

УДК 66.097.3+66.097.5+665.658.62

ЗАВИСИМОСТЬ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ОТ СОДЕРЖАНИЯ В СЫРЬЕ ДЕКАМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАСИЛОКСАНА

© 2024 г. П. П. Дик, И. С. Голубев, С. И. Решетников,
Р. В. Петров, А. С. Носков

Институт катализа им. Г. К. Борескова (ИК СО РАН), Новосибирск, 630090 Россия

**E-mail: golubev@catalysis.ru*

Поступила в редакцию 26 сентября 2024 г.

После доработки 01 ноября 2024 г.

Принята к публикации 10 декабря 2024 г.

В работе проведено исследование влияния содержания кремния в сырье на защитные свойства $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора в процессе гидроочистки дизельного топлива. Было проведено три эксперимента длительностью по 60 ч при различном начальном содержании кремния (Si) в дизельном топливе. В качестве дополнительного источника Si использовали декаметилциклопентасилоксан, что обеспечивало содержание кремния в сырье в количестве 100, 200 и 400 ppm. Секционирование слоя катализатора на пять частей перфорированными перегородками позволило получать профили концентрации кремния по высоте реактора. Установлено, что количество сорбированного (поглощенного) катализатором Si за время эксперимента линейно зависит от его содержания в сырье. Показано, что, несмотря на высокую концентрацию кремния (почти на два порядка большую по сравнению с промышленным сырьем), при его начальной концентрации 100 ppm, катализатор эффективно (практически полностью) поглощал кремний.

Ключевые слова: гидроочистка, катализатор защитного слоя, дизельное топливо, декаметилциклопентасилоксан, кремний

DOI: 10.31857/S0028242124050047, **EDN:** MVDHYF

На развитие нефтеперерабатывающей отрасли в России влияет целый комплекс различных факторов. Прежде всего — увеличение в общем сырьевом балансе доли тяжелых сернистых и высокосернистых нефтей при одновременном ужесточении требований к качеству товарных нефтепродуктов, что обуславливает необходимость дополнительной очистки нефтяных фракций (керосиновой, дизельной, бензиновой, вакуумного газойля), подвергающихся гидропереработке. Изменение сырьевой базы нефтеперерабатывающих предприятий приводит к повышению содержания в сырье загрязняющих веществ, в частности тяжелых металлов и соединений кремния. Присутствие кремния в нефтяных фракциях обусловлено полидиметилсилоксанами (PDMS), добавляемыми глав-

ным образом для увеличения извлечения сырой нефти из пластов или в качестве антивспенивающих добавок в установках коксования и термического крекинга [1–3]. В результате общая концентрация кремния в сырье может достигать нескольких ppm [4, 5]. Одним из представителей PDMS является декаметилциклопентасилоксан $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5$.

Соединения кремния, образующиеся в результате разложения PDMS, — каталитические яды, необратимо сорбирующиеся на ОН-группах носителя (оксида алюминия) в виде частиц оксида кремния, образуя прочную химическую связь [6]. Кремний, адсорбированный на развитой поверхности катализатора, приводит к потере активности [7–10], что оказывает влияние

на эффективность работы катализатора и значительно сокращает срок его службы.

Для защиты от ядов катализаторов основного слоя гидропроцессов (гидроочистки и гидрокрекинга) используют пакеты сорбционно-каталитических материалов — катализаторы защитного слоя, загружаемые послойно поверх основного катализатора. Защитные слои, помимо предохранения от ядов катализаторов основного слоя, обеспечивают равномерное распределение газо-сырьевого потока [11, 12]. В качестве катализаторов защитного слоя от отравления кремнием обычно используют катализаторы на основе алюмосиликатных носителей [9, 13, 14].

В России активно ведутся разработки катализаторов защитных слоев гидропроцессов что, в частности, связано с переходом нефтеперерабатывающей промышленности на отечественные катализаторы [15, 16]. Одна из важнейших характеристик катализаторов защитного слоя — максимальная емкость по адсорбированному веществу (адсорбтиву), в данном случае — кремнию. Емкость зависит как от текстурных характеристик катализаторов, так и от условий их эксплуатации: температуры процесса, скорости подачи сырья и концентрации кремния.

Цель настоящей работы — изучение зависимости активности $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе защитного слоя в процессе гидроочистки дизельной фракции от концентрации кремния в сырье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора и метод его испытания

Катализатор защитного слоя КЗС-1 ($\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) представляет собой гранулы в форме трилистника с диаметром описанной окружности 2.5 мм и длиной 5–10 мм, содержащего 2 мас.% Ni и 6 мас.% Mo; насыпная плотность 0.69 г/см³. Катализатор был приготовлен совместной пропиткой носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) водным раствором парамолибдата аммония, карбоната никеля и лимонной кислоты. Носитель был получен пептизацией порошка псевдобемита водным раствором аммиака. Гранулировали носитель формованием на поршневом экструдере через фильеру (форма — трилистник).

Перед испытаниями катализатор сульфидировали раствором диметилдисульфида с концентрацией 20 кг/м³ в прямогонной дизельной

фракции. Плотность дизельной фракции при 15°C составляла 854.4 кг/м³, температура выкипания 5 мас.% — 200°C, температура выкипания 50 мас.% — 282°C, температура выкипания 95 мас.% — 370°C. Дизельная фракция содержала 1.0 мас.% серы и 130 млн⁻¹ азота. Концентрация кремния составляла 100, 200 и 400 ppm в форме добавки декаметилциклопентасилоксана. Увеличение содержания кремния в сырье практически на два порядка по сравнению с типичным количеством в промышленном сырье было сделано для сокращения времени экспериментов. Длительность каждого эксперимента в процессе гидроочистки дизельной фракции составляла 60 ч. Условия испытаний соответствовали промышленным условиям установок процесса гидроочистки дизельного топлива [17]: давление 4.0 МПа, температура 340°C, соотношении H_2 /сырье 500 м³/м³, объемная скорость подачи сырья — 1.5 ч⁻¹.

Эксперименты проводили в реакторе проточного типа длиной 110 см и внутренним диаметром 24 мм (рис. 1) [18]. В реактор загружали катализатор (30 см³), смешанный с фракцией карбида кремния SiC (размер зерен — 0.15–0.3 мм) в объемном соотношении SiC : катализатор = 4 : 1. Аналогичный подход



Рис. 1. Принципиальная схема реактора.

широко используют при проведении лабораторных испытаний катализаторов гидроочистки для улучшения смачивания гранул катализатора и уменьшения проскоков сырья [19]. После экспериментов гранулы катализатора отделяли от порошка SiC, используя сито с ячейкой 1.0 мм. В условиях реакции гидроочистки дизельного топлива карбид кремния является химически инертным материалом, не приводящим к увеличению содержания кремния в составе катализатора. Данный факт подтверждается результатами холостого эксперимента, в котором в качестве сырья использовали дизельное топливо, не содержащее добавки декаметилциклопентасилоксана. Содержание кремния в катализаторе после холостого эксперимента составляло <0.1 мас.%, аналогично свежему катализатору.

Слой катализатора по высоте был разбит на пять равных частей (секций) инертными металлическими перфорированными перегородками, проницаемыми для сырья. Использование такой схемы загрузки позволило определить после эксперимента концентрацию сорбированного кремния в катализаторе по высоте реактора.

Методы исследования

Содержание серы и азота в продуктах гидроочистки анализировали на приборе TE Instruments XPLOER по окислительному сгоранию пробы. Содержание серы в исходном сырье определяли с использованием метода УФ-флуоресцен-

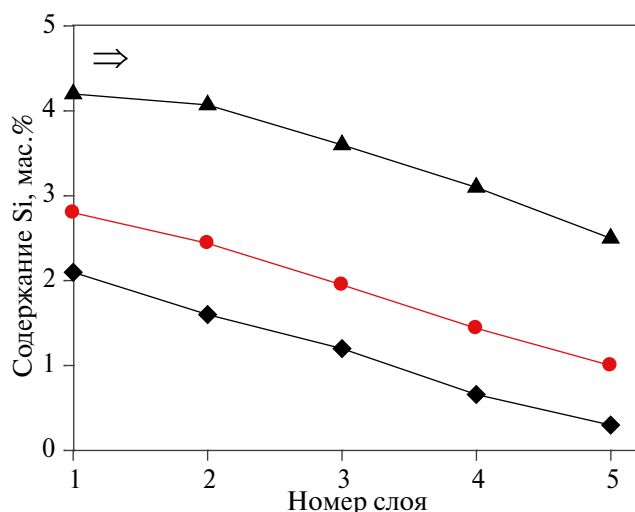


Рис. 2. Изменение содержания кремния по высоте реактора в зависимости от среднего содержания кремния в различных слоях катализатора. Нумерация слоев соответствует направлению движения сырья.

ции по стандарту ISO 20846:2004. Содержание кремния в катализаторах после эксперимента анализировали методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой с использованием прибора Agilent 7700 ICP-MS фирмы Agilent Technologies (США).

Текстульные характеристики образцов катализатора до и после испытаний определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2400 Micromeritics (США).

Термический анализ образцов катализатора проводили с использованием прибора синхронного термического анализа STA 409 PC фирмы NETZSCH. Данный прибор сочетает методы дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) в одном измерении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важнейшая характеристика катализаторов защитного слоя — их статическая емкость, т.е. максимальное количество, в частности, кремния, которое они могут поглотить за достаточно большое время работы.

На рис. 2 приведено содержание кремния в пяти различных секциях (слоях) катализатора по высоте реактора через 60 ч эксперимента. О степени достижения слоем катализатора максимального насыщения кремнием может свидетельствовать разница между его содержанием в первом и последнем слое. В случае предельного насыщения разница в содержании кремния будет равняться нулю. Наклон кривой сорбции (поглощения) определяется как кинетическим фактором (скоростью взаимодействия “адсорбтив–адсорбент”), так и скоростью внешней и внутренней диффузии элемента в процессе сорбции (фактически хемосорбции). Чем вид кривой более пологий, тем быстрее наступает “проскок” адсорбтива (в данном случае кремния) через защитный слой катализатора.

Согласно данным рис. 2, содержание кремния в первом из пяти слоев (секций) катализатора составляет 2.1, 2.8 и 4.2 мас.% при содержании Si в сырье 100, 200 и 400 ppm соответственно. Пологий вид кривых сорбции свидетельствует о том, что продолжительности проведения эксперимента недостаточно для достижения слоем катализатора максимального насыщения. С уве-

личением времени эксперимента содержание кремния в катализаторе будет расти [20] до величины предельного насыщения, которая в данном случае, зависит от начального содержания кремния в сырье. Исходя из механизма взаимодействия кремнийорганических веществ с носителем [7], можно предположить, что пологий вид кривых связан с низкой скоростью взаимодействия кремния с поверхностными ОН-группами катализатора.

На рис. 3 приведена зависимость количества кремния (Si), поглощенного катализатором, от его содержания в сырье. Среднее содержание кремния в слое катализатора (Si_{cp}) определяли посредством суммирования количества кремния в каждой из пяти секций по высоте реактора и усредняли в соответствии со следующей формулой:

$$Si_{cp} = \sum_{k=1}^5 Si_k / 5. \quad (1)$$

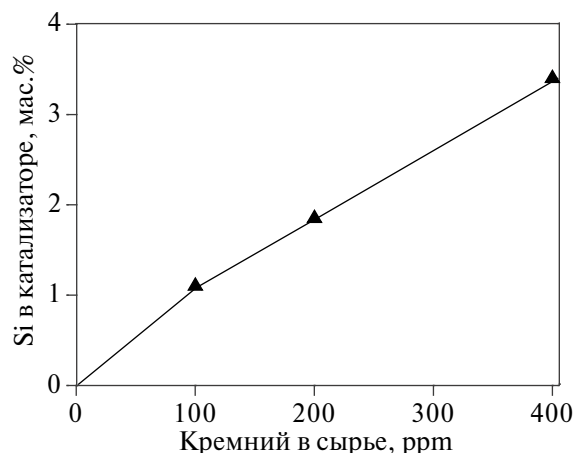


Рис. 3. Среднее содержание кремния (Si_{cp}) в катализаторе за 60 ч гидроочистки в зависимости от его содержания в сырье.

Из данных рисунка следует, что наблюдается линейная зависимость поглощенного за 60 ч эксперимента кремния в катализаторе от его содержания в сырье — среднее содержание кремния в катализаторе составляет 1.1, 1.8 и 3.4 мас.%, для начального содержания кремния 100, 200 и 400 мг/кг соответственно. Катализаторы защитного слоя, наряду со способностью удалять примеси, содержащиеся в сырье, обладают также активностью в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования. Их активность в этих реакциях обеспечивается сульфидами активных металлов (Ni, Mo), присутствующими в их со-

ставе, а также текстурными характеристиками носителя. Так, в приведенных экспериментах по гидроочистке дизельной фракции, количество серы, содержащееся в сырье 1 мас.% (10^4 ppm) снижается до ~150 ppm. В течение проведения эксперимента происходит снижение гидрообессеривающей активности катализатора в отношении десульфуризации, о чем свидетельствует увеличение содержания серы на выходе из реактора, которое наблюдалось при всех концентрациях кремния в сырье. В зависимости от содержания кремния в сырье наблюдалась различная степень дезактивации катализатора (рис. 4).

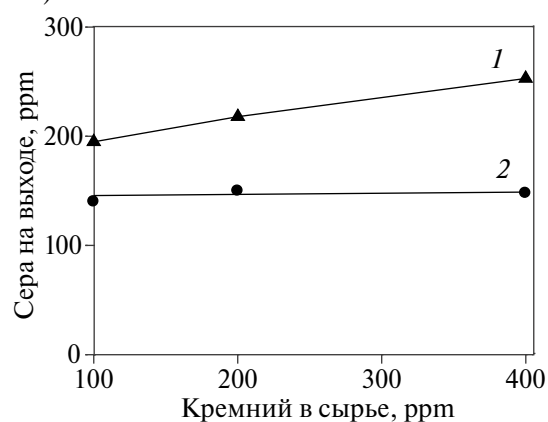


Рис. 4. Изменение содержания серы на выходе из реактора в начале эксперимента (2) и через 60 ч (1) эксперимента в зависимости от содержания кремния в сырье.

Известно, что потеря активности (дезактивация) катализаторов гидроочистки дизельного топлива в промышленных условиях вызвана в основном отложением кокса, а также воздействием загрязняющих веществ, содержащихся в сырье и блокирующих активные центры на поверхности катализатора [21, 22]. Заметим, что при температуре эксперимента (340°C) и небольшом времени его проведения (60 ч) образование существенно количества кокса не происходит и он не вносит вклад в дезактивацию катализатора.

Данный вывод подтвержден результатами термического анализа. Были исследованы свежий образец катализатора и образцы после испытаний (9 шт.) — по три образца, выгруженных из разных секций реактора (вход, выход и середина слоя), полученные при различном содержании кремния в сырье: 100, 200 и 400 ppm. Было показано, что для всех образцов потеря массы в диапазоне $50\text{--}520^\circ\text{C}$ приблизительно одинакова и составляет ~10.5 мас.%. Следовательно,

дезактивация рассматриваемых образцов катализатора связана не с отложением кокса, а с отложением соединений кремния, ввиду его высокой концентрации (100–400 ppm). Частицы кремния, образующиеся в результате разложения декаметилциклопентасилоксана, необратимо сорбируются на ОН-группах оксида алюминия в виде объемного оксида кремния, содержащего на поверхности частицы SiOH , Si(OH)_2 , $\equiv\text{SiCH}_3$, $\equiv\text{SiOHCH}_3$ и $\equiv\text{Si(CH}_3)_2$ [7, 8]. В результате блокируются активные центры гидрирования на поверхности катализатора, что приводит к снижению активности катализатора и, как результат, к увеличению содержания серы на выходе из реактора (рис. 4 и 5).

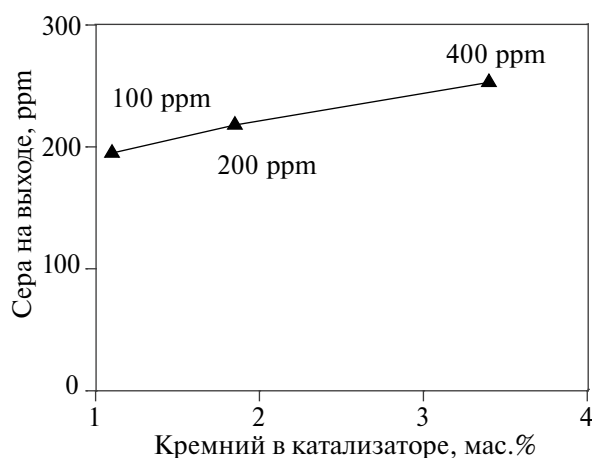


Рис. 5. Изменение содержания серы на выходе из реактора в зависимости от концентрации кремния в катализаторе при различном содержании кремния в сырье (100, 200 и 400 ppm). Продолжительность эксперимента 60 ч.

Согласно данным метода низкотемпературной адсорбции азота, сорбция кремния оказывает влияние на текстурные характеристики катализатора. Были исследованы образцы катализатора, испытанные при среднем содержании кремния — 200 ppm. Удельная поверхность ВЕТ исследованных образцов снижалась от начального значения 250 м²/г до 170–190 м²/г, объем пор менялся в пределах 0.35–0.43 см³/г, средний диаметр пор составлял ~9 нм.

Катализаторы защитного слоя предназначены в основном для улавливания различных примесей с целью предотвращения дезактивации катализаторов гидроочистки. Поэтому их эффективность определяется способностью наиболее полно сорбировать молекулы кремнийорганических соединений, содержащихся в сырье. Коли-

чественную оценку полноты адсорбции кремния (коэффициент извлечения, K_{Si}) можно рассчитать по следующей формуле:

$$K_{\text{Si}} = \text{Si}_{\text{адс}} / \text{Si}_{\text{подано}}, \quad (2)$$

где $\text{Si}_{\text{адс}}$ — количество кремния, содержащегося в катализаторе, г; $\text{Si}_{\text{подано}}$ — количество кремния, поданного на катализатор за время эксперимента, г.

На рис. 6 приведен коэффициент извлечения кремния (K_{Si}) в зависимости от его содержания в сырье. Величина K_{Si} снижается от ~1.0 до 0.7 с увеличением содержания кремния в дизельной фракции от 100 до 400 ppm. Снижение коэффициента извлечения кремния при росте содержания кремния в дизельной фракции можно объяснить большим заполнением активных центров в катализаторе. Расчеты проведены на основе экспериментальных данных содержания кремния в катализаторе, представленных на рис. 3.

Заметим, что с целью уменьшения времени эксперимента содержание кремния в сырье (100–400 ppm) было завышено за счет добавки декаметилциклопентасилоксана почти на два порядка по сравнению с его типичным содержанием в прямогонных дизельных фракциях. Тем не менее в течение 60 ч при концентрации кремния 100 ppm защитный слой полностью поглощал кремний ($K_{\text{Si}} \sim 1.0$). Полученные результаты в дальнейшем позволят оценить предельное содержание кремния в дизельной фракции, при

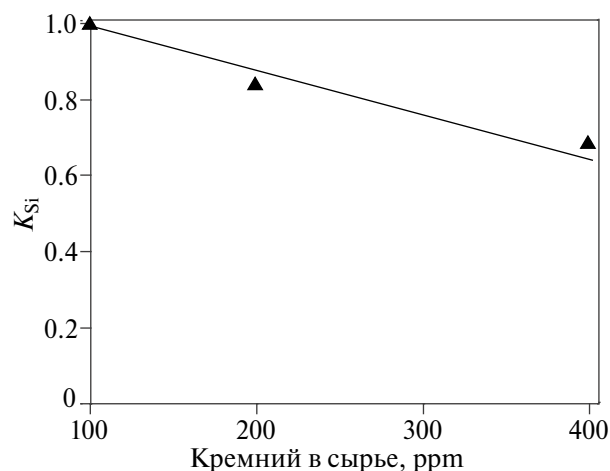


Рис. 6. Коэффициент извлечения кремния (K_{Si}) в зависимости от его содержания в сырье. Время эксперимента 60 ч.

котором катализатор защитного слоя будет работать эффективно в течение его срока эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование зависимости содержания кремния в сырье на закономерности его сорбции (поглощения) $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатором защитного слоя, содержащего ~2.0 мас.% никеля и ~6.0 мас.% молибдена, в процессе гидроочистки дизельного топлива. В качестве дополнительного источника кремния (Si) в дизельной фракции нефти, содержащей ~1.0 мас.% серы, использовали декаметилциклопентасилоксан.

Экспериментами длительностью по 60 ч при различном начальном содержании кремния (Si) — 100, 200 и 400 ppm установлено, что количество сорбированного (поглощенного) катализатором Si за время эксперимента линейно зависит от его содержания в сырье — среднее его содержание в катализаторе составило 1.1, 1.8 и 3.4 мас.%. Показано, что, несмотря на высокую концентрацию кремния (почти на два порядка по сравнению с промышленным сырьем), при его начальной концентрации 100 ppm катализатор эффективно и практически полностью поглощал кремний. Коэффициент извлечения кремния K_{Si} во всем диапазоне изменения его концентрации менялся от ~1.0 до 0.7.

Частицы кремния, образующиеся в результате разложения декаметилциклопентасилоксан-каталитические яды, необратимо сорбируются на катализаторе, что приводит к потере его активности в процессе гидроочистки (десульфуризации), о чем свидетельствовало увеличение содержания серы на выходе из реактора, наблюдаемое при всех концентрациях кремния в сырье.

Полученные данные по динамике сорбции кремния могут быть использованы при разработке катализаторов защитного слоя и моделировании процесса удаления загрязняющих веществ из нефтяных фракций защитными слоями катализатора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 23-19-00214.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Носков А.С. — член редколлегии журнала “Нефтехимия”; остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дик Павел Петрович, к.х.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9100-5135>

Голубев Иван Сергеевич, н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6069-4150>

Решетников Сергей Иванович, д.х.н., в.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1616-6801>

Петров Роман Владимирович, к.т.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2335-7032>

Носков Александр Степанович, д.т.н., зав. отделом, чл.-корр. РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7038-2070>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rome C., Hueston T. Silicone in the oil and gas industry // Compos. Int. 2002. № 53. P. 1.
2. Kremer L.N. Foam control methods in delayed cokers // Petrol. Technology Quarterly. 2002. V. 7. P. 65–68.
3. Chainet F., Le Meur L., Lienemann C.P., Ponthus J., Courtiade M., Donard O.F.X. Characterization of silicon species issued from PDMS degradation under thermal cracking of hydrocarbons: Part 1 — Gas samples analysis by gas chromatography-time of flight mass spectrometry // Fuel. 2013. V. 111. P. 519–527. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.046>
4. Pohl P., Vorapalawut N., Bouyssiere B., Lobinski R. Trace-level determination and insight in speciation of silicon in petrochemical samples by flow-injection high resolution ICP MS and HPLC-high resolution ICP MS // J. Anal. At. Spectrom. 2010. V. 25. № 9. P. 1461–1466. <https://doi.org/10.1039/c005010e>
5. Sánchez R., Todolí J.L., Lienemann C.P., Mermet J.M. Universal calibration for metal determination in fuels and biofuels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry based on segmented flow injection and a 350°C heated chamber // J. Anal. At. Spectrom. 2012. V. 27. № 6. P. 937–945. <https://doi.org/10.1039/c2ja10336b>
6. Olsen C. The ART of trapping silicon and arsenic // Digit. Refin. 2013. February. P. 1–4.

7. Kellberg L., Zeuthen P., Jakobsen H.J. Deactivation of HDT catalysts by formation of silica gels from silicone oil. characterization of spent catalysts from HDT of coker naphtha Using ^{29}Si and ^{13}C CP/MAS NMR // J. Catal. Academic Press, 1993. V. 143. № 1. P. 45–51. <https://doi.org/10.1006/JCAT.1993.1252>
8. Vaiss V.S., Fonseca C.G., Antunes F.P.N., Chinellato L.S.J., Chiaro S.S.X., Souza W.F., Leitão A.A. Experimental and theoretical study of deactivated HDT catalysts by Si species deposited on their surfaces: Models proposition, structural and thermodynamic analysis // J. Catal. 2020. V. 389. P. 578–591. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.06.007>
9. Cabrera-Codony A., Montes-Morán M.A., Sánchez-Polo M., Martín M.J., Gonzalez-Olmos R. Biogas upgrading: Optimal activated carbon properties for siloxane removal // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. № 12. P. 7187–7195. <https://doi.org/10.1021/es501274a>
10. Pérez-Romo P., Navarrete-Bolaños J., Aguilar-Barra C., Angeles-Chavez C., Laredo G.C. Morphological and structural study of the Si deposition on the sulfided NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: effect on the support // Appl. Catal. A Gen. 2014. V. 485. P. 84–90. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2014.07.038>
11. Zeuthen P., Schmidt M.T., Rasmussen H.W., Moysse B.M. The benefits of cat feed hydrotreating and the impact of feed nitrogen on catalyst stability // NPRA Annu. Meet. Tech. Pap. 2010. V. 2. August. P. 818.
12. Kressmann S., Morel F., Harlé V., Kasztelan S. Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading // Catal. Today. 1998. V. 43. № 3–4. P. 203–215. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00149-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00149-7)
13. Huifeng Li, Mingfeng Li, Hong Nie. Tailoring the surface characteristic of alumina for preparation of highly active NiMo/ Al_2O_3 hydrodesulfurization catalyst // Mesoporous Mater. 2014. V. 188. P. 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.01.003>
14. Nam S., Namkoong W., Kang J.H., Park J.K., Lee N. Adsorption characteristics of siloxanes in landfill gas by the adsorption equilibrium test // Waste Manag. 2013. V. 33. № 10. P. 2091–2098. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.03.024>
15. Nadeina K.A., Kazakov M.O., Kovalskaya A.A., Danilova I.G., Cherepanova S.V., Danilevich V.V., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Kondrashev D.O., Kleimenov A.V., Klimov O.V., Noskov A.S. Influence of alumina precursor on silicon capacity of NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ guard bed catalysts for gas oil hydrotreating // Catal. Today. 2020. V. 353. № 1. P. 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.10.028>
16. Болдушевский Р.Э., Гусева А.И., Виноградова Н.Я., Наранов Е.Р., Максимов А.Л., Никульшин П.А. Оценка гидрообессеривающей активности при разработке катализаторов деметаллизации тяжелого нефтяного сырья // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 12. С. 1784–1789. <https://doi.org/10.1134/S0044461818120137>
[Boldushevskii R.E., Guseva A.I., Vinogradova N.Y., Naranov E.R., Maksimov A.L., Nikul'shin P.A. Evaluation of the hydrodesulfurization activity in development of catalysts for demetallization of heavy petroleum feedstock // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. № 12. P. 2046–2051. <https://doi.org/10.1134/S1070427218120170>]
17. Kokayeff P., Zink S., Roxas P. Hydrotreating in petroleum processing. Handbook of Petrol. Processing. Eds. S. Treese, D. Jones, P. Pujado, 2014. 59 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05545-9_4-1
18. Aleksandrov P.V., Bukhtiyarova G.A., Reshetnikov S.I. Study of the influence exerted by addition of coker gas oil to straight-run gas oil on the process of hydrotreating in the presence of CoMo/ Al_2O_3 catalyst // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 8. С. 1077–1083.
19. Александров П.В., Бухтиярова Г.А., Носков А.С. Современные подходы к тестированию гранулированных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций в лабораторных условиях // Катализ в промышленности. 2014. № 5. С. 88–94.
20. Golubev I.S., Dik P.P., Petrov R.V., Mik I.A., Bessonova N.V., Reshetnikov S.I., Noskov A. S. Dynamics of silicon sorption on the nimo/ Al_2O_3 guard bed catalyst during hydrotreating of diesel // Petrol. Chemistry. 2023. V. 63. № 10. P. 1203–1209. <https://doi.org/10.1134/S0965544123090037>
21. Kam E. K.T., Al-Shamali M., Juraidan M., Qabazard H. A hydroprocessing multicatalyst deactivation and reactor performance model-pilot-plant life test applications // Energy and Fuels. 2005. V. 19. № 3. P. 753–764. <https://doi.org/10.1021/ef049843s>
22. Rodríguez E., Félix G., Ancheyta J., Trejo F. Modeling of hydrotreating catalyst deactivation for heavy oil hydrocarbons // Fuel. 2018. V. 225. P. 118–133. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.02.085>