

УДК 544.478 : 661.87,
542.97, 665.7

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ Mo и W

© 2014 г. А.А. Пимерзин,
Н.Н. Томина, П.А. Никульшин,
Н.М. Максимов, А.В. Можяев,
Д.И. Ишутенко,
Е.Е. Вишневская

Самарский государственный технический университет

*100-летию Самарского государственного
технического университета посвящается*

Введение

В течение многих лет основным сырьем для производства моторных топлив является нефть. Однако качество этого сырья в последние годы существенно меняется: в больших объемах на переработку направляются сернистые и высокосернистые нефти. Начата переработка тяжелых и битуминозных нефтей в смеси с обычными, что означает необходимость повышения доли углубляющих процессов — коксования, каталитического крекинга, гидрокрекинга — и, как следствие, рост продуктов этих процессов в структуре нефтепереработки. Такие изменения серьезно меняют удельный вес отдельных процессов и иногда их последовательность и являются причиной возрастания доли гидрокаталитических процессов в структуре нефтепереработки. Другой чрезвычайно важной причиной смещения акцентов в сторону гидрокаталитических процессов стало ужесточение требований к содержанию экологически вредных примесей в основных видах моторных топлив [1].

Каталитические процессы в среде водорода, прежде всего гидроочистка, получили наибольшее распространение среди крупнотоннажных вторичных процессов нефтепереработки. Назначение процесса гидроочистки — улучшение качества нефтяных дистиллятов и продуктов вторичного происхождения путем удаления соединений серы, азота, кислорода, гидрирования ненасыщенных соединений и смолистых веществ. В производстве топлив процесс гидроочистки применяется для подготовки сырья изомеризации, риформинга, каталитического крекинга, при переработке реактивных и дизельных фракций, а также для селективного обессеривания бензина каталитического крекинга. Согласно [2], роль гидроочистки, самого мощного процесса нефтепереработки, будет возрастать.

В западных странах рынок катализаторов гидроочистки уже превысил по своему объему рынок катализаторов крекинга [3], бывшего на протяжении десятилетий самым крупнотоннажным процессом нефтепереработки. Для пяти основных процессов нефтепереработки прогноз объема российского рынка в стоимостном выражении представлен на рис. 1 [4].

Процесс гидроочистки дизельного топлива является самым крупнотоннажным среди процессов гидроочистки [5], технологиям и катализаторам для него посвящена большая часть научных публикаций [6]. С конца прошлого столетия доля дизельных двигателей в общем объеме производства двигателей внутреннего сгорания устойчиво растет [7–9]. В последние годы в производство дизельных топлив широко вовлекаются легкий газойль каталитического крекинга [10–14], газойль вис-

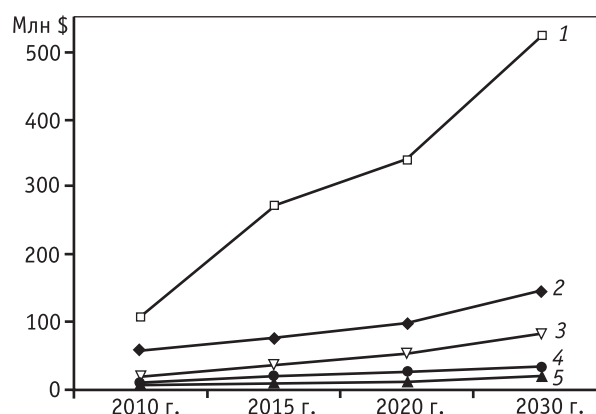


Рис. 1. Российский рынок катализаторов для процессов с наилучшими рыночными перспективами:

1 – гидроочистка дизельного топлива; 2 – каталитический крекинг; 3 – изомеризация легких бензиновых фракций; 4 – гидрокрекинг; 5 – каталитический риформинг

брекинга [10, 15, 16], газойль терморекинга [16], легкий газойль замедленного коксования [10, 11, 13, 16].

Вторичные дистилляты подвергаются гидрогенизационной переработке труднее прямогонных из-за большого количества в них ненасыщенных углеводородов (олефиновых, диеновых, ароматических), асфальто-смолистых веществ, трудноудаляемых сернистых и азотистых соединений циклического строения. При повышении содержания газойлей вторичного происхождения в сырье от 15 до 36 мас.% степень обессеривания в процессе снижается от 96,5 до 92 отн.% [17]. Поэтому чрезвычайно актуальна проблема разработки высокоактивных катализаторов для переработки все увеличивающегося количества трудноперерабатываемых низкокачественных промышленных фракций.

0 катализаторах гидроочистки

Наиболее широкое распространение в процессах гидроочистки нефтяных фракций и вторичных дистиллятов получили нанесенные сульфидные катализаторы с элементами Mo (W) и атомами Co (Ni), выполняющими роль промоторов. Накопленный промышленный опыт показывает, что для приготовления активных сульфидных катализаторов на носителях применима только пропиточная технология, при этом пропитка носителя раствором соединений Mo(W) и Co(Ni) должна проводиться в одну стадию [18, 19]. Исходя из этого, разработка современной технологии производства активных сульфидных катализаторов включает следующие этапы:

- выбор носителя;
- выбор исходных соединений Mo(W) и Co(Ni) и способа приготовления их устойчивого раствора;
- подбор условий пропитки;
- определение режимов термической обработки;
- отработка процесса активации — сульфидирования.

Несмотря на хорошую изученность Co(Ni)Mo(W)S/Al₂O₃ каталитических систем, используемых в гидроочистке [2], данных о приготовлении конкретных катализаторов в литературе не так много, поскольку эта информация является предметом know how. Научные основы синтеза катализаторов рассмотрены в монографии А.Н. Старцева [20]. Из нее следует, что вопросов в этой области больше, чем однозначных ответов. За последние годы монографий или обзоров, посвященных систематическому изучению и анализу всех этапов синтеза сульфидных катализаторов, не появилось ни в отечественной, ни в зарубежной литературе. Наименее

изученной является стадия сульфидирования, на которой осуществляется собственно генезис сульфидного катализатора — химическое взаимодействие твердых соединений Mo(W) и Co(Ni) с H₂S на поверхности носителя с образованием сульфидов этих элементов. Исследование этого процесса требует привлечения дорогостоящих физико-химических методов.

В обзорной статье П. Афанасьева, опубликованной в 2014 г. [21], описана техника получения высокодисперсных сульфидов переходных металлов из оксидов с помощью газофазного сульфидирования, предполагающая добавку некоторых органических соединений (например, CCl₄) к сульфидирующей газовой смеси. Такой подход дает возможность получения дисперсных сульфидов с регулируемой морфологией.

Широкие возможности для синтеза катализаторов гидроочистки открывает применение гетерополиоксидов (ГПО) Mo и W. Исследования катализаторов на основе ГПО, интенсивно ведущиеся в течение нескольких десятков лет, позволили существенно продвинуться в понимании механизма каталитического действия ГПО на молекулярном уровне [22–35]. В состав молекулы ГПО могут одновременно входить атомы основных активных элементов (Mo или W) в виде лигандов, промоторов (Co или Ni) в виде внешнесферных катионов или комплексообразователей, модификаторов (P, Si, In, B, V, Sn, Zn, Ga и др.) в виде лигандов, внешнесферных катионов или комплексообразователей. Это дает возможность проводить синтез катализаторов на основе устойчивого химического соединения заданного состава, исключая химические превращения предшественников активной фазы и их взаимодействие с носителем. При этом пропитка носителя активными компонентами осуществляется в одну стадию, что упрощает технологию. Благодаря хорошей растворимости большинства гетерополиоксидов (ГПО) и ГПО, становится возможным синтез катализаторов гидроочистки с высоким содержанием активного компонента, обеспечивается точное регулирование соотношения активных элементов и их распределения на поверхности носителя. При адсорбции на поверхности носителя ГПО Mo и W сохраняют исходную химическую структуру [36, 37].

Новые катализаторы гидроочистки на основе ГПО

С 2000-го г. в Самарском ГТУ ведутся исследования в области разработки катализаторов на основе ГПО для процессов гидроочистки различных нефтяных фракций.

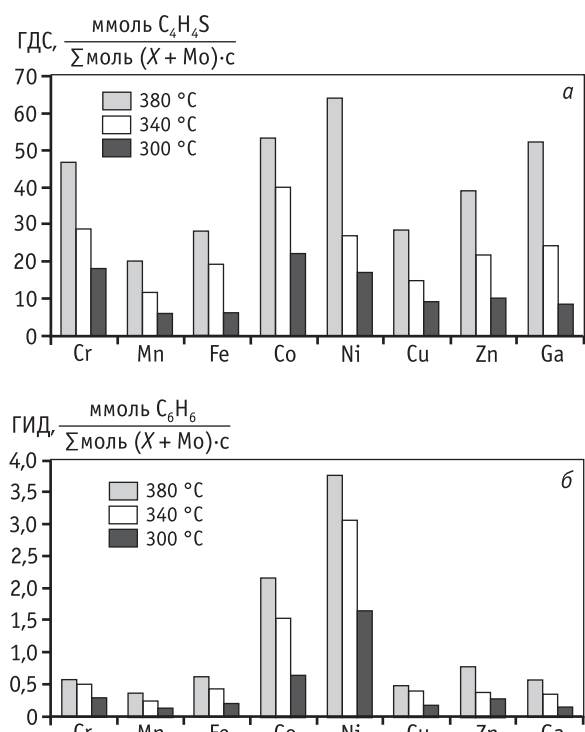


Рис. 2. Ряд активностей $XMo_6S/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов в ГДС тиюфена (а) и ГИД бензола (б) при различных температурах. $X = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga$

Результаты изучения применения ГПС Мо структуры Андерсона в качестве исходных соединений для синтеза катализаторов гидроочистки приведены в [37]. Показано, в частности, что гидродесульфуризирующая (ГДС) и гидрирующая (ГИД) активности катализаторов типа XMo_6S/Al_2O_3 , приготовленных на основе ГПС структуры Андерсона, с гетероатомами $X = Mn$ (II), Fe (II), Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), Cr (III), Ga (III) определяются природой гетероатома (рис. 2). Наибольшей ГДС и ГИД активностью в гидрогенолизе тиюфена и ГИД бензола обладают катализаторы с $X = Ni, Co$.

Комплексному изучению каталитических свойств ГПС Мо 12-го ряда структуры Кеггина посвящена работа [39]. В ней исследовались реакции гидрогенолиза серо-, азотсодержащих соединений и гидрирования полициклических ароматических углеводородов в составе средних нефтяных фракций в присутствии сульфидных $Co(Ni)_6-XMo_{12}/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов. Изучалась зависимость их каталитических свойств от предшественников активной фазы, в качестве которых были использованы $H_{8-x}[X^{+x}(Mo_{12}O_{40})] \cdot nH_2O$ ГПК ($X = B, Si, P, Ti, V, Zn, Ge, Zr, Sn, Sb, Ce$). Было установлено, что наблюдаемая константа скорости реакции гидродесульфуризации серосодержащих соединений ($k_{ГДС}$) коррелирует с величиной электроотрицатель-

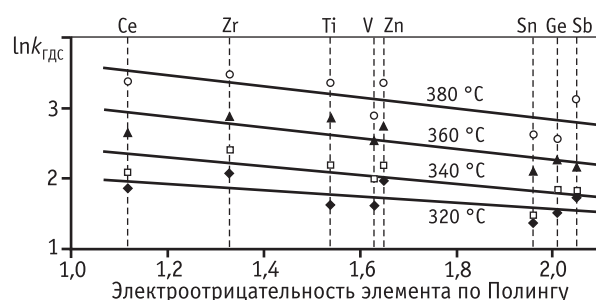


Рис. 3. Зависимость логарифма наблюдаемой константы скорости реакции гидродесульфуризации серосодержащих соединений от электроотрицательности гетероэлемента по Полингу

ности гетероэлемента (для $X = Ti, V, Zn, Ge, Zr, Sn, Sb, Ce$), входящего в состав ГПК (рис. 3). Установленный факт хорошо согласуется с моделью строения активной фазы, предложенной Chianelli [40].

Катализаторы гидроочистки дизельных фракций

На основании полученных в [39] результатов сделан обоснованный выбор исходных соединений и способов синтеза катализаторов глубокой гидроочистки смеси прямогонных нефтяных фракций и фракций термокаталитических процессов. Как было показано, максимальной активностью в реакции гидродесульфуризации обладают $Co_6-PMo_{12}/\gamma-Al_2O_3$ и $Co_6-BMo_{12}/\gamma-Al_2O_3$ катализаторы. Для оценки возможности их промышленного использования проведены сравнительные испытания с современным импортным катализатором, показавшие, что $Co_6-PMo_{12}/\gamma-Al_2O_3$ катализатор гидроочистки не уступает по активности одному из лучших импортных катализаторов (рис. 4).

Для синтеза высокоактивных катализаторов глубокой гидроочистки дизельного топлива была исполь-

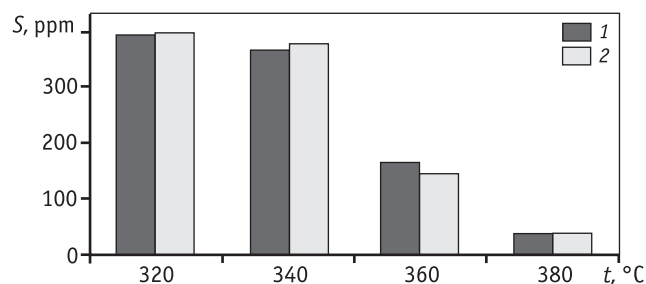


Рис. 4. Содержание серы в продукте гидроочистки смеси легкого газойля каталитического крекинга с прямогонной дизельной фракцией (50 : 50, об.%) при разных температурах и использовании: 1 – импортного катализатора; 2 – $Co_6-PMo_{12}/\gamma-Al_2O_3$ катализатора. Условия процесса: 4,0 МПа, ОСПС 2 ч^{-1} , содержание серы в сырье 1,29 мас.%

Таблица 1

Условия получения дизельного топлива с содержанием серы менее 50 и менее 10 ppm из различных видов сырья при использовании $\text{Co}_{3,5}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК/Al}_2\text{O}_3$ катализатора

Характеристика сырья				Условия процесса				Содержание S в стабильном гидрогенизате, ppm
Тип сырья	Содержание			t, °C	ОСПС, ч ⁻¹	P, МПа	ВСГ/сырье, н. л/л	
	S, мас.%. 	ПАУ, мас.%. 	N, ppm					
ПДФ	0,928	6,5	149	330	2,0	4,0	500	50
				340	2,0	4,0	500	22
				340	1,7	4,0	500	8
ПДФ (90 %)* ЛГКК (10 %)*	1,010	6,9	155	340	2,0	4,0	500	47
				350	1,7	4,0	500	20
				350	1,5	4,0	500	10
ПДФ (80 %)* ЛГКК (10 %)* ЛГЗК (10 %)*	1,117	7,7	171	350	1,7	4,0	500	50
				355	1,7	4,0	500	24
				355	1,5	4,0	500	10

* Относительное содержание фракции в сырье, об. %.

Примечание. ПДФ – прямогонная дизельная фракция, ЛГКК – легкий газойль каталитического крекинга, ЛГЗК – легкий газойль замедленного коксования, ПАУ – полициклические ароматические углеводороды, ОСПС – объемная скорость подачи сырья, ВСГ – водородсодержащий газ.

зована также аммонийная соль $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК}$ (структуры Андерсона) [41–45]. Определены условия получения дизельного топлива, отвечающего требованиям стандартов Евро-4 и Евро-5, из прямогонных и вторичных дизельных фракций с использованием $\text{Co}_{3,5}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК/Al}_2\text{O}_3$ катализатора (табл. 1). Активность полученного образца катализатора, как следует из данных, сопоставима с активностью альтернативных импортных промышленных катализаторов гидроочистки.

Катализатор гидроочистки бензинов каталитического крекинга

Основная тенденция в отечественной нефтепереработке сегодня — увеличение доли вторичных процессов в структуре заводов, что связано с необходимостью углубления переработки нефти. Растет выработка бензинов каталитического крекинга (БКК) — вторичных фракций, характеризующихся одновременно высоким содержанием серы и большим количеством олефиновых углеводородов, вследствие чего БКК обладает высоким октановым числом (ОЧ). Однако использовать такую фракцию напрямую для производства товарного топлива нельзя, так как полученный продукт не будет удовлетворять экологическим требованиям, поэтому БКК необходимо подвергнуть предварительной очистке. Гидрооблагораживание подобных олефинсодержащих фракций на обычных сульфидных $\text{Co(Ni)Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторах протекает с низкой селективностью, так

как наряду с реакциями гидродесульфуризации происходит глубокое гидрирование непредельных углеводородов, что значительно уменьшает ОЧ гидрогенезата. Наряду с практической значимостью создание методов регулирования избирательности катализаторов в отношении параллельно протекающих реакций представляет и серьезный научный интерес. В процессе разработки катализатора гидроочистки БКК [45–49] было исследовано влияние исходных соединений молибдена, в качестве которых использовался широкий ряд ГПС 6-го и 12-го рядов, на активность и селективность сульфидных катализаторов. Найдено оптимальное мольное соотношение $\text{Co} : \text{Mo}$. Изучены возможность модифицирования калием активной фазы CoMo катализатора гидроочистки БКК и влияние этого модифицирования на соотношение селективностей ГДС/гидрирование: наилучшее сочетание значений активности и селективности получено на образце, модифицированном 7,5 мас. % калия. Для получения бензиновой фракции, отвечающей современным экологическим требованиям, определены оптимальные условия проведения процесса: давление 1,5 МПа, температура 280 °С, кратность циркуляции водород/сырье 100 н. л/л, ОСПС 7,5 ч⁻¹. В этих условиях катализатор показал стабильные результаты в течение 200 ч непрерывной работы.

Гидроочистке подвергали не весь БКК. Исходное сырье предварительно разделяли на легкую и тяжелую фракции в ректификационной колонне. Фракция

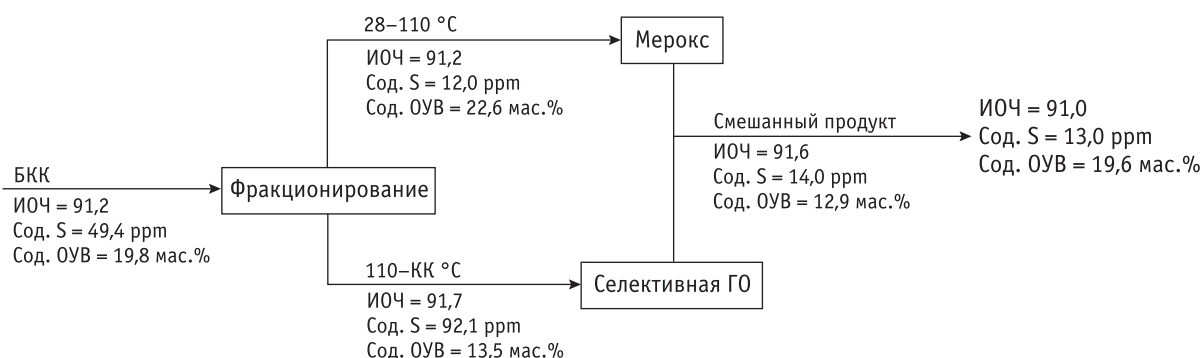


Рис. 5. Блок-схема процесса селективной гидроочистки БКК

НК-110 °C из бензинов каталитического крекинга ЗАО «Рязанский НПК» содержала всего 12 ppm серы и 22,6 мас.% олефинов и направлялась на компаундирование. При необходимости она может быть доочищена с использованием известного процесса Мерокс, так как основными серосодержащими соединениями в ней являются меркаптаны. Фракция 110 °C-КК, содержащая 92 ppm общей серы и 13,5 мас.% олефинов, была подвергнута селективной гидроочистке на катализаторе состава $\text{Co-K}_{7,5}\text{-PMo}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 5) при указанных выше условиях. В результате содержание серы в гидрогенизате снизилось до 14 ppm, а содержание олефинов уменьшилось на 0,6 мас.% (степень ГДС составила около 85 %, степень ГИД всего около 4 %). После смешения легкой и гидроочищенной тяжелой фракций был получен продукт с содержанием общей серы на уровне 13 ppm и содержанием олефинов на уровне 19,6 мас.%. Потеря октанового числа по сравнению с исходным БКК составила 0,2 пункта, что не превышает погрешности измерения. При этом по содержанию общей серы достигнут уровень, позволяющий после компаундирования с другими бензиновыми фракциями получать товарный бензин, удовлетворяющий требованиям Технического регламента по классу 5.

Катализаторы гидроочистки вакуумного газойля

Глубокая гидроочистка вакуумного газойля на стадии подготовки сырья каталитического крекинга (остаточное содержание серы менее 350 ppm) позволяет получать бензин (БКК) такого качества, что он может вовлекаться в товарные бензины без дополнительной гидроочистки [50]. Разработка катализатора гидроочистки вакуумного газойля включает в себя те же этапы, что и разработка катализаторов гидроочистки дизельного топлива. В результате проведенных исследований были синтезированы катализаторы, которые

позволили получить при гидроочистке вакуумного газойля, содержащего 2,07 мас.% серы, гидрогенизаты с содержанием серы менее 350 ppm [51].

Катализаторы гидроочистки масляного сырья

В производстве смазочных масел отмечаются две основные тенденции: увеличение доли сернистых, высокосернистых и смолистых нефтей в общем объеме переработки и повышение требований к качеству базовых масел. Соответственно необходимо вырабатывать масла высокого качества из менее благоприятных видов сырья, содержащих большое количество сернистых соединений и ароматических углеводородов. В настоящее время к базовым маслам предъявляются повышенные требования по индексу вязкости, содержанию серы и насыщенных соединений.

Согласно спецификации API [52], нефтяные базовые масла II и III группы должны содержать не более 0,03 мас.% (300 ppm) общей серы и не менее 90 мас.% насыщенных соединений. Существует несколько вариантов применения гидроочистки в масляном производстве: гидроочистка масляных дистиллятов (с последующей селективной очисткой или без нее), гидроочистка рафинатов селективной очистки (дистиллятных и остаточных), гидроочистка [52, 53].

Для гидроочистки масляного сырья, полученного из смеси сернистых нефтей, разработан катализатор состава $\text{Ni}_6\text{-Mo}_6\text{W}_6/\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$; модификация катализатора цинком приводит к повышению его ГДС активности и прироста индекса вязкости (ИВ) по сравнению с немодифицированным и промышленным катализаторами (рис. 6) [54, 55].

Гидроочистка рафината селективной очистки, содержащего 0,835 мас.% серы и 77,9 мас.% парафинонафтеновых углеводородов, позволяет получить при давлении 5,0 МПа и температурах 360 и 380 °C гидроге-

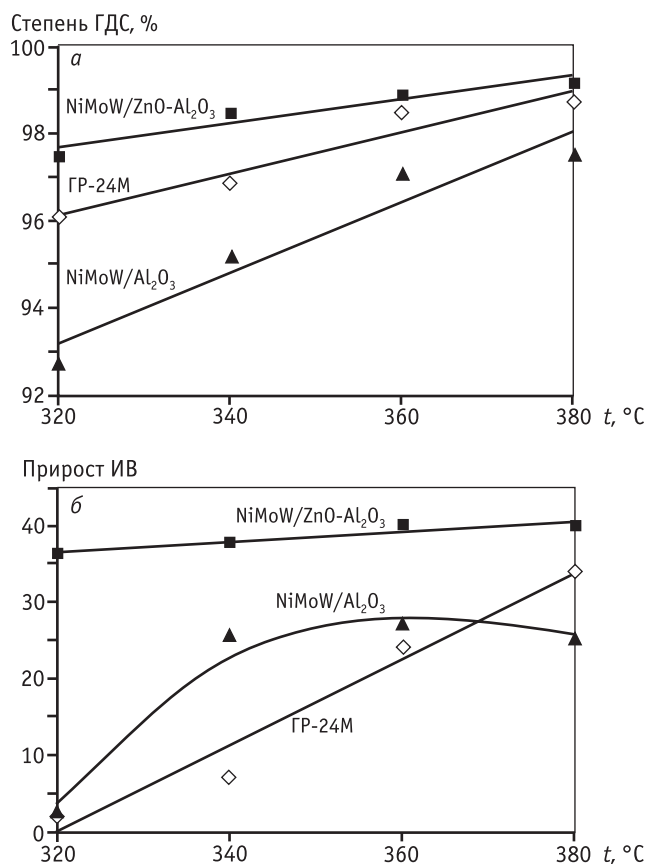


Рис. 6. Температурная зависимость степени гидроdesульфуризации (а) и прироста индекса вязкости (б) в процессе гидроочистки при использовании различных катализаторов

Таблица 2

Характеристика депарафинированных масел, полученных из гидроочищенных рафинатов, и требования API к маслам II группы

Наименование	ИВ	Содержание, мас.%	
		серы	парафино-нафтенных углеводородов
Требования API к маслам II группы	80–120	≤0,03	≥90
Депарафинированное масло, полученное из гидроочищенного рафината при 360 °C	88	0,024	91,4
Депарафинированное масло, полученное из гидроочищенного рафината при 380 °C	91	0,020	91,2

низаты, содержащие соответственно 0,010 и 0,002 мас.% серы и 93,0 и 93,1 мас.% насыщенных углеводородов. Из гидрогенизатов путем их депарафинизации в смеси растворителей МЭК — толуол были получены де-

парафинированные масла с температурой застывания $-(15 \div 16)$ °C. В депарафинированных маслах по сравнению с гидрогенизатами возросло содержание серы (до 0,020—0,024 мас.%) и снизилось содержание парафинонафтенных и «легких» ароматических углеводородов, что привело к снижению ИВ на 16—21 пункт. Данные табл. 2 позволяют сравнить характеристики депарафинированных масел, полученных из гидроочищенных рафинатов 1,2 : 1, с требованиями API к маслам II группы.

Заключение

В течение 15 лет на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» Самарского ГТУ ведутся исследования в области разработки катализаторов гидроочистки различных нефтяных фракций. Сочетание фундаментальных подходов к исследованию с их прикладной направленностью позволило разработать широкий спектр катализаторов гидроочистки различных нефтяных фракций и вторичных продуктов. Оптимизированы составы катализаторов, отработаны технологии их синтеза и активации (сульфидирования). Разработки запатентованы и по степени готовности близки к внедрению на предприятиях нефтеперерабатывающей промышленности.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания (10.1516.2014/К) Министерства образования и науки РФ.

Литература

1. Технический регламент о требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту. Постановление № 118 от 27.02.2008 г. Правительства РФ.
2. Nacamura D., Silvy R.P. // Oil & Gas Journal 100 (2002) 48—56.
3. Дуплякин В.К. // Российский химический журнал. 2008. Т. 51. № 4. С. 11—22.
4. Пояснительная записка к заседанию правления ГК «Роснано» 27.07.2010 г. «О дорожной карте «Использование нанотехнологий в каталитических процессах нефтепереработки».
5. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. // Catalysis Today 153 (2010) 1—68.
6. Parlevliet F., Eijssbouts S. // Catalysis Today. 2008. Vol. 130. P. 254—264.
7. Митусова Т.Н., Калинина М.В. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2004. № 10. С. 11—14.
8. Кашин О.Н., Ермоленко А.Д., Фирсова Т.Г., Рудин М.Г. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 5. С. 32—38.
9. Крылов И.Ф., Емельянов В.Е., Никитина Е.А. Нижегородский Б.Н., Рудяк К.Б. // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 6. С. 3—6.

10. Смирнов В.К., Ганцев В.А., Полункин Я.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 4. С. 38—42.
11. Елшин А.И., Алиев Р.Р., Томин В.П., Крашук С.Г. // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 2. С. 15—17.
12. Podratz D.J., Kleemeir K., Turner W.J. Moyses B.M. // Oil & Gas J. 1999. Vol. 97. № 20. P. 41—43.
13. Колотов В.Ю., Новичихин Д.Н., Силинская Я.Н., Беда Т.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 12. С. 6—10.
14. Олтырев А.Г., Федоров А.А., Кудачков С.А., Голубев А.Б., Левин О.В., Селезнева В.Н., Ширягина Л.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 7. С. 6—11.
15. Смирнов В.К., Ирисова К.Н., Талисман Е.Л., Ахматдинов Ш.Т., Шайхетдинов Р.Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 12. С. 10—15.
16. Чернышева Е.А., Усова Т.В., Измашкина А.И. // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 2. С. 44—46.
17. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. // Российский химический журнал. Т. 52. 2008. № 4. С. 41—52.
18. Handbook of Petroleum Processing / David S.J. «Stan» Jones and Peter R. Pujado. Springer, Netherlands. 2006. P. 1353.
19. Catalyst preparation: Science and Engineering / Edited by John Regalbuto. CRC Press. Taylor & Francis Group. Boca Raton, London, New York. 2007. P. 474.
20. Старцев А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. Новосибирск: Академ. изд-во «Гео», 2007. 206 с.
21. Afanasiev P. // Catal. Today (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.046>.
22. Spojakina A.A., Kostova N.G., Yuchnovski I.N., Shopov D.M., Yurieva T.M., Shokhireva T.Kh. // Appl. Catal. 1988. Vol. 39. P. 333.
23. Томина Н.Н., Логинова А.Н., Шарихина М.А. // Нефтехимия, АН СССР. 1989. Т. 29. № 1. С. 25—29.
24. Spojakina A., Damyanova S., Shopov D., Shokhireva T.Kh., Yurieva T.M. // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. Vol. 27. № 2. P. 333—336.
25. Томина Н.Н., Еремина Ю.В., Пимерзин А.А., Жилкина Е.О., Шарихина М.А., Логинова А.Н. // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 4. С. 274—277.
26. Spojakina A. A., Kraleva E. U., Jiratoва K., Kocianova J., Petrov L. // Bulg. Chem. Commun. 2002. Vol. 34. № 3—4, P. 495—504.
27. Maitra A. M., Cant N. W., Trimm D.L. // Applied Catalysis. 1989. Vol. 48. № 1. P. 187—197.
28. Spojakina A.A., Gigov B., Shopov D.M. // React. Kinet. Catal. Lett. 1982. Vol. 19. № 1—2. P. 11—14.
29. Cabello C.I., Mucoz M., Payen E., Thomas H.J. // Catal. Lett., 2004, Vol. 92, № 1-2, p. 69.
30. Shokhireva T.Kh., Yurieva T.M., Altinnikov A.A., Anufrienko V.F., Plyasova L.M., Litvak G.S. // React. Kinet. Catal. Lett. 1992. Vol. 47. № 2. P. 177—185.
31. Спужакина А.А., Костова Н.Г., Цоловски И.А. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 2. С. 456—461.
32. Griboval A., Blanchard P., Gengembre L., Fournier M., Dubois J.L., Bernard J.R. // J. Catal. 1999. Vol. 188. P. 102.
33. Cabello C.I., Munoz M., Botto I.L., Payen E. // Thermochimica Acta. 2006. Vol. 447. P. 22.
34. Lamonier C., Martin C., Mazurelle J., Harlé V., Guillaume D., Payen E. // Appl. Catal. 2007. Vol. 70. P. 548.
35. Blanchard P., Lamonier C., Griboval A. // Appl. Catal. A. 2007. Vol. 322. P. 33.
36. Cabello C.I., Botto I.L., Thomas H.J. // Appl. Catal. A: Gen. 2000. Vol. 197. P. 79.
37. Pettiti I., Botto I.L., Cabello C.I., Colonna S., Faticanti M., Minelli G., Porta P., Thomas J.H. // Appl. Catal. A. 2001. Vol. 220. P. 113.
38. Nikulshin P.A., Tomina N.N., Pimerzin A.A., Stakheev A.Yu., Mashkovsky I.S., Kogan V.M. // Appl Catal A 393 (2011) 146.
39. Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 11. С. 73—76.
40. Chianelli R.R., Daage M., Ledoux M.J. // Adv. Catal. 1994. Vol. 40. P. 177—232.
41. Nikulshin P.A., Mozhaev A.V., Maslakov K.I., Pimerzin A.A., Kogan V.M. // Applied Catalysis B: Environmental 158—159 (2014) 161—174.
42. Можаяев А.В., Никульшин П.А., Пимерзин А.А., Коновалов В.В. // Нефтехимия. Т. 52. 2012. № 1. С. 45—53.
43. Nikulshin P.A., Mozhaev A.V., Pimerzin A.A., Konovalov V.V., Pimerzin A.A. // Fuel. Vol. 100 (2012). P. 24—33.
44. Никульшин П.А., Можаяев А.В., Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Коновалов В.В., Коган В.М. // Кинетика и катализ. Т. 52. 2011. № 6. С. 884—898.
45. Никульшин П.А., Можаяев А.В., Ишутенко Д.И., Минаев П.П., Ляшенко А.И., Пимерзин А.А. // Кинетика и катализ. Т. 53. 2012. № 5. С. 660—672.
46. Nikulshin P.A., Ishutenko D.I., Mozhaev A.A., Maslakov K.I., Pimerzin A.A. // Journal of Catalysis 312 (2014) 152—169.
47. Никульшин П.А., Томина Н.Н., Ишутенко Д.И., Пимерзин А.А. // Изв. вузов. Серия химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 9. С. 51—55.
48. Дорохов В.С., Ишутенко Д.И., Никульшин П.А., Коцарева К.В., Трусова Е.А., Бондаренко Т.Н., Елисеев О.Л., Лапидус А.Л., Рождественская Н.Н., Коган В.М. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 2. С. 253—262.
49. Дорохов В.С., Ишутенко Д.И., Никульшин П.А., Коцарева К.В., Трусова Е.А., Бондаренко Т.Н., Елисеев О.Л., Лапидус А.Л., Рождественская Н.Н., Коган В. М. // Доклады Академии наук. 2013. Т. 451. № 3. С. 191—195.
50. Основные процессы нефтепереработки: Справочник / Под ред. Мейерс Р.А. СПб: Профессия, 2011.
51. Пат. 2486010 РФ. Способ приготовления катализаторов и катализатор для глубокой гидроочистки нефтяных фракций / Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Максимов Н.М., Цветков В.С., Солманов П.С. Оpubл. 27.06.2013. Бюл. № 18.
52. Lynch T.R. Process Chemistry of Lubricant Base Stocks. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008. 369 p.
53. Цветков О.Н., Школьников В.М. // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. 2008. № 3. С. 12—16.
54. Пат. 2497585 РФ. Катализатор гидроочистки масляных фракций и рафинатов селективной очистки и способ его приготовления / Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Антонов С.А., Максимов Н.М., Дряглин Ю.Ю. Оpubл. 20.08.2013. Бюл. № 23.
55. Антонов С.А., Томина Н.Н., Сафронова Т.Н., Максимов Н.М. // Башкирский химический журнал, 2011. Т. 18. № 3. С. 11.