

УДК 66.097.3;66.097.5;665.658.62

ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Ni–Mo/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРА ЗАЩИТНОГО СЛОЯ ОТ СОРБЦИИ КРЕМНИЯ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

© 2025 г. И. С. Голубев*, П. П. Дик, А. А. Почтарь, И. А. Мик,
Р. В. Петров, С. И. Решетников, А. С. Носков

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

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

Поступила в редакцию 12.09.2025 г.

После доработки 17.10.2025 г.

Принята к публикации 20.10.2025 г.

Изучено влияние сорбции кремния в процессе гидроочистки дизельной фракции на физико-химические и каталитические свойства NiMo/Al₂O₃-катализатора защитного слоя. Физико-химические характеристики катализаторов исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, термogravиметрическим анализом (ТГА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) и атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Установлено, что содержание кремния на поверхности катализатора выше, чем в его объеме. Выявлена линейная зависимость снижения объема пор и удельной поверхности катализатора от количества сорбированного кремния (до 5 мас.%). Получены количественные оценки температуры, необходимой для компенсации активности катализатора от содержания кремния в образце. Показана возрастающая нелинейная зависимость потери активности катализатора от содержания кремния.

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

DOI: 10.7868/S3034562625060051

Глубокая гидроочистка дизельного топлива — ключевой этап в производстве моторных топлив, соответствующих современным экологическим стандартам. Основная цель процесса — удаление серо- и азотсодержащих соединений путем их гидрогенолиза под давлением водорода с образованием H₂S и NH₃. Катализаторами гидроочистки, наиболее часто применяющимися в промышленности, являются сульфидированные Co(Ni)–Mo/Al₂O₃-системы, обладающие высокой активностью и стабильностью в условиях процесса [1].

Современные тенденции в нефтепереработке, такие как вовлечение в переработку все более тяжелых и загрязненных сырьевых потоков, включая прямогонные фракции с высоким содержанием примесей, являются двигателем создания новых каталитических систем, а также улучше-

ния моделирования существующих процессов. Одним из загрязнителей, оказывающих значительное влияние на дезактивацию катализаторов, является кремний [2].

С расширением практики использования нефтяных фракций, полученных из трудноизвлекаемых пластов, сланцевых источников и битуминозных песков, в промышленную переработку все чаще вовлекаются нефти, загрязненные не только такими ядами, как никель, ванадий и др. металлы, но и полидиметилсилоксанами (PDMS) — поверхностно-активными соединениями, применяемыми при добыче для увеличения нефтеотдачи, подавления вспенивания и улучшения текучести. Вследствие этого общее содержание кремния в сырье для гидроочистки может достигать нескольких

десятков мг/кг [3]. Кремний, как правило, не удаляется в процессе предварительной подготовки сырья и даже в следовых количествах может оказывать значительное воздействие на катализаторы гидроочистки. Различные исследования в данной области показали, что отложение кремния в виде аморфного SiO_2 и различных SiOH , $\text{Si}(\text{OH})_2$, $=\text{SiCH}_3-$, $=\text{SiOHCH}_3-$ и $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -групп на поверхности катализатора приводит к необратимой блокировке активных сульфидных центров с последующей значительной потерей активности катализатора в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования [4, 5].

Наиболее существенному воздействию кремния в процессе гидроочистки дизельного топлива подвергаются катализаторы защитного слоя — алюмооксидные системы, выполняющие функции фильтрации, равномерного распределения потока, частичной гидрогенизации сырья и сорбции загрязняющих соединений [6, 7]. После промышленного пробега содержание кремния в катализаторах гидроочистки может достигать нескольких десятков процентов [8], что приводит к их необратимой дезактивации. В связи с этим особую значимость приобретает всестороннее исследование воздействия сорбции кремния на физико-химические характеристики катализаторов защитного слоя, а также оценка изменения различных свойств (удельная площадь, объем и распределение пор) и поверхностного состояния катализаторов при его дезактивации кремнийсодержащими соединениями. К сожалению, количественная оценка дезактивации катализаторов гидроочистки дизельного топлива соединениями кремния [9] до настоящего времени не проводилась.

Цель данной работы — комплексное исследование воздействия осаждения кремния на физико-химические и каталитические свойства $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора защитного слоя в процессе гидроочистки дизельного топлива. Выявленная количественная оценка дезактивации катализаторов кремнием может быть использована для последующего рационального дизайна новых высокоактивных систем, способных сохранять активность в условиях гидроочистки высококремнистого сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Каталитические испытания

В качестве объекта исследования выступал NiMo -катализатор защитного слоя (КЗС), приготовленный путем пропитки по влагоемкости алюмооксидного носителя в соответствии с методикой, описанной в [10]. Полученный катализатор был испытан в процессе гидроочистки прямогонной дизельной фракции (ПДФ) с содержанием серы 1 мас.%, в которую был добавлен декаметилциклопентасилоксан с целью ускоренной дезактивации катализатора соединениями кремния. Испытания проводили в проточном реакторе, в котором слой катализатора был разделен на пять секций проницаемыми для сырья металлическими перфорированными перегородками. В ходе проведения испытаний сохраняли следующие условия процесса: давление водорода — 4,0 МПа, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье}$ — 500 м³ при н.у./м³. Остальные технологические параметры процесса варьировались в следующих пределах: температура 315–365°C, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 0,75–3,0 ч⁻¹, содержание кремния в сырье 100–400 ppm. Более подробно условия процесса проведенных испытаний описаны в работах [11–13].

Константы скорости реакции гидрообессеривания рассчитывали в соответствии с уравнением 1, где ОСПС — объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹; n — порядок реакции; $C_{\text{S, вых}}$ — содержание серы в гидрогенizате, мас.%; $C_{\text{S, вх}}$ — содержание серы в сырье, мас.% [14]:

$$k = \frac{\text{ОСПС}}{n-1} \left(\frac{1}{C_{\text{S, вых}}^{n-1}} - \frac{1}{C_{\text{S, вх}}^{n-1}} \right). \quad (1)$$

Температуру достижения начальной гидрообессеривающей активности катализатора после процесса ускоренной дезактивации кремнием оценивали в соответствии с уравнением 2:

$$T_2 = \left(\frac{R}{E_a} \times \ln \left(\frac{k_{\text{конечная}}}{k_{\text{начальная}}} \right) + \frac{1}{T_1} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где T_1 — начальная температура процесса, E_a — энергия активации реакции гидрообессеривания, $k_{\text{начальная}}$ — константа скорости реакции гидрообессеривания в начале испытаний, $k_{\text{конечная}}$ — константа скорости реакции гидрообессеривания в конце испытаний.

Характеризация катализаторов и продуктов

Образцы катализатора после испытаний перед исследованием их физико-химических характеристик сначала были отмыты толуолом от остатков сырья и продуктов в экстракторе Сокслета в течение 24 ч, затем высушены при 110°C в течение 12 ч.

Содержание кремния в катализаторах после реакции и активных металлов в исходном катализаторе анализировали методом АЭС-ИСП 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 ($S_{\text{БЭТ}}$) 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 Барретта–Джойнера–Халенды (ВЖН) по десорбционной ветке изотермы.

Исследования катализаторов методом РФЭС были выполнены на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS с использованием монохроматизированного излучения MgK^* ($h^* = 1253,6$ эВ). Шкала энергий связи ($E_{\text{св}}$) была предварительно откалибрована по положению фотоэлектронных линий основных уровней золота, серебра и меди: $\text{Au}4f_{7/2} - 84,0$ эВ, $\text{Ag}3d_{5/2} - 368,3$ эВ и $\text{Cu}2p_{3/2} - 932,7$ эВ. Образцы в виде гранул наносили на двухсторонний проводящий медный скотч. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывали с помощью метода внутреннего стандарта, в качестве которого использовали линию $\text{Al}2p$ от алюминия в составе носителя ($E_{\text{св}} = 74,5$ эВ) [15]. Кроме обзорного фотоэлектронного спектра, дополнительно были записаны узкие спектральные регионы элементов, входящих в состав образца — $\text{Si}2p$, $\text{Cl}1s$. Все представленные спектры записывали при энергии пропускания анализатора в 20 эВ. Определение относительного

содержания элементов на поверхности катализаторов и соотношения их атомных концентраций осуществляли по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [16].

Термический анализ образцов проводили с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter фирмы NETZSCH (Германия). Для исследования навеску помещали в корундовый тигель. Скорость подачи воздуха в камеру образца составила 30 мл/мин. Образец нагревали со скоростью 10°C/мин до 1000°C. Экспериментальные данные были проанализированы с использованием пакета программного обеспечения для анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis. Летучие вещества, выделяющиеся при нагревании, были обнаружены в режиме онлайн методом ИК-Фурье (IR-8000), в котором ИК-спектры регистрировали в диапазоне 4000–500 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} . Передаточную трубу из нержавеющей стали и газовую ячейку в ИК-Фурье спектроскопии поддерживали при постоянной температуре 200°C, чтобы свести к минимуму вторичные реакции. Эксперимент начинали только тогда, когда вся система становилась стабильной. Данные обрабатывали по программному обеспечению OMNIC8.0.

Остаточное содержание серы в гидрогенизатах после реакции измеряли на приборе TE Instruments XPLOER (Нидерланды) путем окислительного сгорания пробы и с использованием метода УФ-флуоресценции по стандарту ISO 20846:2004.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора защитного слоя были исследованы после проведения ускоренной дезактивации прямогонной дизельной фракцией с добавкой кремния в процессе гидроочистки. Согласно литературным данным [17, 18] в процессах гидроочистки сорбция кремния на поверхности катализатора приводит к изменению текстурных характеристик катализатора — уменьшению удельной поверхности и объема пор. На рис. 1а приведены изотермы адсорбции–десорбции азота для ранее изученных образцов исходного алюмооксидного носителя, свежего $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора и образца этого же катализатора

с содержанием кремния 4,5 мас.% [19]. Полученные изотермы для всех образцов имеют петлю гистерезиса типа H1, которая типична для мезопористых материалов с узким распределением пор по размерам [20]. Близкая форма петли гистерезиса может свидетельствовать о том, что кремний откладывается на всей поверхности катализатора, а не только в порах определенного размера.

На рис. 1б приведены кривые распределения пор по размерам для катализаторов, отличающихся содержанием накопленного кремния. Цвет кривых соотносится с содержанием кремния в катализаторе в соответствии с тепловой картой.

Как видно из рис. 1б, при увеличении содержания кремния в катализаторе наиболее сильно снижается доля пор в области 4–15 нм; при этом доля пор до 4 и более 15 нм практически не изменяется и составляет менее 10% от общего объема пор. Согласно литературным источникам [21] реакции гидроочистки дизельного топлива в основном протекают в порах диаметром 4–15 нм, поэтому можно предположить, что осаждение кремния также происходит преимущественно в порах этого диаметра.

При проведенных экспериментах по ускоренной дезактивации катализатора защитного слоя содержание кремния в выгруженных образцах не превышало 5,7 мас.%, что близко к максимальной емкости исследуемого катализатора по кремнию при температуре проведения процесса 365°C [13].

На рис. 2 приведена зависимость изменения объема пор ($V_{\text{пор}}$) и удельной площади поверхности ($S_{\text{уд}}$) от содержания кремния в катализаторе. Полученные результаты демонстрируют близкую к линейной зависимость общего объема пор и удельной площади поверхности катализатора защитного слоя от содержания осажденного кремния: общий объем пор уменьшается приблизительно на 0,022 см³, удельная площадь поверхности — на 6 м²/г при увеличении содержания кремния на 1 мас.%.

С целью определения поверхностной концентрации кремния в образцах катализатора после процесса гидроочистки и состояния кремния в этих частицах катализаторы с различным содержанием кремния были исследованы методом РФЭС. На рис. 3 приведены РФЭС-спектры Si2p исследуемых образцов. Представленные спектры нормированы на интенсивность линии Al2p

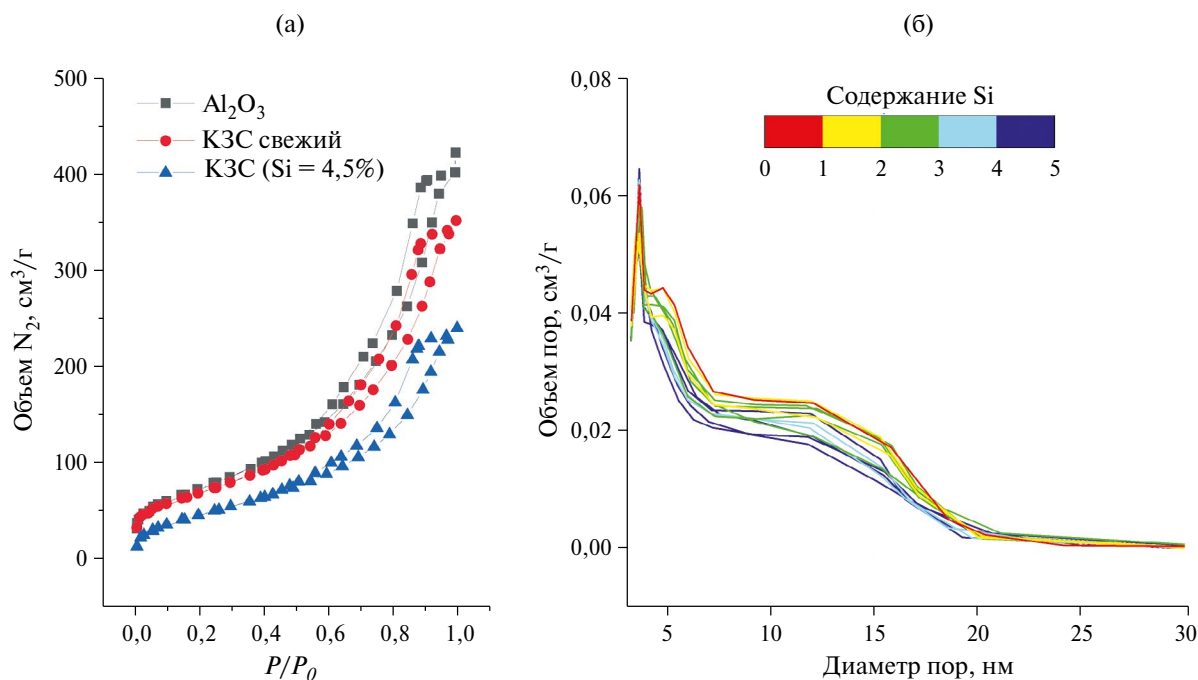


Рис. 1. Изменение текстурных характеристик катализатора: а) изотермы адсорбции–десорбции азота для носителя (Al_2O_3), свежего катализатора и катализатора после 200 ч испытаний при температуре 340°C; б) кривые распределения пор по размерам для катализатора КЗС после испытаний.

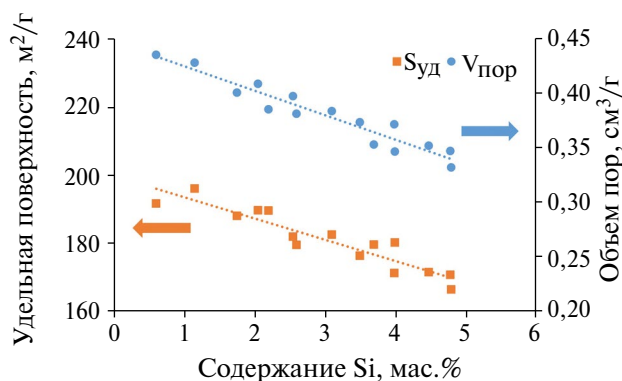


Рис. 2. Зависимость общего объема пор ($V_{\text{пор}}$) и удельной площади поверхности ($S_{\text{уд}}$) выгруженных образцов от содержания кремния.

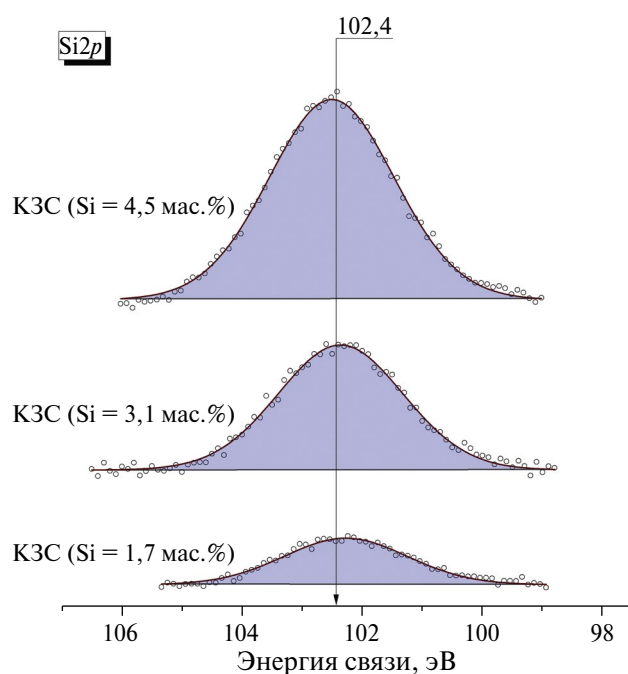


Рис. 3. РФЭ-спектры Si2p исследуемых образцов.

соответствующих образцов. В образцах присутствует небольшое количество кремния с энергией связи Si2p $\sim 102,4$ эВ. Согласно литературным источникам данный пик может быть характерен для кремния в составе аморфного оксида кремния (SiO_x) [22–24].

В табл. 1 приведено содержание кремния на поверхности в сравнении с объемным содержанием для образца КЗС. Было установлено, что соотношение $\text{Si}_{\text{поверхн}}/\text{Si}_{\text{объем}}$ увеличивается с ростом содержания кремния в катализаторе. Данный результат позволяет предположить, что распределение кремния по грануле катализато-

Таблица 1. Содержание кремния в образцах катализатора защитного слоя (КЗС)

В объеме мас.%	На поверхности			$\text{Si}_{\text{поверхн}}/\text{Si}_{\text{объем}}$
	Si/Al	мас.%	ат.%	
1,7	0,04	1,6	1,1	0,9
3,1	0,11	4,0	2,8	1,3
4,5	0,18	6,6	4,7	1,5

ра будет иметь градиент от поверхности гранулы к ее центру. В литературе для CoMo-катализаторов гидроочистки дизельной фракции [25] и промышленных катализаторов гидроочистки нефти [17] было показано равномерное распределение кремния по грануле катализаторов. Однако ранее в нашей работе [13] было показано, что скорость хемосорбции кремния растет с увеличением температуры процесса. На основании этих данных можно предположить, что кремнийсодержащие органические соединения взаимодействуют в первую очередь с близкими к поверхности гранулы слоями катализатора, где будет происходить их накопление. Данный процесс приводит к ограничению доступа молекул сырья к активным центрам, расположенным в порах катализатора, что подтверждается различным количеством осажденного кремния на поверхности и в центре гранул катализатора. Поэтому различия в распределении кремния между катализаторами гидроочистки нефти и дизельных фракций, вероятно при падении общей активности катализатора, приводит к более высокой температуре процесса гидроочистки дизельного топлива.

Образцы катализатора КЗС были исследованы методами термогравиметрического анализа с ИК-детекцией (ТГА-ИК), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рис. 4 представлены результаты анализа образца КЗС, выгруженного после проведения испытаний по гидроочистке дизельного топлива при температуре 340°C с содержанием кремния 3,2 мас.%. Стоит отметить, что для других образцов содержание кремния различалось, но характер ТГ-ИК-, ДТА- и ДСК-кривых был аналогичный.

Начальный участок термограмм отражает постепенное снижение массы исследуемых

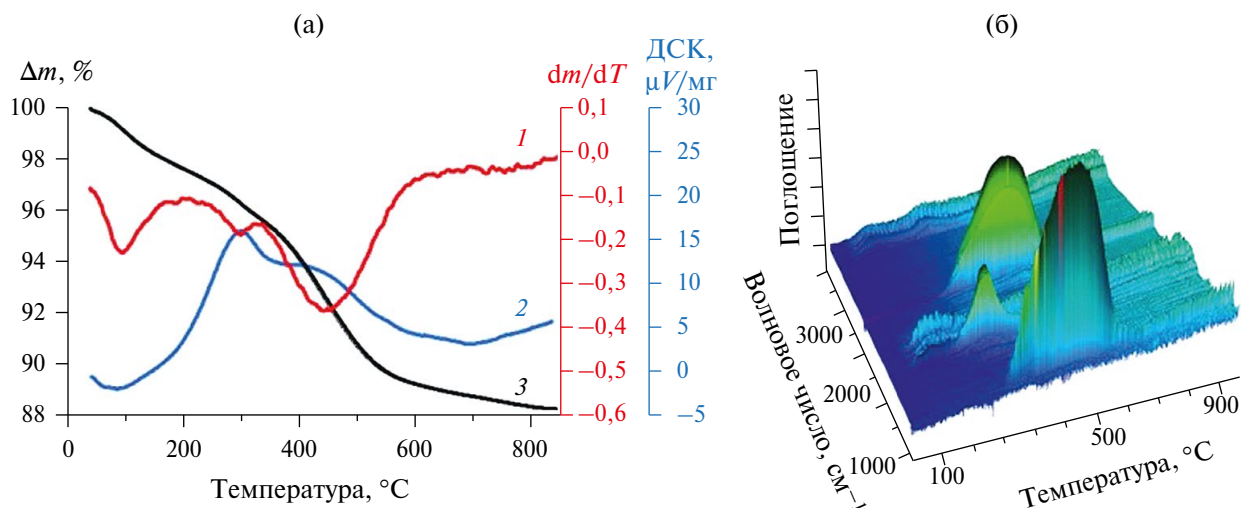


Рис. 4. Результаты анализа образца выгруженного КЗС после проведения испытаний по гидроочистке дизельного топлива (температура 340°C, содержание кремния 3,2 мас.%): (а) термограммы (1 — кривая ДТГ, 2 — кривая ДСК, 3 — кривая ТГА); (б) ТГА-ИК-кривые.

образцов, начиная с момента их нагревания (рис. 4а). Эндотермический эффект с максимумом в области 84°C соответствует потере веса образца в результате удаления адсорбированной воды, которое начинается при комнатной температуре и заканчивается при ~200°C. При температуре выше 216°C скорость потери массы существенно возрастает, характер потери массы иллюстрируется экстремумами на кривой ДТГ при температурах 301° и 430°C. Пикам на кривой ДТГ соответствуют экзотермические эффекты на кривой ДСК в близких температурных областях.

В ИК-спектрах (рис. 4б) появляются полосы поглощения в области 4000–3500 cm^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям связи —ОН в H_2O . Деформационным колебаниям воды соответствуют полосы в интервале 1750–1500 cm^{-1} . Этот эффект обусловлен окислением сульфидных форм и органических групп в составе образцов с последующим формированием оксидов. Согласно данным ИК-Фурье спектроскопии были выделены газообразные продукты, такие как SO_2 , CO_2 и CO . Эти соединения были идентифицированы по их характерной абсорбции: до 320°C обнаруживаются полосы поглощения SO_2 при 2512,8, 1374,4–1343,6, 1166,2 cm^{-1} и небольшое количество CO_2 (рис. 4б). При повышении температуры до 637°C обнаруживаются полосы поглощения CO при 2230–2000 cm^{-1} и увеличивается интенсивность полос поглощения при 2350 cm^{-1} , соответствующих CO_2 , что

указывает на окисление углеродсодержащих соединений.

Ввиду перекрытия участков потери массы, вызванных окислением сульфидов активного компонента и выгорания углеродных отложений, была проведена оценка потерь массы в общем диапазоне температур 217–637°C. С учетом того, что количество сульфидов определяется в первую очередь массой исходных металлов, а в данном исследовании использовали один образец катализатора, то различия в потере массы отработанного катализатора в диапазоне температур 217–637°C будет связано исключительно с различиями в массе углеродистых отложений. На рис. 5 показана зависимость потери массы образца КЗС в области температур 217–637°C после испытаний в гидроочистке дизельного топлива.

С учетом того, что свежий образец катализатора содержал $2,0 \pm 0,5$ мас.% никеля и $6,0 \pm 0,9$ мас.% молибдена, потеря массы сульфидного образца после окисления сульфидов должна составлять около 1,5 мас.%. По результатам ТГА-анализа было установлено, что средняя потеря массы составляет приблизительно 8,8 мас.%. Следовательно, среднее содержание углеродистых отложений находится на уровне 7,3 мас.%, что хорошо согласуется с литературными данными для отработанных катализаторов гидроочистки дизельных фракций [26]. Стоит отметить, что количество кокса не зависит от содержания кремния в образце, а также от условий

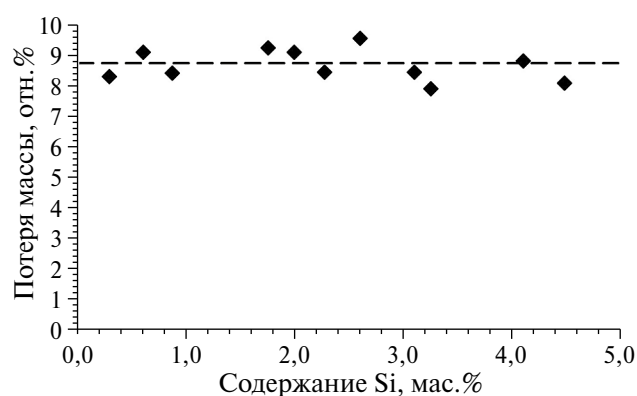


Рис. 5. Потеря массы образца КЗС в области температур 217–637°C и после испытаний в гидроочистке дизельного топлива.

проведения процесса в исследуемых диапазонах (ОСПС 0,75–3,0 ч⁻¹, содержание кремния в сырье 100–400 ppm, длительность 50–200 часов). Поэтому на основании полученных результатов можно сделать вывод, что дезактивация катализатора защитного слоя в результате проведения экспериментов в настоящей работе связана преимущественно с отложением соединений кремния.

Ускоренную дезактивацию образца NiMo-катализатора защитного слоя проводили раствором кремнийсодержащей органики в прямогонной дизельной фракции. В ходе проведения экспериментов анализировали остаточное содержание серы в продуктах гидроочистки.

Для того чтобы оценить потерю активности катализатора в результате сорбции кремния, не-

обходимо было рассчитать константы реакции гидрообессеривания в начале ($k_{\text{начальная}}$) и конце ($k_{\text{конечная}}$) испытаний. Расчет констант осуществляли в соответствии с уравнением 1. Порядок реакции гидрообессеривания принимали равным 1,4, что является типичным значением для процесса гидроочистки средних дистиллятов и дизельных фракций [27]. Энергию активации реакции гидрообессеривания (E_a) вычисляли [13] на основе результатов, полученных в ходе исследования воздействия температуры гидроочистки на сорбцию кремния. Расчетное значение энергии активации составило 23,2 ккал/моль.

На основании полученных данных была проведена оценка температуры, необходимой для достижения начальной активности катализатора (T_2) в каждом отдельном эксперименте, в соответствии с уравнением 2. Результаты проведенных вычислений и исходные данные приведены в табл. 2. Потерю активности (ΔT) считали как разность между температурой T_2 и температурой процесса (T_1).

Зависимость потери активности катализатора от содержания сорбированного кремния приведена на рис. 6.

Как можно видеть из полученных данных, наблюдается возрастающая нелинейная зависимость температуры, необходимой для достижения начальной активности катализатора при заданных условиях, от содержания осажденного кремния. При содержании кремния меньше 3 мас.% потеря активности составляет приблизительно 2,4°C на 1 мас.%, а при содержании кремния свыше 3 мас.% постепенно увеличивается

Таблица 2. Условия процесса гидроочистки и кинетические параметры реакции гидрообессеривания

Эксперимент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температура (T_1), °C	340	340	340	340	365	315	340	340	340	340
ОСПС, ч ⁻¹	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0,75	3,0
Содержание Si в сырье, ppm	200	200	200	200	200	200	100	400	200	200
Длительность, ч	48	56	96	200	200	200	50	50	50	50
Содержание Si в катализаторе, мас. %	1,7	2,1	3,1	4,3	4,9	3,6	1,0	3,2	1,1	2,2
$k_{\text{начальная}}$	15,9	15,9	15,9	15,9	30,4	6,9	15,9	15,9	9,0	15,7
$k_{\text{конечная}}$	14,7	14,6	13,6	11,4	20,6	5,6	14,9	12,7	8,5	14,5
T_2 , °C	343	343	345	351	379	321	342	347	342	343

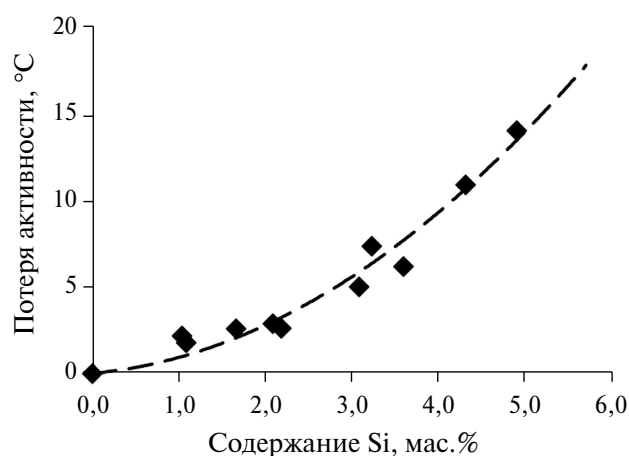


Рис. 6. Зависимость потери активности (ΔT) катализатора защитного слоя от содержания осажденного кремния (Si, мас.%).

до 14°C. Такой эффект можно объяснить с точки зрения процесса осаждения кремния на поверхность катализатора в процессе гидроочистки. Как было установлено ранее [18], кремний сорбируется равномерно по поверхности катализатора и локализуется вблизи частиц активного сульфидного компонента, постепенно блокируя доступ к ним. Поэтому с учетом ограниченной площади поверхности катализатора по мере увеличения содержания кремния уменьшается доступ к активным центрам, что и приводит к увеличению скорости дезактивации, выраженной в увеличении температуры, необходимой для достижения начальной активности катализатора.

Таким образом, в данной работе проведено комплексное исследование и получена количественная оценка воздействия сорбции кремния на физико-химические и каталитические свойства NiMo/Al₂O₃-катализатора активного защитного слоя (КЗС) в процессе гидроочистки дизельного топлива с увеличенным содержанием кремния. Условия исследования: температура 315–365°C, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 0,75–3,0 ч⁻¹, содержание кремния в сырье 100–400 ppm.

По результатам исследования текстурных характеристик образцов катализатора методом низкотемпературной адсорбции азота была получена практически линейная зависимость общего объема пор катализатора защитного слоя от содержания в образцах осажденного кремния — общий объем пор уменьшается приблизительно

на 0,022 см³/г, удельная площадь поверхности — на 6 м²/г при увеличении содержания кремния на 1 мас.%. Результаты термогравиметрического анализа с ИК-детекцией (ТГА-ИК), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показали, что количество кокса не зависит от содержания кремния в образцах, а также от условий проведения процесса гидроочистки в исследуемых диапазонах условий. Методом РФЭС было установлено, что соотношение кремния на поверхности и в объеме увеличивается от 0,9 до 1,5 с ростом содержания кремния в катализаторе от 1,7 до 4,5 мас.%, что позволяет предположить градиент сорбции кремния по сечению гранулы катализатора.

Теоретические расчеты позволили получить количественную оценку воздействия сорбции кремния на активность Ni—Mo-катализатора защитного слоя в процессе гидроочистки прямой дизельной фракции. Наблюдалась возрастающая линейная зависимость увеличения температуры, необходимой для достижения начальной активности катализатора, от количества осажденного кремния. Установлено, что при содержании кремния меньше 3 мас.% потеря активности составила приблизительно 2,4°C на 1 мас.% Si, при содержании кремния ≈ 5 мас.% — 14°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Носков А.С. является членом Редколлегии журнала, остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Голубев Иван Сергеевич, к.х.н., м.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>

Почтарь Алена Анатольевна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7607-2025>

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kokayeff P., Zink S., Roxas P. Hydrotreating in Petroleum Processing // Handbook of Petroleum Processing (Eds. S.A. Treese, P.R. Pujado, D.S.J. Jones). Cham: Springer. 2015. P. 361–434.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-14529-7_4
- Rome C., Hueston T. Silicone in the oil and gas industry // Compos. Int. 2002. № 53. P. 1–14.
- 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>
- 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. 1993. V. 143. № 1. P. 45–51.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1252>
- 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>
- Schmidt M., Rasmussen H. Guarding against contaminants // Digital Refining. 2016. P. 1–7.
- Marafi A., Albazzaz H., Rana M.S. Hydroprocessing of heavy residual oil: Opportunities and challenges // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 125–134.
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.10.067>
- Chen X., Liu L., Yang C., Zheng B., Yin X., Sun J., Yao Y., Duan W. Influence of the silicon deposition on the industrial silicon trapping catalyst // Russ. J. Appl. Chem. 2024. V. 97. № 3. P. 313–321.
<https://doi.org/10.1134/S1070427224020071>
- Pérez-Romo P., Navarrete-Bolaños J., Aguilar-Barreira 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>
- 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. № May. P. 148–160.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.05.025>
- Петров Р.В., Решетников С.И., Дик П.П., Голубев И.С., Носков А.С. Влияние скорости подачи дизельной фракции на удаление кремния катализатором защитного слоя // Теоретические основы химической технологии. 2025. Т. 59. № 1. С. 77–85.
<https://doi.org/10.31857/S0040357125010094>
- Дик П.П., Голубев И.С., Решетников С.И., Петров Р.В., Носков А.С. Зависимость защитных свойств катализатора гидроочистки дизельного топлива от содержания в сырье декаметилциклопентасилоксана // Нефтехимия. 2024. Т. 64. № 5. С. 464–470.
<https://doi.org/10.31857/S0028242124050047>
- Голубев И.С., Решетников С.И., Дик П.П., Петров Р.В., Мик И.А., Носков А.С. Влияние температуры процесса гидроочистки дизельного топлива на сорбцию кремния на NiMo/ Al_2O_3 -катализаторе // Катализ в промышленности. 2025. Т. 25. № 3. С. 90–97.
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2025-3-90-97>
- Reséndiz E., Ancheyta J., Rosales-Quintero A., Marroquín G. Estimation of activation energies during hydrodesulfurization of middle distillates // Fuel. 2007. V. 86. № 9. P. 1247–1253.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2006.09.023>
- Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol W.M., Bomben K.D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Eds. J. Chastain, R.C. King. ULVAC-PHI, Inc., Japan; Physical Electronics USA, Inc., Minnesota, 1995.
- Scofield J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // J. Electron Spectrosc. Related Phenomena. 1976. V. 8. № 2. P. 129–137.
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
- Pérez-Romo P., Otal L.M.R. Recovering silicon poisoned catalyst // Digital Refining. 2021. November. P. 73–80.
- 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>

19. 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/Al₂O₃ guard bed catalyst during hydrotreating of diesel // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. № 10. P. 1203–1209.
<https://doi.org/10.1134/S0965544123090037>
20. Cychosz K.A., Guillet-Nicolas R., García-Martínez J., Thommes M. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 2. P. 389–414.
<https://doi.org/10.1039/c6cs00391e>
21. Ancheyta J., Rana M.S., Furimsky E. Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial // *Catal. Today*. 2005. V. 109. № 1–4. P. 3–15.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.08.025>
22. Soethoudt J., Crahaij S., Conard T., Delabie A. Impact of SiO₂ surface composition on trimethylsilane passivation for area-selective deposition // *J. Mater. Chem. C*. 2019. V. 7. № 38. P. 11911–11918.
<https://doi.org/10.1039/c9tc04091a>
23. Kaur A., Chahal P., Hogan T. Selective fabrication of SiC/Si diodes by excimer laser Under ambient conditions // *IEEE Electron Device Lett.* 2016. V. 37. № 2. P. 142–145.
<https://doi.org/10.1109/LED.2015.2508479>
24. Xia J., Qin Y., Wei X., Li L., Li M., Kong X., Xiong S., Cai T., Dai W., Lin C.-T., Jiang N., Fang S., Yi J., Yu J. Enhanced thermal conductivity of polymer composite by adding fishbone-like silicon carbide // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 11. ID 2891.
<https://doi.org/10.3390/nano11112891>
25. Vatutina Y.V., Kazakov M.O., Nadeina K.A., Budukva S.V., Danilova I.G., Gerasimov E.Y., Suprun E.A., Prosvirin I.P., Nikolaeva O.A., Gabrienko A.A., Klimov O.V., Noskov A.S. Is it possible to reactivate hydrotreating catalyst poisoned by silicon? // *Catal. Today*. 2021. V. 378. P. 43–56.
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2021.03.005>
26. Morales-Leal F., Ancheyta J., Torres-Mancera P., Alonso F., Rayo P. Characterization of spent catalysts from hydrotreating of different feedstocks in batch reactor // *Fuel*. 2024. V. 371. ID 131938.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2024.131938>
27. Dukanović Z., Glišić S.B., Čobanin V.J., Nićiforović M., Georgiou C.A., Orlović A.M. Hydrotreating of straight-run gas oil blended with FCC naphtha and light cycle oil // *Fuel Process. Technol.* 2013. V. 106. P. 160–165.
<https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2012.07.018>