

Р. С. Нагиев (соиск.), А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.), И. М. Борисов (д.х.н., проф.),
С. Р. Сахибгареев (к.х.н., доц.), М. Р. Султанова (асс.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОНАМОЛИБДОНИКЕЛАТА (IV) АММОНИЯ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: nagiev.amin@mail.ru

R. S. Nagiev, A. D. Badikova, I. M. Borisov, S. R. Sakhibgareev, M. R. Sultanova

STUDY OF THE SURFACE OF SULPHIDE HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS PREPARED USING AMMONIUM NONAMOLYBDONICELATE (IV)

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: nagiev.amin@mail.ru

Синтезированы сульфидные катализаторы гидрообессеривания из предварительно приготовленных оксидных предшественников. Для получения гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и серии образцов сульфидных катализаторов гидрообессеривания были использованы реактивы: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (х.ч.), NH_4OH (ч.д.а.), $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (ч.д.а.), HNO_3 (х.ч.), АОА (активный оксид алюминия), вода дистиллированная (удельная электрическая проводимость при 20 °С не более $5 \cdot 10^{-4}$ См/м). Синтезированные катализаторы исследованы рентгенофлуоресцентным методом анализа, температурно-программированным восстановлением водородом и ИК-спектроскопией диффузного отражения. Исследование особенностей восстановления и исследования ИК-спектроскопией адсорбированного монооксида углерода на поверхности образцов сульфидных катализаторов показало, что использование $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приводит к увеличению степени дисперсности частиц активного компонента на поверхности Al_2O_3 -носителя, что косвенно свидетельствует о перспективах использования гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для приготовления катализаторов гидрообессеривания.

Ключевые слова: NiMoS-фаза; гетерополисоединение состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; дисперсность частиц активного компонента; ИК-спектроскопия адсорбированного монооксида углерода; катализатор гидрообессеривания; непромотируемый MoS_2 ; оксид алюминия; рентгенофлуоресцентный анализ; сульфидный катализатор; температурно-программированное восстановление водородом.

Sulfide hydrodesulfurization catalysts were synthesized from pre-prepared oxide precursors. To prepare a heteropolycompound $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and a series of samples of sulfide hydrodesulfurization catalysts, the chemical reagents were used: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (chemically pure), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (analytical grade), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (chemically pure), NH_4OH (analytical grade), $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (analytical grade), HNO_3 (chemically pure), AOA (active aluminum oxide), distilled water (electrical conductivity at 20 °C, no more than $5 \cdot 10^{-4}$ S/m). The synthesized catalysts were studied using modern physicochemical methods of analysis: X-ray fluorescence, temperature-programmed reduction with hydrogen and infrared diffuse reflectance spectroscopy. A study of the features of reduction and IR spectroscopy of adsorbed carbon monoxide on the surface of samples of sulfide catalysts made it possible to establish that the use of a heteropolycompound $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ leads to an increase in the degree of dispersion of the particles of the active component on the surface of the Al_2O_3 support. The results of the studies indirectly indicate the prospects for using heteropolycompounds $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for the preparation of modern hydrodesulfurization catalysts.

Key words: aluminum oxide; heteropolycompound of composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; hydrodesulfurization catalyst; IR spectroscopy of adsorbed carbon monoxide; NiMoS phase; particle dispersion of the active component; sulfide catalyst; temperature-programmed reduction with hydrogen; unmodified MoS_2 ; X-ray fluorescence analysis.

Дата поступления 14.06.24

Ужесточение экологических требований, постоянный рост производимых видов моторных топлив, а также утяжеление сырья, вовлеченного в переработку, определяют необходимость разработки новых высокоэффективных катализаторов гидрообессеривания для достижения целевых параметров товарных видов нефтепродуктов ^{1,2}.

Катализаторы гидрообессеривания представляют собой композиции Ni(Co)–Mo(W), нанесенные на γ -Al₂O₃. Данные катализаторы готовят пропиткой носителя водными растворами солей активных металлов на основе парамolibдата аммония и нитрата никеля. Также известны методы приготовления катализаторов гидрообессеривания с использованием комплексов с органическими и неорганическими лигандами ³. Высокая растворимость гетерополисоединений в водных средах открывает возможности синтеза широкого спектра катализаторов гидрообессеривания с различным соотношением активных металлов Ni(Co) и Mo(W).

Эффективными катализаторами гидрообессеривания являются катализаторы, приготовленные на основе координационных соединений, относящихся к гетерополикислотам и их солям – гетерополисоединениям со структурой Кеггина ([XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻), Андерсона ([XM₆O₂₄]ⁿ⁻) и Доусона ([X₂M₁₈O₆₂]ⁿ⁻), где М – обычно Mo (W); X – центральный атом-комплексобразователь. Гетерополикислоты и гетерополисоединения относят к классу полиоксометаллатов – многозарядных полианионов высокой симметрии ^{4–8}.

Перспективно использование других видов гетерополисоединений, в состав которых входят металлы Ni/Co/Mn и Mo(W), ввиду их слабой изученности ^{9–14}.

К перспективным композициям для катализа следует отнести гетерополисоединения структуры Во [XM₉O₃₂]ⁿ⁻, Уикли-Ямасэ [XM₁₀O₃₆]ⁿ⁻, [XM₁₂O₃₆]ⁿ⁻ и др. ¹⁵. На примере гетерополисоединения состава (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂]·6H₂O, где Ni – центральный атом-комплексобразователь, было изучено влияние способа синтеза на структуру и свойства катализаторов ⁹. Присутствие в структуре комплекса (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂] одновременно двух каталитически активных металлов – Ni и Mo является предпосылкой возможного синергетического эффекта в действии катализатора.

В настоящей работе изучено состояние поверхности NiMo-содержащих образцов сульфидных катализаторов в режиме температурно-программированного восстановления водородом и ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода.

Материалы и методы исследования

Приготовление катализаторов

Гетерополисоединение (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂]·6H₂O готовили по известной методике ¹⁰.

Образцы сульфидных катализаторов получали из предварительно приготовленных оксидных предшественников по методике, представленной в ¹⁶. Порошок оксидной фракции катализаторов 0.25–0.50 мм высушивали при температуре 150 °С в течение 2 ч до полного удаления влаги из образца. Сульфидирование образцов катализаторов проводили на лабораторной проточной установке в потоке H₂S/H₂ с объемным соотношением 20:80 при поэтапном подъеме температуры и выдержке при 385 °С в течение 5.5 ч.

Исследование катализаторов

Восстановительные свойства образцов сульфидных катализаторов изучали методом температурного программированного восстановления водородом на хемосорбционном анализаторе ChemiSorb 2750 («Micromeritics», США). Предварительно образцы сульфидных катализаторов подвергали окислению в температурно-программированном режиме в потоке газовой смеси, содержащей 10% об. O₂ и 90% об. Ar, при скорости потока 20 мл/мин и скорости нагрева 10 °С/мин в диапазоне температур от 25 до 200 °С. Образцы выдерживали при 200 °С в течение 10 мин и охлаждали до комнатной температуры со скоростью 10 °С/мин. Процесс температурного программированного восстановления водородом проводили в диапазоне температур 25–700 °С в потоке газовой смеси, содержащей 10% об. H₂ и 90% об. Ar при скорости потока 20 мл/мин и скорости нагрева 10 °С/мин.

Помимо температурного программированного восстановления водородом, при выполнении работы также были проведены элементный анализ на рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800 (Shimadzu, Япония) и изучение активных центров методом инфракрасной спектроскопии монооксида углерода, адсорбированного на поверхности образцов катализаторов на ИК-Фурье спектрометре (Shimadzu, Япония).

Обсуждение результатов

Исследование элементного состава образцов сульфидных катализаторов методом рентгенофлуоресцентного анализа показало значительное содержание никеля, молибдена и серы в составе каталитических композиций. Содержание серы в синтезированных катализаторах варьировалось от 4.68 до 5.34 % мас., что свидетельствует о высокой степени сульфидирования оксидных предшественников. Молярное соотношение атомов никеля

и суммы атомов никеля и молибдена варьировалось в диапазоне от 0.34 до 0.44, что является оптимальным для нанесенных катализаторов гидрообессеривания (табл. 1).

Исследование особенностей восстановления образцов сульфидных форм катализаторов методом температурно-программированного восстановления водородом показало наличие двух пиков поглощения водорода с максимумами в области 423–456 °С и 568–630 °С (рис. 1). Первый пик связан с восстановлением мелкокристаллических мультипакетов MoS₂, промотированных Ni, а второй – с восстановлением более крупных мультипакетов MoS₂. Следует отметить смещение максимумов пиков поглощения H₂ в область более низких температур, что, в свою очередь, свидетельствует о более высокой степени дисперсности частиц в случае катализаторов, приготовленных на основе (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂]·6H₂O^{17–19}.

Исследование активных центров сульфидных форм катализаторов методом инфракрасной спектроскопии монооксида углерода, адсорбированного на поверхности образцов катализаторов при комнатной температуре (рис. 2), показало наличие двух характерных интенсивных пиков на ИК-спектре. Первый пик в области 2105–2130 см⁻¹ характерен для монооксида углерода, адсорбированного на непромотированном MoS₂, а второй пик в области 2055–2075 см⁻¹ характерен для монооксида углерода, адсорбированного на NiMoS-фазе (промотированный никелем MoS₂). Увеличение интенсивности пиков для образцов сульфидных катализаторов, приготовленных на основе (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂]·6H₂O, указывает на более высокую степень дисперсности частиц активной NiMoS фазы²⁰.

Таблица 1

Содержание Ni, Mo и S в образцах сульфидных катализаторов

Состав образца	Содержание Ni, % мас.	Содержание Mo, % мас.	Содержание S, % мас.	Мольное соотношение Ni/(Ni+Mo)
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ (Ni/(Ni+Mo) = 0.34)	2.79	8.92	4.79	0.34
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ (Ni/(Ni+Mo) = 0.44)	3.97	8.21	5.05	0.44
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ (Ni/(Ni+Mo) = 0.35)	3.07	9.48	5.34	0.35
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ (Ni/(Ni+Mo) = 0.36)	2.93	8.62	4.68	0.36

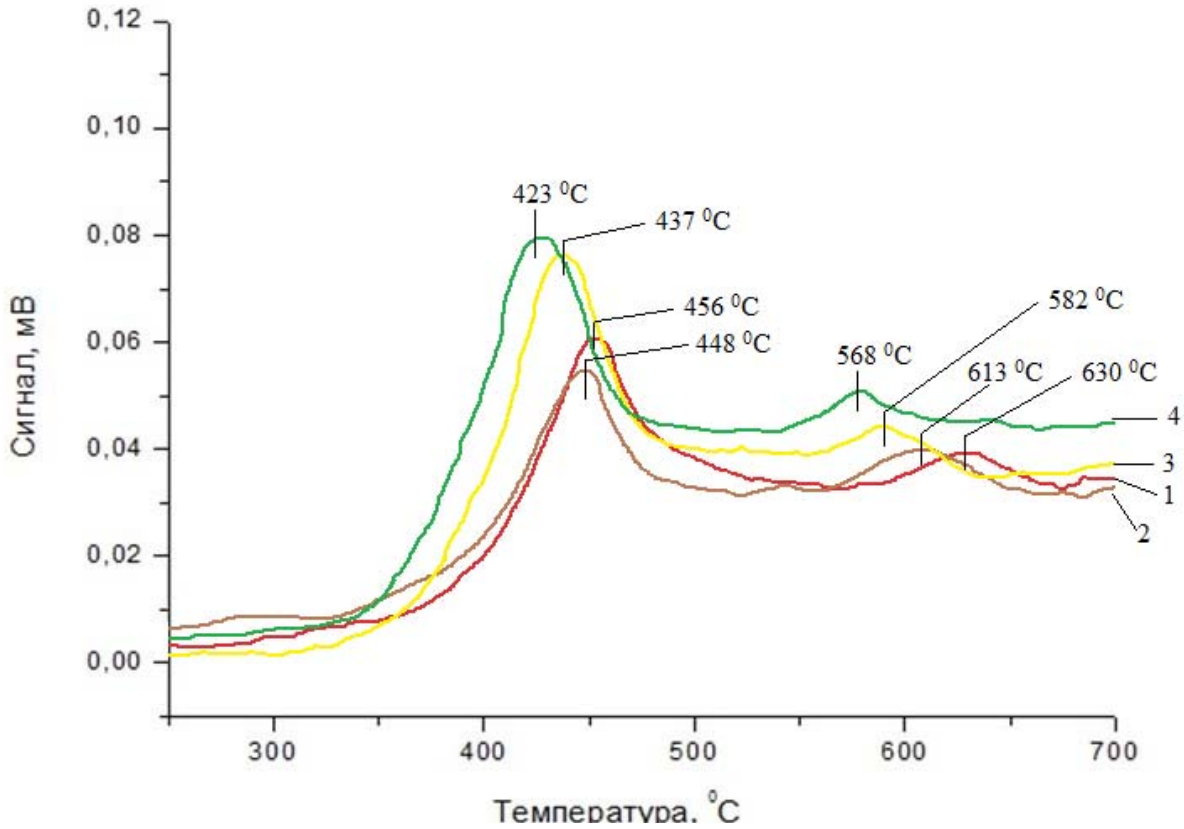


Рис. 1. Спектры температурно-программированного восстановления образцов сульфидных катализаторов: 1 – NiMo/ γ -Al₂O₃ (Ni/(Ni+Mo) = 0.34); 2 – NiMo/ γ -Al₂O₃ (Ni/(Ni+Mo) = 0.44); 3 – NiMo/ γ -Al₂O₃ (Ni/(Ni+Mo) = 0.35); 4 – NiMo/ γ -Al₂O₃ (Ni/(Ni+Mo) = 0.36)

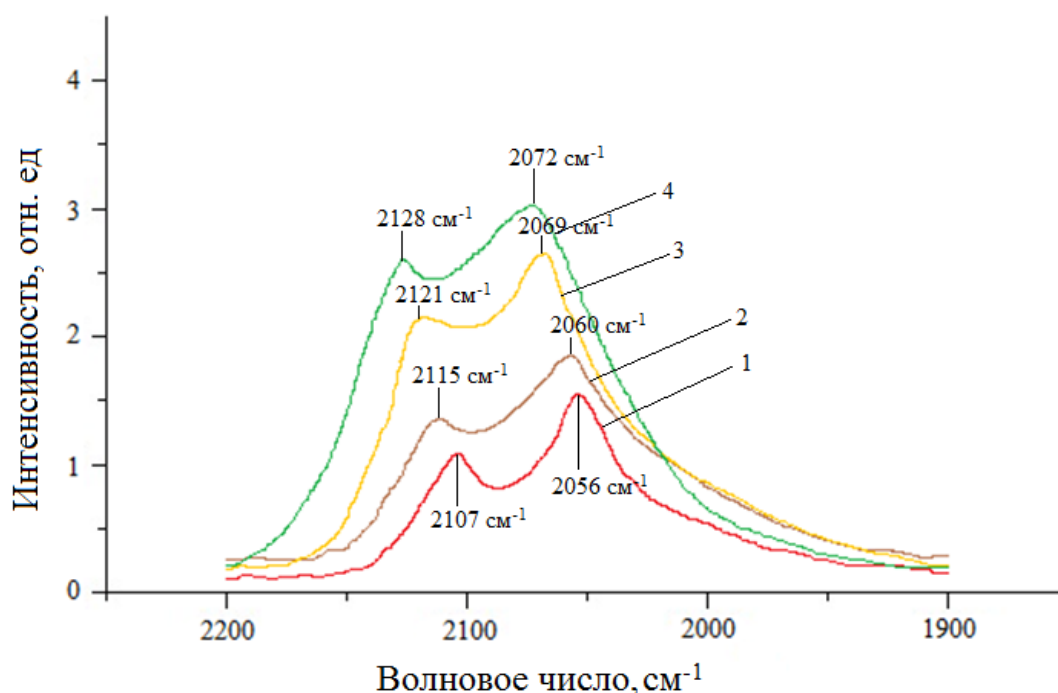


Рис. 2. Инфракрасные спектры образцов сульфидных катализаторов: 1 – $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.34$); 2 – $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.44$); 3 – $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.35$); 4 – $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.36$)

Таким образом, гетерополисоединение состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приводит к увеличению степени дисперсности частиц активного компонента на поверхности Al_2O_3 -носителя, и его

можно рекомендовать для использования при синтезе современных катализаторов гидрообессеривания.

Литература

1. «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту»: Технический регламент Таможенного союза. <https://docs.cntd.ru/document/902307833>.
2. Zhu H., Mao Z., Liu B., Yang T., Feng X., Jin H., Peng C., Yang C., Wang J., Fang X. Regulating catalyst morphology to boost the stability of Ni-Mo/ Al_2O_3 catalyst for ebullated-bed residue hydrotreating // *Green Energy & Environment*. – 2021. – №2. – Pp.283-290.
3. Minaev P.P., Nikulshin P.A., Kulikova M.S., Pimerzin A.A., Kogan V.M. NiWS/ Al_2O_3 hydrotreating catalysts prepared with 12-tungstophosphoric heteropolyacid and nickel citrate: effect of Ni/W ratio // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V.505. – Pp.456-466.
4. Heravi M., Bamoharram F. Chap. 2. Heteropoly acids: An overview. In: *Advances in Green and Sustainable Chemistry, Heteropolyacids as Highly Efficient and Green Catalysts Applied in Organic Transformations*. – Elsevier, 2022. – Pp.61-140.
5. Rezvani M.A., Miri O.F. Synthesis and characterization of PWMn/NiO/PAN nanosphere composite with superior catalytic activity for oxidative desulfurization of real fuel // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – V.369. – Pp.775-783.
6. Егорова Л.А., Радишевская Н.И., Изаак Т.И. Полимерные композиции на основе молибдофосфатов железа, кобальта и полиакрилатов // *ЖПХ*. – 2003. – Т.76, №2. – С.338-339.

References

1. <https://docs.cntd.ru/document/902307833>.
2. Zhu H., Mao Z., Liu B., Yang T., Feng X., Jin H., Peng C., Yang C., Wang J., Fang X. [Regulating catalyst morphology to boost the stability of Ni-Mo/ Al_2O_3 catalyst for ebullated-bed residue hydrotreating]. *Green Energy & Environment*, 2021, no.2, pp.283-290.
3. Minaev P.P., Nikulshin P.A., Kulikova M.S., Pimerzin A.A., Kogan V.M. [NiWS/ Al_2O_3 hydrotreating catalysts prepared with 12-tungstophosphoric heteropolyacid and nickel citrate: effect of Ni/W ratio]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, vol.505, pp.456-466.
4. Heravi M., Bamoharram F. [Chap. 2. Heteropoly acids: An overview. In: *Advances in Green and Sustainable Chemistry, Heteropolyacids as Highly Efficient and Green Catalysts Applied in Organic Transformations*]. *Elsevier*, 2022, pp.61-140.
5. Rezvani M.A., Miri O.F. [Synthesis and characterization of PWMn/NiO/PAN nanosphere composite with superior catalytic activity for oxidative desulfurization of real fuel]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, vol.369, pp.775-783.
6. Egorova L.A., Radishevskaya N.I., Izaak T.I. [Polymeric formulations based on iron and cobalt molybdophosphates and polyacrylates]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, vol.76, no.2, pp.328-329.
7. Timofeeva M.N., Maksimov G.M., Likholobov V.A., Matrosova M.M. [A study of the acid properties of structurally and compositionally different heteropoly acids in acetic acid]. *Kinetics and Catalysis*, 2001, vol.42, no.6, pp.785-790.

7. Тимофеева М.Н., Матросова М.М., Максимов Г.М., Лихолобов В.А. Исследование кислотных свойств гетерополикислот различных структур и составов в уксусной кислоте // Кинетика и катализ. – 2001. – Т.42, №6. – С.862-867.
8. Flutsch A., Schroeder T., Grutter V.G., Patzke G.R. HIV-1 protease inhibition potential of functionalized polyoxometalates // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2011. – №21. – Pp.1162-1166.
9. Liang J., Liu Y., Zhao J., Li X., Lu Y., Wu M., Liu C. Waugh-Type NiMo Heteropolycompounds as More Effective Precursors of Hydrodesulfurization Catalyst // *Catalysis Letters*. – 2014. – V.144. – Pp.1735-1744.
10. Ni E., Uematsu S., Tsukada T., Sonoyama N. Lithium intercalation into polyoxomolybdate $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ as the cathode material of lithium battery // *Solid State Ionics*. – 2016. – V.285. – Pp.83-90.
11. Flutsch A., Schroeder T., Grutter M.G., Patzke G.R. HIV-1 protease inhibition potential of functionalized polyoxometalates // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2011. – №21. – Pp.1162-1166.
12. Maayan G., Neumann R. Direct aerobic epoxidation of alkenes catalyzed by metal nanoparticles stabilized by the $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ polyoxometalate // *Chem. Commun.* – 2005. – V.36. – Pp.4595-4597.
13. Lizama L., Klimova T. Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15 // *Appl. Catal. B*. – 2008. – V.82. – Pp.139-150.
14. Marchand K., Legens C., Guillaume D., Raybaud P. A rational comparison of the optimal promoter edge decoration of HDT NiMoS vs CoMoS catalysts // *Oil and Gas Science and Technology*, 2009, vol.64, pp.719-730.
15. Шевченко Д.С., Баянов В.А., Рахимова О.В. Применение гетерополисоединений в фотометрических методах анализа // Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. – 2016. – №8. – С.92-97.
16. Нагиев Р.С., Водянкина О.В., Мамонтов Г.В., Чернов Е.Б., Виссер Е.Е. Оксидные предшественники катализаторов гидроочистки с бимодальным распределением пор, приготовленные на основе гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2017. – №12. – С.12-18.
17. Liu H., Yin C., Li H., Liu B., Li X., Chai Y., Li Y., Liu C. Synthesis, characterization and hydrodesulfurization properties of nickel-copper-molybdenum catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel // *Fuel*. – 2014. – V.129. – Pp.138-146.
18. Liu H., Liu C., Yin C., Chai Y., Li Y., Liu D., Liu B., Li X., Wang Y., Li X. Preparation of highly active unsupported nickel-zinc-molybdenum catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2015. – V.174-175. – Pp.264-276.
19. Borowiecki T., Gac W., Denis A. Effects of small MoO_3 additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons III. Reduction of Ni-Mo/ Al_2O_3 catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V.270. – Pp.27-36.
20. Eswaramoorthi I., Sundaramurthy V., Das N., Dalai A.K., Adjaye J. Application of multi-walled carbon nanotubes as efficient support to NiMo hydrotreating catalyst // *Appl. Catal. A*. – 2008. – V.339. – Pp.187-195.
8. Flutsch A., Schroeder T., Grutter V.G., Patzke G.R. [HIV-1 protease inhibition potential of functionalized polyoxometalates]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2011, no.21, pp.1162-1166.
9. Liang J., Liu Y., Zhao J., Li X., Lu Y., Wu M., Liu C. [Waugh-Type NiMo Heteropolycompounds as More Effective Precursors of Hydrodesulfurization Catalyst]. *Catalysis Letters*, 2014, vol.144, pp.1735-1744.
10. Ni E., Uematsu S., Tsukada T., Sonoyama N. [Lithium intercalation into polyoxomolybdate $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ as the cathode material of lithium battery]. *Solid State Ionics*, 2016, vol.285, pp.83-90.
11. Flutsch A., Schroeder T., Grutter M.G., Patzke G.R. [HIV-1 protease inhibition potential of functionalized polyoxometalates]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2011, no.21, pp.1162-1166.
12. Maayan G., Neumann R. [Direct aerobic epoxidation of alkenes catalyzed by metal nanoparticles stabilized by the $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ polyoxometalate]. *Chem Commun.*, 2005, vol.36, pp.4595-4597.
13. Lizama L., Klimova T. [Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15]. *Appl. Catal. B*, 2008, vol.82, pp.139-150.
14. Marchand K., Legens C., Guillaume D., Raybaud P. [A rational comparison of the optimal promoter edge decoration of HDT NiMoS vs CoMoS catalysts]. *Oil and Gas Science and Technology*, 2009, vol.64, pp.719-730.
15. Shevchenko D.S., Bayanov V.A., Rakhimova O.V. *Primeneniye geteropolisoyedineniy v fotometricheskikh metodakh analiza* [Application of heteropoly compounds in photometric methods of analysis]. *Izvestiya SPbGETU LETI* [Bulletin of ETU LETI], 2016, no.8, pp.92-97.
16. Nagiev R.S., Vodiankina O.V., Mamontov G.V., Chernov E.B., Visser E.E. *Oksidnye predshestvenniki katalizatorov gidroochistki s bimodal'nyim raspredeleniem por, prigotovlennyye na osnove geteropolisoyedineniya sostava $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$* [Oxide precursors of hydrotreating catalysts with bimodal pore distribution, prepared on the basis of a heteropoly compound of the composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2017, no.12, pp.12-18.
17. Liu H., Yin C., Li H., Liu B., Li X., Chai Y., Li Y., Liu C. [Synthesis, characterization and hydrodesulfurization properties of nickel-copper-molybdenum catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel]. *Fuel*, 2014, vol.129, pp.138-146.
18. Liu H., Liu C., Yin C., Chai Y., Li Y., Liu D., Liu B., Li X., Wang Y., Li X. [Preparation of highly active unsupported nickel-zinc-molybdenum catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2015, vol.174-175, pp.264-276.
19. Borowiecki T., Gac W., Denis A. [Effects of small MoO_3 additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons III. Reduction of Ni-Mo/ Al_2O_3 catalysts]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, vol.270, pp.27-36.
20. Eswaramoorthi I., Sundaramurthy V., Das N., Dalai A.K., Adjaye J. [Application of multi-walled carbon nanotubes as efficient support to NiMo hydrotreating catalyst]. *Appl. Catal. A*, 2008, vol.339, pp.187-195.