, снижение в составе фракции 500°C+ гидрогенизата доли парафино-нафтеновых углеводородов.

Промотированный кобальтом сульфидно-молибденовый катализатор, полученный одновременным вводом компонентов катализатора в форме эмульсии смешанного водного раствора, характеризуется более высокой степенью дисперсности частиц катализатора, способствующей снижению коксообразования, однако активность катализатора в реакциях гидрообессеривания ниже, чем катализатора, синтезированного методом последовательного ввода компонентов.

Таким образом, добавление солей кобальта к суспензионному молибденсодержащему катализатору влияет на каталитические свойства бикомпонентных катализаторов, получаемых из водорастворимых прекурсоров. Оптимальное содержание Co в составе катализатора 33 ат.% обеспечивает снижение выхода кокса и снижение содержания серы в продуктах реакции. Дальнейшее повышение Co приводит к ухудшению гидрирующих и гидрообессеривающих свойств катализатора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кадиев Хусаин Магамедович, д.х.н., зав. сектором,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8705-114X>

Батов Александр Евгеньевич, к.х.н., с.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0802-4077>

Зекель Леонид Абрамович, к.т.н., в.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3336-5367>

Кубрин Никита Александрович, н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3639-1317>

Висалиев Мурат Яхьяевич, к.х.н., с.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4336-8599>

Дандаев Асхаб Умалтович, к.х.н., м.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6644-9287>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chianelli R.R., Siadati M.H., De la Rosa M.P., Berhault G., Wilcoxon J.P., Jr R.B., 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>
2. Egorova M., Prins R. The role of Ni and Co promoters in the simultaneous HDS of dibenzothiophene and HDN of amines over Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts // *J. of Catalysis*. 2006. V. 241. P. 162–172.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.04.011>
3. Sulfidation state and sulfur behavior on Mo-based HDS catalyst supported on TiO₂ using ³⁵S tracer methods // *J. Jap. Petr. Inst.* 2008. V. 51. N 2. P 73–82.
<https://doi.org/10.1627/jpi.51.73>
4. Yoosuk B., Kim J. H., Song Ch., Ngamcharussrivichai Ch., Prasassarakich P. Highly active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene // *Cat. Today*. 2008. V. 130. P. 14–23.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.07.003>
5. 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. N 6. P. 465–479.
<https://doi.org/10.1134/S0965544116060050>].
6. 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>
7. Kapustin V., Chernysheva E. Khakimov R. Comparison of moving-bed catalytic tar hydrocracking processes // *Processes*. 2021. V. 9. N 3. P. 500–523.
<https://doi.org/10.3390/pr9030500>
8. 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 Co–Mo bimetallic catalyst for the hydrocracking of oil sands bitumen // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 4256–4260.
<https://doi.org/10.1021/ef200703t>
9. Nguyen T.S., Tayakout-Fayolle M., Lacroix M., Gotteland 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>
10. Sung-Ho Kim, Ki-Duk Kim, Donghun Lee, Yong-Kul Lee. Structure and activity of dispersed Co, Ni, or Mo sulfides for slurry phase hydrocracking of vacuum residue // *J. Catal.* 2018. V. 364. P. 131–140.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.05.002>
11. Zekel L.A., Batov A.E., Visaliev M.Ya., Kubrin N.A., Dandaev A.U., Kadiev Kh.M. Effects of nickel promotion on the catalytic performance of *in situ* synthesized suspensions of molybdenum disulfide nanoparticles // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. N 9. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1134/S0965544123060300>
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. 421–430.
<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. N 6. P. 374–382.
<https://doi.org/10.1134/S0965544113060091>].
13. Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кадиева М.Х., Гюльмалиев А.М., Батов А.Е., Висалиев М.Я., Дандаев А.У., Магомедов 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. N 10. P. 1154–1163.
<https://doi.org/10.1134/S0965544120100059>].
14. Haandel L., Smolentsev G., Bokhoven J.A., Hensen E.J.M., Weber T. Evidence of octahedral Co–Mo–S sites in hydrodesulfurization catalysts as determined by resonant inelastic X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy // *ACS Catal.* 2020. V. 10. P. 10978–10988.
<https://dx.doi.org/10.1021/acscatal.0c03062>