

ДИНАМИКА СОРБЦИИ КРЕМНИЯ НА NiMo/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРЕ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

© 2023 г. И. С. Голубев^{1,*}, П. П. Дик¹, Р. В. Петров¹, И. А. Мик¹, Н. В. Бессонова¹,
С. И. Решетников¹, А. С. Носков¹

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова (ИК СО РАН), Новосибирск, 630090 Россия

*E-mail: golubev@catalysis.ru

Поступила в редакцию 5 декабря 2023 г.

После доработки 11 декабря 2023 г.

Принята к публикации 12 декабря 2023 г.

В работе проведено исследование динамики сорбции кремния на NiMo/Al₂O₃-катализаторе защитного слоя, содержащего ~2.0 мас. % никеля и ~6.0 мас. % молибдена, в процессе гидроочистки дизельного топлива. Слой катализатора по высоте был секционирован – разделен на пять равных частей проницаемыми для сырья металлическими перфорированными перегородками. Было проведено четыре серии экспериментов, длительность которых варьировали в диапазоне 48–200 ч при температуре 340°C. В качестве сырья использовали дизельную фракцию, содержащую ~1.0 мас. % серы, 130 ppm азота и 200 ppm кремния в виде добавки декаметилциклопентасилоксана. Удельная поверхность всех отработанных образцов составляла 170–190 м²/г, объем пор – 0.35–0.43 см³/г, средний размер пор – 8–9 нм. Получено, что сорбция на зерне катализатора диаметром 2.5 мм происходит в условиях диффузионного торможения. На основе уравнения, описывающего процесс сорбции, получена оценка эффективного коэффициента массообмена и емкости катализатора в условиях проведения эксперимента, которая равна 5 мас. %.

Ключевые слова: гидроочистка, дизельное топливо, динамика сорбции кремния, катализатор защитного слоя

DOI: 10.31857/S0028242123060047, **EDN:** RTHASL

Процесс гидроочистки нефтяных фракций играет важную роль в обеспечении промышленности экологически чистым топливом. Ввиду вовлечения в переработку все более тяжелого сырья и наблюдаемых тенденций к увеличению его степени переработки, технологии процесса гидроочистки сталкиваются с новыми проблемами. Они связаны с появлением в нефтяных фракциях наряду с распространенными тяжелыми металлами (Ni, V) большого количества различных загрязняющих веществ, в частности, соединений кремния (Si), которые вызывают необратимую дезактивацию катализаторов гидропроцессов. Данные проблемы приводят к необходимости дополнительной очистки нефтяных фракций (прежде всего керосиновой

фракции, дизельной фракции, вакуумного газойля), которые подвергаются гидрогенизационной переработке. Для этого в промышленности используют пакеты защитных слоев – ранжированные по размеру зерен и активности катализаторы защитного слоя, которые загружают поверх основного катализатора гидроочистки. Такие пакеты обеспечивают равномерное распределение газо-сырьевого потока, предохраняют катализатор основного слоя от загрязнения примесными элементами, содержащимися в сырье, и частично выполняют гидрирующую функцию [1, 2].

Присутствие кремния в нефтепродуктах обусловлено полидиметилсилоксанами (PDMS),

которые добавляют при добыче для увеличения извлечения сырой нефти из пласта, улучшения ее текучести и подавления вспенивания [3–6]. В результате, общая концентрация кремния в сырье может достигать нескольких мг/кг [7, 8]. В катализаторах на основе γ - Al_2O_3 сорбция соединений кремния происходит в процессе взаимодействия между кремнийорганическими соединениями и ОН-группами оксида алюминия [9]. При этом соединения кремния прочно адсорбируются на поверхностных ОН-группах носителя в виде объемного SiO_2 , содержащего поверхностные частицы SiOH , $\text{Si}(\text{OH})_2$, $\equiv\text{SiCH}_3$, $=\text{SiOHCH}_3$ и $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ [10, 11]. Соединения снижают удельную площадь поверхности и объем пор катализатора, что, в свою очередь, приводит к снижению доступности участков активных центров для молекул сырья; последнее негативно сказывается на процессах гидрообессеривания и гидродеазотирования. Поэтому, для предотвращения быстрой дезактивации, катализаторы защитного слоя должны обладать высокой удельной поверхностью и высокой концентрацией поверхностных ОН-групп [9, 12–15].

В последние годы в России ведутся обширные исследования, направленные на разработку катализаторов, как основного, так и защитных слоев, что связано с переходом нефтеперерабатывающей отрасли на катализаторы отечественного производства. Изучается влияние текстурных характеристик $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов защитного слоя на их статическую емкость по кремнию, в том числе, в процессе гидроочистки дизельного топлива [10, 11]. Однако, наряду с максимальной емкостью, динамика сорбции кремния из жидкой фазы на поверхность адсорбента играет важнейшую роль и, в целом, именно она и определяет эффективность работы катализаторов. В процессе очистки в слое образуется фронт адсорбции, который перемещается в направлении движения сырья. В момент, когда этот фронт достигает конца слоя, происходит так называемый «проскок» адсорбата, что определяет время защитного действия слоя и его динамическую емкость. Время защитного действия слоя определяется наклоном кривой сорбции (поглощения), которая зависит от скорости адсорбции.

Именно поэтому данная работа посвящена исследованию динамики сорбции кремния на

$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе защитного слоя в процессе гидроочистки дизельного топлива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора и метод его испытания

Образец NiMo -катализатора защитного слоя (КЗС-1) готовили путем пропитки носителя водным раствором карбоната никеля, парамолибдата аммония и лимонной кислоты в соответствии с методикой, описанной в [16]. Концентрации прекурсоров металлов в растворах были выбраны таким образом, чтобы содержание никеля в синтезированном катализаторе составляло 2.0 ± 0.5 мас. %, молибдена – 6.0 ± 0.9 мас. %.

Носитель (γ - Al_2O_3) готовили путем пептизации порошка псевдобёмита водным раствором аммиака (соотношение $\text{NH}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.09$) с последующим формованием на поршневом экструдере через фильеру сечением в форме трилистника 2.5 ± 0.2 мм.

Тестирование катализатора проводили в процессе гидроочистки прямогонной дизельной фракции (ПДФ). Плотность сырья, с температурой начала и конца кипения 133 и 416°C соответственно, при 15°C составляла 0.8544 г/см³. Сырье содержало 1.0 мас. % серы, 130 ppm азота и 200 ppm кремния в форме добавки декаметилциклопентасилоксана.

Испытания проводили в проточном реакторе длиной 110 см и внутренним диаметром 24 мм, в который загружали катализатор объемом 30 см³, смешанный с фракцией карбида кремния с зернистостью F80 (размер зерен – 0.15–0.3 мм) в объемном соотношении карбид кремния : катализатор = 4 : 1. Слой катализатора был по высоте разделен на пять секций проницаемыми для сырья металлическими перфорированными перегородками. Такая загрузка позволяет определить количество адсорбированного кремния на каждой отдельной секции (слое) катализатора. Было проведено четыре серии экспериментов, длительность которых варьировали в диапазоне 48–200 ч.

Перед испытаниями проводили сульфидирование катализатора раствором диметилдисульфида (20 г/л) в ПДФ. Условия испытаний: давление 4.0 МПа, объемная скорость подачи сырья 1.5 ч⁻¹,

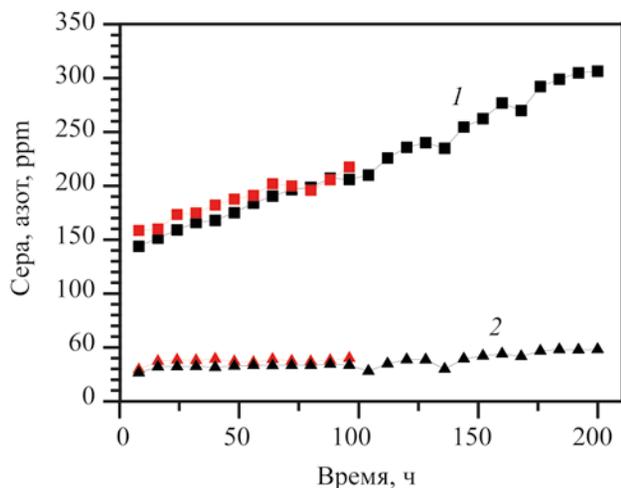


Рис. 1. Зависимость содержания серы (1) и азота (2) на выходе из реактора от времени для экспериментов длительностью 96 (▲) и 200 (■) ч.

соотношение $H_2/\text{сырье}$ $500 \text{ nm}^3/\text{m}^3$, температура 340°C .

Методы исследования

Катализаторы после испытаний отмывали толуолом от остатков сырья и продуктов в экстракторе Сокслета в течение 24 ч. Отмытые образцы были высушены при 110°C в течение 12 ч и исследовались методами химического анализа и низкотемпературной адсорбцией азота.

Содержание кремния в катализаторах после реакции и активных металлов в исходном катализаторе анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе OPTIMA 4300 DV фирмы Perkin Elmer (США).

Текстурные характеристики катализатора до и после испытаний определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2400 Micromeritics (США). Перед анализом образцы продували в токе азота при температуре 150°C в течение 2 ч. Площадь поверхности рассчитывали из количества адсорбированного азота при значениях относительного давления 0.05–0.30. Объем пор определяли из количества адсорбированного азота при относительном давлении, близком к единице (фактически при $P/P_0 = 0.995$) в приближении, что все доступные поры заполнены конденсированным

азотом в жидком состоянии. Распределение пор по размерам рассчитывали с использованием метода ВЖН по десорбционной ветке изотермы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Защитные слои в процессах гидроочистки предназначены не только для удержания поступающих с сырьем примесей различного происхождения, включая механические [17], но также и для выполнения функции частичного превращения соединений серы, азота и непредельных соединений. Катализаторы защитного слоя относятся к малоактивным катализаторам гидроочистки. Их гидрирующие свойства обеспечиваются активными металлами, присутствующими в их составе, а защитные – носителем катализатора. Известно, что алюмооксидные носители являются активными в отношении удержания кремния из нефтяного сырья [18, 19].

Для исследования динамики сорбции кремния в защитном слое NiMo/Al₂O₃-катализатора гидроочистки (КЗС-1) дизельного топлива были проведены четыре серии экспериментов продолжительностью 48, 56, 96 и 200 ч. На вход в реактор подавали дизельную фракцию нефти, содержащую ~1.0 мас. % серы и 130 ppm азота и 200 ppm кремния. В процессе проведения экспериментов происходила дезактивация катализатора, о чем свидетельствует увеличение содержания серы и азота на выходе из реактора. На рис. 1 приведена зависимость их содержания после прохождения защитного слоя от времени для экспериментов продолжительностью 96 и 200 ч. В результате проведения испытаний в течение 200 ч содержание серы и азота на выходе из реактора увеличилось практически в два раза по сравнению со свежим катализатором – серы со 145 до 305 ppm, азота – с 27 до 48 ppm (рис. 1), что связано с дезактивацией катализатора. Известно, что примеси, сорбированные на поверхности катализатора, блокируют активные центры, что может привести к снижению скоростей реакций гидрообессеривания и гидродеазотирования [20, 21].

Заметим, что основная причина дезактивации катализаторов слоя гидроочистки в промышленных установках является отложение кокса. Однако, в данной работе дезактивация катализатора защитного слоя связана, в основном, не с отложением

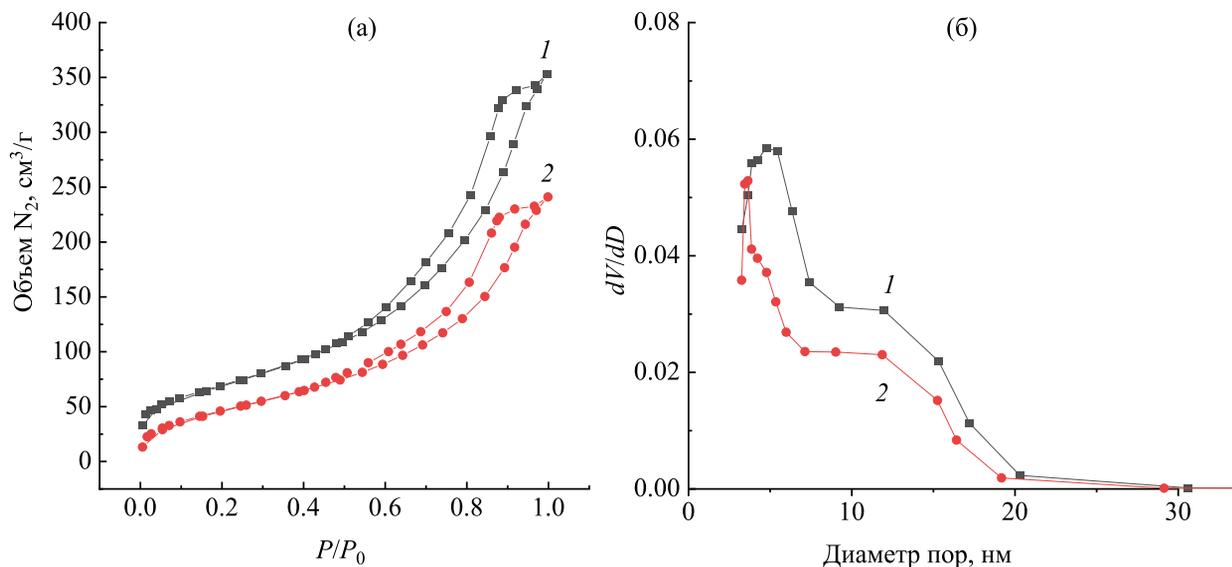


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и распределение пор (б) для свежего катализатора (1) и после 200 ч испытаний (2).

кокса, а с отложением соединений кремния, ввиду его высокой концентрации в сырье (200 ppm), невысокой продолжительностью эксперимента (200 ч) по сравнению с промышленным пробегом и умеренной температурой слоя – $340^\circ C$.

Свежий катализатор в оксидной форме, а также отработанные образцы были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции–десорбции азота для всех образцов имеют петлю гистерезиса типа H1, которая характерна для мезопористых материалов с узким распределением пор по размерам. Изотермы адсорбции–десорбции азота для свежего катализатора и образца, отработавшего 96 ч, приведены на рис. 2а. Из кривых распределения пор по размерам (рис. 2б) видно, что свежий катализатор характеризуется мономодальным распределением с максимумом при 5 нм, а катализатор после испытаний в течение 200 ч – при 2 нм. Удельная поверхность ВЕТ ($S_{уд}$) и объем пор ($V_{пор}$) свежего несulfидированного образца составляли $250 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.55 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Поскольку слой катализатора по высоте был секционирован – разделен на пять равных частей проницаемыми для сырья металлическими перфорированными перегородками, то отбор отработанных образцов катализатора производили из каждой секции при выгрузке катализатора из реактора после каждого тестирования. Удельная поверхность по ВЭТ всех отработанных образцов

(20 шт.) менялась в пределах $170\text{--}190 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор – в пределах $0.35\text{--}0.43 \text{ см}^3/\text{г}$. С увеличением времени проведения эксперимента наблюдалось снижение $S_{уд}$ и $V_{пор}$ для образцов в каждой секции слоя.

Одной из характеристик адсорбента, в частности катализаторов защитного слоя, является его емкость – максимальное количество адсорбата, которое он может поглотить за достаточно большое время. Другая характеристика связана со скоростью адсорбции, в данном случае, кремния. В процессе сорбции в слое образуется адсорбционный фронт, который перемещается в направлении движения сырья. Скорость (динамика) сорбции кремния из дизельной фракции на поверхность катализатора играет важнейшую роль, поскольку именно она (скорость) и определяет время защитного действия слоя катализатора, т.е. время, за которое этот фронт достигает конца слоя адсорбента и происходит «проскок» кремния через защитный слой. Количество адсорбированного за это время кремния является показателем динамической емкости катализатора.

На рис. 3 приведено изменение содержания кремния в пяти различных секциях (слоях) по высоте реактора для экспериментов, различающихся длительностью их проведения – 48, 56, 96 и 200 ч. В начальный период времени сорбция кремния происходит преимущественно в первом слое по

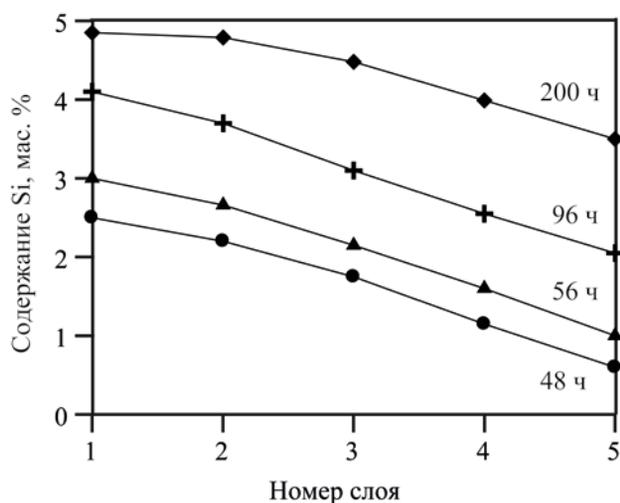


Рис. 3. Изменение содержания кремния (Si) по высоте реактора в зависимости от времени проведения эксперимента (48, 56, 96 и 200 ч). Диаметр зерен катализатора 2.5 мм. Слой № 1 – вход в реактор, слой № 5 – выход из реактора.

ходу движения сырья. С увеличением времени эксперимента растет содержание кремния в каждой из секций по высоте слоя катализатора. Так, через 48 ч, в первой секции количество кремния составило ~2.6, а в пятой – 0.8 мас. %. Через 200 ч эксперимента эти значения составили 4.9 и 3.6 мас. % соответственно. Снижение разницы между содержанием кремния в первом и последнем по ходу газожидкостного потока слоях свидетельствует о достижении предельной, для данных условий проведения эксперимента, величины насыщения. Время насыщения, при постоянной скорости подачи, зависит от емкости катализатора и содержания кремния в сырье. Для уменьшения времени эксперимента содержание кремния в сырье (~200 ppm) было завышено почти на два порядка по сравнению с его типичным содержанием в прямогонных дизельных фракциях за счет добавки декаметилциклопентасилоксана.

Время достижения слоем предельного насыщения адсорбатом, как правило, превышает время защитного действия слоя и определяется наклоном кривой сорбции (поглощения). Вид кривой, в общем случае, зависит от скорости сорбции, которая определяется текстурными характеристиками носителя катализатора (размер пор и др.), влияющими на скорость диффузии адсорбата внутрь зерна.

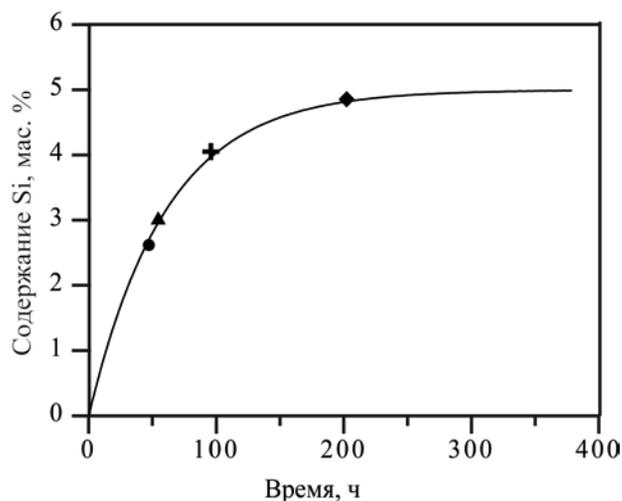


Рис. 4. Изменение содержания кремния (Si) в первом слое в зависимости от времени проведения эксперимента (48, 56, 96 и 200 ч). Символы – эксперимент, линия – расчет по уравнению (1).

Чем более пологий вид имеет кривая сорбции, тем быстрее наступает «проскок» кремния через защитный слой катализатора. Пологий вид кривой сорбции свидетельствует о том, что процесс контролируется процессом внутренней диффузии. Диффузия характеризуется эффективным коэффициентом массообмена β , который, в общем случае, зависит от условий протекания процесса и содержания адсорбата в сырье.

Для оценки эффективного коэффициента массообмена кремния в пористом зерне катализатора воспользуемся эмпирическим уравнением Глюка-уфа [22, 23], в котором движущая сила процесса сорбции записывается как разность концентраций адсорбата в твердой фазе:

$$\frac{da}{dt} = \beta(a^* - a), t = 0; a = 0. \quad (1)$$

Здесь a^* – величина максимального поглощения (емкости) катализатором кремния, Γ_{Si}/Γ_K ; a – текущая величина содержания кремния, Γ_{Si}/Γ_K ; β – коэффициент массообмена; t – время; τ – время контакта.

На рис. 4 приведено изменение содержания кремния (Si) в первом слое (секции) в зависимости от времени проведения эксперимента. В ос-

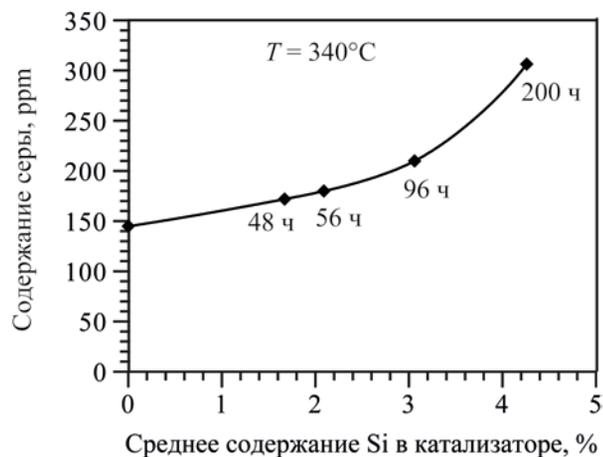


Рис. 5. Изменение содержания серы на выходе из реактора в зависимости от среднего содержания кремния в защитном катализаторе.

нову расчетов были положены экспериментальные данные динамики роста содержания кремния в первом слое катализатора, представленные на рис. 3. Из данных рисунка видим, что уравнение (1) хорошо описывает динамику изменения содержания кремния в катализаторе. Наблюдается экспоненциальная зависимость роста содержания кремния от времени – кривая асимптотически приближается к величине максимального насыщения (емкости) катализатором кремния. В данном случае эта величина составляет $a^* \sim 5$ мас. %, эффективный коэффициент массообмена $\beta = 0.0165 \text{ ч}^{-1}$.

На рис. 5 приведено изменение содержания серы на выходе из реактора в зависимости от среднего содержания кремния в катализаторе (мас. %), которое получено в результате суммирования количества кремния в пяти секциях слоя катализатора с коэффициентом 0.2.

Из данных рисунка следует, что в течение 96 ч испытаний наблюдается практически линейная зависимость между содержанием серы на выходе из реактора, характеризующим активность катализатора, и количеством кремния, адсорбированного на катализаторе в ходе гидроочистки. При этом количество адсорбированного кремния составляет 0.6-ю часть от максимально возможной величины (5 мас. %). Дальнейшее накопление кремния слоем катализатора оказывает более сильное негативное влияние на его активность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование динамики сорбции кремния на NiMo/Al₂O₃-катализаторе защитного слоя в процессе гидроочистки дизельного топлива. Катализатор защитного слоя был приготовлен путем пропитки носителя водным раствором карбоната никеля, парамолибдата аммония и лимонной кислоты. Концентрации прекурсоров металлов в растворах были выбраны таким образом, чтобы содержание никеля в синтезированном катализаторе составляло 2.0 ± 0.5 мас. %, молибдена – 6.0 ± 0.9 мас. %. Зерно катализатора представляло собой экструдат с сечением в форме трилистника 2.5 ± 0.2 мм.

По данным низкотемпературной адсорбции азота удельная поверхность ВЕТ всех отработанных образцов (20 шт.) менялась в пределах 170–190 м²/г, объем пор – в пределах 0.35–0.43 см³/г, средний размер пор составил 8–9 нм. С увеличением времени проведения эксперимента наблюдалось снижение $S_{\text{уд}}$ и $V_{\text{пор}}$ для образцов в каждой секции слоя.

Из данных по динамике изменения содержания кремния по высоте слоя следует, что его сорбция на зерне катализатора диаметром 2.5 мм происходит в условиях диффузионного торможения. Об этом свидетельствует пологий вид адсорбционной кривой. На основе уравнения, описывающего внутридиффузионный процесс сорбции, получена оценка эффективного коэффициента диффузии и адсорбционная емкость катализатора, которая в условиях проведения эксперимента равна 5 мас. % (0.05 г/г). Установлена корреляция между содержанием серы на выходе из реактора и содержанием кремния, адсорбированного катализатором защитного слоя.

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.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Дик Павел Петрович, к.х.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/000-0002-9100-5135>

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

Мик Иван Александрович, к.т.н., инженер-технолог, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8336-1797>

Бессонова Наталья Вячеславовна, лаборант, ORCID: <http://orcid.org/0009-0006-6377-5702>

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

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФНФ 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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)
2. 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. 818–833.
3. Rome C., Hueston T. Silicone in the oil and gas industry // *Compos. Int.* 2002. № 53. P. 1–14.
4. Dubreuil A.C., Chainet F., de Sousa Bartolomeu R.M., Marques Mota F.M., Janvier J., Lienemann C.P. Compréhension de l'impact de composés silicés sur des catalyseurs métalliques par une méthodologie couplant expérimentation et analyses multi-techniques // *Comptes Rendus Chim.* 2017. V. 20. № 1. P. 55–66. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.05.020>
5. 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>
6. Chainet F., Lienemann C.P., Courtiade M., Ponthus J., Xavier Donard O.F. Silicon speciation by hyphenated techniques for environmental, biological and industrial issues: A review // *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. V. 26. № 1. P. 30–51. <https://doi.org/10.1039/c0ja00152j>
7. 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>
8. 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>
9. Pérez-Romo P., Navarrete-Bolaños J., Aguilar-Barrera C., Angeles-Chavez C., Laredo G.C. Morphological and structural study of the Si deposition on the sulfided NiMo/γ-Al₂O₃ 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>
10. 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 ²⁹Si and ¹³C CP/MAS NMR // *J. Catal.* 1993. V. 143. № 1. P. 45–51. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1252>
11. Vaiss V.S., Fonseca C.G., Antunes F.P.N., Chinelatto L.S., 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>
12. Rana M.S., Al Humaidan F.S., Bouresli R., Navvamani R. Guard-bed catalyst: impact of textural properties on catalyst stability and deactivation rate // *Mol. Catal.* 2021. V. 502. P. 111375. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111375>
13. 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/γ-Al₂O₃ guard bed catalysts for gas oil hydrotreating // *Catal. Today*. 2020. V. 353. P. 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.10.028>
14. Nadeina K.A., Kazakov M.O., Kovalskaya A.A., Danilevich V.V., Klimov O.V., Danilova I.G., Khabibulin D.F., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Ushakov V.A., Fedotov K.V., Kondrashev D.O., Kleimenov A.V., Noskov A.S. Guard bed catalysts for silicon removal during hydrotreating of middle distillates // *Catal.*

- Today. 2019. V. 329. P. 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.075>
15. *Pérez-Romo P., Aguilar-Barrera C., Navarrete-Bolaños J., Rodríguez-Otal L.M., Beltrán F.H., Fripiat J.* Silica poisoning in HDT catalysts by light coker naphtha // *Appl. Catal. A Gen.* 2012. V. 449. P. 183–187. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.001>
 16. *Danilevich V.V., Klimov O.V., Nadeina K.A., Gerasimov E.Y., Cherepanova S.V., Vatutina Y.V., Noskov A.S.* Novel eco-friendly method for preparation of mesoporous alumina from the product of rapid thermal treatment of gibbsite // *Superlattices Microstruct.* 2018. V. 120. P. 148–160. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.05.025>
 17. *Мик И.А., Кленов О.П., Казаков М.О., Надеина К.А., Климов О.В., Решетников С.И., Носков А.С.* Защита катализаторов гидроочистки нефтяных фракций от механических примесей: экспериментальные исследования и расчет // *Катализ в промышленности.* 2023. Т. 23. С. 70–79. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2023-6-70-79>
 18. *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>
 19. *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>
 20. *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>
 21. *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>
 22. *Reshetnikov S., Kurzina I., Livanova A., Meshcheryakov E., Isupova L.* Effect of Li, Na and K modification of alumina on its physical and chemical properties and water Adsorption Ability // *Materials (Basel).* 2019. V. 12. № 24. P. 4212. <https://doi.org/10.3390/MA12244212>
 23. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. 2-е изд., 1984. 592 с.