

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРА ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОЦЕССА

© А. А. Шелдаисов-Мещеряков, П. С. Солманов, Н. М. Максимов*,
А. В. Можяев, Д. И. Ишутенко, П. А. Никульшин, А. А. Пимерзин

Самарский государственный технический университет,
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

* E-mail: maximovnm@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 апреля 2019 г.

После доработки 18 июля 2019 г.

Принята к публикации 20 августа 2019 г.

Представлены результаты исследования процесса деме­таллизации смеси вакуумного газойля с тяжелым газойлем коксования на $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ катализаторах с различной пористой структурой, показано влияние пористой структуры образцов деме­таллизации на результаты процесса. Найдено, что для катализаторов деме­таллизации существует не только нижнее, но и верхнее ограничение по размеру пор. При использовании образца с широкими порами могут возникать эффекты ингибирования реакций гидродесульфуризации и гидроде­металлизации за счет адсорбции надмолекулярных структур тяжелых остатков, в частности асфальтенов.

Ключевые слова: судовое топливо; вакуумный газойль; тяжелый газойль коксования; гидроочистка; деме­таллизация; гидрокрекинг; $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ катализаторы

DOI: 10.1134/S0044461819100098

В промышленных процессах гидроочистки тяжелого нефтяного сырья в неподвижном слое катализаторы деме­таллизации используются либо как катализаторы защитного слоя в реакторе гидрооб­гораживания для предварительной очистки сырья, либо в отдельном реакторе. Гидропереработка тяжелых нефтяных остатков в реакторах со стационарным слоем катализатора является самым распространенным промышленно освоенным вариантом реализации процесса [1].

Значительная роль в гидрооб­гораживании тяжелой нефти и остатков отводится пористой структуре носителя катализатора, в частности, размеру пор, распределению размеров пор, удельному объему пор и удельной поверхности катализатора [2]. В процессе гидрооб­гораживания отложения металлов и кокса блокируют поры катализатора [3], тем самым уменьшая площадь поверхности и каталитическую активность, а также снижают продолжительность эксплуатации катализатора [4, 5]. Катализаторы гидроде­металлизации обычно содержат более крупные поры (диаметром 180–250 Å) и имеют более низкие

площади поверхности ($150 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), чем катализаторы гидродесульфуризации. Катализаторы гидроде­металлизации имеют более низкое содержание металлов, чем катализаторы гидродесульфуризации, с целью деме­таллизации и поддержания активности катализатора [6]. Нецилиндрические экструдаты, такие как четырехлистники, демонстрируют лучшие диффузионные характеристики и более низкие перепады давления на катализаторе [7].

Гидропереработка тяжелого сырья обычно требует применения нескольких слоев катализатора [8, 9]. В ряде обзорных работ [10–12], посвященных вопросам деме­таллизации тяжелого нефтяного сырья и защитным системам основных катализаторных слоев при гидрооб­гораживании углеводородного сырья, показано, что основные проблемы применения реакторов с фиксированным слоем катализатора для переработки тяжелого нефтяного сырья возникают из-за быстрого падения активности первых по потоку слоев катализатора вследствие накопления кокса, металлов и адсорбции других нежелательных соединений на его поверхности. В работе [13] представлен

обзор литературы по применению смешанных и составных слоев, а также многослойных и многоступенчатых систем. Значительное внимание уделяется созданию многослойных каталитических систем, в которых каждый слой выполняет определенную функцию, а система в целом служит для достижения наилучших результатов очистки нефтяных фракций. По одним сведениям [11], использование двух слоев рекомендуется при содержании металлов до 50 млн^{-1} и трех слоев при содержании металлов до 100 млн^{-1} (максимальное содержание металлов при работе на стационарном слое катализатора). По другим сведениям, применение катализатора защитного слоя необходимо при содержании металлов (особенно никеля и ванадия) в исходном тяжелом сырье выше 250 [14] или 300 млн^{-1} [10].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния пористой структуры катализатора деметаллизации нефтяного сырья и технологических параметров на результаты процесса.

Экспериментальная часть

В ходе испытаний в процессе деметаллизации смеси вакуумного газойля с тяжелым газойлем коксования были испытаны три образца катализаторов с различной пористой структурой.

Синтез Al_2O_3 -носителей осуществлялся пептизацией порошков псевдобемита (Sasol, Германия) раствором азотной кислоты, формованием путем экструзии или добавлением полистирольных микросфер к порошкам гидроксидов на стадии пептизации. Носитель 2 получен пептизацией псевдобемита ТН-80, носители 1 и 3 получены при добавлении 10 мас% полистирольных микросфер со средним размером 120 и 250 нм к порошку псевдобемита ТН-80. Как следует из литературных данных [6], размер пор носителя катализаторов деметаллизации варьируется в интервале 18–25 нм, поэтому для исследования было использовано три образца носителя: коммерчески доступный ТН-80, размер пор которого меньше на 18%, чем размер пор образца № 1, обладающего пористой структурой, близкой к пористой структуре образцов промышленных катализаторов деметаллизации, и образец № 3, обладающий пористой структурой, заведомо обеспечивающей возможность диффузии всех молекулярных и надмолекулярных структур сырья [15].

Образцы катализаторов готовили методом пропитки различных алюмооксидных носителей соединениями активных металлов, концентрация активных компонентов в расчете на единицу поверхности

носителей была фиксирована для всей серии катализаторов, так как изменение удельной концентрации активных компонентов может приводить к изменению морфологии активной фазы, что влечет за собой изменение активности катализатора [16]. Все катализаторы серии в качестве активных компонентов содержали кобальт и молибден. Текстульные характеристики синтезированных образцов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота на адсорбционном порозиметре Quantachrome Autosorb-1. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели Брунауэра–Эммета–Теллера при $p/p_0 = 0.05\text{--}0.3$. Общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитаны по десорбционной кривой в модели Баррета–Джойнера–Халенды.

Исследование физико-химических характеристик полученных образцов катализаторов деметаллизации проводили с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). Для этого катализаторы предварительно подвергали сульфидированию с использованием смеси $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10/90 об.) при 400°C в течение 4 ч.

Методом РФЭС был проведен детальный анализ состава частиц на поверхности приготовленных катализаторов. Исследование проводили на спектрометре Axis Ultra DLD фирмы Kratos с использованием излучения $\text{Al}_{K\alpha}$ ($h\nu = 1486.6 \text{ эВ}$). Шкала энергий связи ($E_{\text{св}}$) была предварительно откалибрована по положению пиков остовных уровней Au $4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и Cu $2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Образцы наносили на двухсторонний непроводящий скотч. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, минимизировался с помощью облучения поверхности образца медленными электронами специального источника (flood gun). Для калибровки использовалась линия C $1s$ (284.8 эВ) от углерода, присутствующего на поверхности катализатора. Шаг по энергии — 1 эВ для обзорного спектра, 0.1 эВ для отдельных линий C $1s$, Al $2p$, S $2p$, Co $2p$, Mo $3d$. Разложение пиков Co $2p$ и Mo $3d$ выполняли в соответствии с параметрами, которые были предложены ранее [17, 18]. Для всех сульфидных катализаторов определялись относительные концентрации частиц Mo^{6+} , Co^{2+} в оксидном окружении, оксисульфидов MoS_xO_y и MoS_2 , CoMoS, Co_9S_8 .

Методом ПЭМ ВР был проведен анализ размеров и морфологии наноструктурированной активной фазы синтезированных образцов. Исследования проводили на приборе Tecnai G2 20 с LaB6-катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ. Средние длину

частиц (\bar{L}) и число слоев CoMoS в упаковке (\bar{N}) определяли, принимая в расчет порядка 400–600 частиц, расположенных на 10–15 различных участках поверхности катализатора.

Каталитические свойства синтезированных образцов катализаторов в процессе деме­таллизации смеси вакуумного газойля с тяжелым газойлем коксования исследовали в условиях проточной установки. Лабораторная проточная установка состоит из блока подготовки сырья и водорода, реакторного блока и блока стабилизации. Комплектация и уровень автоматизации установки позволяют определять основные свойства катализаторов: активность, селективность и стабильность, а также моделировать различные условия процессов и технологические схемы.

В стальной реактор загружали катализатор (гранулы 1.0–5.0 мм) в количестве 5.0 г, разбавленный карбидом кремния в соотношении 1:2. Сульфидирование катализаторов проводили гидроочищенным дизельным топливом (фракция 180–360°C, содержание серы 0.014 мас%) с добавлением сераорганического соединения в количестве, обеспечивающем дополнительное количество серы — 1 мас%. В качестве сульфидирующего реагента использовали диметилдисульфид (ДМДС).

Исследования каталитических свойств проводили при следующих условиях: температура 360–380°C, давление водорода 5.0 МПа; объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 5 и 10 ч⁻¹; отношение водород/сырье 600 нл/л. Полученные гидрогенизаты отбирали с периодичностью 1 ч в течение 10–20 ч при одних и тех же параметрах ведения процесса. Отобранные пробы гидрогенизатов обрабатывали 15%-ным раствором NaOH в течение 15 мин для удаления растворенного сероводорода. Обработанные пробы промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и осушали хлоридом кальция. Для определения содержания серы использовали метод хемилюми-

несцентного анализа (ГОСТ 51947) на приборе MultiEA 5000.

Образцы, отобранные после испытания, промывали легкой прямогонной бензиновой фракцией в аппарате Соклетта в течение 30 мин для удаления с поверхности частиц остатков сырья гидроочистки, затем сушили при 100°C в течение 1 ч. Перед анализом образцы катализаторов тщательно измельчали.

В катализаторах после испытания определяли содержание сульфидной серы. Навеску измельченного катализатора 0.10–0.12 г, взвешенную с точностью 0.0001 г, помещали в кварцевую лодочку. Лодочку загружали в кварцевую трубку, кварцевая трубка установлена внутри трубчатой печи. Окисление катализатора проводили 90 мин при температуре 800°C. Диоксид серы, образующийся при окислении, пропускался через поглотители, где он реагировал с 0.05 М раствором карбоната натрия. После проведения эксперимента непрореагировавший раствор карбоната натрия титровали 0.05 М раствором HCl, что в результате позволяет рассчитать количество серы на катализаторе. Схема установки приведена на рис. 1.

Определение содержания кокса выполнялось термогравиметрическим методом на дериватографе Netzsch STA 449F3 в температурном интервале 30–1000°C при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹, среда — воздух.

Обсуждение результатов

Состав и текстурные характеристики синтезированных образцов катализаторов деме­таллизации приведены в табл. 1. Детальный анализ химического состава частиц на поверхности синтезированных катализаторов деме­таллизации показал высокую степень сульфидирования атомов Co (~73%) и Mo (~80%). При этом с большей селективностью образовывалась фаза CoMoS по сравнению с частицами

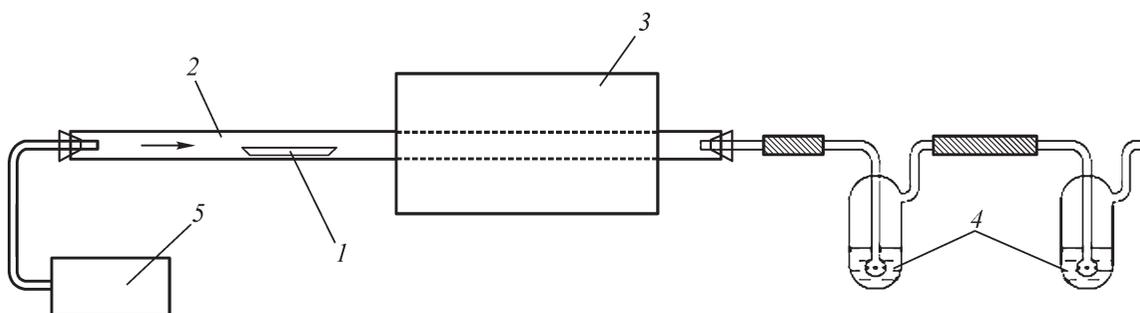


Рис. 1. Схема установки для определения сульфидной серы.

1 — навеска катализатора в лодочке, 2 — кварцевая трубка, 3 — электрическая печь, 4 — поглотители, 5 — компрессор.

Таблица 1
Состав и текстурные характеристики синтезированных носителей и образцов катализаторов деметаллизации

№ образца катализатора	Содержание, мас%		Текстурные характеристики					
			носителей			катализаторов		
	MoO ₃	CoO	S _{БЭТ} , м ² ·г ⁻¹	V _{пор} , см ³ ·г ⁻¹	D, нм	S _{БЭТ} , м ² ·г ⁻¹	V _{пор} , см ³ ·г ⁻¹	D, нм
1	7.7	0.95	162	0.56	17	106	0.46	17
2	11.6	1.43	227	0.82	14	154	0.55	13
3	5.8	0.71	101	1.46	44	96	1.27	43

отдельного сульфида Co₉S₈. Относительное содержание частиц Co и Mo, находящихся на поверхности катализаторов деметаллизации, и морфологические характеристики частиц активной фазы представлены в табл. 2.

Из данных табл. 1 можно заключить, что при нанесении активных компонентов удельная площадь поверхности и объем пор всех образцов носителей уменьшались, эффективный диаметр пор практически не изменялся, что свидетельствует о равномерном распределении предшественника активной фазы в поровом пространстве гранул. Снижение площади поверхности было пропорционально количеству вводимого активного компонента и максимально для образца № 2, что обусловлено использованием большего количества предшественников активной фазы для достижения одинаковых с образцами № 1 и 3 поверхностных концентраций активного компонента. Эффективный диаметр пор полученных образцов соответствовал литературным данным по пористой структуре катализаторов деметаллизации.

Анализ результатов РФЭС позволяет заключить, что использованные носители не оказывали принципиального влияния на состав атомных групп на

поверхности носителей, воспроизводимые условия сульфидирования позволили получить сопоставимый состав атомных групп элементов в различных степенях окисления, что делает сравнение влияния пористой структуры синтезированных образцов на результаты процесса деметаллизации корректным. Сравнение морфологических характеристик образцов позволяет заключить, что образцы обладают аналогичной морфологией активной фазы (в пределах погрешности измерений и статистической обработки результатов).

Для исследования процесса деметаллизации использовали следующее сырье: смесь 80 мас% вакуумного газойля и 20 мас% тяжелого газойля замедленного коксования с плотностью при 20°C 935 кг·м⁻³ (ГОСТ 3900–85), с содержанием моно-, би- и полиароматических углеводородов 20.17, 11.88 и 11.79 мас% соответственно (ГОСТ EN 12916), с содержанием серы 0.75 мас%, содержанием никеля 30 мг·кг⁻¹, ванадия и железа менее 2 мг·кг⁻¹.

Результаты испытаний образцов катализаторов № 1–3 в процессе деметаллизации смеси вакуумного газойля с тяжелым газойлем коксования приведены на рис. 2, 3.

Таблица 2

Относительное содержание атомных групп, находящихся на поверхности катализаторов деметаллизации, и морфологические характеристики частиц активной фазы

№ образца катализатора	Содержание атомных групп Co, отн%			Содержание атомных групп Mo, отн%			Средняя длина частиц активной фазы, нм	Среднее число слоев MoS ₂ в кристаллите
	CoMoS	Co ₉ S ₈	Co ²⁺	MoS ₂	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺		
1	73.1	2.8	24.1	80.1	10.8	9.1	3.8	1.7
2	73.5	2.5	24.0	81.1	10.4	8.5	3.6	1.6
3	72.8	2.2	25.0	80.5	10.2	9.3	4.1	1.9

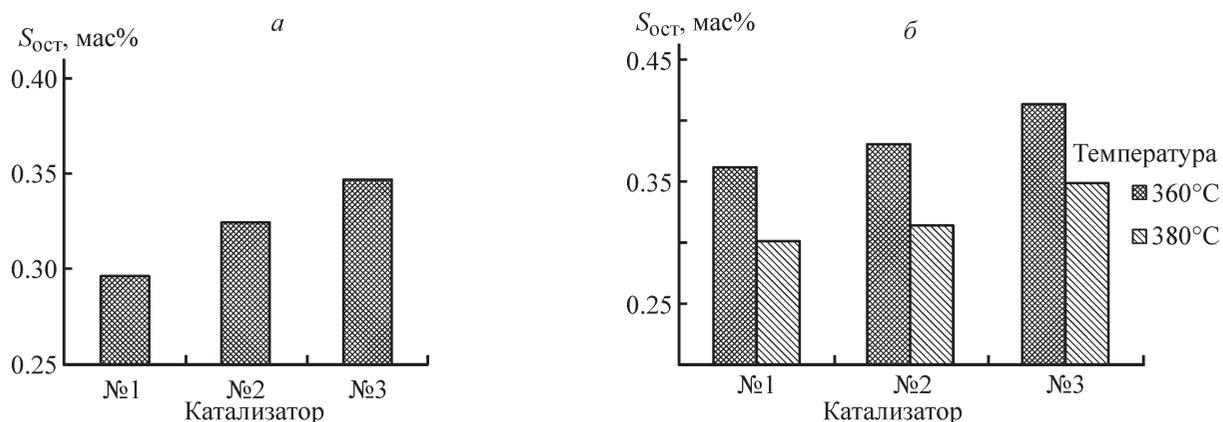


Рис. 2. Остаточное содержание серы в гидрогенизате при различных условиях.

a — давление 3.0 МПа, температура 360°C, ОСПС = 5 ч⁻¹; *б* — давление 5.0 МПа, температуры 360, 380°C, ОСПС = 10 ч⁻¹.

При сравнении каталитической активности в процессе деме­таллизации смеси вакуумного газойля с тяжелым газойлем коксования наименьшее остаточное содержание серы наблюдалось в гидрогенизате образца № 1 (3610 млн⁻¹), наибольшее — в гидрогенизате образца № 3 (4150 млн⁻¹) при температуре — 360°C, ОСПС — 10 ч⁻¹, давлении — 5.0 МПа и кратности водородсодержащего газа (ВСГ)/сырье — 600 нл/л.

В реакции деме­таллизации исследуемые образцы проявили похожие зависимости. Наименьшее остаточное содержание металлов (Ni и V) в гидрогенизатах для образца № 1 наблюдали на уровне 6 млн⁻¹ при температуре — 360°C, ОСПС — 10 ч⁻¹, давлении — 5.0 МПа и кратности ВСГ/сырье — 600 нл/л. Для синтезированного образца № 3 при тех же условиях

остаточное содержание металлов в гидрогенизатах находилось на уровне 13 млн⁻¹.

Сравнение площадей поверхностей образцов № 1 и 3 свидетельствует о том, что они практически равны. Следовательно, данные различия в активности в реакциях гидроде­металлизации обусловлены влиянием эффективного диаметра пор.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Геометрические характеристики асфальтенов, выделенных из некоторых видов нефтей, по данным [15], для нефтей могут достигать 15–16 нм, таким образом, образцы № 1 и 2 механически защищены от проникновения значительной доли асфальтенов в их пористую структуру. При этом адсорбционные свойства асфальтенов в основном определяются степенью конденсированности, в част-

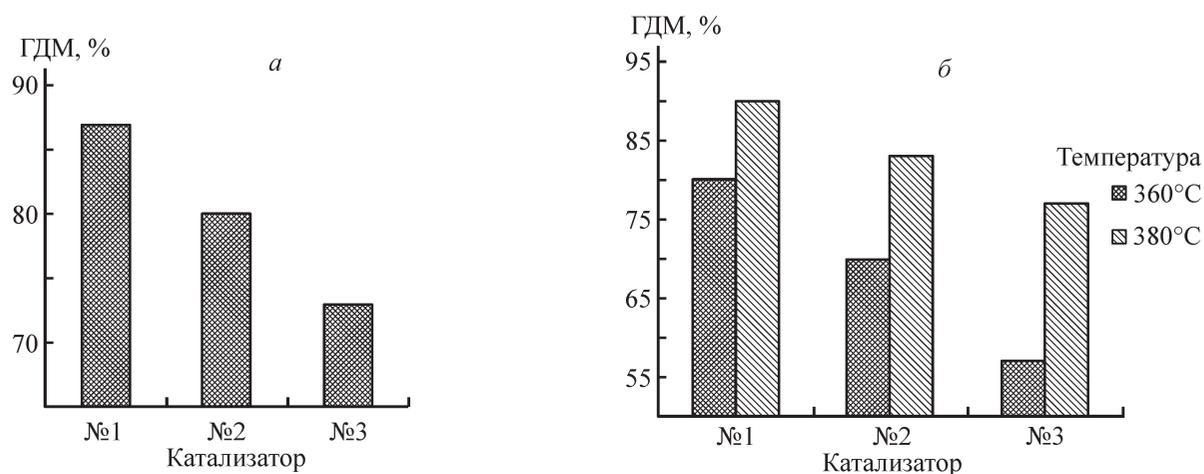


Рис. 3. Степень деме­таллизации при различных условиях.

a — давление 3.0 МПа, температура 360°C, ОСПС = 5 ч⁻¹; *б* — давление 5.0 МПа, температуры 360, 380°C, ОСПС = 10 ч⁻¹.

Таблица 3
Содержание кокса и серы на отработанных катализаторах

№ образца катализатора	Содержание, мас%		Текстурные характеристики катализаторов*								
			до испытания			после испытания			изменение, отн%		
	серы	кокса	$S_{уд}$, м ² ·г ⁻¹	$V_{пор}$, см ³ ·г ⁻¹	D , нм	$S_{уд}$, м ² ·г ⁻¹	$V_{пор}$, см ³ ·г ⁻¹	D , нм	$S_{уд}$, м ² ·г ⁻¹	$V_{пор}$	D , нм
1	4.21	13.23	106	0.46	17	104	0.32	11	1.9	30.4	35.3
2	4.26	14.64	154	0.55	13	152	0.39	9	1.3	29.1	30.8
3	4.51	14.38	96	1.27	43	73	0.94	41	24.0	26.0	4.7

* $S_{уд}$ — удельная поверхность катализатора, $V_{пор}$ — удельный объем пор, D — эффективный диаметр пор.

ности отношением содержания углерода к водороду, а также числом «ароматических» атомов углерода в составе «средней» молекулы [19]. Согласно данным [20], деасфальтенизация нефтяного сырья при гидрооблагораживании протекает ступенчато. Сначала происходит крекинг и деалкилирование алкильных заместителей асфальтенов, при этом растет их ароматичность, затем происходит деметаллизация и гидрогенолиз гетероорганических связей и в конечном счете насыщение кратных связей. Рост ароматичности асфальтенов сопровождается увеличением констант адсорбции и как следствие увеличением ингибирующего влияния на реакции гидродесульфуризации и гидродеметаллизации.

Изменение текстурных характеристик, а также содержание кокса и серы на отработанных катализаторах представлено в табл. 3.

На основе полученных данных можно заключить, что образец с наибольшим эффективным диаметром пор (43 нм) имел наиболее доступную для высокомолекулярного сырья пористую структуру, что обусловило максимальное содержание серы на отработанном образце и сопоставимые с другими исследованными образцами уровни коксовых отложений и потери объема пор, существенным отличием данного образца является специфическое изменение площади поверхности на фоне крайне малого изменения эффективного радиуса пор. Данное явление может быть обусловлено наличием крайне широких «транспортных» пор и формированием основного объема пор и площади поверхности образца за счет микро- и мезопор. Таким образом, среди рассмотренных образцов катализаторов наилучшими как по активности, так и по устойчивости к дезактивации свойствами обладал образец с порами среднего диаметра (17 нм).

Выводы

Проведено сравнение образцов катализаторов с различным эффективным диаметром пор. Показано, что размер пор существенно влияет на эффективность процесса гидродесульфуризации. Увеличение размера пор сверх оптимального может приводить к проникновению к каталитически активным центрам надмолекулярных структур нефтяных остатков. Это приводит к их конкуренции в процессе адсорбции с сераорганическими соединениями и обуславливает наблюдаемые эффекты ингибирования реакции гидродесульфуризации в процессе гидрооблагораживания тяжелого нефтяного остатка. Наиболее высокую активность в процессе гидродеметаллизации смеси вакуумного газойля с тяжелым газойлем коксования проявил образец, обладающий порами среднего диаметра: наименьшее остаточное содержание Ni и V в гидрогенизатах, полученных при температуре 360°C, ОСПС 10 ч⁻¹, давлении 5.0 МПа и кратности ВСГ/сырье 600 нл/л составило 6 ppm, а остаточное содержание серы — 3610 ppm.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения 14.576.21.0088, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57617X0088.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Шелдаисов-Ме­щеряков Артем Анато­льевич, аспирант Самарского государственного технического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7084-1583>

Солманов Павел Сер­геевич, к.х.н., ст. преподаватель Самарского государственного технического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8952-506X>

Максимов Николай Михайлович, к.х.н., доцент Самарского государственного технического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5546-9274>

Мож­аев Александр Влади­мирович, к.х.н., ст. преподаватель Самарского государственного технического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3781-6073>

Ишутенко Дарья Игоревна, к.х.н., ст. преподаватель Самарского государственного технического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0341-7859>

Никульшин Павел Анато­льевич, д.х.н., зам. директора по науке Всероссийского научно-исследовательского института по переработке нефти (ВНИИ НП), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3243-7835>

Пимерзин Андрей Алексеевич, д.х.н., проф., заведующий кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа» Самарского государственного технического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8988-4652>

Список литературы

- [1] *Kressmann S., Morel F., Harlé V., Kasztelan S.* Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading // *Catal. Today*. 1998. V. 43. P. 203–215. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00149-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00149-7)
- [2] *Leyva C., Rana M.S., Trejo F., Ancheyta J.* On the use of acid-base-supported catalysts for hydroprocessing of heavy petroleum // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. P. 7448–7466. <https://doi.org/10.1021/ie070128q>
- [3] *Douwes C. Th., Van Klinken J., Wijffels J.B., Langhout C.* Developments in hydroconversion process for residues // *Proc. 10th World Pet. Congr.* 1980. V. 4. P. 175.
- [4] *Centeno G., Ancheyta J., Alvarez A., Marroquín G., Alonso F., Castillo A.* Effect of different heavy feedstocks on the deactivation of a commercial hydrotreating catalyst // *Fuel*. 2012. V. 100. P. 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.027>
- [5] *Galiasso R., Blanco R., Gonzalez C., Quinteros N.* Deactivation of hydrodemetallization catalyst by pore plugging // *Fuel*. 1983. V. 62. P. 817–822. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(83\)90034-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(83)90034-0)
- [6] *Toulhoat H., Plumail J.C., Martino G., Jacquin Y.* New HDM catalysts: design and performance for demetallization and conversion // *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 1985. V. 30. P. 85–95.
- [7] *De Bruijn A., Naka I., Sonnemans J. W. M.* Effect of the noncylindrical shape of extrudates on the hydrodesulfurization of oil fractions // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1981. V. 20. P. 40. <https://doi.org/10.1021/i200012a005>
- [8] *Тараканов Г. В., Нурахмедова А. В.* Многослойные каталитические системы для гидрооблагораживания нефтяных фракций // *Химия и технология топлив и масел*. 2007. № 6. С. 48–51 [*Tarakanov G. V., Nurakhmedova A. F.* Multilayer catalyst systems for hydrorefining of crude oil cuts // *Chem. Technol. Fuels Oils*. 2007. V. 43. P. 524–530. <https://doi.org/10.1007/s10553-007-0092-9>].
- [9] *Furimsky E.* Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing // *Appl. Catal. A: General*. 1998. V. 171. P. 177–206. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00086-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00086-6)
- [10] *Тараканов Г. В., Нурахмедова А. Ф., Рамазанова А. Р., Савенкова И. В.* Защитные системы основных катализаторных слоев при гидрооблагораживании углеводородного сырья // *Нефтеперераб. и нефтехимия*. 2016. № 10. С. 8–11.
- [11] *Магомедов Р. Н., Попова А. З., Марютина Т. А., Кадиев Х. М., Хаджиев С. Н.* Состояние и перспективы деме­таллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 4. С. 267–290. <https://doi.org/10.7868/S0028242115040097> [*Magomedov R. N., Popova A. Z., Maryutina T. A., Kadiev Kh. M., Khadziev S. N.* Current status and prospects of demetallization of heavy petroleum feedstock (Review) // *Petrol. Chem.* 2015. V. 55. P. 423–443. <https://doi.org/10.1134/S0965544115060092>].
- [12] *Farhat Ali M., Abbas S.* A review of methods for the demetallization of residual fuel oils // *Fuel Processing Technol.* 2006. V. 87. P. 573–58. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.03.001>
- [13] *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)
- [14] *Гуляева Л. А., Хавкин В. А., Шмелькова О. И., Виноградова Н. Я.* Технологии получения синтетической нефти из тяжелого нефтяного сырья и твердых горючих ископаемых // *Химия и технология топлив и масел*. 2015. № 4. С. 52–56 [*Gulyaeva L. A., Khavkin V. A., Shmel'kova O. I., Vinogradova N. Y.* Technology of synthetic oil production from heavy oil stock and solid fuels // *Chem. Technol. Fuels Oils*. 2015. V. 51. P. 422–429. <https://doi.org/10.1007/s10553-015-0620-y>].
- [15] *Камьянов В. Ф., Аксенов В. С., Тутов В. И.* Гетероатомные компоненты нефти. Новосибирск: Наука, 1983. 184 с.

- [16] *Nikulshin P., Ishutenko D., Anashkin Yu., Mozhaev A., Pimerzin A.* Selective hydrotreating of FCC gasoline over KCoMoP/Al₂O₃ catalysts prepared with H₃PMo₁₂O₄₀: Effect of metal loading // *Fuel*. 2016. V. 182. P. 632–639. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.016>
- [17] *Mozhaev A. V., Nikulshin P. A., Pimerzin Al. A., Maslakov K. I., Pimerzin A. A.* Investigation of co-promotion effect in NiCoMoS/Al₂O₃ catalysts based on Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and nickel citrate // *Catal. Today*. 2016. V. 271. P. 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.002>
- [18] *Nikulshin P. A., Mozhaev A. V., Maslakov K. I., Pimerzin A. A., Kogan V. M.* Genesis of HDT catalysts prepared with the use of Co₂Mo₁₀HPA and cobalt citrate: Study of their gas and liquid phase sulfidation // *Appl. Catal. B*. 2014. V. 158–159. P. 161–174. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.04.013>
- [19] *Валявин Г. Г., Хухрин Е. А., Валявин К. Г.* Место процесса замедленного коксования в схемах современных нефтеперерабатывающих заводов // *Химия и технология топлив и масел*. 2007. № 3. С. 15–18 [Valyavin G. G., Khukhrin E. A., Valyavin K. G. The place of delayed coking in modern oil refineries // *Chem. Technol. Fuels Oils*. 2007. V. 43. P. 191–196. <https://doi.org/10.1007/s10553-007-0033-7>].
- [20] *Trejo F., Ancheyta J., Centeno G., Marroquin G.* Effect of hydrotreating conditions on Maya asphaltene composition and structural parameters // *Catal. Today*. 2005. V. 109. P. 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.08.013>
-