

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОСТАТКА ГИДРОКОНВЕРСИИ ГУДРОНА И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ Mo, Co, Ni, Al

© Л. А. Зекель, Э. Э. Магомадов, А. М. Гюльмалиев,
М. Х. Кадиева, А. Е. Батов*, Х. М. Кадиев

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
* E-mail: batov@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 13 мая 2019 г.
После доработки 19 декабря 2019 г.
Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

*На пилотной установке с проточным реактором изучена гидроконверсия остатка вакуумной дистилляции нефти (гудрона) при давлении водорода 7 МПа, температуре 445°C, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ в присутствии суспензий наноразмерных частиц катализаторов, получаемых *in situ* в реакционной зоне из предварительно приготовленных в сырье обратных эмульсий водных растворов прекурсоров — солей молибдена, никеля, кобальта и алюминия. На основе данных элементного анализа и спектров ЯМР ¹H определены структурные параметры остатков вакуумной дистилляции гидрогенизата. Установлена взаимосвязь структурно-химических показателей остатков, конверсии сырья, выхода кокса и состава катализаторов. Конверсия гудрона и структурный параметр ненасыщенности вакуумного остатка растут в ряду катализаторов Mo–Al, Ni, Mo–Co–Al, Mo, Mo–Co, Mo–Ni, Al.*

Ключевые слова: гидроконверсия гудрона; ультрадисперсные каталитические системы; среднестатистическая структура; структурно-химические параметры; сульфидные катализаторы
DOI: 10.31857/S0044461820030160

В гидрогенизационной переработке тяжелого углеводородного сырья (ТУС) все большее значение приобретают процессы гидрокрекинга в присутствии дисперсных катализаторов, представляющих собой суспензии наноразмерных частиц, равномерно распределенных в углеводородном сырье. Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные показывают, что применение наноразмерных катализаторов на основе сульфидов переходных металлов позволяет добиться высокой глубины превращения тяжелого углеводородного сырья в дистиллятные продукты [1, 2]. После дистилляции гидрогенизата,

получаемого в процессе гидроконверсии, образуется высококипящий вакуумный остаток (фракция с температурой начала кипения выше 500°C). В ряде исследований предлагается высококипящий остаток дистилляции гидрогенизата возвращать в процесс гидроконверсии, смешивать с сырьем и подвергать гидроконверсии, что позволяет получить дополнительное количество дистиллятных фракций и повысить конверсию [3, 4]. Поскольку сырье в процессе гидроконверсии подвергалось термическому воздействию, состав и свойства компонентов вакуумного остатка гидроконверсии будут отличаться от свойств тяжелых

компонентов исходного сырья (смола, асфальтенов, полициклических ароматических углеводородов). Такие изменения в составе высококипящих фракций могут повлиять на их реакционную способность и эффективность дальнейшей переработки методом гидроконверсии.

Цель работы — изучение влияния состава наноразмерных катализаторов на основе соединений молибдена, никеля, кобальта и алюминия, получаемых *in situ* из обратных эмульсий водных растворов прекурсоров, на выход и состав продуктов гидроконверсии тяжелого углеводородного сырья, а также выявление взаимосвязи структурно-химических показателей вакуумного остатка гидроконверсии и свойств используемых катализаторов.

Экспериментальная часть

В качестве сырья использовали остаток вакуумной дистилляции нефти (гудрон) (табл. 1). Гидроконверсию проводили в присутствии суспензий наноразмерных частиц катализаторов, получаемых *in situ* в зоне реакции из предварительно приготовленных в сырье обратных эмульсий водных растворов прекурсоров — солей молибдена, никеля, кобальта и алюминия. Исходные соли металлов имели квалификацию х.ч.

Таблица 1
Состав и свойства гудрона

Показатель	Значение показателя
Плотность при 20°C, кг·м ⁻³	1003
Вязкость при 80°C, мм ² ·с ⁻¹	1340
Элементный состав, %	
С	85.9
Н	10.1
S	3.5
N	0.5
O	0
Коксумость по Конрадсону, мас%	16.2
Содержание металлов, ppm:	
ванадий	181
никель	55
Групповой состав, мас%:	
парафино-нафтеносодержащие углеводороды	14.8
ароматические углеводороды	41.4
смолы	30.4
асфальтены	13.4

Для получения катализаторов, содержащих один активный металл (Mo, Ni, Al), использовали водные растворы парамолибдата аммония (ПМА), 0.045 г·мл⁻¹ (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (катализатор «Mo»), 0.124 г·мл⁻¹ Ni(NO₃)₂·6H₂O (катализатор «Ni»), 0.174 г·мл⁻¹ Al(NO₃)₃·9H₂O (катализатор «Al»).

Для получения суспензий поликомпонентных катализаторов, содержащих Mo и Ni (катализатор «Mo–Ni») и Mo и Co (катализатор «Mo–Co»), смешивали водные растворы Ni(NO₃)₂·6H₂O или Co(NO₃)₂·6H₂O с концентрацией солей 0.094 г·мл⁻¹ и раствор 0.057 г·мл⁻¹ (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O в объемном соотношении 1:1 непосредственно перед введением в сырье. Атомное соотношение Mo:Ni(Co) = 1:1 или весовое отношение металлов: молибдена — 62.1%, никеля или кобальта — 37.9%.

Приготовление прекурсоров катализаторов, содержащих Mo, Ni и Al (катализатор «Mo–Ni–Al») и Mo, Co и Al (катализатор «Mo–Co–Al»), проводили путем смешения водных растворов 0.174 г·мл⁻¹ Al(NO₃)₃·9H₂O (раствор 1), 0.094 г·мл⁻¹ Ni(NO₃)₂·6H₂O [или Co(NO₃)₂·6H₂O] (раствор 2) и 0.057 г·мл⁻¹ (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (раствор 3). Смешивали растворы 1 и 2, затем добавляли раствор 3. Объемное соотношение растворов 1, 2 и 3 в итоговом растворе было равно 2:1:1. Растворы смешивали непосредственно перед добавлением к сырью. Такая методика приготовления смесового раствора позволяла предотвратить образование осадков в результате гидролиза солей металлов.

Для получения эмульсий в нагретый до 80°C гудрон порционно вводили растворы прекурсоров и перемешивали роторно-кавитационным диспергатором при скорости вращения ротора 15 000–20 000 мин⁻¹. Оптимальная длительность диспергирования, установленная по результатам анализа дисперсного состава эмульсий, составляла 40 мин. Содержание водных растворов прекурсоров в эмульсии составляло 2 об%. Суммарное количество металлов на сырье во всех опытах составляло 0.05 мас%. В условиях гидроконверсии гудрона из прекурсоров молибдена, никеля и кобальта формируются суспензии наноразмерных частиц сульфидов металлов [2], а из нитрата алюминия — Al₂O₃ [5].

Эксперименты гидроконверсии проводили на установке с проточным реактором при давлении водорода 7 МПа, температуре 445°C, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹. Гидрогенизат подвергали атмосферно-вакуумной дистилляции с получением фракций н.к.–180°C, 180–350°C, 350–500°C и остатка фракции 500°C+. Состав фракций исследовали стандартными методами. Остаток 500°C+ дополнительно

исследовали методом ЯМР на протонах с использованием прибора Bruker AVANCE 400. Глубину конверсии сырья (Y) рассчитывали по уравнению

$$Y = 100(M_{500(\text{H})} - M_{500(\text{K})})/M_{500(\text{H})}, \quad (1)$$

где $M_{500(\text{H})}$ и $M_{500(\text{K})}$ — массы фракции 500°C+ в сырье и продуктах гидроконверсии соответственно.

Теоретические основы применения структурных параметров для оценки свойств и состава органических продуктов изложены в работах [6–8]. Суть метода заключается в том, что вместо конкретного вещественного состава углеводородного сырья используется его «среднестатистическая структура», определяемая на основе экспериментальных данных элементного состава, спектров ЯМР ^{13}C или ЯМР ^1H с использованием фундаментальных представлений о строении веществ. Для расчета структурных параметров использовали данные элементно-

го состава фракций 500°C+, приведенные в табл. 2. По данным элементного состава, используя округленные значения атомных масс, определяли число г-атомов:

$$\begin{aligned} x &= C/12, y = \text{H}/1, m = \text{N}/14, \\ n &= \text{O}/16 \text{ и } z = \text{S}/32, \text{ г-атом}/100 \text{ г}, \end{aligned} \quad (2)$$

где C, H, N, O и S — содержания элементов во фракции 500°C+ (%).

Помимо значений x, y, m, n, z для расчета структурных параметров использовали результаты исследований ЯМР ^1H . Далее в соответствии с методикой, приведенной в [8], составляли матричное уравнение, из которого вычисляли компоненты вектора показателей «среднестатистической структуры» на единицу массы сырья: молекулярную массу (M); сумму всех химических связей σ - и π -типа ($N_{\text{связи}}$); сумму всех атомов

Таблица 2

Результаты гидроконверсии гудрона в присутствии дисперсных катализаторов
Условия опыта: $P = 7$ МПа, $T = 445^\circ\text{C}$, объемная скорость подачи сырья 2 ч^{-1} ,
соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000$ нл/кг, суммарное содержание катализаторов в сырье — 0.05%
(в пересчете на металлы)

Показатель	Катализатор							
	без катализатора	Mo	Mo-Ni	Mo-Co	Al	Al-Mo-Co	Al-Mo-Ni	Al-Mo
Выход гидрогенизата, мас%	93.7	98.7	98.31	98.9	89.6	98.9	99.1	99.2
Плотность гидрогенизата при 20°C, кг·м ⁻³	955	965	935	965	903	940	957	933
Выход газообразных продуктов, мас%	1.73	0.77	0.89	0.81	1.3	0.9	0.7	0.59
Фракция НК–180°C:								
выход, мас%	17.7	14.1	18.1	16.8	19.3	14.2	16.9	14.7
содержание олефинов, мас%	30.1	24.02	23.98	28.4	25.8	26.4	25.0	26.3
Фракция 180–350°C:								
выход, мас%	21.4	23.1	20	20.1	22.2	17.9	14.5	17.3
Содержание олефинов, мас%	26.3	24.73	23.77	30.2	23.4	23.5	28.9	24.1
Фракция 350–500°C, выход, мас%	24.8	26.8	29.2	28.1	20.9	34.4	33	29.1
Фракция 500°C+, выход, мас%	29.8	34.7	31.01	33.9	27.2	32.4	34.7	38.1
Элементный состав, %:								
N	1.13	1.09	1.08	1.21	1.14	1.19	1.21	1.16
C	85.9	86.1	85.6	86.0	86.1	85.9	85.6	85.3
H	8.19	8.62	8.26	8.44	7.7	8.59	8.70	8.94
S	4.02	3.46	3.82	3.85	4.26	3.54	3.52	3.51
O	0.76	0.73	1.24	0.50	0.80	0.78	0.97	1.09
Параметр ненасыщенности δ	6.25	5.81	6.08	5.98	6.73	5.80	5.66	5.36
$N_{\text{ар}}$ по данным ЯМР ^1H , г-атом/1000 г	—	10.8	11.6	11.8	12.5	10.2	8.74	—
Выход кокса, мас%	4.57	0.53	0.8	0.29	9.1	0.19	0.2	0.21
Конверсия фракции 500°C+ Y , %	66.1	61.4	65.5	62.3	69.8	64.0	61.5	57.6

($N_{\text{атом}}$, г-атом); число общих циклов, включая нафтенные и ароматические, независимо от количества атомов в цикле (γ); сумму всех ординарных σ -связей (N_{σ}); сумму всех ароматических углеродов ($C_{\text{ар}}$); сумму всех атомов водорода, связанных с ароматическими кольцами ($H_{\text{ар}}$); δ — параметр ненасыщенности структуры, рассчитываемый по уравнению [6]

$$\delta = \frac{C}{6} - H + \frac{N}{14}, \quad (3)$$

где C, H и N — содержание элементов (%).

Отметим, что кроме выхода и вещественного состава отдельных фракций критериями оценки эффективности каталитической системы являются выход фракции 500°C+ и выход продуктов уплотнения (кокса).

Обсуждение результатов

Результаты гидроконверсии гудрона в проточном реакторе в присутствии наноразмерных катализато-

ров на основе Mo, Co, Ni, Al представлены в табл. 2 и 3 и на рис. 1–3.

По сравнению с опытом без катализатора использование каталитических систем, содержащих MoS₂, приводит к снижению коксообразования (табл. 2). Аналогичная закономерность была установлена в автоклавных экспериментах при гидроконверсии остатков вакуумной дистилляции нефти [9] и природных битумов [10] в присутствии наноразмерных катализаторов на основе MoS₂.

Хотя содержание сульфида молибдена в использованных каталитических системах изменяется от 31 (катализаторы Mo–Ni–Al и Mo–Co–Al) до 100% (катализатор Mo), выходы дистиллятных фракций имеют близкие значения. На рис. 2 показана связь выхода фракции 500°C+ и содержания в ее составе водорода ($H_{\text{общ}}$), из которого следует, что для рассмотренных каталитических систем эта зависимость линейная. Содержание водорода $H_{\text{общ}}$ во фракции 500°C+ повышается с ростом конверсии. Полученный результат согласуется с известными представления-

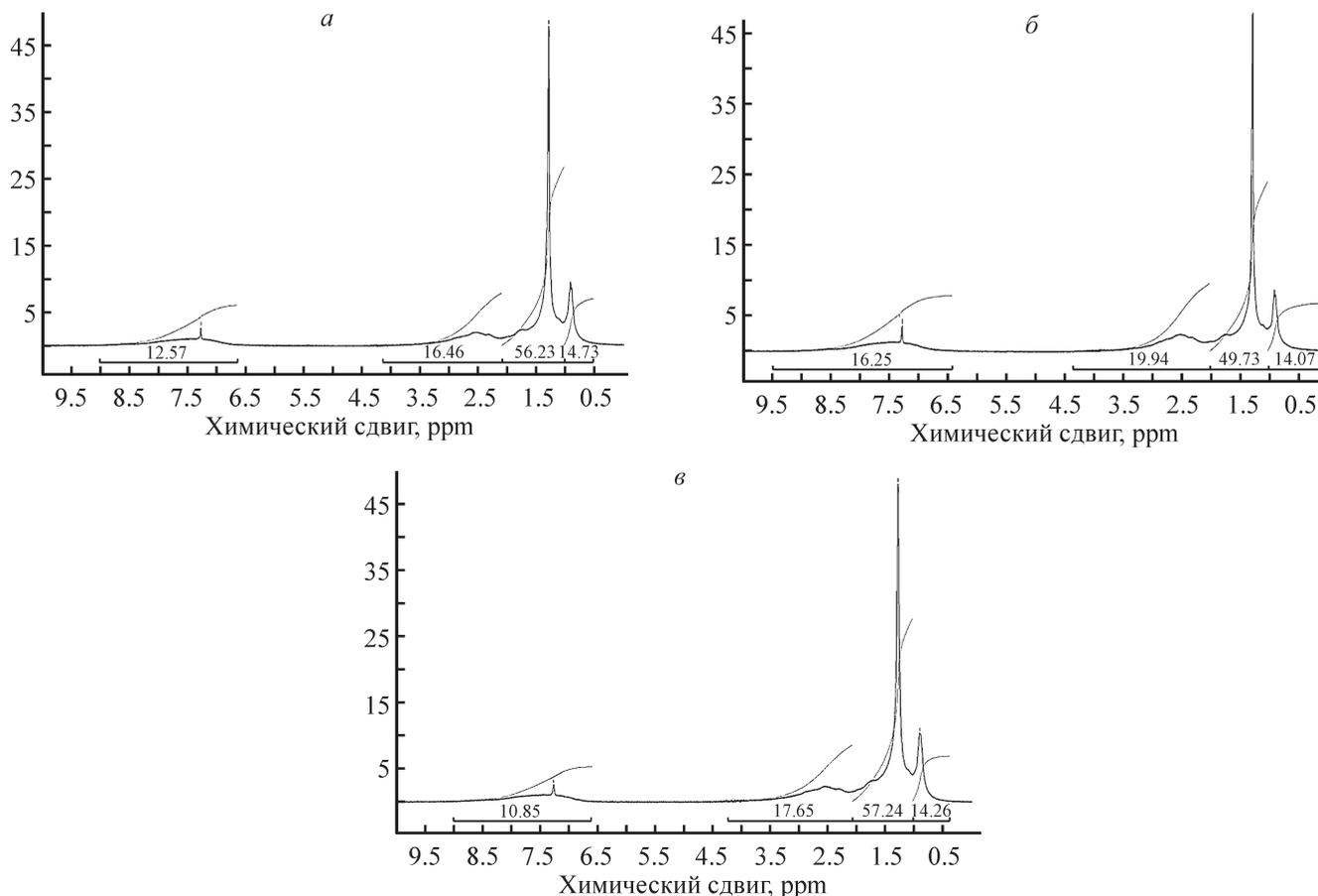


Рис. 1. Спектры ЯМР ¹H остатков вакуумной дистилляции гидрогенизатов.

a — катализатор Mo–суспензия наноразмерных частиц MoS₂, *б* — катализатор Al–суспензия наноразмерных частиц Al₂O₃, *в* — катализатор Mo–Ni–Al.

Таблица 3

Результаты расчета структурно-химических показателей (на 1000 г) гудрона и остатка гидроконверсии гудрона 500°C+ в присутствии различных катализаторов

Структурно-химический показатель	Катализатор						
	сырье	Mo	Mo-Ni	Mo-Co	Al	Mo-Co-Al	Mo-Ni-Al
C _{полн} , г-атом	71.11	71.77	71.32	71.71	71.74	71.57	71.36
C _{ар} , г-атом	20.77	34.08	35.77	35.44	39.51	33.69	32.23
C _{ал} , г-атом	50.34	37.68	35.55	36.27	32.24	37.87	39.13
H _{полн} , г-атом	107.70	86.20	82.60	84.40	77.00	85.90	87.00
H _{ар} , г-атом	7.02	10.84	11.50	11.87	12.52	10.15	8.74
H _{ал} , г-атом	100.68	75.36	71.10	72.53	64.48	75.75	78.26
N, г-атом	0.32	0.76	0.79	0.83	0.82	0.86	0.84
O, г-атом	0.00	0.46	0.77	0.31	0.50	0.49	0.61
S, г-атом	1.08	1.08	1.19	1.20	1.33	1.11	1.1
N _{атом} , г-атом	180.21	159.85	156.68	158.45	151.39	159.92	160.91
M, а. е. м.	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
σ-Связь/моль	187.24	172.27	169.20	170.65	165.09	172.12	173.08
π-Связь/моль	10.38	17.04	17.88	17.72	19.75	16.85	16.10
N _{св} , все связи на 1 моль	197.63	189.32	187.08	188.38	185.05	188.96	189.19
Параметр ненасыщенности δ	3.484	5.81	6.08	5.98	6.73	5.80	5.66
γ - 1, колец/моль	8.03	13.01	13.53	13.20	14.90	13.20	13.16
Ароматические кольца, колец/моль	4.87	9.62	11.50	9.78	11.49	9.77	9.74

ми о механизме гидроконверсии ТУС в присутствии дисперсных катализаторов [11, 12]. Вклад в процесс превращения тяжелых компонентов сырья вносят реакции термического крекинга и каталитического гидрокрекинга [11, 12]. Происходит термическая деструкция высокомолекулярных компонентов сырья — асфальтенов, смол, полициклических ароматических углеводородов с образованием легких алифатических и тяжелых полициклических радикальных фрагментов. Алифатические фрагменты стабилизируются путем рекомбинации и частичного присоединения водорода с образованием компонентов газа и легких дистиллятных фракций, покидающих реакционную зону. Тяжелые радикальные фрагменты, присутствующие в жидкой фазе реактора, в отсутствие активного водорода полимеризуются с образованием твердой фазы — продуктов уплотнения (кокса). В присутствии катализаторов, проявляющих активность в реакциях гидрирования, происходит стабилизация тяжелых радикальных фрагментов путем присоединения водорода [13]. Таким образом, выход тяжелой фракции 500°C+ и содержание в ней водорода определяются свойствами катализаторов. Действие ката-

лизаторов можно проследить, сопоставляя результаты опытов без катализатора и с катализаторами.

Катализатор, полученный из нитрата алюминия и представляющий собой суспензию наноразмерных частиц Al₂O₃, не обладает гидрирующими свойствами (табл. 2, рис. 2). Минимальное содержание водорода в остатке, которое ниже, чем в опыте без катализатора, и максимальный выход кокса (9.1%) позволяют предполагать высокую активность катализатора

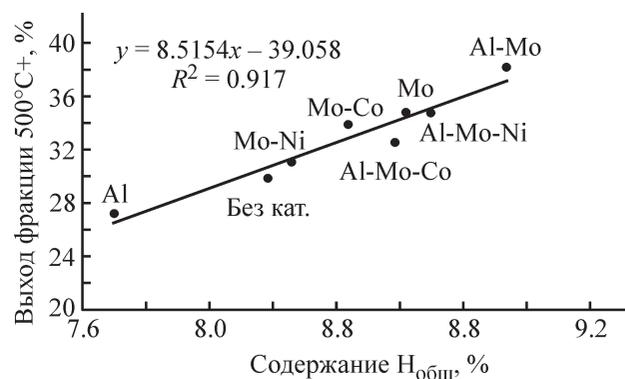


Рис. 2. Связь выхода фракции 500°C+ и содержания в ее составе водорода H_{общ} (H_{общ} = H_{ар} + H_{ал}).

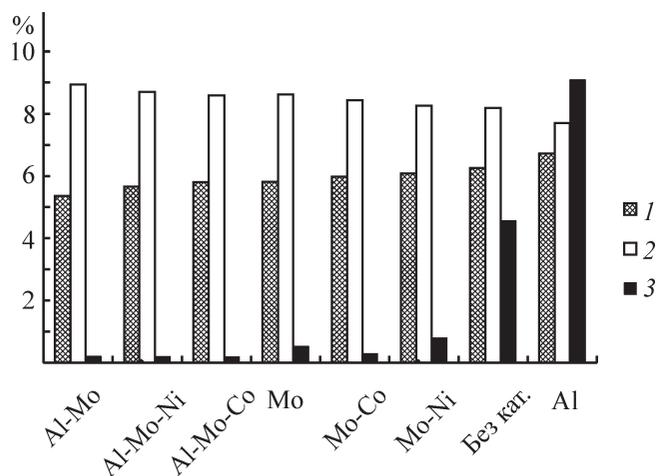


Рис. 3. Связь структурных параметров остатка гидроконверсии (фракция 500°C+) и выхода кокса на различных каталитических системах.

1 — параметр ненасыщенности δ , 2 — содержание водорода (мас%), 3 — выход кокса (мас%).

при термической деструкции сырья, что согласуется с известными данными о каталитической активности оксида алюминия в реакциях крекинга [14, 15]. Наличие кислотных центров на поверхности оксида алюминия и высокая сорбционная способность по отношению к асфальтенам приводят к увеличению выхода кокса. Следует отметить, что установленную взаимосвязь между выходом фракции 500°C+ и содержанием в ее составе водорода можно использовать при тестировании новых каталитических систем для гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья.

Выход кокса связан со структурными параметрами фракции 500°C+: при максимальном выходе кокса в присутствии Al_2O_3 параметр ненасыщенности δ также имеет максимальное значение, а содержание водорода $H_{общ}$ — минимальное (рис. 3).

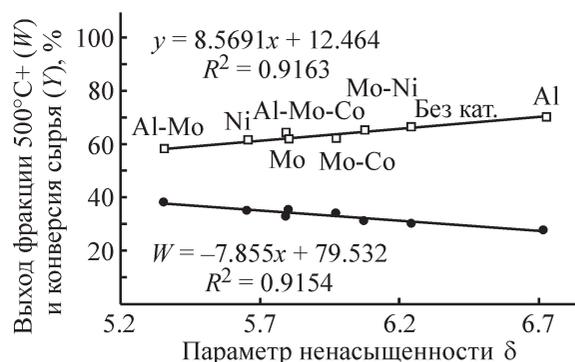


Рис. 4. Зависимость конверсии гудрона и выхода фракции 500°C+ от ее структурного параметра ненасыщенности δ .

В этом случае структура фракции 500°C+ более «ароматизирована» и склонна к образованию надмолекулярной структуры — продуктов уплотнения.

На рис. 4 показана связь структурного параметра ненасыщенности δ и двух основных показателей гидроконверсии: конверсии (Y) и выхода фракции 500°C+. Видно, что между ними имеются выраженные линейные зависимости ($R^2 > 0.9$). Отсюда следует, что с помощью структурно-химических параметров (в данном случае δ) можно прогнозировать технологические показатели гидроконверсии для тестирования новой каталитической системы. В связи с этим данные табл. 3, где приведены результаты расчета структурно-химических показателей фракций 500°C+ гидроконверсии гудрона на различных каталитических системах, позволяют глубже раскрыть химизм структурных превращений сырья.

На рис. 5, а, б по данным табл. 3 построены зависимости некоторых структурно-химических показателей от параметра ненасыщенности δ . С ростом δ линейно возрастают $N_{ар}$ и $C_{ар}$ число π -связей, а также

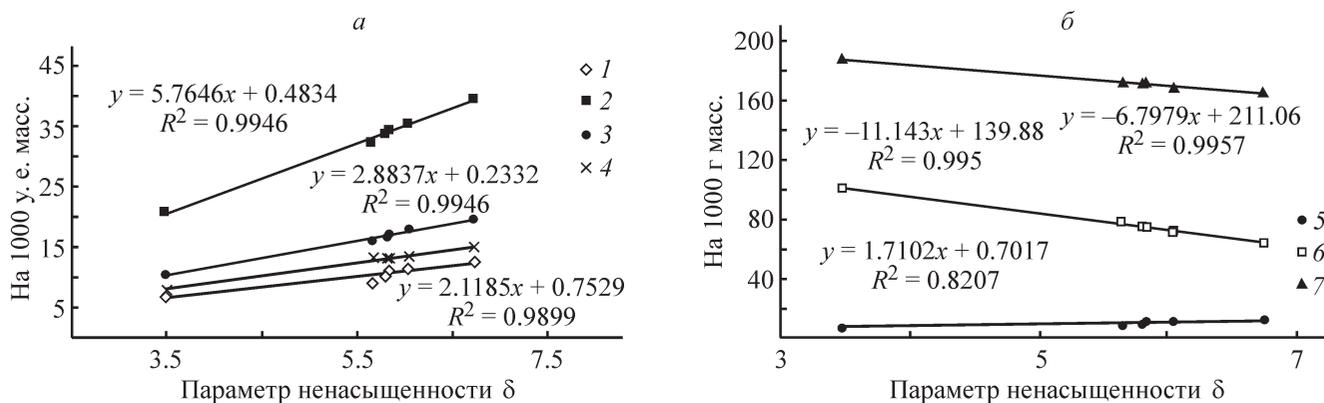


Рис. 5. Зависимости структурно-химических показателей фракций 500°C+ от параметра ненасыщенности δ .

1 — $N_{ар}$ (г-атом), 2 — $C_{ар}$ (г-атом), 3 — π -связь/моль, 4 — $\gamma - 1$ (колец/моль), 5 — $C_{ал}$ (г-атом), 6 — $N_{ал}$ (г-атом), 7 — σ -связь/моль.

число общих колец. С ростом δ линейно уменьшаются число σ -связей и $N_{ал}$. Эти данные позволяют охарактеризовать изменения структурных показателей фракции 500°C+ на конкретных каталитических системах.

Выводы

В результате проведенных исследований установлена взаимосвязь показателей гидроконверсии гудрона на различных каталитических системах со структурно-химическими параметрами остатка вакуумной дистилляции гидрогенизата (фракции 500°C+). Это позволяет оценить, с одной стороны, каталитические свойства применяемой новой каталитической системы относительно других тестовых катализаторов, с другой — направление изменения структурных параметров и характер протекающих химических процессов. Учитывая, что в опыте гидроконверсии исследованного сырья без катализатора для фракции 500°C+ $\delta = 6.25$, можно полагать, что при $\delta < 6.25$ возможно использование наноразмерных катализаторов в процессах гидроконверсии, а при $\delta > 6.25$ — при крекинге тяжелого нефтяного сырья.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Зекель Леонид Абрамович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3336-5367>

Магомадов Эльдар Элиевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3020-2618>

Агаджан Мирза-оглы Гюльмалиев, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2458-6686>

Кадиева Малкан Хусаиновна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9964-4516>

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

Кадиев Хусаин Магамедович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8705-114X>

Список литературы

- [1] Кадиев Х. М., Хаджиев С. Н., Кадиева М. Х. Синтез и применение наночастиц полифункционально-

го катализатора для гидроконверсии природного битума // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 337–348. <https://doi.org/10.7868/S0028242113050031> [Kadiev Kh. M., Khadzhiev S. N., Kadieva M. Kh. Synthesis and use of polyfunctional catalyst nanoparticles for hydroconversion of natural bitumen // Petrol. Chem. 2013. V. 53. N 5. P. 298–308. <https://doi.org/10.1134/S0965544113050034>].

- [2] Хаджиев С. Н., Кадиев Х. М., Кадиева М. Х. Синтез и свойства наноразмерных систем в качестве катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 327–351. <https://doi.org/10.7868/S0028242114050062> [Khadzhiev S. N., Kadiev Kh. M., Kadieva M. Kh. Synthesis and properties of nanosized systems as efficient catalysts for hydroconversion of heavy petroleum feedstock // Petrol. Chem. 2014. V. 54. N 5. P. 323–346. <https://doi.org/10.1134/S0965544114050065>].

- [3] Bellussi G., Rispoli G., Landoni A., Millini R., Molinari D., Montanari E., Moschetti D., Pollesel P. Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives // J. Catal. 2013. V. 308. P. 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.002>

- [4] Bellussi G., Rispoli G., Molinari D., Landoni A., Pollesel P., Panariti N., Millini R., Montanari E. The role of MoS₂ nano-slabs in the protection of solid cracking catalysts for the total conversion of heavy oils to good quality distillates // Catal. Sci. & Technol. 2013. N 3. P. 176–182. <https://doi.org/10.1039/c2cy20448g>

- [5] Khadzhiev S. N., Kadiev Kh. M., Yampolskaya G. P., Kadieva M. Kh. Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in hydrocarbon media // Advances in Colloid and Interface Sci. 2013. V. 197–198. P. 132–145. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.05.003>

- [6] Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во Москов. гос. горн. ун-та, 2003. С. 237–238.

- [7] Кадиев Х. М., Гюльмалиев А. М., Хаджиев С. Н., Кадиева М. Х. Применение структурного параметра для прогноза свойств высокомолекулярных органических соединений // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 6. С. 476–479 [Kadiev Kh. M., Gyl'maliev A. M., Khadzhiev S. N., Kadieva M. Kh. Use of the structure parameter for predicting the properties of high-molecular-mass organic compounds // Petrol. Chem. 2010. V. 50. N 6. P. 468–471. <https://doi.org/10.1134/S0965544110060101>].

- [8] Яркова Т. А., Гюльмалиев А. М. Метод определения среднестатистических структурных показателей органических веществ различного состава // Химия твердого топлива. 2018. № 2. С. 17–21. <https://doi.org/10.7868/S0023117718020044> [Yarkova T. A., Gyl'maliev A. M. Method for the determination of the average structural characteristics of different organic

- substances // *Solid Fuel Chem.* N 2. P. 73–77. <https://doi.org/10.3103/S036152191802012X>].
- [9] *Du H., Li M., Liu D., Ren Y., Duan Y.* Slurry-phase hydrocracking of heavy oil and model reactant: Effect of dispersed Mo catalyst // *Appl. Petrochem. Res.* 2015. V. 5. P. 89–98. <https://doi.org/10.1007/s13203-014-0092-8>
- [10] *Jeon S. G., Na J.-G., Ko C. H., Yi K. B., Rho N. S., Park S. B.* Preparation and application of an oil-soluble CoMo bimetallic catalyst for the hydrocracking of oil sands bitumen // *Energy & Fuels.* 2011. V. 25. P. 4256–4260. <https://doi.org/10.1021/ef200703t>
- [11] *Del Bianco A., Panariti N., Di Carlo S., Beltrame P. L., Carniti P.* New developments in deep hydroconversion of heavy oil residues with dispersed catalysts. 2. Kinetic aspects of reaction // *Energy & Fuels.* 1994. V. 8. N 3. P. 593–597. <https://doi.org/10.1021/ef00045a013>
- [12] *Panariti N., Del Bianco A., Del Piero G., Marchionna M., Carniti P.* Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts: Part 1. Catalysts activity and selectivity // *Appl. Catal. A: General.* 2000. V. 204. P. 203–213. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00531-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00531-7)
- [13] *Bano S., Ahmad S. W., Woo S. I., Saleem F.* Heavy oil hydroprocessing: Effect of nanostructured morphologies of MoS₂ as catalyst // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* 2015. V. 114. N 2. P. 473–487. <https://doi.org/10.1007/s11144-014-0822-z>
- [14] *Trejo F., Rana M. S., Ancheyta J.* CoMo/MgO–Al₂O₃ supported catalysts: An alternative approach to prepare HDS catalysts // *Catal. Today.* 2008. V. 130 (2–4). P. 327–336. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.105>
- [15] *Ancheyta J., Rana M.S., Furimsky E.* Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial // *Catal. Today.* 2005. V. 109. P. 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.08.025>
-