

НОВЫЕ БЛОЧНЫЕ АЛЮМООКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ, ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ГУДРОНА

© 2022 г. А. И. Лысиков^{1,2,*}, Е. Е. Воробьева^{1,2}, А. В. Полухин^{1,2}, Н. С. Лазаренко¹, В. А. Вдовиченко^{1,2}, Е. В. Пархомчук^{1,2}

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

*E-mail: lyanig@catalysis.ru

Поступила в редакцию 13 июля 2022 г.

После доработки 29 сентября 2022 г.

Принята к публикации 11 ноября 2022 г.

Представлен новый метод изготовления блочных катализаторов с использованием 3D-печатной матрицы. Разработка метода включает исследование подходов к увеличению прочности алюмооксидных катализаторов, 3D-печать полимерной матрицы (темплата) с заданной структурой каналов, приготовление темплатных блочных катализаторов, анализ их физико-химических свойств и испытания в гидропереработке гудрона. В результате применения непрямого темплатного метода впервые получен блочный катализатор на основе Al_2O_3 с макроканалами, имеющими структуру поверхности Шварца. Выявлено, что скорость сушки экстрактов является важнейшим параметром при синтезе прочных катализаторов. Активность полученного блочного катализатора по некоторым параметрам сравнима с активностью аналогичных гранулированных образцов, а по некоторым – существенно их превосходит. Нефтепродукт, получаемый в результате гидропереработки гудрона представляет собой облегченный мазут с содержанием серы 2.8 мас. %.

Ключевые слова: 3D-печать, оксид алюминия, блочный катализатор, гидропереработка, гудрон

DOI: 10.31857/S0028242122060041, **EDN:** NPGTHN

Нефтепереработка в России – одна из экономически важных отраслей промышленности. В России ежегодно производится около 300 млн т нефтепродуктов [1], что несколько больше 1/5 всего объема нефти, добываемой на территории страны. В первую очередь это связано с глубиной переработки сырья, о чем свидетельствует низкий уровень конверсии сырья в горюче-смазочные материалы: средний показатель глубины переработки нефти на НПЗ России не превышает 85%, в то время как в Европе и США глубина ее переработки достигает 94–98% [2]. С другой стороны, из-за исчерпания верхних, более легких, слоев нефти, непрерывно падает качество добываемой нефти. Таким образом, через несколько десятилетий без развития эффективных технологий переработки нефти мы

столкнемся с неизбежной технологической зависимостью от иностранных предприятий, где глубина переработки только остаточного сырья уже сейчас составляет не ниже 65% [3].

Для повышения эффективности нефтеперерабатывающей отрасли, в частности для вторичных процессов переработки остатков и тяжелых нефтей [4], необходимо развитие новых типов процессов и материалов. Наилучших результатов при этом стоит ожидать в процессах гидропереработки, обеспечивающих наибольший выход углеводородных продуктов [5].

Разработка метода получения блочных катализаторов с развитой системой микроканалов (диаметр 100–800 мкм) и полимодальностью (в первую

очередь мезо- и макропористостью) может быть одним из самых перспективных решений. К преимуществам таких блоков можно отнести высокую площадь контакта катализатора со стенками реактора, с другими блоками и с каталитическими частицами внутри блока, что улучшит теплоперенос внутри блоков. Это позволит не заполнять химические реакторы балластными разбавителями по типу карбида кремния для увеличения контактной поверхности как между самими частицами катализатора, так и между реактором и катализатором. Кроме того, развитая система микроканалов позволит улучшить массоперенос высоковязких макромолекул сырья. Для решения проблемы получения блочных катализаторов с развитой системой микроканалов с регулярным строением в данной работе предлагается подход с применением аддитивных технологий [6]. В качестве основного метода получения таких микроканальных катализаторов используется непрямой метод 3D-печати, состоящий из нескольких последовательных этапов.

Первый этап заключается в построении цифровой модели. Она может быть сгенерирована в системе автоматизированного трехмерного проектирования (САПР) с помощью геометрического моделирования в различных программных продуктах. Вторым этапом является слайсинг – создание мозаичной модели путем преобразования файла цифровой модели в подходящий формат, наиболее распространенным из которых является STL. Файл STL содержит информацию о каждой поверхности 3D-модели в виде треугольных сечений. На третьем этапе генерируются данные поперечных сечений – послойной разрезки STL-модели, а также других параметров, являющихся инструкциями для 3D-принтера о том, как печатать объект [7]. После настройки 3D-принтера переходят к 3D-печати. Дальнейшее приготовление темплатных блочных катализаторов аналогично таковым для гранул, только вместо экструзии пластичной массы через фильеру проводят заполнение 3D-темплата. Последующее старение и термообработка с удалением темплата должны приводить к получению алюмооксидного блочного материала.

Для улучшения массо- и теплопереноса при проведении процесса гидропереработки наибольший интерес для катализа представляют блочные катализаторы со структурой микроканалов типа

минимальных поверхностей Шварца и Шоэна [8], о диффузионных и транспортных преимуществах которых на основании расчетов и математического моделирования говорится в работе [9]. Данные структуры обладают связанностью каналов между собой, связанностью твердого материала носителя и поверхностью с условно нулевой кривизной; последняя чаще всего достигается из-за наличия седловых точек и их пересечений: по одному из направлений с положительным, а по-другому – с равным по модулю отрицательным радиусом кривизны.

Таким образом, цель данной работы – разработка методики приготовления блочного высокопористого алюмооксидного катализатора с применением метода 3D-печати и испытание полученного блочного катализатора в процессе гидропереработки гудрона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Для проведения экспериментов использовали: гидроксид алюминия (ОАО «ПРОМКАТАЛИЗ», г. Рязань, потеря массы при прокаливании 72.5%); азотная кислота (х.ч., «Реахим», 69 мас. %); этиленгликоль (х.ч., «Реахим»), диэтиленгликоль (х.ч., «Реахим»), этанол («Кемеровская фармацевтическая фабрика», 95%), глицерин (х.ч., «Реахим»), промышленное масло «Усадьба», содержащее масло, воск, функциональные добавки.

Синтез каталитических материалов

Для получения катализаторов гидропереработки прежде всего требовалось синтезировать гранулированный алюмооксидный катализатор, который в условиях высоких давлений и температур сохранял бы свои геометрические и текстурные характеристики. Дополнительные микроканалы в оксиде алюминия, полученные темплатным методом, могут приводить к снижению механической прочности блоков, поэтому необходимо выявить условия получения материала с повышенной прочностью относительно традиционного гранулированного оксида алюминия. В качестве предшественника носителя использовали гидроксид алюминия,

Таблица 1. Основные параметры 3D-печати

Параметр	Значение для PLA-пластика	Значение для ABS-пластика
Стол	Полимерный магнитный	Стекланный борсиликатный
Температура стола, °C	60	100
Температура сопла, °C	200–210	230–245
Скорость печати, мм/с	15–30	15–30
Скорость отката, мм/с	6.5	2.5
Ускорение, мм/с ²	3000	3000
Ширина линий, мм	0.4	0.4
Скорость потока, %	102	106
Высота слоя, мм	0.1	0.1

байерит. С одной стороны известно, что наиболее приемлемыми по физико-химическим параметрам, прежде всего, текстурным и кислотным, для использования в качестве носителей или катализаторов являются фазы γ - и η - Al_2O_3 , образующиеся при термической обработке бёмита (при 600–800°C) и байерита (при 250–500°C), соответственно [10]. Также, выбор байерита, производимого на ОАО «ПРОМКАТАЛИЗ», в качестве предшественника катализатора обусловлен также попыткой использования продуктов российских катализаторных предприятий. В данной работе сформованный композит, содержащий байерит и полимерный темплат, подвергали старению с последующим прокаливанием при повышенной температуре 700–800°C для осуществления частичного перехода формованного предшественника в θ -фазу с целью увеличения прочности. При этом более высокая температура прокаливания также приводит к снижению кислотности поверхности, что положительно влияет на стабильность катализатора в жестких условиях гидропереработки гудрона и быстрого коксообразования. Учитывая, что стоит задача получения прочного материала, а также то, что при данных температурах происходит значительное снижение текстурных параметров катализатора, в состав композита вносили различные пластификаторы, стабилизирующие мезо- и макропористость оксида алюминия [11]. Для этого к 365 г гидроксида алюминия добавляли 5 мл HNO_3 и до 10 мл органических добавок (этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ), глицерин (Г), промышленное масло (ПМ)) во время перемешивания компонентов в смесителе с Z-образными лопастями. Для лучшей гомогенизации в смесь также добавляли 10 мл этанола. После

достижения однородности массу экструдировали через фильеру в цилиндрические гранулы размером 3–5 мм в длину и 3 мм в диаметре. Все образцы сушили и прокаливали при 700°C для формирования метастабильной фазы оксида алюминия. Затем каждый тип гранул отбирали и шлифовали до одинаковых геометрических форм для измерения прочностных характеристик. Образцам давали маркировку «мл_органическая добавка», например, 10_ЭГ. Гранулированные материалы были проанализированы методами рентгеновской дифракции (дифрактометр D500, Siemens; для записи спектров использовали монохроматизированное CuK_α -излучение, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$); проведены измерения прочности на раздавливание (прибор МП-9С). Для блочного катализатора также проведены: низкотемпературная адсорбция азота (Autosorb-6B-Kr, Quantachrome Instruments, США); ртутная порометрия (AutoPore IV 9500 porosimeter, Micromeritics); температурно-программируемая десорбция аммиака (скорость десорбции аммиака регистрировали при помощи калиброванного масс-спектрометра RGA100, Stanford Research System).

Для получения блочных катализаторов с помощью 3D-печати в данной работе моделировали темплат с гироидальной решеткой (поверхность D,P-типа, G-тип с 2012 г.), которую можно аппроксимировать тригонометрическим уравнением вида: $\sin x \cdot \cos y + \sin y \cdot \cos z + \sin z \cdot \cos x = 0$. Затем производили печать на 3D-принтере Wanhao Duplicator D6+ из полилактидных (PLA) и полиакрилонитрилбутадиенстирольных (ABS) пластиков. Основные параметры печати приведены в табл. 1.

Далее в темплат вдавливали пластичную мас-

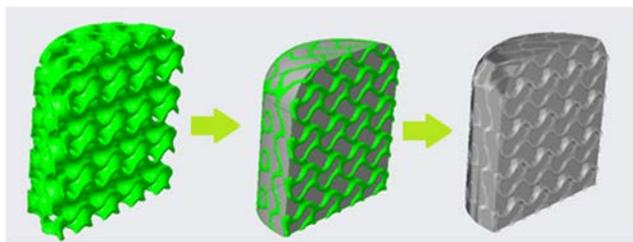


Рис. 1. Стадии получения 3D-структурированного катализатора, зеленым обозначен пластик, серым – алюмооксидный материал.

су-предшественник, сушили, графитизировали пластик и прокаливали при 700°C. Графитизацию пластика проводили, термостатируя композит (по-

лимерный темплат + паста) в сушильном шкафу при температуре выше 300°C. Графическая схема получения катализатора представлена на рис. 1.

Полученный блок испытывали в процессе гидропереработки гудрона на лабораторной установке (рис. 2) объемом 250 см³ при температуре 400°C, давлении 100 атм и объемной скорости подачи сырья 0.25 ч⁻¹ в течение 96 ч. Образцы нефтепродукта отбирали каждые 24 ч и маркировали соответственно. Для сырья и продуктов нефтепереработки были определены физико-химические свойства: плотность (на вибрационном измерителе плотности жидкостей ВИП–2МР), вязкость (на вискозиметре ИКА ROTAVISC), содержание серы (элементный анализатор FlashSmart 2000, Thermo Scientific,

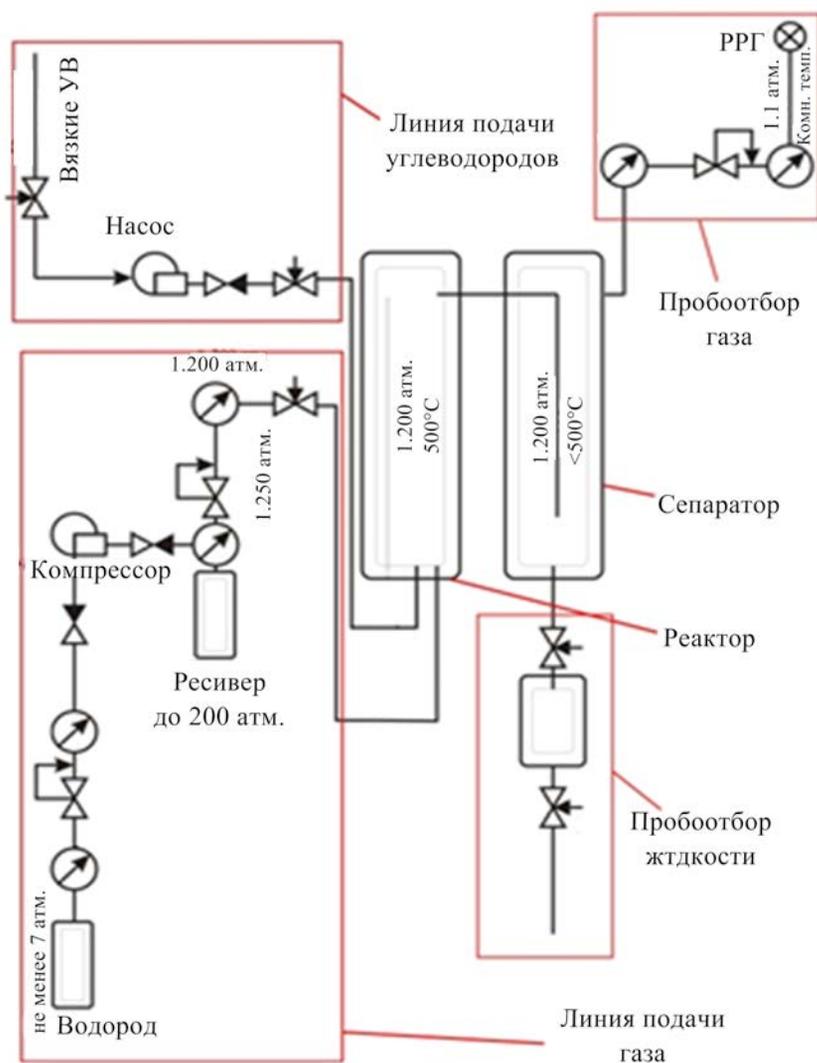


Рис. 2. Газо-жидкостная схема установки каталитической гидропереработки тяжелых углеводородов.

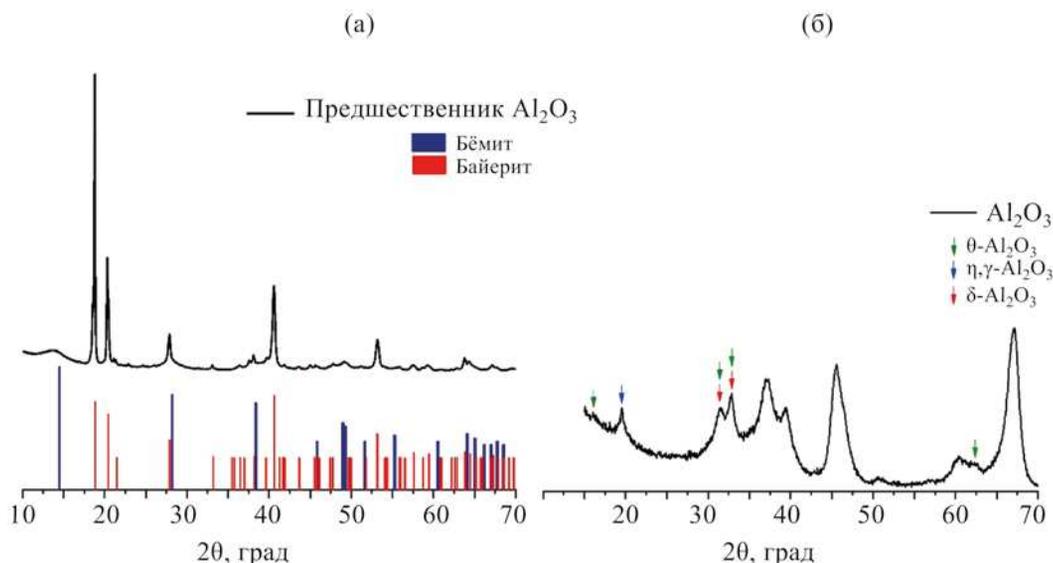


Рис. 3. Рентгенограммы предшественника Al_2O_3 в сравнении с расчетными рентгенограммами бёмита и байерита (а) и прокаленного при 700°C образца Al_2O_3 (б); стрелками указаны различающиеся характерные рефлексы соответствующих фаз Al_2O_3 .

США), фракционный состав (по методу имитационной дистилляции в соответствии с ASTM 7169).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подробное рассмотрение рентгенограмм материалов показывает, что выбранный предшественник Al_2O_3 представляет собой смесь преимущественно байерита с небольшим содержанием бёмита (рис. 3а). Образец предшественника был прокален при 700°C , полученные рентгенограммы представлены на рис. 3б. Как видно, появление выраженных рефлексов в области $30\text{--}35^\circ$ указывает на начало перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Также появление рефлекса на 16° говорит о начале перехода $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а выделяющийся рефлекс с узким профилем и уширенным основанием в области 20° указывает на преобладание η -фазы. Таким образом, можно утверждать, что катализаторы, получаемые из данного предшественника, представляют собой смесь переходных фаз ($\gamma, \eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) \rightarrow ($\delta, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Разработка метода приготовления высокопрочных гранулированных катализаторов – необходимая задача для дальнейшего развития методов синтеза блочных катализаторов с применением 3D-печати. Масса, внесенная под давлением в пла-

стиковый темплат, должна быть хорошо пептизирована и сформована. Для решения данной задачи в одинаковых условиях были синтезированы образцы, содержащие в сумме 10 об. % различных органических добавок, увеличивающих пластичность массы предшественников. Прокаленные образцы были исследованы методом измерения прочности на раздавливание (рис. 4). Как видно на рис. 4, вне-

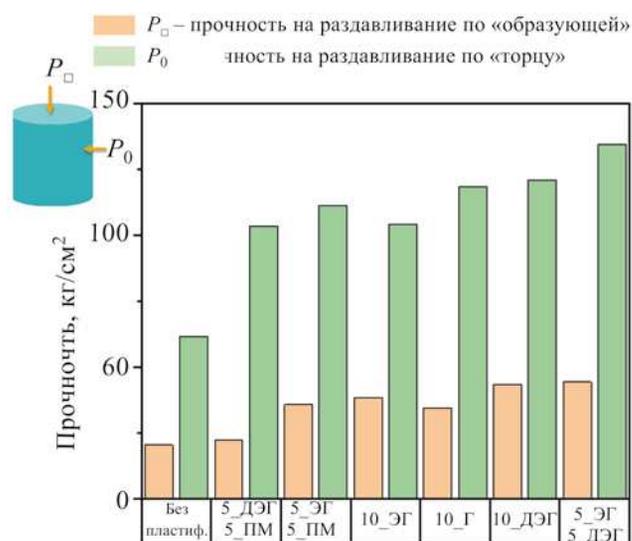


Рис. 4. Прочностные характеристики гранулированных катализаторов.

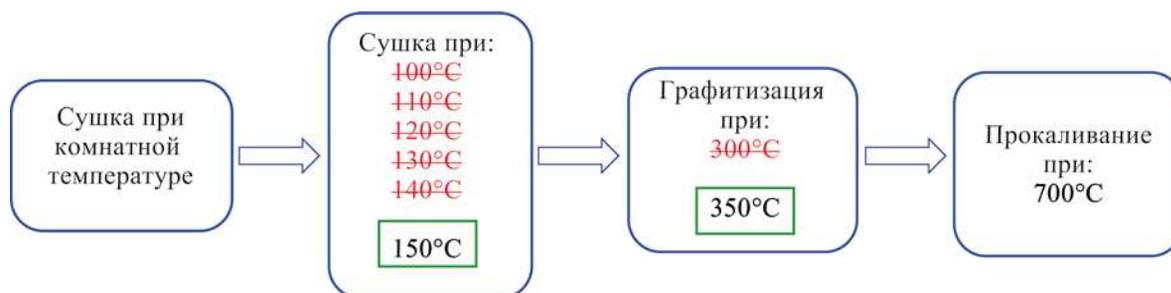


Рис. 5. Схема сушки блочных катализаторов с выбором оптимальных условий (зачеркнуты температуры, при которых формирование блоков не происходило).

сение пластификаторов значительно увеличивает прочность гранулированных катализаторов. Вероятно, органические добавки замедляют старение экструдатов, что увеличивает время высыхания гранул и способствует лучшему сращиванию мест контактов микрочастиц. Причем в большей степени увеличивает прочность добавление 5 об. % диэтиленгликоля и 5 об. % этиленгликоля. Именно такой состав смеси предшественников был выбран для дальнейшей работы с пластиковым темплатом.

Как видно из результатов работы с гранулированным катализатором, скорость сушки – важнейший параметр при получении прочного материала. В случае с экструдатами размером 3×5 мм сушка – простой процесс, не вызывающий проблем из-за их сравнительно малого размера. В случае блочных катализаторов, очевидным становится вопрос,

как равномерно и контролируемо высушить массу предшественника, внесенную в пластиковый темплат, если общий объем такого композита более 200 см³? Для этого была предложена схема сушки и прокаливания образцов (рис. 5), состоящая из стадии сушки при комнатной температуре в течение нескольких дней, сушки при повышенной температуре, графитизации пластика и прокаливания массы с получением необходимой фазы Al₂O₃. Практически все условия, использованные для стадии сушки, не дали желаемого результата. Получаемые блоки теряли форму еще до окончания стадии прокаливания. Только сушка при 150°C и графитизация пластика при 350°C в серии проведенных экспериментов позволили получать прочные блочные катализаторы (рис. 6).

Исследование полученного блочного катализатора методами азотной и ртутной порометрии и температурно-программируемой десорбции аммиака показало, что образец имеет удельную поверхность $S_{БЭТ} = 168 \text{ м}^2/\text{г}$, одинаковые объемы мезо- и макропор: ($V_{\text{мезо}} = V_{\text{макро}} = 0.36 \text{ см}^3/\text{г}$) и общую кислотность 0.188 ммоль NH₃/г. Такие свойства катализатора, как умеренная кислотность и наличие макропористости, удовлетворяют требованиям к катализаторам гидропереработки тяжелого нефтяного сырья, в частности гудрона. Наличие макропористости, характерной для оксида алюминия, получаемого из указанного выше предшественника, также видно на снимках сканирующей электронной микроскопии (рис. 7).

Каталитические испытания полученного блочного Al₂O₃ проводили на первой стадии гидропереработки гудрона. Основная задача данной стадии – снижение содержания асфальтенов в нефти,



Рис. 6. Блочный катализатор (слева) и катализатор, приготовленный с применением аналогичного пластикового темплата (справа).

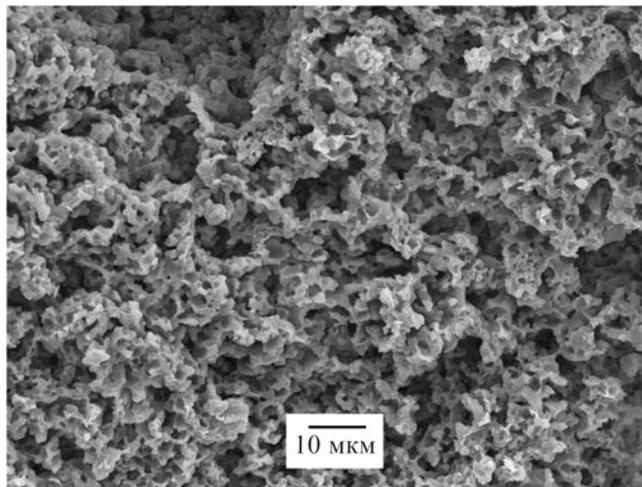


Рис. 7. Снимок сканирующей электронной микроскопии среза блочного Al_2O_3 .

уменьшение ее вязкости и плотности. Испытания проводили в течение 96 ч с пробоотбором каждые 24 ч. Для отобранных нефтепродуктов измеряли плотность и вязкость (табл. 2), содержание серы и фракционный состав нефтепродуктов (рис. 8). В первые 24 ч катализатор показывал высокую начальную активность в процессах гидрокрекинга и гидроочистки. Такая активность обусловлена доступностью активных центров катализатора, их не закоксованностью. В последующие часы работы активность катализатора во всех процессах снижалась. Это вызвано дезактивацией катализатора за счет блокировки мезопор отложениями кокса. Данная ситуация является типичной для катализаторов гидропереработки, работающих при высоких температурах на углеводородном сырье с высокой молекулярной массой [12]. Спустя 72 ч каталитическая активность вышла на плато и установился стационарный режим работы. Использование блочного катализатора, синтезированного с

применением 3D-печати с каналами, имеющими макроструктуру поверхности Шварца, позволило снизить плотность гудрона на 6.7%, вязкость – на 99.8%, содержание S – на 17.6%. После процесса гидропереработки нефтепродукт содержал около 20 мас. % бензина и дизельной фракции, в то время как исходный гудрон содержал 0.5 мас. % этих фракций. Более того, содержание вакуумного и неэлюируемого остатков снизилось на 40%, с 77.1 до 46.3 мас. %. Подобная активность находится на уровне с известными аналогичными гранулированными катализаторами [13, 14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлено, что состав и условия термической обработки экструдатов являются важнейшими параметрами при синтезе прочных алюмооксидных катализаторов. Исследовано влияние добавления органических добавок на прочность гранулированных катализаторов Al_2O_3 , полученных из байерита. Лучшие механические свойства показал прокаленный при $700^\circ C$ материал, содержащий в исходной пасте 5% этиленгликоля и 5% диэтиленгликоля.

На основании полученных данных, разработан темплатный метод синтеза блочного катализатора Al_2O_3 с использованием полимерной матрицы, полученной 3D-печатью. Приготовление включает: моделирование геометрии темплата, слайсинг, саму 3D-печать, экструзию в темплат-пасты предшественников, старение и термообработку с последующим удалением темплата. Установлено, что для получения прочных блоков старение композита (паста + полимерный 3D-темплат) должно происходить сначала при комнатной температуре, затем при $150^\circ C$; после этого необходима графитизация пластика при $350^\circ C$. Полное удаление заграфитизированного темплата может происходить при требуемой температуре, в данной работе – при $700^\circ C$.

Таблица 2. Физические свойства сырья и нефтепродуктов в зависимости от времени работы катализатора

Свойства		Гудрон/сырье	24 ч	48 ч	72 ч	96 ч
Плотность, $см^3/г$	при $25^\circ C$	1.04	0.87	0.95	0.96	0.97
	при $50^\circ C$	1.03	0.84	0.92	0.94	0.94
Вязкость, $мПа \cdot с$	при $25^\circ C$	2488000	6.2	332.1	1648	3003
	при $50^\circ C$	80405	4.0	77.0	193	320

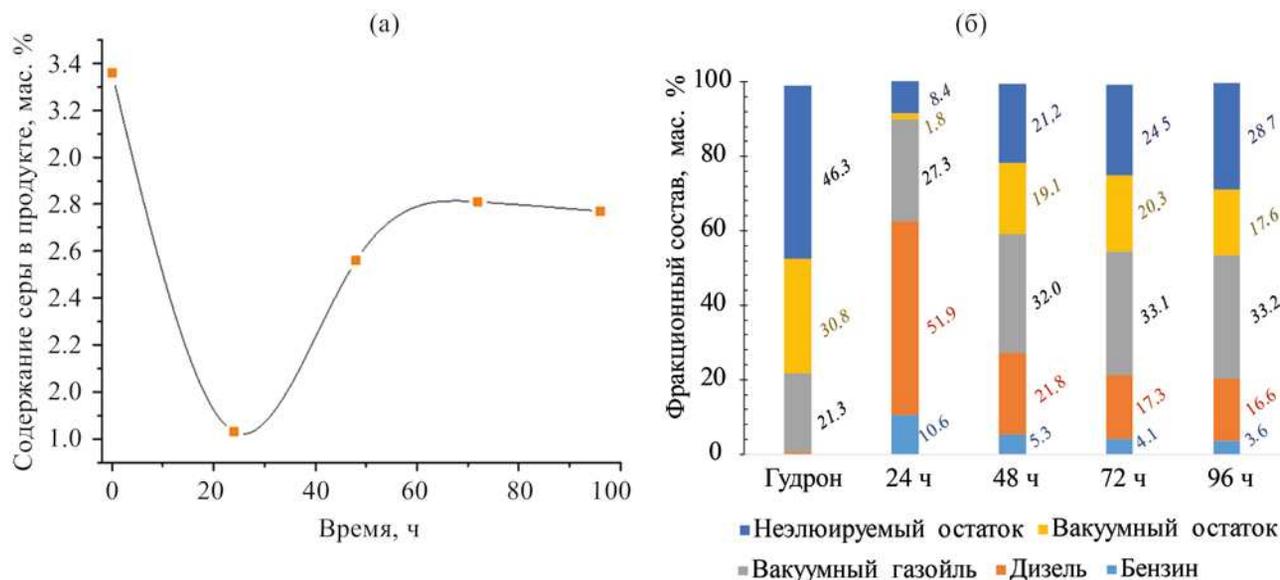


Рис. 8. Изменение содержания серы в нефтепродукте (а) и фракционный состав продуктов его гидропереработки (б) зависимости от времени работы катализатора.

Полученный образец блочного катализатора испытан в качестве защитного слоя в процессе гидропереработки гудрона, основная цель которого – снижение вязкости, плотности и содержания асфальтенов в нефтепродукте. Получаемый нефтепродукт представляет собой облегченный мазут с содержанием серы 2.8 мас. % после выхода на стационарный режим работы.

В результате выполнения данной работы впервые получен блочный катализатор Al_2O_3 с микроканалами, имеющими структуру поверхности Шварца. Данный материал также впервые испытан в каталитическом процессе, а именно в гидропереработке гудрона. Активность блочного катализатора в процессах гидрооблагораживания нефтяного остатка при этом оказалась не ниже активности гранулированного оксида алюминия аналогичного состава.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

КОНФЛИКТЫ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лысиков А.И. – ст. науч. сотр., кандидат хим. наук; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3998-7204>

Воробьева Е.Е. – мл. науч. сотр., аспирант; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7435-9740>

Полухин А.В. – мл. науч. сотр.; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7755-1597>

Лазаренко Н.С. – лаборант-исследователь, магистрант; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3950-4316>

Вдовиченко В.А., лаборант-исследователь, студент; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5943-4792>

Пархомчук Е.В., ст. науч. сотр., кандидат хим. наук; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2200-884X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Enerdata, (эл.ресурсы). <https://energystats.enerdata.net/oil-products/world-refined-production-statistics.html>.

2. *Канделаки Т.Л.* Нефтепереработка, газопереработка и нефтехимия в РФ. 2020. 852 с.
3. *Hsu C.S., Robinson P.R.*, Eds. Springer Handbook of Petroleum Technology. Springer International Publishing, Cham. 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-49347-3>
4. *Rana M.S., Sámano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I.* A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua // *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1216–1231. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.004>
5. *Speight J.G.* Asphaltenes and the Structure of Petroleum // *Pet. Chem. Refin.* 2020. P. 117–134. <https://doi.org/10.1201/9781482229349-11>
6. *Soliman A., Alamoodi N., Karanikolos G.N., Doumanidis C.C., Polychronopoulou K.* A review on new 3-d printed materials' geometries for catalysis and adsorption: Paradigms from reforming reactions and CO₂ capture // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 1–38. <https://doi.org/10.3390/nano10112198>
7. *Al-Ketan O., Pelanconi M., Ortona A., Abu Al-Rub R.K.* Additive manufacturing of architected catalytic ceramic substrates based on triply periodic minimal surfaces // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. P. 6176–6193. <https://doi.org/10.1111/jace.16474>
8. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 413 с.
9. *Al-Ketan O., Al-Rub R.K.A., Rowshan R.* Mechanical Properties of a new type of architected interpenetrating phase composite materials // *Adv. Mater. Technol.* 2017. V. 2. P. 1600235. <https://doi.org/10.1002/admt.201600235>
10. *Пахомов Н.А.* Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2011. 262 с.
11. *Ильин А.П., Прокофьев В.Ю.* Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов: Монография. Иваново:Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2004. 316 с.
12. *Furimsky E., Massoth F.E.* Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catal. Today*. 1999. V. 52. P. 381–495. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00096-6)
13. *Parkhomchuk E.V., Fedotov K.V., Lysikov A.I., Polukhin A.V., Vorob'eva E.E., Shamanaeva I.A., San'kova N.N., Shestakova D.O., Chikunova Y.O., Kuznetsov S.E., Kleimenov A.V., Parmon V.N.* Technology for the multifunctional hydrothermal treatment of oil residues (mazut and tar) on catalysts with a hierarchical structure of pores // *Catal. Ind.* 2022. V. 14. P. 86–114. <https://doi.org/10.1134/S207005042201007X>.
14. *Semeykina V.S., Polukhin A.V., Lysikov A.I., Kleymenov A.V., Fedotov K.V., Parkhomchuk E.V.* Texture evolution of hard-templated hierarchically porous alumina catalyst in heavy oil hydroprocessing // *Catal. Letters*. 2019. V. 149. P. 513–521. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2646-3>