

ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ СТРУКТУРЫ КЕГГИНА КАК ПРЕКУРСОРЫ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИБЕНЗОТИОФЕНА И НАФТАЛИНА НА НЕПРОМОТИРОВАННЫХ Мо–V-КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2022 г. В. В. Тимошкина^{1,*}, С. В. Юдинцев¹, Е. Д. Френкель¹, Ал. А. Пимерзин^{1,2}

¹ Самарский государственный технический университет, г. Самара, 443100 Россия

² ООО «Газпромнефть - промышленные инновации», г. Санкт-Петербург, 197350 Россия

*E-mail: aquariusviktoria@mail.ru

Поступила в редакцию 7 апреля 2022 г.

После доработки 24 мая 2022 г.

Принята к публикации 8 июня 2022 г.

Синтезированы смешанные PMoV-гетерополикислоты структуры Кеггина $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ ($x = 1-6$) и модифицированные сульфидные катализаторы на их основе; определены их физико-химические характеристики и исследованы каталитические свойства в реакциях гидродесульфуризации (ГДС) дибензотиофена (ДБТ) и гидрирования нафталина. Установлено, что модифицирование Mo-содержащих катализаторов ванадием путем пропитки раствором смешанных гетерополикислот приводит к увеличению их каталитической активности в исследованных реакциях, а также к повышению селективности протекания реакции ГДС ДБТ по маршруту прямого удаления серы.

Ключевые слова: гидродесульфуризация, гидрирование, дибензотиофен, гетерополикислоты, молибден, ванадий

DOI: 10.31857/S0028242122050082, **EDN:** JDVDWE

Каталитические гидропроцессы являются одними из наиболее важных в современной нефтепереработке. Они позволяют удалять нежелательные, например, серосодержащие соединения из нефтяных фракций и повышать качество товарных продуктов [1]. В связи с непрерывным ужесточением экологических требований, предъявляемым к моторным топливам, необходимо постоянно оптимизировать существующие технологии гидрооблагораживания, поэтому наиболее логичным направлением оптимизации является совершенствование катализаторов. Необходимо создание новых каталитических систем, позволяющих получать гидрогенизаты с ультранизким содержанием серы, даже при ухудшении качества перерабатываемого сырья [2].

Гетерополисоединения (ГПС) представляют собой класс неорганических соединений, обладающих разнообразием молекулярной структуры

и широким диапазоном свойств, которые находят свое применение в различных областях науки – химии, биологии, медицине, материаловедении, в частности используются в катализе [3]. Многочисленные исследования посвящены изучению окислительно-восстановительных и кислотных свойств ГПС, которые напрямую связаны с их составом. Вследствие своей стабильности и простоты получения наиболее распространены ГПС структуры Кеггина, которые на протяжении нескольких десятилетий активно используются в качестве предшественников активной фазы катализаторов гидроочистки [2]. Структурная форма анионов α -Кеггина общей формулы $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, где X – гетероатом (чаще всего это P^{5+} , Si^{4+} или B^{3+}), M – атом присоединения (наиболее распространены Mo и W), самоорганизуется в кислотном водном растворе и является наиболее стабильной структурой полиоксометаллатных катализаторов [4].

Современные катализаторы гидроочистки обычно включают в свой состав соединения $\text{Co}(\text{Ni})$ и $\text{Mo}(\text{W})$, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ из водорастворимых солей, например молибдата аммония и нитрата никеля [5]. Неоднократно показано, что замена традиционных прекурсоров на $\text{Mo}(\text{W})$ -содержащие ГПС улучшает каталитические характеристики катализаторов гидроочистки [6–8]. Разнообразие структур и составов ГПС позволяет получить комплексы, содержащие как атомы основных активных элементов, так и элементов-промоторов, варьируя их соотношения [9]. Еще одним способом повышения активности катализаторов гидроочистки является введение в их состав неорганических модификаторов [10]. Применение смешанных сульфидов типа $\text{Co}(\text{Ni})\text{XMoS}$, где X – d-металл, – один из эффективных подходов к улучшению каталитических свойств [11].

Согласно последним литературным данным установлено, что добавление небольших количеств ванадия в состав катализаторов гидроочистки увеличивает их активность [12–15]. Увеличение каталитической активности может быть достигнуто путем:

- применения ванадия в качестве модифицирующей добавки [12];
- использования сложных металлических композиций [13];
- применения ГПС как предшественников активной фазы [14];
- изменения способа активации [15] и др.

В данном научном исследовании реализована комбинация двух методов увеличения эффективности катализаторов: синтез смешанных ГПС, включающих в свой состав не только активный металл – Mo, но и металл-модификатор, V.

Цель работы – синтез и исследование физико-химических характеристик и каталитических свойств сульфидных катализаторов, на основе V-содержащих ГПС структуры Кеггина, а также сравнение эффективности синтезированных и традиционно-применяемых катализаторов в реакциях гидродесульфуризации ДБТ и гидрирования нафталина.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексные кислоты, анион которых образован двумя различными кислотообразующими оксидами (PMoV -ГПК) состава $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ структуры Кеггина (где $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) были синтезированы по методике [16]. На первом этапе V_2O_5 растворяют в охлажденном растворе H_2O_2 с получением пероксованадиевых соединений, которые затем самопроизвольно разлагаются с образованием раствора $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. Последний стабилизируют добавлением H_3PO_4 , получая раствор $\text{H}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$. Этот раствор вводят в кипящую водную суспензию $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MoO}_3$, при упаривании которой MoO_3 постепенно растворяется, образуя раствор PMoV -ГПК. Далее полученный 0.2 М раствор концентрируют путем упаривания и из полученного концентрата готовят пропиточный раствор.

PMoV -катализаторы получали методом однократной пропитки носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) по влагоемкости раствором ГПК с заданным составом. Образцы сравнения готовили на основе фосфорномолибденовой кислоты и метаванадата аммония. После пропитки образцы сушили при температурах 60 и 80°C по 2 ч и при 110°C – 6 ч. Содержание активных металлов было выбрано на основе опубликованных литературных данных и результатов собственных исследований [17, 18] Количество металлов в синтезированных катализаторах контролировали методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА), используя прибор-анализатор EDX800HS Shimadzu.

Текстурные характеристики приготовленных катализаторов были определены методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Quantachrome Autosorb-1. Удельную площадь поверхности катализаторов определяли с помощью модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.05\text{--}0.3$; общий объем пор и их распределение по диаметрам рассчитывали с помощью модели Баррета–Джойнера–Халенды.

Структуру синтезированных ГПК подтверждали методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью прибора Rigaku SmartLab с использованием излучения CuK_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, скорость сканирования 2 град/мин). Дифрактограммы регистрировали в диапазоне 2θ от 5°

до 70°. ИК-спектры образцов ГПК записывали в диапазоне 400–4000 см⁻¹ на приборе IRTracer-100 (Shimadzu) с приставкой НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения).

Исследование методом термопрограммируемого восстановления РМоV-образцов осуществляли на приборе TPDR0 1100 (Thermo Scientific) при следующих условиях: температура от комнатной до 600°C, скорость нагрева 10°C/мин, объемный расход аргонно-водородной смеси 30 мл/мин, концентрация водорода в аргонно-водородной смеси 5 об. %.

Каталитические свойства смешанных образцов изучали на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора. В реактор загружали 0.9 см³ частиц катализатора размером 0.25–0.50 мм. Катализаторы сульфидировали газофазно при 400°C и 1 МПа в атмосфере H₂S/H₂ (10/90 об. %) в течение 2.5 ч. В качестве сырья при исследовании каталитических свойств использовали модельную смесь ДБТ (0.86 мас. %), нафталина (3.0 мас. %) в толуоле с добавлением внутреннего стандарта – *n*-гексадекана (1.0 мас. %). Активность катализатора исследовали при следующих условиях: температурный интервал 320–360°C, давление водорода в системе 3.0 МПа, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 4.5–9 ч⁻¹ и объемное отношение H₂ к сырью 600 нл/л. Процесс гидроконверсии проводили не менее 8 ч после получения стабильной степени превращения реагента.

Состав жидких продуктов, отбираемых каждый час, определяли хроматографически на приборе Кристалл-5000, снабженном пламенно-ионизационным детектором и неполярной колонкой ОV-101 (30 м × 0.5 мм × 0.5 мкм, неподвижная фаза – диметилполисилоксан).

Активность катализатора в реакциях гидрообессеривания и гидрирования оценивали по величине наблюдаемой константы скорости реакции, рассчитанной по уравнению псевдопервого порядка:

$$k = -\frac{F}{W} \ln(1-x), \quad (1)$$

где *F* – расход реагента (ДБТ, нафталина), моль/ч; *W* – масса МоО₃, г; *x* – конверсия реагента, %.

Кроме того, оценивали относительную селективность протекания реакции ГДС ДБТ по маршрутам прямого удаления серы и предварительного гидрирования. Величину относительной селективности (*Sel*) рассчитывали как отношение суммарной концентрации продуктов, полученных по маршруту «прямого гидрирования», т.е. тетрагидродибензотиофена (ТГДБТ), дициклогексила (ДЦГ), циклогексилбензола (ЦГБ), к концентрации бифенила (БФ) – продукта, получаемого по маршруту прямого удаления серы из молекулы ДБТ:

$$Sel_{\text{ГидГДС}} = \frac{C_{\text{ЦГБ}} + C_{\text{ДЦГ}} + C_{\text{ТГДБТ}}}{C_{\text{БФ}}}, \quad (2)$$

где *C*_{ЦГБ}, *C*_{ДЦГ}, *C*_{ТГДБТ}, *C*_{БФ} – концентрации циклогексилбензола, дициклогексила, тетрагидродибензотиофена и бифенила, соответственно.

Величину наблюдаемой энергии активации *E*_а оценивали по уравнению Аррениуса – экспериментальной зависимости *lnk* от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны рентгенограммы некоторых синтезированных ГПК состава H_{3+x}РМо_{12-x}V_xO₄₀ (*x* = 1, 2, 3). Наиболее значимые пики РVМо-ГПК обозначены в диапазоне значений 2θ: 7°–10°, 18°–23° и 25°–30°. Добавка ванадия сохраняет кристалличность и основные дифракционные пики в диапазоне 2θ от 5° до 35°. Согласно литературным данным, на рентгеновских дифрактограммах фосфорномолибденовой кислоты присутствуют четко определенные пики; это позволяет предположить, что структура аниона Кеггина осталась практически неизменной после включения одного атома ванадия [19].

Формирование гетерополианионов можно идентифицировать по характерным ИК-полосам в диапазоне 850–1100 см⁻¹, которые имели место в серии ванадийсодержащих ГПК. Полосы поглощения, расположенные в диапазоне 1043–1055 см⁻¹, соответствуют колебаниям Р–О-связей, а полосы в диапазоне 947–955 см⁻¹ – связям М(Мо,V)=О. В диапазоне 868–889 см⁻¹ расположены также полосы мостиковых колебаний связей М–О–М. Из рис. 2 видно, что каждая ИК-полоса в серии полученных ГПК при увеличении числа атомов ванадия в моле-

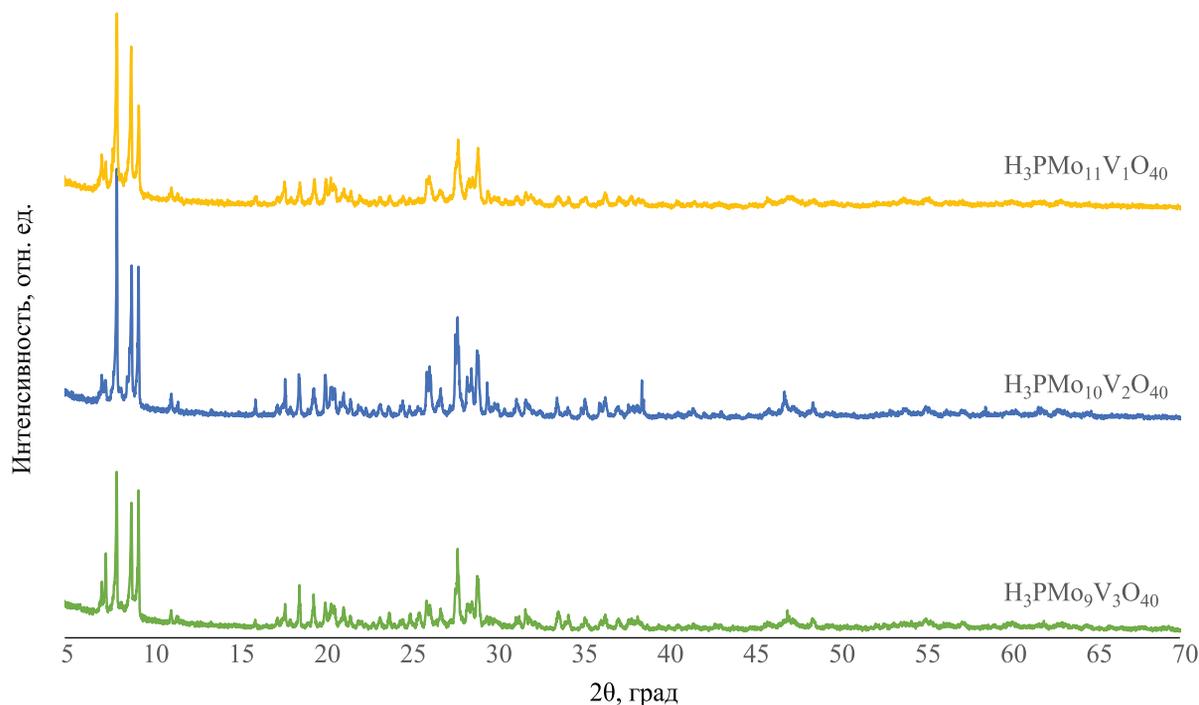


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных ГПК.

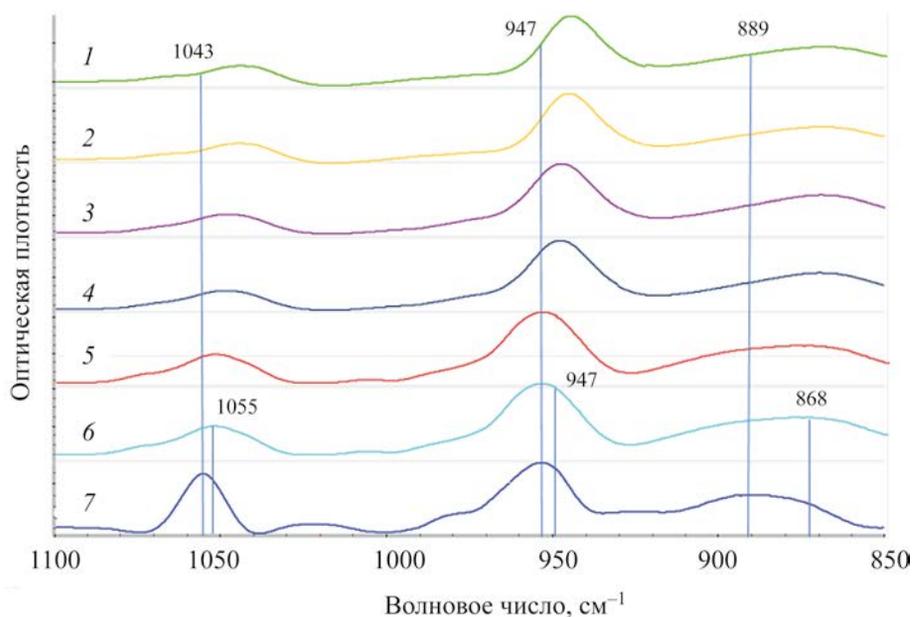


Рис. 2. ИК-спектры синтезированных ГПК: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ ($x = 1-6$); 7 – $H_3PMo_{12}O_{40}$.

куле $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ смещалась в сторону меньших значений волнового числа, что согласуется с литературными данными [20].

Состав и текстурные характеристики синтезированных катализаторов в оксидной форме приве-

дены в табл. 1, а изотермы адсорбции–десорбции и распределения пор по размерам представлены на рис. 3 и 4.

Пропитка носителя раствором ГПК приводит к снижению удельной площади поверхности (с

Таблица 1. Характеристика носителя и серии катализаторов в оксидной форме

Катализатор (образец)	Содержание, мас. %		Текстурные характеристики		
	MoO ₃	V ₂ O ₅	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{макс} [*] , нм
Al ₂ O ₃	–	–	309	0.83	7.3/13.0
PMo ₁₂	13.0	–	249	0.64	6.3/11.4
PV ₁ Mo ₁₁	13.2	0.9	252	0.62	6.0/11.7
PV ₂ Mo ₁₀	14.8	2.1	234	0.62	5.2/11.7
PV ₃ Mo ₉	13.4	2.8	267	0.66	6.0/11.6
PV ₄ Mo ₈	10.6	3.6	270	0.70	6.5/11.7
PV ₅ Mo ₇	8.8	4.4	277	0.71	5.2/11.6
PV ₆ Mo ₆	8.5	7.8	267	0.68	5.2/11.6
PV ₁₂	–	21.6	255	0.60	5.6/12.3

* – максимум значений на кривой распределения пор по размеру (рис. 4).

309 до 249–277 м²/г) и объема пор (с 0.83 до 0.60–0.71 см³/г); при этом, характер распределения пор по размерам сохраняется (рис. 4). Кривые адсорбции-десорбции азота для носителя и образцов катализаторов имеют характерный вид изотерм IV типа, характерный для мезопористых материалов (рис. 3).

Количество V в составе катализатора влияет на характер кривых ТПВ оксидных образцов катали-

заторов (рис. 5). Восстановление всех исследуемых образцов в оксидной форме начинается при температуре 400–420°C, интенсивность пика температуры восстановления катализаторов увеличивается в ряду PMo₁₂–PV₆Mo₆–PV₁₂ в пределах температурного интервала 490–550°C. Кроме того, с увеличением количества V, нанесенного на катализатор, увеличивается количество водорода, поглощенного в восстановительных условиях.

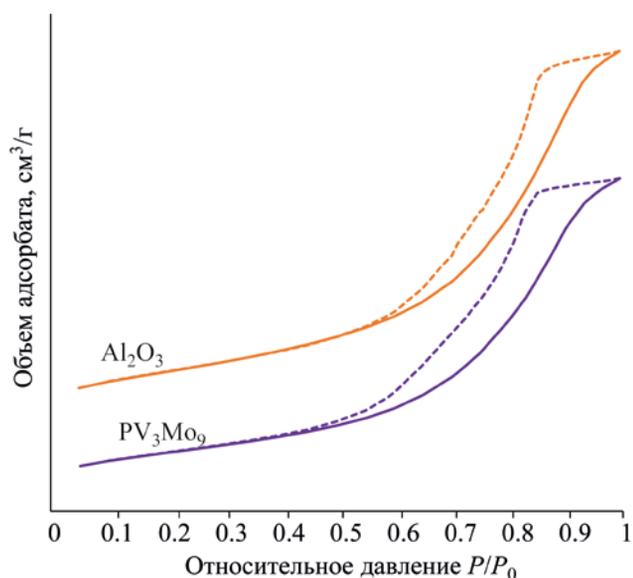


Рис. 3. Кривые адсорбции-десорбции азота при 77 К для носителя и катализаторов.

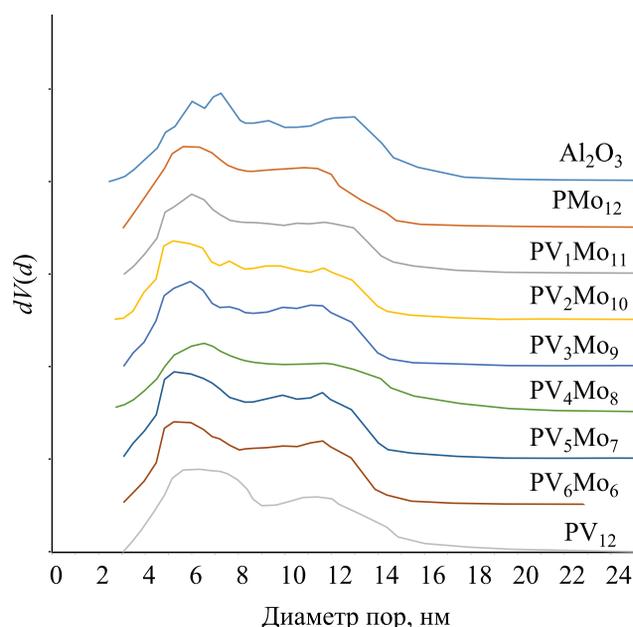


Рис. 4. Кривые распределения пор по размеру для носителя и катализаторов.

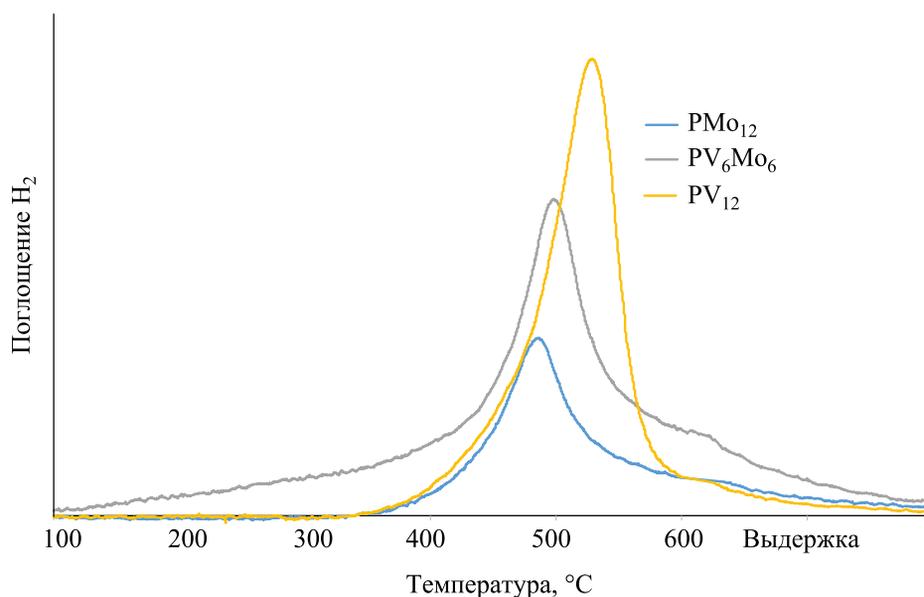


Рис. 5. Кривые термопрограммируемого восстановления образцов катализаторов в оксидной форме.

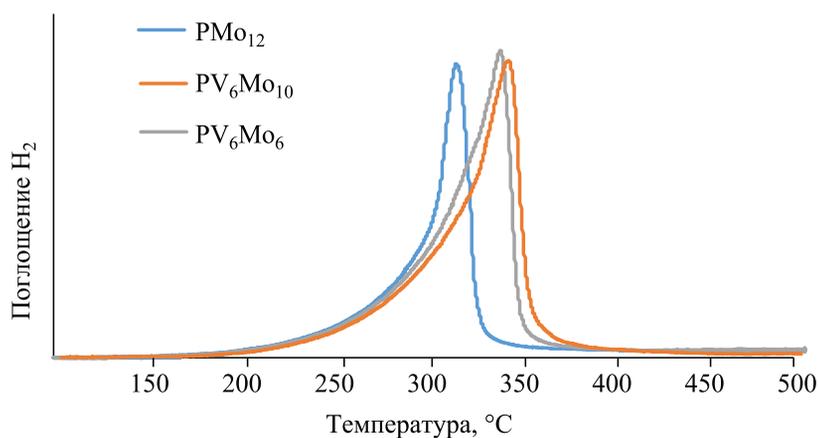


Рис. 6. Кривые термопрограммируемого восстановления образцов катализаторов в сульфидной форме.

Введение V в составе катализатора значительно влияет на характер кривых ТПВ (рис. 6) сульфидных катализаторов. Восстановление сульфидов всех исследуемых образцов начинается при температуре 200–220°C. Добавка ванадия сдвигает пик температуры восстановления катализаторов в ряду $\text{PMo}_{12}\text{--V}_2\text{Mo}_{10}\text{--PV}_6\text{Mo}_6$ в пределах температурного интервала 320–350°C в сторону больших значений температуры, причем количество V в катализаторе незначительно влияет на окончательную температуру. При добавлении V в состав катализаторов увеличивается также и площадь пика вос-

становления, что, вероятно, говорит об увеличении количества активных центров на основе сульфидов металлов.

Диапазон значений конверсий дибензотиофена и нафталина в условиях эксперимента представлен в табл. 2. Для серии образцов катализаторов конверсия ДБТ при температуре 320°C находится в интервале 5.6–43.5 %, при температуре 340°C в интервале 16.4–63.0 %, при температуре 360°C – от 25.4 до 69.6 %. Конверсия нафталина при температуре 320°C составляет 7.5–54.8 %, при температуре 340°C находится в интервале 24.7–65.8 %, при тем-

Таблица 2. Результаты каталитических испытаний

Объемная скорость подачи сырья, ОСПС	Катализаторы							
	PV ₀ 12	PV ₁ Mo ₁₁	PV ₂ Mo ₁₀	PV ₃ Mo ₉	PV ₄ Mo ₈	PV ₅ Mo ₇	PV ₆ Mo ₆	PV ₁₂
Конверсия ДБТ 320°C, %								
4.5 ч ⁻¹	23.2	36.1	40.9	43.5	37.9	38.3	30.3	–
9 ч ⁻¹	10.8	19.6	23.4	23.9	19.0	17.6	18.4	5.6
Конверсия ДБТ 340°C, %								
4.5 ч ⁻¹	43.9	57.3	60.1	60.1	46.4	53.8	63.0	35.4
9 ч ⁻¹	25.5	36.4	37.7	40.7	25.5	35.5	33.6	16.4
Конверсия ДБТ 360°C, %								
4.5 ч ⁻¹	59.1	–	69.6	64.0	57.0	57.5	69.4	60.0
9 ч ⁻¹	39.3	51.7	48.7	46.0	39.2	40.3	47.9	36.8
13.5 ч ⁻¹	25.4	–	35.7	35.4	27.2	30.5	32.6	–
Конверсия нафталина 320°C, %								
4.5 ч ⁻¹	40.4	52.3	54.6	54.8	49.4	50.3	43.0	–
9 ч ⁻¹	24.5	34.8	38.9	38.2	27.8	26.8	41.0	7.5
Конверсия нафталина 340°C, %								
4.5 ч ⁻¹	58.3	65.5	64.9	64.7	56.1	61.1	65.8	42.7
9 ч ⁻¹	39.4	50.2	50.7	50.9	37.2	45.9	43.0	24.7
Конверсия нафталина 360°C, %								
4.5 ч ⁻¹	64.4	–	66.8	62.0	58.3	60.5	66.5	50.8
9 ч ⁻¹	49.5	59.2	56.2	51.2	45.3	47.8	53.3	36.6
13.5 ч ⁻¹	38.3	–	46.8	43.8	33.8	38.4	40.4	–

пературе 360°C – от 33.8 до 66.8 %. Катализатор сравнения PV₁₂ отличается низким уровнем конверсий реагентов.

Изменение каталитической активности образцов в реакции гидронолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина представлено на рис. 7 и 8. С увеличением доли ванадия в составе прекурсора возрастают константы скоростей обеих реакций. Для реакции гидронолиза ДБТ при температуре 320°C константа скорости реакции увеличивается в интервале 6.7–17.3 моль·г_{MoO3}⁻¹·ч⁻¹, при температуре 340°C увеличение происходит в интервале 15.0–37.1, при температуре 360°C – от 23.2 до 49.0. Для реакции гидрирования нафталина при температуре 320°C константа скорости реакции увеличивается в интервале 70.9–127.0 моль·г_{MoO3}⁻¹·ч⁻¹, при темпе-

ратуре 340°C увеличение происходит в интервале 126.7–216.0, при температуре 360°C – от 173.6 до 299.1. Следует отметить, что с увеличением температуры характер увеличения значений констант скоростей реакций становится более выраженным. Катализатор сравнения PV₁₂ показал низкую каталитическую активность.

Изменения E_A для Mo-содержащих катализаторов происходят в узком диапазоне значений (54.7–97.5 кДж/моль для реакции ГДС ДБТ, 44.7–77.6 кДж/моль для реакции ГИД нафталина) (рис. 9). С увеличением содержания V в составе образцов наблюдаемые энергии активации ГДС и ГИД снижаются. Вероятно, активные центры на модифицированных образцах катализаторов более энергетически выгодны для протекания модельных

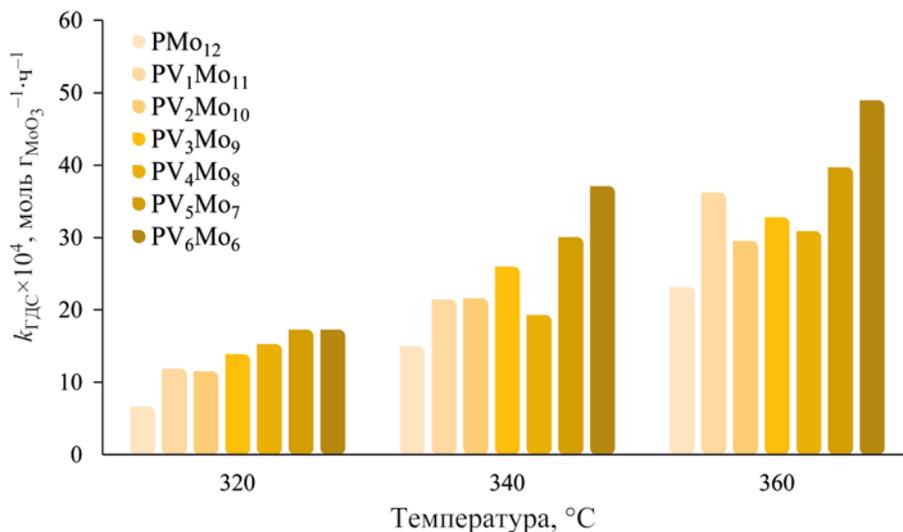


Рис. 7. Константа скорости реакции гидродесульфуризации дибензотиофена при $T = 320, 340, 360$ °C, нормированная на массу MoO_3 .

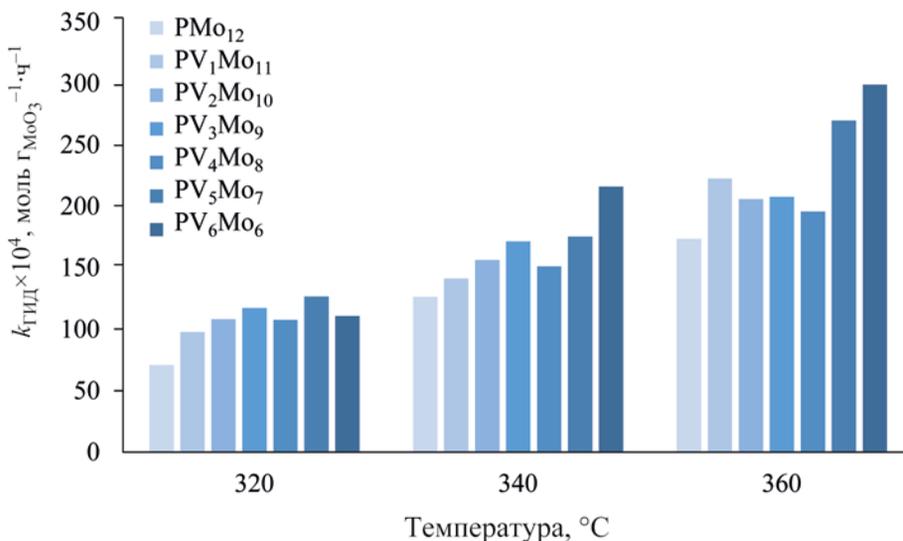


Рис. 8. Константа скорости реакции гидрирования нафталина при $T = 320, 340, 360$ °C, нормированная на массу MoO_3 .

реакций. Наименьшими значениями E_A в реакции ГДС ДБТ обладают катализаторы, имеющие от 3 до 5 атомов V, в реакции ГИД нафталина – имеющие от 2 до 4 атомов V. Образец катализатора на основе V (не содержащий MoO_3) показал значительно большее значение E_a , что, возможно, связано с различием в механизмах протекания реакций.

Введение ванадия в состав катализатора меняет селективность маршрута протекания реакции ГДС

ДБТ (табл. 3). При возрастании доли V в катализаторе увеличивается относительная скорость протекания реакции по маршруту прямого удаления атома серы, значение показателя $Sel_{\text{ГИД/ГДС}}$ снижается с 2.66 для PMo_{12} до 1.16 для PV_6Mo_6 катализатора при температуре 320 °C, с 2.35 до 1.31 при температуре 340 °C, с 1.59 до 0.83 при температуре 360 °C. Изменение селективности маршрута протекания реакции свидетельствует об изменении каталитических свойств активной фазы (количества и соот-

Таблица 3. Зависимость селективности протекания реакции гидродесульфуризации дибензотиофена по маршруту предварительного гидрирования (формула (2)) от содержания V

Катализатор	$Sel_{ГИД/ГДС}$		
	320°C	340°C	360°C
PMo_{12}	2.66	2.35	1.59
PV_1Mo_{11}	2.27	1.84	–
PV_2Mo_{10}	2.47	1.89	1.38
PV_3Mo_9	1.73	1.99	0.88
PV_4Mo_8	1.43	1.12	0.77
PV_5Mo_7	1.53	1.25	0.84
PV_6Mo_6	1.16	1.31	0.83
PV_{12}	–	0.84	0.57

ношения центров гидрирования и обессеривания) катализаторов при введении в их состав V. Следует отметить, что катализатор на основе V обладает низкой селективностью по сравнению с MoV-аналогами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данное исследование показало эффективность введения V в состав молибденового катализатора из синтезированного ГПС. Полученные катализаторы проявили повышенную гидрирующую и гидродесульфурирующую активность по сравнению с исходным молибденовым катализатором, а

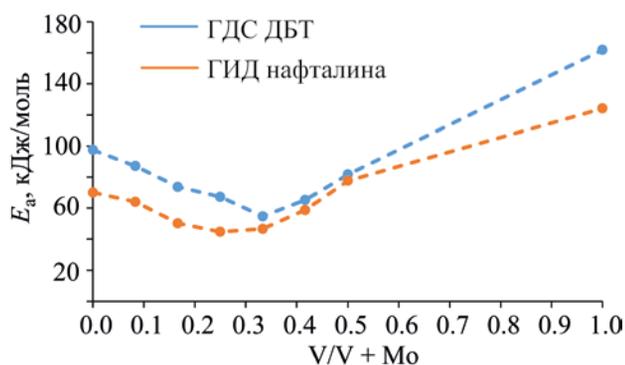


Рис. 9. Зависимость энергии активации реакций гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрирования нафталина от количества ванадия, содержащегося в катализаторах.

также отличались более низкой селективностью в реакциях гидрирования и десульфуризации.

В целом, данное направление исследования является перспективным для изучения модифицированных каталитических систем. Полученные данные могут быть использованы при создании новых высокоактивных катализаторов для существующих технологий гидрооблагораживания нефтяных фракций.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тимошкина Виктория Владимировна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1373-2476>

Юдинцев Сергей Вячеславович, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2736-5785>

Френкель Елизавета Дмитриевна, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7524-1544>

Пимерзин Алексей Андреевич, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1578-5106>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de León J.N.D., Kumar C.R., Antúnez-García J., Fuentes-Moyado S.* Recent insights in transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysts for the production of ultra low sulfur diesel: A short review // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 1. P. 1–26. <https://doi.org/10.3390/catal9010087>
2. *Weng X., Cao L., Zhang G., Chen F., Zhao L., Zhang Y., Gao J., Xu C.* Ultradeep hydrodesulfurization of diesel: mechanisms, catalyst design strategies, and challenges // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 49. P. 21261–21274. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04049>
3. *Misono M.* Catalysis of heteropoly compounds (polyoxometalates) // *Studies in surface science and catalysis*. 2013. V. 176. P. 97–155. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53833-8.00004-1>
4. *Pope M.T.* Polyoxo anions: synthesis and structure. *Comprehensive coordination chemistry II*. Elsevier Ltd., 2004. P. 644–650.
5. *North J., Poole O., Alotaibi A., Bayahia H., Kozhevnikova E.F., Alsalme A., Siddiqui M.R.H., Kozhevnikov I.V.* Efficient hydrodesulfurization catalysts based on Keggin polyoxometalates // *Appl. Catal. A: Gen. Elsevier B.V.* 2015. V. 508. P. 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.001>

6. *Tanimu A., Alhooshani K.* Advanced hydrodesulfurization catalysts: a review of design and synthesis: review-article // *Energy and Fuels. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 33. № 4. P. 2810–2838. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00354>
7. *Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J.L.* Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co–Mo–P coimpregnation // *Catalysis today.* 1998. V.45. № 1–4. P. 277–283. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00230-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00230-2)
8. *Lizama L., Klimova T.* Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15 // *Appl. Catal. B Environ.* 2008. V. 82 № 3–4. P. 139–150. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.018>
9. *Okuhara T., Mizuno N., Misono M.* Catalytic chemistry of heteropoly compounds // *Adv. Catal.* 1996. V. 41. P.113–252. doi:10.1016/S0360-0564(08)60041-3
10. *Berhault G.* Metal sulfides: novel synthesis methods and recent developments // *New Materials for Catalytic Applications.* 2016. V. 10. P. 313–360. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63587-7.00010-X>
11. *Afanasiev P., Bezverkhyy I.* Ternary transition metals sulfides in hydrotreating catalysis // *Appl. Catal. A Gen.* 2007. V. 322. P. 129–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.015>
12. *Soogund D., Lecour P., Daudin A., Guichard B., Legens C., Lamonier C., Payen E.* New Mo–V based oxidic precursor for the hydrotreatment of residues // *Appl. Catal. B: Environ.* Elsevier B.V. 2010. V. 98 № 1–2. P. 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.04.024>
13. *Betancourt P., Marrero S., Pinto-Castilla S.* VN₂Mo sulfide supported on Al₂O₃: Preparation, characterization and LCO hydrotreating // *Fuel Process. Technol.* 2013. V. 114. P. 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.013>
14. *Betancourt P., Rives A., Scott C.E., Hubaut R.* Hydrotreating on mixed vanadium – nickel sulphides. A study of the synergetic effect // *Catal. Today.* 2000. V. 57. P. 201–207.
15. *Janssens J.P., van Langeveld A.D., Moulijn J.A.* Characterisation of alumina-and silica-supported vanadium sulphide catalysts and their performance in hydrotreating reactions // *Applied Catalysis A: General.* 1999. V. 179. № 1–2. P. 229–239. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00319-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00319-6)
16. *Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Rodikova Y.A., Gogin L.L.* Mo–V-Phosphoric heteropoly acids and their salts: aqueous solution preparation – challenges and perspectives // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 2015. № 22. P. 3618–3631. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500359>
17. *Sun M., Adjaye J., Nelson A.E.* Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 2004. V. 263. № 2. P. 131–143. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.011>
18. *Солманов П.С., Максимов Н.М., Томина Н.Н., Еремينا Ю.В., Тимошкина В.В., Пимерзин А.А., Веревкин С.П.* NiMoW/P–Al₂O₃ катализаторы гидроочистки: влияние соотношения Mo/W на гидродесульфуризирующую и гидрирующую активности // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. №. 8. С. 1184–1191. <https://doi.org/10.1134/S1070427218080153> [*Solmanov P.S., Maksimov N.M., Tomina N.N., Eremina Y.V., Timoshkina V.V., Pimerzin A.A., Verevkin S.P.* NiMoW/P–Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts: Influence of the Mo/W ratio on the hydrodesulfurization and hydrogenation activity // *Rus. J. of App. Chemistry.* 2018. V. 91. № 8. P. 1363–1369. <https://doi.org/10.1134/S096554411902018X>].
19. *Barats-Damatov D., Shimon L.J.W., Feldman Y., Bendikov T., Neumann R.* Solid-state crystal-to-crystal phase transitions and reversible structure-temperature behavior of phosphovanadomolybdic acid, H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 2. P. 628–634. <https://doi.org/10.1021/ic502541b>
20. *Park D.R., Kim H., Jung J.C., Lee S.H., Song I.K.* Reduction potentials of H_{3+x}P₂Mo_{12-x}V_xO₄₀ and H_{6+x}P₂Mo_{18-x}V_xO₆₂ heteropolyacid (HPA) catalysts and their catalytic activity for the vapor-phase oxidative dehydrogenation of isobutyric acid // *Catal. Commun.* 2008. V. 9. № 2. P. 293–298. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.06.025>