ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Тешабаев Зафар Алимович
Ферганский нефтеперерабатывающий завод.
Гуломов Шухраткодир Тошматович
Ташкентский химико-технологический институт.
Насуллаев Хикматулло Абдулазизович
Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт
Эргашев Жасурбек Рахимжон угли
Ташкентский химико-технологический институт
Юсупова Гузал Хусан кизи
Алмалыкский филиал Ташкентского государственного технического университета.

Аннотация. Рассмотрены вопросы синтеза новых адсорбентов и катализаторов на основе отходов натрий содержащего адсорбента, дезактивированного в процессе жидкофазной очистки циклогексана – реакционной среды для полимеризации этилена, и коммерческого кобальтмолибденового катализатора после длительной эксплуатации при гидроочистке масляных фракций. Показана возможность применения побочных продуктов, образовавшихся при получении свежего адсорбента хлорсодержащих веществ из отходящих газов риформинга и термохимической регенерации. Исследованы кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства катализаторов защитного слоя для катализаторов гидрообессеривания.

Ключевые слова: отработанные адсорбенты, катализаторы защитного слоя, кислотные и окислительно –восстановительные свойства.

Annotatsiya. Maqolada etilen polimerizatsiyasi uchun reaksiya muhiti bo‘lgan sikloheksan va neft fraksiyalarini gidrotozalashda uzoq muddatli ishlagandan so‘ng tijorat kobalt-molibden katalizatorini suyuq fazali tozalash jarayonida faolsizlantirilgan natriyli adsorbent chiqindilari asosida yangi adsorbentlar va katalizatorlarni sintez qilish masalalari ko‘rib chiqilgan. Reforming va termokimyoviy regeneratsiya chiqindi gazlaridan xlor o'z ichiga olgan moddalarning yangi adsorbentini ishlab chiqarishda hosil bo'lgan qo'shimcha mahsulotlardan foydalanish imkoniyati ko'rsatilgan. Gidrodesulfurizatsiya katalizatorlari uchun himoya qatlami katalizatorlarining kislota-asos va oksidlanish-qaytarilish xossalari o'rganiladi.

Kalit so‘zlar: sarflangan adsorbentlar, himoya qatlami katalizatorlari, kislotali va oksidlanish-qaytarilish xususiyatlari.

Abstract. The paper addresses the synthesis of new adsorbents and catalysts based on waste sodium-containing adsorbents deactivated during the liquid-phase

purification of cyclohexane, a reaction medium for ethylene polymerization, and commercial cobalt-molybdenum catalysts after long-term operation in hydrotreating oil fractions. The possibility of utilizing by-products generated during the production of fresh adsorbent for removing chlorine-containing substances from waste gases of reforming and thermochemical regeneration is demonstrated. The acid-base and oxidation-reduction properties of the catalysts in the protective layer for hydrodesulfurization catalysts are studied.

Key words: spent adsorbents, protective layer catalysts, acidic and oxidation-reduction properties.

Введение.

В течение всей истории развития человечества происходило неуклонное истощение наиболее крупных, богатых и легкодоступных месторождений полезных ископаемых. Однако, за последние 10-15 лет появились отчетливые признаки энергетического кризиса во многих странах, вызванные ухудшением горно-геологических условий разработки, уменьшением рентабельности добычи ископаемого топлива из недр и крайней неравномерностью распределения сырьевых ресурсов. Металлы, дефицит которых все более остро ощущается, в отличие от не возобновляемых энергетических ресурсов, физически не исчезают, а переходят в отходы – вторичные сырьевые ресурсы [1]. Серьёзные опасения вызывает прогрессирующее изменение климата на планете, как результат наложения на естественные колебания содержания CO_2 в земной атмосфере, продуктов горения, в особенности ископаемого топлива, а также разнообразных токсичных веществ, выделяющихся в результате производственной деятельности. В то же время производство алюминия – лидирующего металла в борьбе за низкоуглеродистое промышленное будущее (основной компонент в солнечных батареях, ветряных турбинах), наносит существенный вред экосистеме [2]. Расчеты Всемирного экономического форума показали, что снижение спроса на новый алюминий может быть достигнуто за счет переплавки металлолома и переработки алюминий содержащих отходов, а также предотвратить выброс до 250 миллионов $м^3$ парниковых газов [3, 4].

Значительная часть природных ресурсов, перерабатываемых по традиционным технологиям линейной экономики, после завершения их полезного использования оказывается на свалке [5] и оказывает негативное влияние на окружающую среду [6]. В полной мере это касается отработанных адсорбентов и катализаторов нефтегазопереработки, на 80 % и более, состоящих из оксида алюминия[6], поэтому вопросам рационального использования такого типа отходов посвящен ряд научных работ [7-10]. Хотя в связи с дефицитом экологически безопасного топлива, большая часть

ISSN 3030-3907

публикаций всё же направлена на усовершенствование технологии [11-12] и, соответственно катализаторов [13-15] катализаторов и , соответственно носителей [16-16] для эффективного удаления серы и других гетероорганических соединений из углеводородного сырья. Сопоставлением поверхностных свойств катализаторов с их активностью было выявлено, что рост количества кислотных центров Бренстеда сопровождался снижением гидродесульфирующей функции, а деазотирующая способность катализаторов, наоборот возрастала. Активность катализаторов в реакциях крекинга и изомеризации на борсодержащих носителях также возрастала, вследствие сильного взаимодействия между соединениями кобальта и бора с образованием мостиков Al – O –Co и предотвращения формирования нежелательной объемной фазы α-$CoMoO_4$ [18]. Настоящая работа посвящена исследованию поверхностных свойств катализаторов защитного слоя, как необходимых элементов при гидроочистке углеводородного сырья с высоким содержанием металлов различного происхождения.

Экспериментальная часть

Для синтеза носителей катализаторов использованы следующие отходы производства. 1)Алюмооксидный адсорбент, отработанный в процессе очистки рециркулирующего циклогексана на установке по производству полиэтилена на Шуртанском ГХК (ОАА). Элементный состав ОАА; % масс.: Al(39,7-45,4), V(0,28-1,4), Ti (0,18-0,72), Na (0,74-1,25), Ca (0,35-0,92), Cl (0,8-2,5), включая отложения из смеси органических веществ ($C_9H_{18}O_2$, $C_5H_8O_2$, $C_4H_{10}O$), металлорганических соединений ($VC_{16}O_5H_{14}$, $TiC_{16}O_4H_{14}$, $AlC_{24}O_6H_{21}$) [19]. 2) Остаток от выщелачивания примесей из ОАА, образующийся при его переработке в свежий адсорбент для очистки отходящих газов с установки каталитического риформинга бензина. Остаток представлял крошку ОАА из смеси γ-Al_2O_3 и крупнокристаллического бемита, содержащую не более 1 % NaCl. 3)Остатки формовочной массы и бой гранул алюмотитанового носителя –Al-Ti(15,0), образовавшиеся при производстве катализатора дожига газовых выбросов органических и неорганических веществ [20]. 4)Co-Mo катализатор ГО-70 (далее ГО-70-О) после завершения его эксплуатации при гидроочистке масляных фракций вакуумного газойля и деасфальтизированного остатка на Ферганском НПЗ.

Псевдобемит – необходимый компонент для производства носителей катализаторов, получен по сульфатно-аммиачной технологии. Остаток ОАА подвергали мокрому размолу с последующим смешением в нержавеющей ёмкости с расчетным серной кислоты плотностью 1.84 г/$см^3$ для получения плава сульфата алюминия за счет экзотермической реакции. Плав растворяли в воде при 105-108°С, охлаждали до 20°С и осаждали 25 %

ISSN 3030-3907

раствором аммиака при pH=7-8 с получением осадка. После сушки осадка при 80°С форма дифрактограммы порошка соответствовала фазе AlOOH (d=6,1; 3,16; 2,34; 1,86-18 и 1.66 Å) с размерами кристаллов 2-2,5 нм (далее Пбе). Носитель Н-1 для катализатора предварительной деметаллизации КПМ -1 формовали в форме трилистников диаметром описывающей окружности 25 мм, радиусом лепестков 6 мм и диаметром центрального отверстия 5 мм из смеси состава Пбе: серый каолин:ОАА = 9:1:2,5, пептизированной последовательно 3 % растворами азотной и борной кислоты. Пропитку носителя Н-1 осуществляли водным раствором пара-молибдата аммония.

Носитель Н-2 для катализаторов предгидроочистки (КПГ) производили аналогично Н-1, но в форме рифленных полых цилиндров внешним диаметром 10 мм, внутренним диаметром 5 мм и высотой 10-12 мм, а в качестве выгорающего пластификатора формовочной массы вводили дополнительно отработанный раствор диэтаноламина. Состав сухих компонентов в формовочной массе носителя Н-3 предусматривал добавку остатков алюмотитанового носителя Пбе: серый каолин:ОАА: Al-Ti(15,0) = 8,5:1:2: 0,3). При синтезе носителя Н-4 использовали формовочную массу из псевдобемита и фракции измельченного ГО-70-О с размером частиц менее 0,063 мм при массовом соотношении Пбе: ГО-70-О= 6:1.Температура заключительной термообработки носителей – 530-550°С.

При пропитке носителя Н-2 и Н-3 использовали совместные растворы с расчетной концентрацией соответствующих солей: $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ОАО «Уральский завод химических реактивов»), $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Узбекский завод тугоплавких и жаропрочных металлов, г. Чирчик), стабилизированные фосфорной кислотой (ОАО «Аммофос», г. Алмалык). Катализатор предгидроочистки КПГ-5 был получен окислительной регенерацией ГО-70-О после процедур обезмасливания дизельной фракцией, предварительной экстракции экзогенных металлов в составе отложений 0.1 М раствором лимонной кислоты, аналогично кислотной обработке, описанной в статьях[21-22], а экстракцию ГО-70-О при получении КПГ-6 производили путем обработки 0,13 М раствором муравьиной кислоты [23-24].

При корректировке количества активных металлов Co, Ni и Mo в катализаторах предгидроочистки КПГ-1, КПГ-2 и гидроочистки КГ-1 и КГ-2 в качестве стабилизирующего реагента совместных растворов применяли соответствующие отфильтрованные экстракты органических кислот от регенерации ГО-70-О.

Методы исследования.

ISSN 3030-3907

Элементный анализ образцов проводился на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVOMA 10 в сочетании с EDX. Суммарное содержание титана, ванадия, никеля и молибдена в полученных образцах определяли также методом фотоколориметрии, натрия - методом пламенной фотометрии. Текстурные свойства, включая поверхность, и размер пор определяли методом ртутной порометрии (Carlo Erba) при давлении до 200 МПа. Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) катализаторов записаны в области 50-10 ксм $^{-1}$ на спектрометре Hitachi-330,оснащенном интеграционной сферой.

Силу и концентрацию кислотно-основных центров на поверхности образцов, прокаленных при 350°С без контакта с атмосферой, определяли по электронным спектрам адсорбированных индикаторов [25]. Индикаторы, характеризующиеся значением pK_a (указано в скобках), трифенилкарбинол (-6,3), бензальацетофенон (-5,6), дицинтальацетон (-3,3), бензолазодифениламин (+1.5) и бромфенолблау (+3,8), при взаимодействии с поверхностными апротонными и протонными центрами различной силы проявляли специфические полосы поглощения в видимой области. Концентрации окислительных и восстановительных центров поверхности определяли методом молекулярного зонда [26]. В качестве зондов на окислительные центры использовали молекулы дифениламина (ДФА) и антрацена (АН), которые обладают низкими потенциалами ионизации и при взаимодействии с акцепторными центрами поверхности передают им электрон, превращаясь в соответствующие катион-радикалы. Аналогично для зондирования восстановительных центров использовали молекулы хлоранила (ХА), 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) и μ-динитробензола (ДНБ), имеющие большое сродство к электрону и переходящие при взаимодействии с донорными центрами в соответствующие анион-радикалы. Концентрацию катион- и анион-радикалов определи методом ЭПР.

Тестирование изменения каталитических свойств синтезированных образцов проведено на пилотной установке OL-105/2 в процессе гидроочистки деасфальтизированного остатка (содержание серы 1.3 % вес., температура кипения >500° С) при температуре 300°С, давлении 3 МПа и соотношении водород:сырье= 1:250. Для оценки защитной функции катализаторов защитного слоя в качестве углеводородного сырья использовали смесь деасфальтизата и гудрона 1:1, которая содержала 1,84 масс. % серы, 13,4 масс. % смол, 0.95 масс. % асфальтенов, с цветностью более 8 единиц ЦНТ (при разведении 15:85 бензином) и йодным числом (й.ч.) равным 0.7гJ2/100г. С целью получения модельной смеси с высоким содержанием металлов сюда же добавляли 60мг/кг нафтената никеля и 940

ISSN 3030-3907

мг/кг продуктов коррозии нефтезаводского оборудования. Оценку защитной катализаторов деметаллизации (КПМ) и предгидроочистки (КПГ) производили по результатам анализа остаточной серы в гидрогенизатах на двухслойной загрузке. Верхний защитный слой 5см (объем 50 $см^3$) – один из испытуемых катализаторов в виде частиц из раздробленных гранул размером 2.5-3 мм и одна контрольная целая гранула с целью оценки максимальной металлоемкости. Нижний основной слой 15 см – промышленный АКМ катализатор гидроочистки ГО-70 в форме трилистников с диаметром описывающей окружности 4.8 мм (объем 150 $см^3$). Испытания проводили на пилотной установке при температуре 320^0С, давлении водорода 3,0 МПа и объемной скорости подачи сырья 0.25-0.30 час $^{-1}$. За время защитного действия принято время потери первоначальной десульфирующей активности загрузки катализаторов на 30 %.

Результаты.

Текстура и элементный состав синтезированных катализаторов защитного слоя представлены в таблице 1, а результаты определения концентрации окислительно – восстановительных центров на катализаторах в оксидной и восстановленной форме приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Концентрация окислительно-восстановительных центров на поверхности катализаторов защитного слоя

Шифр катализатора /носитель	Концентрация окислительно-восстановительных центров ; спин/гх10-18							
	Прокаленных на воздухе					Восстановленных в водороде		
	ДФА	АН	ХА	ТНБ	ДНБ	ДФА	ТНБ	ДНБ
Н-1	38,2	21,4	3,8	3,1	0,04	-	14,4	1,3
КПМ-1/Н-1	36,6	13,7	1,35	0,82	0,02	-	21,3	2,9
КПМ-2/Н-3	36,2	13,1	1,24	0,77	0,02	-	21,1	2,7
КПГ-1/Н-1	24,5	7,12	1,1	0,08	-	-	23,3	3,1
КПГ-2/Н-2	20,2	5,61	0,94	0,04	-	-	23,9	2,85
КПГ-3/Н-2	19,2	6,3	1,02	0,81	0,01	-	24,1	2,33
КПГ-4/Н-4	19,4	6,2	1,04	0,78	0,01	-	23,5	2,06
КПГ-5	17,7	5,85	0,92	3,23	-	-	20,3	0,19
КПГ-6	18,6	5,92	0,90	3,07	-	-	17,8	0,06

Оценка кислотно-основных свойств показала, что носители Н-1 и Н-2 обладают широким спектром кислотных центров, преимущественно протонного типа с pK_a от +6,8 до -3, с не небольшим количеством более сильных кислотных центров с pK_a от - 3 до - 6,6, в том числе и апротонных (кислоты Льюиса).

ISSN 3030-3907

Таблица 1.

Текстура и содержание переходных металлов в составе катализаторов защитного слоя

Шифр катализатора /носитель	Диаметр пор; нм. (Объем соответствующих пор; г/см3)	Sуд; м2/г	Содержание; %				
			Ni	Co	Mo	Fe	∑Ca, V и других экзогенных
КПМ-1/Н-1	<7(0.53);154-	295	0	0	4.3	0,01	Не определяли
КПМ-2/Н-3	4-6(0,32); 14-	266	0	0	4,3	0,01	
КПГ-1/Н-1	7.3-9.4(0.46); 11-	284.	3.0	0	5,3	0,01	
КПГ-2/Н-2	6.2-8.4(0.41); 10-	290,	0	3,1	5,3	0,01	
КПГ-3/Н-2	Не определяли	289,	1,2	1,1	3,9	0,00	
КПГ-4/Н-4	8-11(0.46); 13-32	238,	1,1	1,1	3,9	0,49	0,82
КПГ-5	<8(0.19);13-	192,	0,0	3,4	7,9	0,38	2,41
КПГ-6	<8(0.22);13-	195,	0,0	3,5	8,0	0,44	2,56

На поверхности катализаторов деметаллизации КПМ-1 и КПМ-2 апротонные центры полностью исчезают, резко снижается концентрация кислотных центров умеренной силы на фоне увеличения концентрации кислотных центров с pK_a от -3,3 до -5,6. В случае готовых катализаторов КПГ наблюдаются аналогичные эффекты, но преобладающими становятся протонные кислотные центры с pK_a от -5,6 до -6,3, а слабые кислотные центры с pK_a более +6,1 полностью исчезают.

Зависимость времени защитного действия различных катализаторов представлена на рисунке 1.



Рис. 1. Влияние типа катализатора защитного слоя на величину времени защитного действия.

ISSN 3030-3907

Обсуждение результатов.

Характер изменения типа и концентрации кислотных центров при переходе от носителей, сочетающих протонные и апротонные кислотные центры благодаря наличию фрагментов γ-Al_2O_3 с типичной льюисовской кислотностью, обусловлен присутствием молибдена в составе КПМ-1 и КПМ-2 преимущественно в виде изолированных ионов Mo^{6+}_{Td}. Согласно данным электронной спектроскопии при увеличении концентрации молибдена в сочетании с переходными металлами VIII группы (таблица 1), формируются уже фазы соответствующих молибдатов и значительное количество ассоциатов Mo^{6+}_{Oh}-O- Mo^{6+}_{Oh} , Mo^{6+}_{Td}-O-Mo^{6+}_{Td} , которые и придают поверхности образцов КПГ выраженный протонодонорный характер.

Как следует из таблицы 2, для оксидной формы катализаторов деметаллизации характерно повышенное содержание слабых и умеренных кислородных окислительных центров. Хотя для индивидуальных оксидов, молибдатов никеля и кобальта, как и соответствующих алюминатов, бескислородные окислительные центры не проявляются [26]. В оксидной форме было обнаружены и некоторое количество восстановительных центров, их концентрация возрастала в несколько раз после восстановления катализаторов в водороде. В целом характер изменения окислительно-восстановительных свойств для образцов, синтезированных с применением отходов производства, совпадает для катализаторов на основе коммерческого оксида алюминия или с добавкой ОАА в состав носителей [26]. Результаты исследования катализаторов деметаллизации и предгидроочистки с применением разнообразных отходов на модельном сырье с высоким содержанием металлов, отнесенных к каталитическим ядам, выявили эффективность их применения при гидроочистке моедльного сырья неблагоприятного состава.

Выводы.

1. Рассмотрены варианты использования техногенных отходов при синтезе свежих катализаторов деметаллизации и предгидроочистки.

2. Определена концентрация кислотно-основных и окислительно-восстановительных центров, которые, согласно некоторым литературным источникам, оказывают влияние на процесс гидроочистки.

3. Эффективность защитных слоев, синтезированных с применением отходов нефтегазоперерабатывающей промышленности, была доказана промышленными испытаниями оптимальных катализаторов на Ферганском НПЗ в процессе гидроочистки масляных фракций.

ISSN 3030-3907

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1.Поляков В.В. Грозит ли мировой экономике хронический дефицит и скорое абсолютное истощение минерально-сырьевых ресурсов в XXI веке.// Внешнеэкономический бюллетень. №1. 2005 . с.3- 21.

2.The Aluminum Paradox: Vital for clean energy, but also a major source of greenhouse gases, air and water pollution // Environmental integrity project. September 27, 2023. 58 P.

3. Renee Van Heusden et al., "The answer to the aluminium industry's emissions issue? Aluminium's infinite recyclability," World Economic Forum, December 9, 2021, https://www.weforum.org/agenda/2021/12/aluminium-emissions-recycling-circular-economy.

4. Sai K. Padamata, Andrey Yasinskiy, and Peter Polyakov, "A review of secondary aluminum production and its byproducts," JOM, July 2021, https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-021-04802-y

5. Brandon Webster, Priya Ravi Ganesh, Deepti Krishnan Nair . Co-utilization of Coal and Mixed Scrap Plastics via Syngas Production with Carbon Capture, Utilization, and Storage (CCUS) // Promoting romoting domestic and international consensus on fossil energy technologies: carbon capture and storage and clean energy systems. 2004. 77 P. Sub-Agreement: USEA/DOE-2021-633-01

6. Lotfi S*, Ma W, Tunney J and Du N. Technologies for Tar Removal from Biomass-Derived Syngas// Petroleum & Petrochemical Engineering Journal. Volume 5 Issue 3., 2021 DOI: 10.23880/ppej-16000271

7. Aswathi SK, Sarsaiya S, Kumar V, Chaturvedi P, Sindhu R, Binod P, Zhang ZQ, Pandey A, Awasthi MK (2022) Processing of municipal solid waste resources for a circular economy in China: an overview. Fuel 317:123478

8. Irfan K.Shah, Pascaline Pre , Babu J. Alappat. Steam Regeneration of Adsorbents: An Experimental and Technical Review // Chemical Science Transactions . 2013, 2(4), PP. 1078-1088. ISSN/E-ISSN: 2278-3458/2278-3318 DOI: 10.7598/cst 2013.545.

9. Marafi M., Rana M. S., Navvamani R. , Al-Sheeha H. Utilization of waste spent hydroprocessing catalyst: development of a process for full recovery of deposited metals and alumina support. WIT Transactions on Ecology and The Environment, Vol 163, © 2012 WIT Press www.witpress.com, ISSN 1743-3541 (on-line) doi:10.2495/WM120221

10. Marafi M, Rana M. S. Refinery waste: the spent hydroprocessing catalyst and its recycling options. www.witpress.com, ISSN 1743-3541 (on-line)
WIT Transactions on Ecology and The Environment, Vol 202, © 2016 WIT Press

ISSN 3030-3907

doi:10.2495/WM160201
11.Tang X, Li S., Yue C.,He J., HouJ. Lumping kinetics of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of the middle distillate from Chinese shale oil.// Oil Shale/ 2013. Vol.30 .4 pp.517-535. doi: 10.3176/oil.2013.4.05
12. Saleh, T.A. Characterization, determination and elimination technologies for sulfur from petroleum: Toward cleaner fuel and a safe environment. Trends Environ. Anal. Chem. 2020, 25, e00080
13.Hu, D., Li, H-P., Mei, J-L., Xiao, C-K., Wang, E-H., Chen, X-Y., Zhang, W-X., Duan, A-J.: The effect of chelating agent on hydrodesulfurization reaction of ordered mesoporous alumina supported NiMo catalysts. Petroleum Science. 19, 321-328 (2022).
14.Petrova, D., Lyubimenko, V., Ivanov, E., Gushchin, P., Kolesnikov, I.: Energy Basics of Catalytic Hydrodesulfurization of Diesel Fuels. Catalysts . 12, 1301(2022). https://doi.org/10.3390/catal12111301
15. Mohammad Reza Parvizi, Elucidation of the Effect of TiO2 in the Synthesized Nanocatalyst of Co–Mo and Al2O3–TiO2 for the Hydrogenation of C6–C8 Olefins. //Catalysis Letters October 2023 154(5):pp 2328-2339 (2024) DOI:10.1007/s10562-023-04475-z
16.Mamedov, S.: Characterization of TiO2 nanopowders by Raman spectroscopy. Spectroscopy. Raman Technology for Today's Spectroscopists. 35, 41-49 (2020). https://www.researchgate.net/publication/342143944.
17.Gowthambabu, V. , Govindaraj, M.D. R., Krishna, V.K.N., Charumathi, M.L., Kumar J.M., Vignesh, M. S. D., Daniel, R. I., Ramasamy, P.: Synthesis of anatase TiO2 microspheres and their efficient performance in dye-sensitized solar cell J. Mater Sci: Mater Electron (2021). 32:26306-26317 https //doi.org/10.1007/s10854-021-06923-1
18. Giraldo, S. A.; Centeno, A. Isomerization and Cracking under HDS Conditions Using γ-Alumina Modified with Boron as Catalysts
Support. Catal. Today 2008, 133−135, 255−260
19. Yunusov, M.P., Gulomov, Sh.T., Nasullaev, Kh.A., Turdiyeva, D.P.K., Isaeva, N.F., Abdurakhmanova, I.S.K., Mustafaev, B.D., Murzin D.Yu.: Mitigating the Environmental Impact by Synthesis of Adsorbents from Aluminium-Containing Waste. //Waste and Biomass Valorization Vol.15. P.3307-3321(2024) https://doi.org/10.1007/s12649-023-02387-y
20. Абдурахманова И., Гуломов Ш.Т., Ялгашев Э.Я. Синтез и исследование катализаторов обезвреживания газовых выбросов на основе отработанных адсорбентов. // Modern scientific challenges and trends/ Collection of scientific works of the international scientific conference Issue 5(50) Warsaw May .-2022.- P. 30-34

21. Sheeha H, Marafi M, Raghavan V and Rana MS, Recycling and recovery routes for spent hydroprocessing catalyst waste. Ind Eng Chem Res. 52:12794–12801 (2013).
22. Yunusov, M.P. Effectof protective bed composition on deactivation of a hydrotreating catalyst./ M.P. Yunusov , Z.A.Teshabaev , E.I. Mirzaeva, K.A. Nasullaev M.M.Ergashev , O.N. Ruzimuradov, D.Yu. Murzin //J. Chem. Technol Biotechnol . 2022. 97. P. 771-778.
23. Mohamadbeigy Kh., Binesh R. Studying of the effective parameters on hydrotreating catalysts regeneration. // Petroleum & Coal. 2005. 47 (3). 21-25.
24.Курбанова Д.Г., Тешабаев З.А., Насуллаев Х.А., Гуломов Ш.Т., Боймонов Р.М. Турдиева Д.П., Рахимжонов Б.Б. Переработка отработанных адсорбентов и катализаторов в защитные слои для процессов нефтегазопереработки //Вестник НУУз. 2020 3/1. /ISSN 2181-7324. с.263-266
25. Yunusov M.П. Hydrodesulfurization Catalysts from Aluminium-Containing Waste / M. P. Yunusov , Sh. Gulomov, K. A. Nasullayev, D. P. k. Turdiyeva, N. F. Isayeva, I. S. k. Abdurakhmanova, B. D. Mustafayev, D. Yu. Murzin // Catalysis Letters. https://doi.org/10.1007/s10562-024-04685-z pp.4409-4421
26. Юнусов М.П., Сайдахмедов Ш.М., Джалалова Ш.Б., Насуллаев Х.А., Гуломов Ш.Т.. Исследование окислительно-восстановительных центров на поверхности катализаторов гидропроцессов нефтегазопереработки. // Нефть и газ Узбекистана, 2015. №2. С. 47-50

ISSN 3030-3907