

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА НОСИТЕЛЯ $ZnO-Al_2O_3$ ПРИ РЕАКЦИОННОМ АДсорБЦИОННОМ ОБЕССЕРИВАНИИ ОЛЕФИНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ НА СОРБЕНТЕ $Ni/ZnO-Al_2O_3$

© 2022 г. А. А. Ботин^{1,2,*}, А. В. Можяев¹, Ю.А. Хамзин¹,
Р. Э. Болдушевский¹, П. А. Никульшин^{1,2}

¹АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», г. Москва, 11116 Россия

²ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», г. Москва, 119991 Россия

*E-mail: botinaa@vniinpr.ru

Поступила в редакцию 1 февраля 2022 г.

После доработки 18 марта 2022 г.

Принята к публикации 4 апреля 2022 г.

Синтезирован ряд $Ni/(ZnO)Al_2O_3$ адсорбционно-каталитических систем, отличающихся составом и способом получения носителя $ZnO-Al_2O_3$. Состав и физико-химические характеристики синтезированных композитов исследованы с помощью азотной порометрии, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Глубину удаления серы, а также селективный фактор ГДС/ГИД, равный отношению константы скорости гидрообессеривания (ГДС) по отношению к реакции гидрирования (ГИД) олефина, оценивали в процессе реакционной адсорбции модельного бензина каталитического крекинга, содержащего тиофен (1000 ppm серы) и гексен-1 (20 мас. %), на проточной установке. Установлено, что глубина обессеривания выше 99% на этапе хемосорбции достигается при температуре 400°C, давлении 0.5 МПа и массовой скорости подачи сырья (МСПС) 5.2 ч⁻¹ на $Ni/ZnO@Al_2O_3$ адсорбционно-каталитической системе, синтезированной путем соосаждения и последующей пропитки по влагоемкости. Для $Ni/(ZnO)Al_2O_3$ адсорбционно-каталитических систем показано, что увеличение среднего размера Ni частиц приводит к увеличению селективного фактора ГДС/ГИД на этапе хемосорбции.

Ключевые слова: реактивная адсорбция, селективное обессеривание, адсорбционно-каталитические системы

DOI: 10.31857/S0028242122040050, **EDN:** IGNZYK

Совершенствование технологий глубокого обессеривания является одной из основных задач современной нефтепереработки, что связано с ужесточением экологических требований, развитием новых энергетических технологий, ростом глубины переработки нефти и увеличением доли нетрадиционного сырья. Одним из перспективных процессов обессеривания, который может составить конкуренцию гидроочистке нефтяных фракций, является процесс реактивной адсорбции [1]. Данная технология реализована компанией CopocoPhillips в процессе обессеривания нефтяных фракций S Zorb. Первая промышленная установка начала ра-

боту в 2001 г. в США [2], а по состоянию на 2019 г. в КНР функционирует 32 подобные установки [3].

Механизм процесса реактивной адсорбции сернистых соединений состоит из нескольких стадий. На первом этапе происходит гидрообессеривание молекул сернистых соединений на поверхности переходного металла с образованием олефина и сульфида металла [4]. В качестве кандидатов в металлы в литературе рассмотрен широкий ряд элементов, однако никель [5] оказался наиболее подходящим обессеривающим контактом. На втором этапе происходит «авторегенерация» сульфида никеля оксидом другого металла, в качестве которого

наибольшее распространение получил оксид цинка [6, 7], что позволяет «отсрочить» сульфидирование никеля и увеличить емкость и продолжительность межрегенерационного пробега адсорбционно-каталитических систем. При этом никель–цинковые адсорбционно-каталитические системы могут применяться как в массивном [8], так и в нанесенном виде [9]. Наибольшее распространение в качестве носителей получили оксиды алюминия, оксид кремния и алюмосиликаты [10–12].

Одним из путей применения процесса реактивной адсорбции является удаление сернистых соединений из бензина каталитического крекинга [13, 14], которое требует высокого селективного фактора ГДС/ГИД, равного отношению константы скорости гидрообессеривания (ГДС) по отношению к реакции гидрирования (ГИД) олефинов, для сохранения октанового числа продукта. Исследования показали, что в условиях обессеривания на Ni–Zn-биметаллических системах происходит гидрирование олефинов [15, 16], поэтому для использования подобных систем в очистке бензина каталитического крекинга необходимо подробное изучение путей регулирования их селективности, в том числе путем изменения характеристик носителя. Ранее проводились отдельные исследования активности биметаллической системы по отношению к сернистым соединениям в зависимости от состава и текстуры носителя [9, 11], которые показали, что слабое взаимодействие между активной фазой и носителем, высокая дисперсность частиц активной фазы и высокая льюисовская кислотность положительно влияют на эффективность адсорбентов в реакциях обессеривания. Однако для полноценного регулирования эффективности адсорбционно-каталитических систем необходимо провести систематизированное исследование влияния различных параметров носителя на активность в удалении сернистых соединений и селективный фактор ГДС/ГИД.

В настоящей работе изучено влияние оксида цинка в составе носителя ZnO–Al₂O₃, внесенного пропиткой оксида алюминия солью цинка или соосаждением ZnO–Al₂O₃, на глубину удаления серы, а также селективный фактор ГДС/ГИД в процессе реакционной адсорбции модельного бензина каталитического крекинга на проточной установке. В качестве такого «унифи-

цированного» сырья, как правило, применяются [17, 18, 19] смеси, содержащие в своем составе тиофен и его производные (100–2000 ppm серы), непредельные соединения (20–40%), а также насыщенные и ароматические углеводороды. Поэтому в данном исследовании испытания были проведены на модельном сырье, содержащем тиофен (1000 ppm серы) и гексен-1 (20 мас. %).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителей при приготовлении сорбентов использовали γ -оксид алюминия (Bayer), оксид алюминия с предварительно нанесенным на него 25 мас. % оксидом цинка (обозначен как «ZnO–Al₂O₃») и соосажденный композит оксида алюминия и оксида цинка (далее «ZnO@Al₂O₃») с 50 мас. % ZnO.

Носитель ZnO–Al₂O₃ был получен путем пропитки по влагоемкости γ -оксида алюминия раствором нитрата цинка с последующей сушкой при 120°C и прокалкой при 550°C. Поскольку методом пропитки можно внести ограниченное количество оксида цинка, для получения высококонцентрированного ZnO-содержащего носителя использовали способ соосаждения. Для этого смешивали эквимолярные растворы нитратов алюминия и цинка с раствором карбоната натрия. Синтез проводили при pH 6.5 и температуре 28°C при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 4-х ч. Полученный осадок фильтровали, после чего проводили промывку десятикратным избытком деионизированной воды 4 раза для удаления натрия. Полученный осадок измельчали и экструдировали.

Адсорбционно-каталитические системы Ni/(ZnO)–Al₂O₃ получали путем пропитки по влагоемкости описанных выше носителей, а также исходного оксида алюминия (в качестве образца сравнения), раствором нитрата никеля с последующей сушкой при 120°C и прокалкой при 500°C. Поверхностная концентрация атомов никеля во всех композитах была выбрана равной 6 ат/нм², что позволило оценить влияние носителя на дисперсность частиц активной фазы.

Исследования активности и селективного фактора ГДС/ГИД были проведены на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора с использованием модельного сырья

следующего состава (мас. %): *n*-гептан – 43.7%; толуол – 35.0%; гексен-1 – 20.0%; тиофен – 0.26% (1000 ppm серы); *n*-октан – 1.0% (внутренний стандарт). Синтезированные образцы адсорбционно-каталитических систем загружали в виде фракций 0.2–0.5 мм в количестве 0.86 г в смеси с инертным материалом (корундом) в объемном соотношении 1:2. Эксперименты проводили при температуре 400°C, давлении 0.5 МПа, массовой скорости подачи сырья 5.2 ч⁻¹, и соотношении Н₂/сырье = 100 нм³/м³ сырья [12, 16]. Все образцы перед испытанием были активированы путем восстановления в токе водорода при температуре 400°C и давлении 2 МПа в течение 4 ч.

Анализ продукта проводили на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» с пламенно-ионизационным детектором, оснащенный колонкой ZB-1 длиной 30 м и диаметром 0.25 мм. Для эффективного разделения компонентов продуктовой смеси анализ проводили в условиях программирования температуры термостата колонок в диапазоне от 0 до 250°C при расходе газа-носителя через колонку 1 см³/мин и общей продолжительности анализа 50 мин. Методом внутреннего стандарта в продуктовой смеси определяли массовые доли тиофена и олефинов. На основании полученных данных по формулам (1) и (2) рассчитывали значения конверсии тиофена и олефинов (%):

$$x_T = \frac{C_T^0 - C_T}{C_T^0} \times 100, \quad (1)$$

$$x_O = \frac{C_O^0 - C_O}{C_O^0} \times 100, \quad (2)$$

где C_T^0 и C_O^0 – содержание тиофена и олефинов в сырье, мас. %; C_T и C_O – содержание тиофена и олефинов в продуктах, мас. %.

Значения среднеквадратичного отклонения для конверсии тиофена, олефинов и селективного фактора ГДС/ГИД, определенные по трем последовательным испытаниям одной и той же адсорбционно-каталитической системы, составляли 4.9%, 2.7% и 0.13% соответственно.

Оценку селективного фактора ГДС/ГИД исследуемых адсорбционно-каталитических систем на

этапе хемосорбции (характеризуется постоянными конверсиями тиофена и олефинов, а также отсутствием сероводорода в продуктах реакции для рассматриваемых систем составляла первые ~4 ч эксперимента) выполняли по формуле [20]:

$$\text{СФ ГДС/ГИД} = \frac{\ln(1 - x_T)}{\ln(1 - x_O)}, \quad (3)$$

где x_T и x_O – конверсии тиофена и олефинов, соответственно, %.

Исследование носителей и адсорбционно-каталитических систем методом азотной порозиметрии было проведено на порозиметре Quantachrome Nova 1200e. С помощью многоточечного метода Брунауэра–Эммета–Теллера (МВЕТ) и метода Барретта–Джойнера–Халенды (ВН) были определены удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам. Перед испытанием образцы были высушены в вакууме ($P < 10^{-1}$ Па) при 120°C в течение 4 ч.

Перед проведением исследований методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии образцы сорбентов были восстановлены водородом при температуре 400°C в течение 4 ч. Дифрактограммы были записаны на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с монохроматическим источником излучения $\text{CuK}_\alpha = 0.154$ нм в диапазоне углов 2θ 4°–70°. На основании полученных результатов был установлен фазовый состав образцов.

Микрофотографии поверхности предварительно восстановленных образцов адсорбционно-каталитических систем были получены на просвечивающем электронном микроскопе Теспаі G2 30 с LaB₆-катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ. Путем их обработки с помощью программного обеспечения ImageJ были установлены средние размеры частиц активной фазы, а также их распределение по размерам. На основе данных по средним размерам частиц (обработано более 500 частиц для каждого образца) была рассчитана дисперсность D по формуле [21]:

$$D = \frac{6M}{\rho d N_A S_a} \times 1000, \quad (4)$$

Таблица 1. Характеристики синтезированных носителей

Носитель	Площадь поверхности, м ² /г	Средний диаметр пор, нм	Объем пор, см ³ /г	Содержание ZnO, мас. %
ZnO@Al ₂ O ₃	104	4.6	0.35	51.5
ZnO–Al ₂ O ₃	151	11.5	0.51	23.7
γ-Al ₂ O ₃	276	6.1	0.80	–

Таблица 2. Характеристики полученных адсорбционно-каталитических систем

Система	Площадь поверхности, м ² /г	Средний диаметр пор, нм	Объем пор, см ³ /г	Содержание никеля, мас. %
ZnO@Al ₂ O ₃	68	8.0	0.19	5.7
ZnO–Al ₂ O ₃	125	10.3	0.46	7.9
γ-Al ₂ O ₃	212	6.1	0.66	13.4

где M – атомная масса никеля, г/моль; ρ – плотность, г/см³; d – средний размер частиц, нм; N_A – число Авогадро, моль⁻¹; S_a – площадь, которую занимает атом на поверхности, м².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены характеристики носителей, которые были использованы для приготовления адсорбционно-каталитических систем. Как видно из представленных данных, все носители характеризуются значительной площадью поверхности и достаточным для адсорбции сернистых соединений объемом пор.

В табл. 2 представлены характеристики синтезированных адсорбционно-каталитических систем.

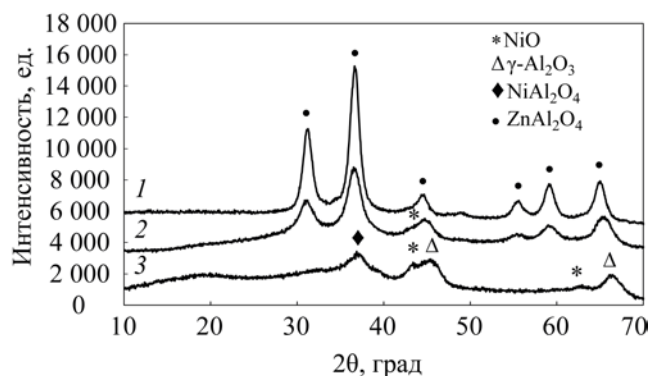


Рис. 1. Дифрактограммы предварительно восстановленных образцов: 1 – Ni/ZnO@Al₂O₃; 2 – Ni/ZnO–Al₂O₃; 3 – Ni/Al₂O₃.

Дифрактограммы адсорбционно-каталитических систем представлены на рис. 1. На дифрактограммах образцов Ni/ZnO@Al₂O₃ и Ni/ZnO–Al₂O₃ отчетливо видны пики, соответствующие кристаллической фазе ZnAl₂O₄ ($2\theta = 31.4^\circ, 36.8^\circ, 44.8^\circ, 55.8^\circ, 59.4^\circ, 65.3^\circ$), тогда как для образца Ni/Al₂O₃ присутствуют пики, соответствующие фазам γ-Al₂O₃ ($2\theta = 45.8^\circ, 66.5^\circ$), NiO ($2\theta = 43.6^\circ, 63.1^\circ$) и NiAl₂O₄ ($2\theta = 37.5^\circ$). При этом на дифрактограммах образцов Ni/ZnO@Al₂O₃ и Ni/ZnO–Al₂O₃ отсутствуют значимые пики, соответствующие фазам, содержащим никель. На основании этого можно предположить, что никелевые фазы в данных образцах малокристалличны, а пики, соответствующие фазе NiAl₂O₄ скрыты под более интенсивными пиками фазы ZnAl₂O₄. При этом на всех дифрактограммах отсутствуют пики, соответствующие фазе металлического никеля, что может свидетельствовать о высокой дисперсности сформированных в процессе восстановления Ni-частиц.

Полученные методом просвечивающей электронной микроскопии микрофотографии адсорбционно-каталитических систем восстановленных образцов представлены на рис. 2. Для всех образцов на снимках легко обнаруживаются частицы активной фазы в виде черных пятен. При обработке снимков был установлен средний размер частиц активной фазы, представленный в табл. 3, а также распределение частиц по размерам, представленное на рис. 3.

Как видно из представленных результатов, ад-

Таблица 3. Средний размер частиц активной фазы

Образец	Средний размер частиц, нм	Дисперсность, %
Ni/ZnO@Al ₂ O ₃	6.6	15.3
Ni/ZnO–Al ₂ O ₃	5.1	19.8
Ni/Al ₂ O ₃	6.2	16.3

Таблица 4. Активность и селективный фактор ГДС/ГИД систем на этапе хемосорбции

Система	Средняя конверсия тиафена, %	Средняя конверсия олефинов, %	Среднее значение селективного фактора
Ni/ZnO@Al ₂ O ₃	99	95	1.72
Ni/ZnO–Al ₂ O ₃	94	93	1.06
Ni/Al ₂ O ₃	88	82	1.45

сорбционно-каталитические системы характеризуются сопоставимыми значениями среднего размера частиц активной фазы и дисперсности. Распределение частиц по размерам является схожим, однако образец Ni/ZnO–Al₂O₃ характеризуется наиболее узким распределением. Из полученных данных можно сделать вывод, что наибольшей дисперсностью активной фазы характеризуется образец Ni/ZnO–Al₂O₃, наименьшей – Ni/ZnO@Al₂O₃.

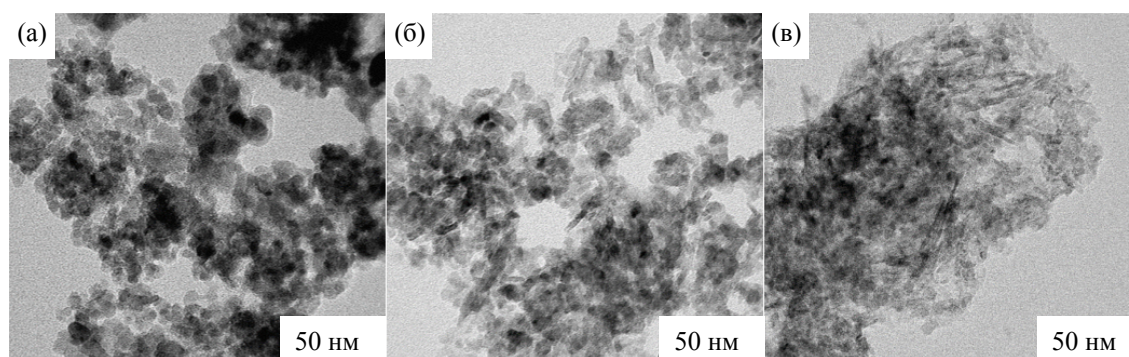
На рис. 4 и 5 представлены графики изменения обессеривающей и гидрирующей активности адсорбционно-каталитических систем, которые были получены в результате испытаний.

Адсорбционно-каталитическая система Ni/ZnO@Al₂O₃ показала наибольшую обессеривающую активность на этапе хемосорбции (до 99.9%). Однако стоит отметить, что все адсорбционно-каталитические системы продемонстрирова-

ли и высокую гидрирующую активность по отношению к гексену-1.

Наибольший интерес для данного исследования представляет селективный фактор ГДС/ГИД процесса в области хемосорбции, динамика изменения которого в процессе реактивной адсорбции представлена на рис. 6. В табл. 4 представлены средние значения обессеривающей и гидрирующей активности, а также селективного фактора ГДС/ГИД на этапе хемосорбции.

Как видно из представленных результатов, наибольшим ГДС/ГИД селективным фактором на этапе хемосорбции обладает адсорбционно-каталитическая система Ni/ZnO@Al₂O₃, однако это не связано с более низкой по отношению к другим системам конверсией олефинов, а вызвано ультравысокой степенью обессеривания. Кроме того, для данной системы ГДС/ГИД селективный фактор проходит

**Рис. 2.** ПЭМ-микрофотографии образцов: (а) Ni/ZnO@Al₂O₃; (б) Ni/ZnO–Al₂O₃; (в) Ni/Al₂O₃.

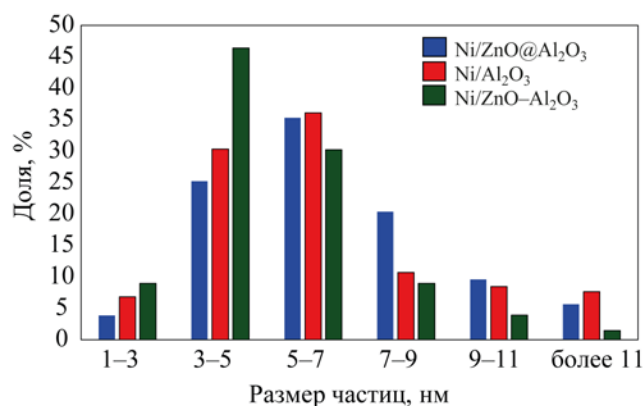


Рис. 3. Распределение Ni-частиц по размерам.

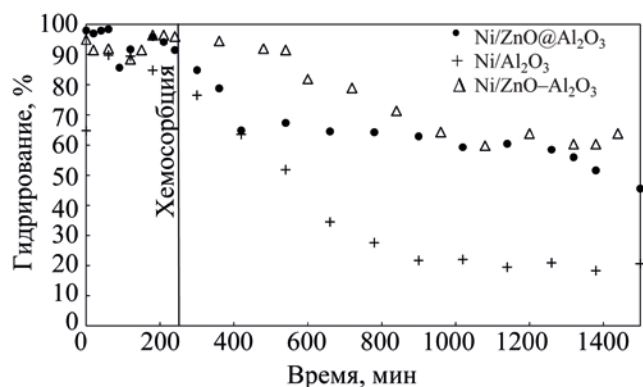


Рис. 5. Изменение глубины гидрирования олефинов в процессе испытаний.

через пиковое значения на этапе хемосорбции. Значение селективного фактора ГДС/ГИД для наилучшей исследуемой системы (1.72) сопоставимо с результатами (1.2–2.5), которые наблюдаются в процессе гидроочистки аналогичного модельного сырья на современных CoMoS-катализаторах [22, 23]. Поэтому рассматриваемые адсорбционно-каталитические системы имеют перспективы промышленного применения для селективного обессеривания бензина каталитического крекинга.

Стоит отметить, что по завершении процесса хемосорбции селективный фактор ГДС/ГИД систем, содержащих в своем составе оксид цинка,

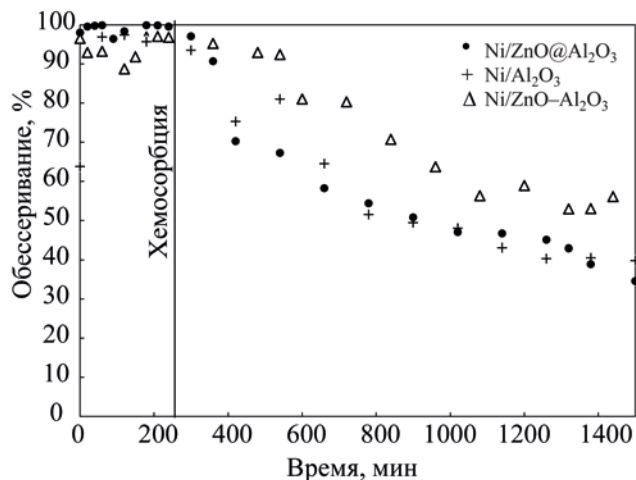


Рис. 4. Изменение глубины обессеривания тиофена в процессе испытаний.

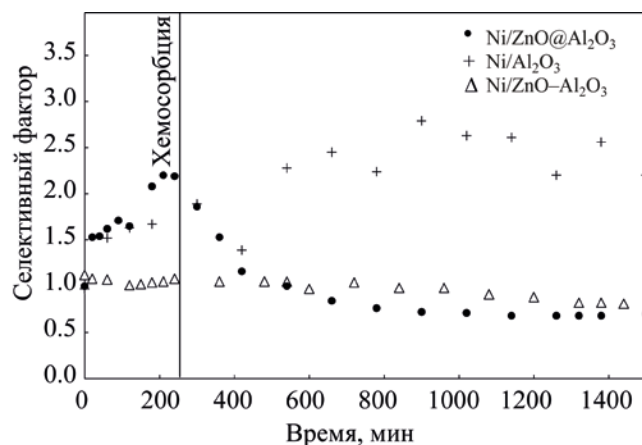


Рис. 6. Изменение селективного фактора ГДС/ГИД в процессе испытаний.

начинает снижаться, тогда как селективный фактор ГДС/ГИД безцинковой системы, наоборот, увеличивается. В случае Ni/Al₂O₃ никель сульфидируется необратимо с образованием частиц сульфида никеля, которые более селективны в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования, тогда как при сульфидировании систем Ni/ZnO@Al₂O₃ и Ni/ZnO-Al₂O₃ никель «авто-регенерируется» оксидом цинка с образованием менее селективных частиц металлического никеля [6, 7].

Поскольку селективный фактор ГДС/ГИД системы Ni/ZnO@Al₂O₃ выше, чем Ni/Al₂O₃, а система Ni/ZnO-Al₂O₃ обладает наименьшим селектив-

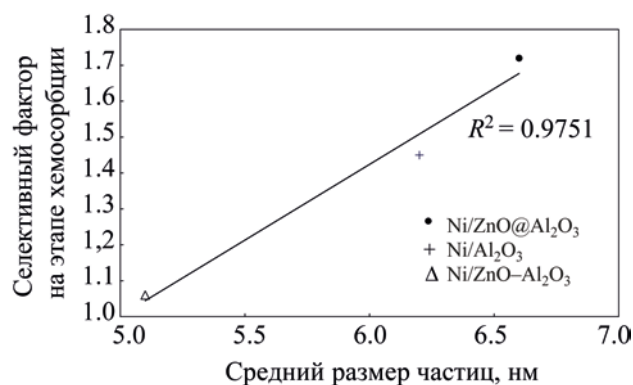


Рис. 7. Зависимость селективного фактора ГДС/ГИД от среднего размера частиц.

ным фактором ГДС/ГИД, можно сделать вывод об отсутствии однозначного влияния оксида цинка на селективный фактор ГДС/ГИД в процессе реактивной адсорбции. Поскольку цинксодержащие адсорбционно-каталитические системы были получены различным образом и отличаются дисперсностью частиц активной фазы, можно оценить влияние среднего размера частиц на селективный фактор ГДС/ГИД на этапе хемосорбции. Зависимость селективного фактора ГДС/ГИД от среднего размера частиц представлена на рис. 7.

Как видно из представленных результатов, при увеличении среднего размера частиц активной фазы происходит увеличение селективного фактора ГДС/ГИД адсорбционно-каталитических систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном исследовании было рассмотрено влияние состава Zn-содержащих ZnO–Al₂O₃ носителя и дисперсности Ni частиц активной фазы на глубину удаления серы из модельного олефинсодержащего сырья и селективный фактор ГДС/ГИД Ni/(ZnO)Al₂O₃ адсорбционно-каталитических систем. Для решения этой задачи были получены адсорбционно-каталитические системы с одинаковой поверхностной концентрацией атомов никеля (6 ат/нм²), но отличающиеся способом получения ZnO–Al₂O₃ носителя и содержанием в нем оксида цинка. Результаты рентгенофазового анализа показали, что даже при условии предварительного восстановления, существенного перехода

активной фазы в металлическое состояние для всех исследуемых систем не происходит, Ni-частицы находятся в ультрадисперсном состоянии, что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии.

Результаты изучения активности и селективности ГДС/ГИД позволяют сделать вывод, что все рассматриваемые адсорбционно-каталитические системы характеризуются высокой обессеривающей и гидрирующей способностью на этапе хемосорбции. Было установлено, что влияние оксида цинка на селективный фактор ГДС/ГИД Ni/(ZnO)Al₂O₃ адсорбционно-каталитических систем не является однозначным и зависит от способа получения композита. Анализ взаимосвязи дисперсности частиц активной фазы и ГДС/ГИД селективного фактора ГДС/ГИД показал, что увеличение среднего размера частиц приводит к увеличению селективного фактора ГДС/ГИД Ni/(ZnO)Al₂O₃ адсорбционно-каталитических систем. Обнаруженный высокий селективный фактор ГДС/ГИД Ni/ZnO@Al₂O₃ композита делает его перспективным для очистки бензина каталитического крекинга в процессе реактивной адсорбции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-58-56019.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ботин Андрей Арсеньевич, зав. лабораторией физических методов исследования АО «ВНИИ НП», ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2615-8706>

Можаев Александр Владимирович, эксперт отдела развития процессов нефтепереработки АО «ВНИИ НП», к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3781-6073>

Хамзин Юнир Азаматович, гл. специалист научно-производственного цеха АО «ВНИИ НП», к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9767-6768>

Болдушевский Роман Эдуардович, начальник отдела развития процессов нефтепереработки АО «ВНИИ НП», к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2714-8860>

Никульшин Павел Анатольевич, зам. ген. директора по науке АО «ВНИИ НП», проф. кафедры технологии переработки нефти РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3243-7835>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tawara K., Nishimura T., Iwanami H., Nishimoto T., Hasuike T.* New hydrodesulfurization catalyst for petroleum-fed fuel cell vehicles and cogenerations // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. № 10. P. 2367–2370. <https://doi.org/10.1021/ie000453c>
2. *Song C., Ma X.* Ultra-deep desulfurization of liquid hydrocarbon fuels: chemistry and process // *Intern. J. of Green Energy.* 2004. V. 1. № 2. P. 167–191. <https://doi.org/10.1081/GE-120038751>
3. *Geng X., Zhang G., Wang X., Song B., Chen Y.* Application of PCA-Kmeans method-based BP neural network to the prediction and optimization studies in S ZORB sulfur removal technology // *ResearchSquare.* 2020. P. 1–17. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-132338/v1>
4. *Bezverkhy I., Gadacz G., Bellat J.-P.* Interaction of Ni/SiO₂ with thiophene // *Mat. Chem. and Phys.* 2009. V. 114. P. 897–901. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.10.058>
5. *Wang L., Zhao L., Xu C., Wang Y., Gao J.* Screening of active metals for reactive adsorption desulfurization adsorbent using density functional theory // *Appl. Surf. Science.* 2017. V. 399. P. 440–450. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.160>
6. *Bezverkhy I., Ryzhikov A., Gadacz G., Bellat J.-P.* Kinetics of thiophene reactive adsorption on Ni/SiO₂ and Ni/ZnO // *Catal. Today.* 2008. V. 130. P. 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.038>
7. *Ryzhikov A., Bezverkhy I., Bellat J.-P.* Reactive adsorption of thiophene on Ni/ZnO: role of hydrogen pretreatment and nature of the rate determining step // *Appl. Catal. B: Envir.* 2006. V. 84. P. 766–772. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.06.009>
8. *Huang L., Yan L., Tang M., Wang G., Qin Z., Ge H.* Effect of pretreatment on the adsorption performance of Ni/ZnO adsorbent for dibenzothiophene desulfurization // *ACS Omega.* 2018. V. 3. P. 18967–18975. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02843>
9. *Meng X., Huang H., Weng H., Shi L.* Ni/ZnO-based adsorbents supported on Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂: a comparison for desulfurization of model gasoline by reactive adsorption // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012. V. 33. № 10. P. 3213–3217. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.10.3213>
10. *Yin H.-y., Li C.-h., Wang L.-x., Yu Y.-m.* Reactive adsorption of sulfur compounds from FCC gasoline on NiO/γ-Al₂O₃ // *Adv. Materials Research.* 2009. V. 79–82. P. 2219–2222. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.79-82.2219>
11. *Weicheng C., Xiaoling Y., Huan H., Li S., Xuan M.* Effect of mixed oxide support for Ni/ZnO in reactive adsorption desulfurization // *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology.* 2016. V. 18. № 4. P. 11–18.
12. *Fan J., Wang G., Sun Y., Xu C., Zhou H., Zhou G., Gao J.* Research on reactive adsorption desulfurization over Ni/ZnO–SiO₂–Al₂O₃ adsorbent in a fixed-fluidized bed reactor // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. P. 8450–8460. <https://doi.org/10.1021/ie100923v>
13. *Zhao L., Chen Y., Gao J., Chen Y.* Desulfurization mechanism of FCC gasoline: A review // *Front. Chem. Eng. China.* 2010. V. 4. № 3. P. 314–321. <https://doi.org/10.1007/s11705-009-0271-9>
14. *Brunet S., Mey D., Pe'rot G., Bouchy C., Diehl F.* On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. *Applied Catalysis A: General.* 2005. V. 278. P. 143–172. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.10.012>
15. *Zhao J., Zhang L., She N., Liu Y., Chai Y., Liu C.* Interaction between Ni and HZSM-5 in aromatization-enhanced reactive adsorption desulfurization catalysts for FCC gasoline upgrading // *Appl. Petrochem Res.* 2014. V. 4. P. 359–365. <https://doi.org/10.1007/s13203-014-0072-z>
16. *Ju F., Liu C., Li K., Meng C., Gao S., Ling H.* Reactive adsorption desulfurization of FCC gasoline over a Ca-Doped Ni–ZnO/Al₂O₃–SiO₂ adsorbent // *Energy Fuels.* 2016. V. 30. № 8. P. 6688–6697. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01117>
17. *Daudin A., Brunet S., Perot G., Raybaud P., Bouchy C.* Transformation of a model FCC gasoline olefin over transition monometallic sulfide catalysts // *J. of Catalysis.* 2007. V. 248. P. 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.03.009>
18. *Li P., Chen Y., Zhang C., Huang B., Liu X., Liu T., Jiang Z., Li C.* Highly selective hydrodesulfurization of gasoline on unsupported Co–Mo-sulfide catalysts: Effect of MoS₂ morphology // *Appl. Cat. A: Gen.* 2017. V. 533. P. 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.01.009>
19. *Wang G., Wen Y., Fan J., Xu C., Gao J.* Reactive characteristics and adsorption heat of Ni/ZnO–SiO₂–

- Al₂O₃ adsorbent by reactive adsorption desulfurization // *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 12449–12459. <https://doi.org/10.1021/ie201144u>
20. *Li M., Li H., Jiang F., Chu Y., Nie H.* The relation between morphology of (Co)MoS₂ phases and selective hydrodesulfurization for CoMo-catalyst // *Catal. Today.* 2010. V. 149. P. 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.017>
21. *Bergeret G., Gallezot P.* Particle size and dispersion measurements // *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Wiley-VCH. 2008. P. 738–765.
22. *Zhang C., Liu X., Liu T.* Optimizing both the CoMo/Al₂O₃-catalyst and the technology for selectivity enhancement in the hydrodesulfurization of FCC gasoline // *Appl. Catal. A: Gen.* 2019. V. 575. P. 1–37. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.02.025>
23. *Ishutenko D., Anashkin Yu., Nikulshin P.* The effect of carrier in KCoMoS-supported catalysts for hydro-upgrading of model FCC gasoline // *Appl. Catal. B: Envir.* 2019. V. 259. P. 118041–118052. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118041>