

РЕАКТИВНАЯ АДСОРБЦИОННАЯ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ ДИБЕНЗОТИОФЕНА В ПРИСУТСТВИИ МЕЗОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ

© О. В. Голубев, Х. Чжоу, Э. А. Караханов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: olegolub@mail.ru

Поступила в Редакцию 4 марта 2021 г.

После доработки 5 апреля 2021 г.

Принята к публикации 13 апреля 2021 г.

Исследован процесс реактивной адсорбционной десульфуризации модельного топлива — дибензотиофена — с использованием различных адсорбентов. Получены и охарактеризованы адсорбенты на основе мезопористого материала МСМ-41 с нанесенными фазами Ni и ZnO. Проведено сравнение десульфуризационной активности с адсорбентами на основе оксида алюминия в проточном реакторе со стационарным слоем. Установлено, что адсорбент на основе материала МСМ-41 значительно превосходит аналог на носителе Al_2O_3 по характеристике адсорбционной емкости в результате реактивной адсорбционной десульфуризации дибензотиофена при температуре реакции $350^\circ C$, давлении 2 МПа и объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} .

Ключевые слова: реактивная адсорбционная десульфуризация; сероочистка; мезопористые материалы; МСМ-41

DOI: 10.31857/S0044461821050054

Проблема удаления сернистых соединений из бензиновых и дизельных фракций остается чрезвычайно актуальной для современной нефтепереработки. На текущий момент основным промышленным процессом удаления серы из топлив является гидроочистка или гидрообессеривание. При использовании данного процесса для получения топлив со сверхнизким содержанием серы (менее $10\text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$) существенно увеличиваются затраты на переработку, поскольку для десульфуризации таких молекул, как тиофен, бензо- и дибензотиофен, требуются довольно жесткие условия проведения процесса [1]. По причине этого исследователями проводится поиск и совершенствование альтернативных методов сверхглубокой сероочистки. Такими методами являются окислительное обессеривание, адсорбционная десульфуризация и реактивная адсорбционная десульфуризация. Преимущество метода окислительного обессеривания перед гидроочисткой заключается в удалении объемных молекул конденсированных тиофенов при более мягких условиях, поскольку скорость окисления в ряду тиофен < бензотиофен < дибензотиофен возрастает [2] в

отличие от скорости гидрирования соединений этого же ряда (в случае гидроочистки), которая снижается. Увеличение скорости окисления объясняется возрастающей электронной плотностью на атоме серы [3]. Несмотря на указанное преимущество, процесс окислительного обессеривания имеет недостаток, выражающийся в необходимости введения дополнительной стадии процесса — отделения продуктов реакции — сульфоксидов и сульфонов. Для этого используют методы адсорбции [4] или экстракции [5], что приводит к снижению выхода углеводородов при экстракции или адсорбции образующихся окисленных сернистых соединений.

Метод реактивной адсорбционной десульфуризации получил распространение в промышленности относительно недавно. Компания ConocoPhillips внедрила процесс S-Zorb для сероочистки бензина каталитического крекинга [6]. Процесс заключается в следующем. В атмосфере водорода в сераорганической молекуле происходит разрыв связи C—S, а затем сера адсорбируется на оксиде цинка, входящем в состав адсорбента. Таким образом, не происходит

выделения коррозионно-активного и токсичного сероводорода в систему. Реактивная адсорбционная десульфуризация зачастую рассматривается как «мягкая гидродесульфуризация», поскольку деструкция сераорганических соединений протекает с использованием меньшего количества водорода (в сравнении с процессом гидроочистки). Одним из недостатков метода является низкая адсорбционная емкость адсорбента — необходима его постоянная регенерация. Более того, при использовании метода реактивной адсорбции для десульфуризации дизельной фракции требуется преодоление ограничений массопереноса объемных молекул к активным центрам адсорбента. В последнее время публикуется множество исследований, касающихся увеличения адсорбционной емкости. Так, эффективность адсорбента повышают введением дополнительных промоторов (Mn, Cu [7, 8]) или модификацией носителя [9].

Цель работы — увеличение адсорбционной емкости адсорбента и повышение эффективности десульфуризации дибензотиофена за счет использования в качестве носителей адсорбентов мезопористых структурированных материалов типа МСМ-41. Мезопористые материалы выступают крупнопористыми аналогами цеолитов, которые применяются во многих процессах нефтепереработки и нефтехимии [10]. Использование цеолитов сопряжено с диффузионными ограничениями в случае превращения объемных молекул. В отличие от цеолитов мезоструктурированные материалы позволяют преодолеть данные ограничения при удалении гетероатомных соединений из нефтяных дистиллятов [11].

Экспериментальная часть

Мезопористый материал МСМ-41 получили по следующей методике. В полипропиленовой колбе емкостью 1000 см³ растворили 9.1 г органического темплата цетилтриметиламмоний бромид (Merck, 98%) в 424 см³ дистиллированной воды. При интенсивном перемешивании добавили 35 см³ водного раствора аммиака (ООО «Сигма Тек», ч.д.а., водный раствор 25 мас%). Смесь перемешивали 30 мин при 30°C. К полученной смеси, по каплям, в течение 30 мин добавляли 37.2 см³ тетраэтилортосиликата (CAS 78-10-4, Sigma-Aldrich, кат. номер 86578, 99%), затем перемешивали при комнатной температуре 4 ч и выдерживали полученную смесь 24 ч при комнатной температуре. Далее термостатировали при 100°C в течение 24 ч в сушильном шкафу. Полученный осадок отфильтровали, промыли 3 раза дистиллированной водой. Далее осадок сушили при комнатной темпе-

ратуре 24 ч и затем в сушильном шкафу по 2 ч при температуре 80, 90, 100, 110°C. Прокаливали в токе воздуха при 550°C в течение 4 ч (скорость нагрева 2 град·мин⁻¹).

После прокаливания материал МСМ-41 формовали под давлением в таблетку, измельчали и просеивали для получения фракции 250–500 мкм. Затем носитель пропитывали растворами Zn(CH₃COO)₂ (Fluka, 99%) концентрацией $c = 1.71\text{--}2.97$ моль·л⁻¹ (в зависимости от влагоемкости носителя и необходимого содержания ZnO в готовом адсорбенте) и Ni(NO₃)₂ (АО «Вектон», ч.д.а.) концентрацией $c = 0.59\text{--}0.68$ моль·л⁻¹ в одну (для получения образца с содержанием ZnO 20 мас%) или две стадии (для получения образца с содержанием ZnO 30 мас%). Нанесение Ni на мезопористый носитель проводили в расчете на 5 мас%, нанесение ZnO — на 20 и 30 мас% в готовых адсорбентах. В качестве образцов сравнения приготовили адсорбенты, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный прокаливанием псевдобемита марки Sasol Pural SB.

Площадь поверхности и характеристики пор были определены с использованием оборудования Micromeritics Gemini VII 2390t. Перед измерениями образцы вакуумировали при 350°C в течение 6 ч. Для расчета площади поверхности использовался метод Брунауэра–Эммета–Теллера с данными адсорбции в интервале относительных давлений $p/p_0 = 0.04\text{--}0.20$. Объем и размер пор определяли по ветви адсорбции изотерм с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды. Удельный объем пор определяли по количеству адсорбированного азота при относительном давлении $p/p_0 = 0.99$. Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на микроскопе JEOL JEM-2100F с ускоряющим напряжением 200 кВ. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра Rigaku Rotaflex RU-200 (CuK_α-излучение) в диапазоне 1–100° 2θ со скоростью вращения гониометра (Rigaku D/Max-RC) 1° 2θ/мин, шаг 0.04°. Идентификация рентгенограмм проводилась с помощью программного обеспечения MDI Jade 6.5 в сочетании с базой данных ICDD PDF-2. Содержание Ni, Zn, Si и Al определяли методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием прибора Perkin Elmer AAnalyst 400. Образцы предварительно обрабатывали концентрированной H₂SO₄ (ООО «Сигма Тек», х.ч., 93.6 мас%) и концентрированной HNO₃ (ООО «НеваРеактив», х.ч., 65 мас%).

В качестве модельного сырья для реактивной адсорбционной десульфуризации использовали дибензотиофен (CAS 132-65-0, Sigma-Aldrich, кат. номер

D32202, 98%), растворенный в гексадекане (CAS 544-76-3, Sigma-Aldrich, кат. номер H6703, 99%). Содержание серы в модельной смеси составляло $2000 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ (0.2 мас%). Эксперименты по десульфуризации проводили в проточной лабораторной установке в реакторе с неподвижным слоем. Адсорбент в объеме 5.0 см^3 загружали в реактор между двумя слоями инертного материала (кварц) (рис. 1). Кварц служит для эффективного теплообмена и равномерного распределения сырья по слою адсорбента. После загрузки адсорбент восстанавливали в среде водорода для перевода никеля из оксидной формы в металлический никель. Программа восстановления: подъем температуры до 250°C со скоростью $150 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$; выдержка в течение 1 ч при 250°C ; подъем до 400°C со скоростью $50 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$; выдержка в течение 3 ч при 400°C . Модельную смесь для процесса реактивной адсорбционной десульфуризации подавали в реактор при помощи поршневого насоса со скоростью подачи $0.083 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, где она смешивалась с водородом в объемном соотношении $\text{H}_2/\text{сырье} = 500 \text{ нл/л}$ (скорость потока водорода $41.5 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$). Жидкие продукты десульфуризации отбирали каждый час и определяли содержание серы в продукте.

Адсорбционную емкость адсорбента по сере рассчитывали по формуле

$$q = \frac{v}{1000m_0} \int_0^t (c_0 - c_t) dt,$$

где q — масса серы, адсорбированной на 1 г адсорбента ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$); c_0 — начальная концентрация серы в модельном топливе ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$); c_t — концентрация серы в пробе ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$) в момент времени t (мин); v — линейная скорость подачи сырья ($\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1}$); m — масса адсорбента. Момент времени t фиксировали при стабильном превышении концентрации серы в продукте реакции более $10 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Содержание общей серы в жидких продуктах определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного анализатора серы АСЭ-2 по методике ASTM D4294.

Обсуждение результатов

Полученные адсорбенты Ni-ZnO/MCM-41 (далее — 5-X-MCM, где 5 — массовая доля никеля, X — массовая доля ZnO), Ni-ZnO/Al₂O₃ (далее —

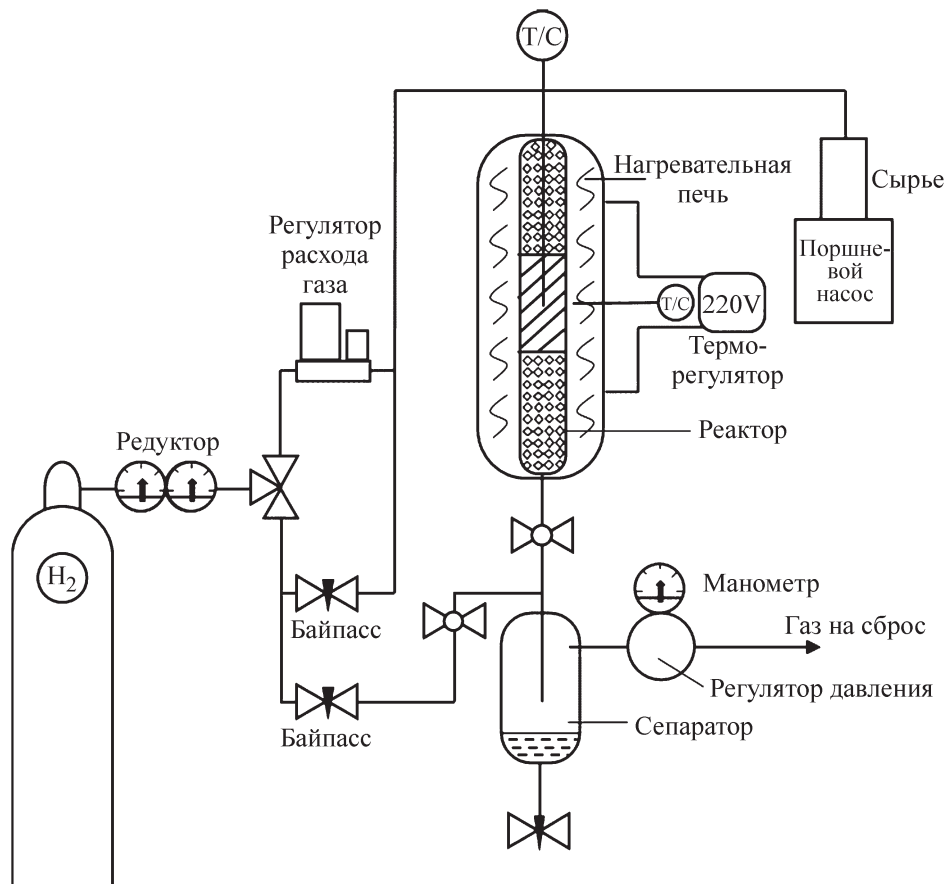


Рис. 1. Схема лабораторной проточной установки для реактивной адсорбционной десульфуризации.

5-X-Al, где 5 — массовая доля никеля, X — массовая доля ZnO) охарактеризовали физико-химическими методами анализа. По данным элементного анализа, содержание активных компонентов в адсорбентах близко к расчетному (табл. 1).

Адсорбенты на основе МСМ-41 характеризуются довольно высокой удельной площадью поверхности — значение характеристики в исходном мезопористом материале составляет $867 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (табл. 2). Изотермы адсорбции образцов принадлежат к IV типу и имеют петлю гистерезиса, что характерно для мезопористых материалов (рис. 2) [12].

В образце МСМ-41 наблюдается увеличение адсорбции азота при низком относительном давлении, что соответствует мультислойной адсорбции на стенках пор материала [13]. При нанесении металлических компонентов изотерма сглаживается одновременно со снижением удельной поверхности. Это свидетельствует о частичном блокировании пор частицами Ni и ZnO, что выражается также в изменении перегиба изотермы при увеличении содержания ZnO в материале.

На микрофотографиях (рис. 3) можно наблюдать упорядоченные каналы, что соответствует структуре мезопористого материала МСМ-41. На снимках визуализируются точечные затемненные области, соответствующие частицам нанесенной фазы Ni и ZnO, распределенным по поверхности носителя. Нанесение активных металлов методом пропитки привело к их равномерному распределению по поверхности материала МСМ-41 (рис. 4).

Наличие упорядоченной структуры в образцах на основе МСМ-41 также подтвердили методом рентгенофазового анализа (рис. 5). При $2\theta = 1-6^\circ$ наблюдаются три дифракционных максимума, характерные для мезопористых упорядоченных материалов МСМ-41. Это свидетельствует о том, что материал МСМ-41 имеет упорядоченную гексагональную мезопористую структуру дальнего порядка [14]. На рент-

Таблица 1

Содержание компонентов в полученных адсорбентах

Образец	Ni, мас%	ZnO, мас%
5-20-Al	5.0	18.0
5-30-Al	5.4	31.2
5-20-MCM	4.9	19.4
5-30-MCM	4.7	29.7

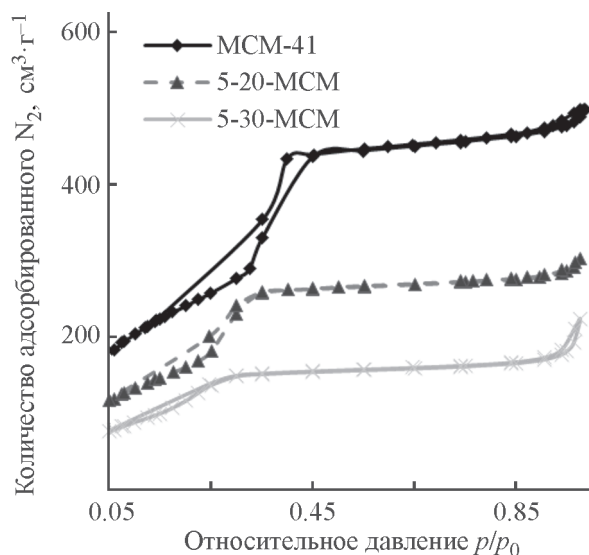


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота адсорбентов на основе МСМ-41.

генограмме образца 5-20-MCM также наблюдается сигнал в области $2\theta = 2^\circ$, что свидетельствует о сохранении мезопористой структуры материала МСМ-41. Значительное снижение данного сигнала при повышении концентрации ZnO в образце 5-30-MCM, по-видимому, связано с частичным блокированием упорядоченных пор частицами ZnO. При рассмотрении рентгенограмм образцов в области $2\theta = 10-90^\circ$ следует отметить, что сигнал, соответствующий фа-

Таблица 2

Текстуальные характеристики исходных носителей (Al_2O_3 , МСМ-41) и адсорбентов на их основе

Адсорбент (носитель)	Удельная площадь поверхности $S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Объем пор $V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Диаметр пор $d_{\text{пор}}$, Å
Al_2O_3	245	0.42	69
5-20-Al	129	0.29	68
5-30-Al	109	0.25	53
МСМ-41	867	0.68	28
5-20-MCM	590	0.53	22
5-30-MCM	446	0.40	30

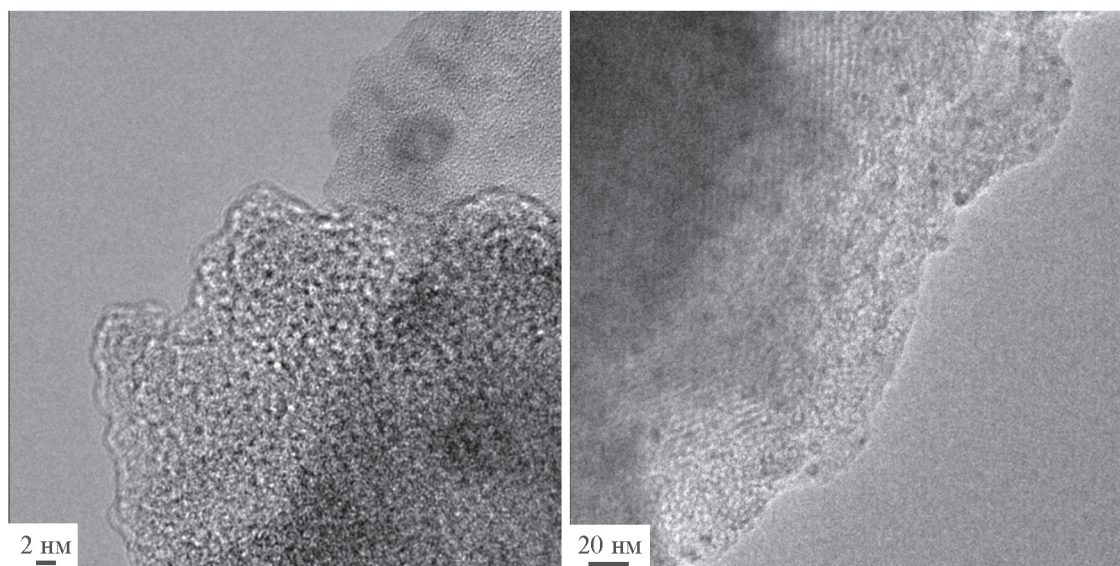


Рис. 3. Микрофотография восстановленного адсорбента 5-20-MCM.

зе ZnO, не наблюдается на дифрактограммах обоих образцов (рис. 6, а, б). По всей видимости, частицы ZnO столь малы, что проявляют рентгеноаморфные свойства, что приводит к уширению сигналов на дифрактограмме. Причина этому – равномерно нанесенный ZnO на поверхности MCM-41 (рис. 3). При этом отмечается усиление сигнала частиц NiO в адсорбенте 5-30-MCM, что, вероятно, связано с укрупнением кристаллитов при увеличении содержания ZnO. Это может быть связано со снижением удельной площади поверхности материала MCM-41 при нанесении

большого количества ZnO и, следовательно, низкой дисперсии наносимого NiO.

Адсорбенты, нанесенные на Al₂O₃ (рис. 6, в, г), отличаются высокой степенью кристалличности, что свидетельствует о неравномерном распределении фаз NiO и ZnO на поверхности носителя.

Процесс десульфуризации проводили с использованием сырья с содержанием серы 2000 мг·кг⁻¹ при фиксированных температуре $T = 350^\circ\text{C}$, давлении $p = 2$ МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, отношении H₂/сырье = 500 нл/л. Окончание процесса десульфуризации фиксировали по насыщению адсорбента, которое приводило к получению продукта с содержанием серы более 10 мг·кг⁻¹ (рис. 7).

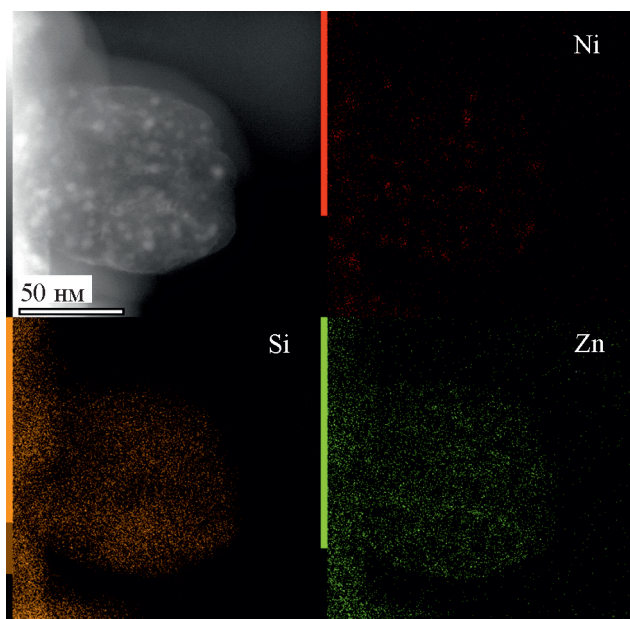


Рис. 4. Элементная карта адсорбента 5-20-MCM.

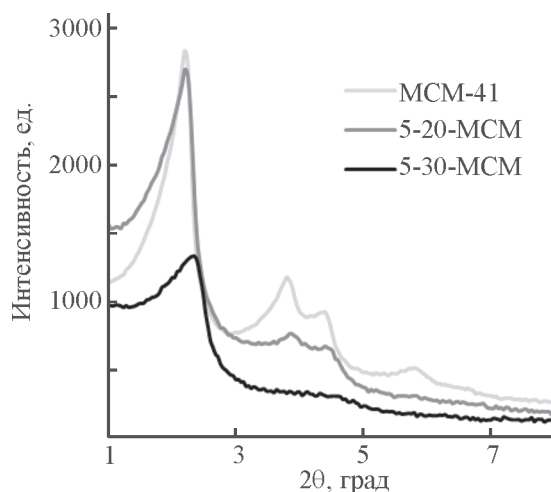


Рис. 5. Малоугловые рентгенограммы образцов адсорбентов на основе MCM-41.

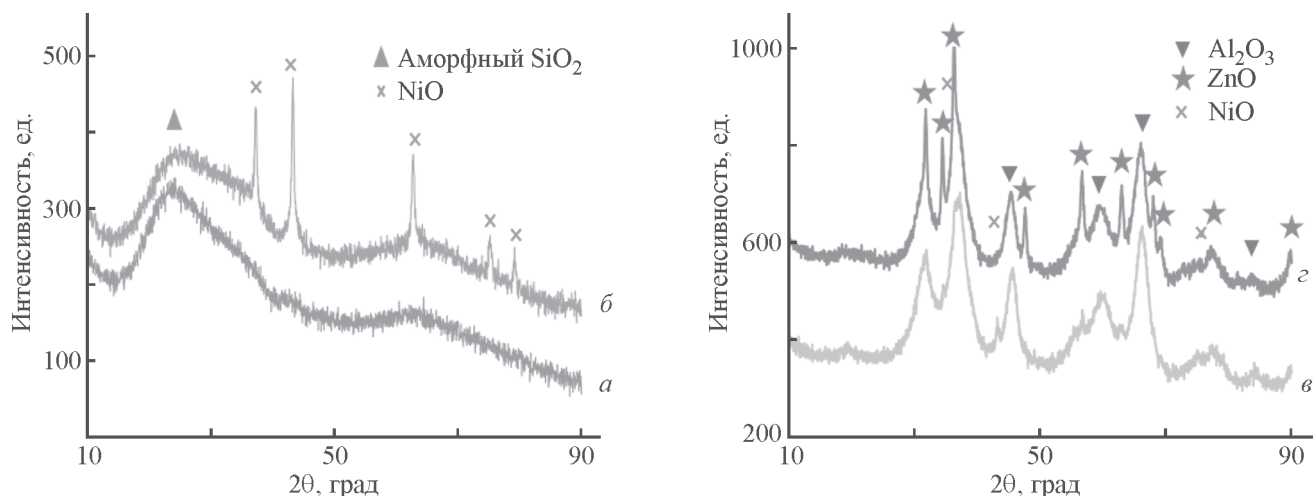


Рис. 6. Дифрактограммы невосстановленных адсорбентов 5-20-MCM (а), 5-30-MCM (б), 5-20-Al (е), 5-30-Al (з).

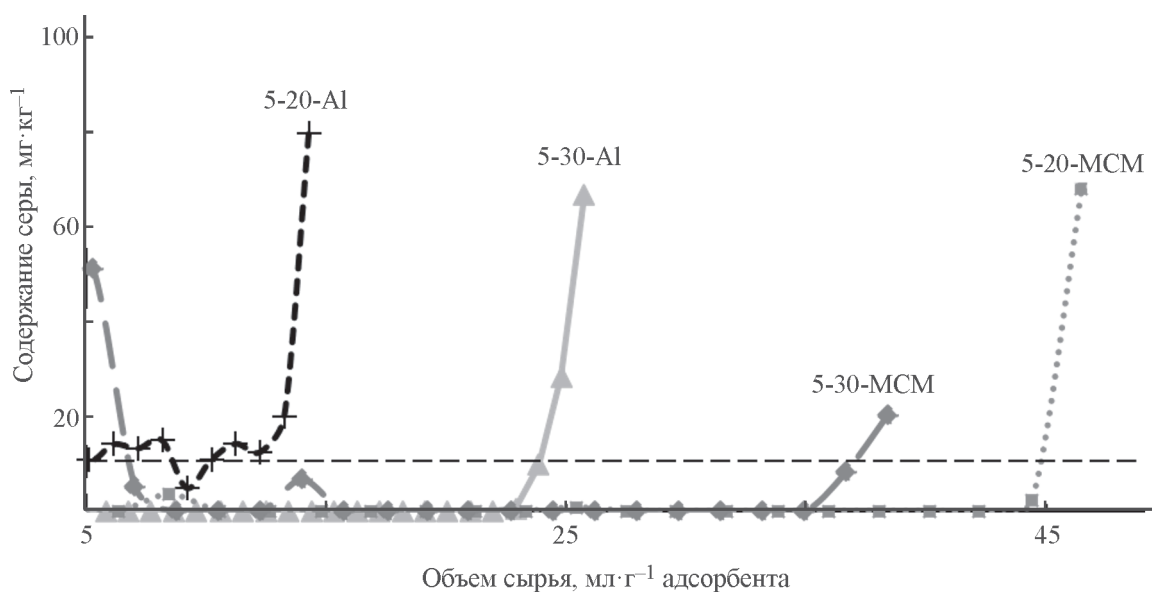


Рис. 7. Кривые реактивной адсорбционной десульфуризации адсорбентов 5-20-Al, 5-30-Al, 5-20-MCM, 5-30-MCM.

Таким образом, адсорбенты на основе МСМ-41 значительно превосходят образцы с носителем из оксида алюминия по величине десульфуризации объема сырья на единицу массы адсорбента. Это свидетельствует о повышении адсорбционных характеристик адсорбентов при введении мезопористого материала в качестве носителя. Для количественного сравнения всех испытанных адсорбентов были рассчитаны значения соответствующих адсорбционных емкостей q (табл. 3).

Наиболее высоким значением адсорбционной емкости характеризуется адсорбент на основе мезопористого материала МСМ-41 с содержанием ZnO 20 мас%. Величина адсорбционной емкости превышает более чем в 4 раза аналогичную характери-

стику образца на основе оксида алюминия. Следует отметить, что адсорбент 5-30-MCM характеризуется сниженной величиной адсорбционной емкости по

Таблица 3

Адсорбционная емкость адсорбентов на основе Al_2O_3 и МСМ-41

Адсорбент	Адсорбционная емкость q , мг S/г адсорбента
5-20-Al	25
5-30-Al	60
5-20-MCM	111
5-30-MCM	91

Таблица 4
Текстурные характеристики адсорбента 5-20-MCM

Адсорбент	Удельная площадь поверхности $S_{уд}$, $m^2 \cdot g^{-1}$	Объем пор $V_{пор}$, $cm^3 \cdot g^{-1}$	Диаметр пор $d_{пор}$, Å
5-20-MCM до реакции	590	0.53	22
5-20-MCM после реакции (насыщенный)	381	0.35	31

сравнению с образцом 5-20-MCM, несмотря на меньшее содержание ZnO в последнем. Адсорбционная емкость образцов на основе Al_2O_3 возрастает с повышением содержания ZnO. Для установления причин данного явления были проведены исследования отработанных (насыщенных) образцов 5-20-MCM и 5-30-MCM. По результатам анализа методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, удельная площадь поверхности и объем пор образца насыщенного сорбента 5-20-MCM снижаются в ~1.5 раза (табл. 4). Это связано с образованием фазы ZnS в порах мезопористого материала, что установлено методом рентгенофазового анализа (рис. 8).

Сигнал в области $2\theta = 2^\circ$, фиксируемый на рентгенограммах образцов 5-20-MCM и 5-30-MCM, заметно снижается, что свидетельствует о блокировании упорядоченной мезопористой структуры материала MCM-41. При исследовании образцов методом рентгенофазового анализа в области $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ (рис. 9) наблюдается различие в составе сульфидных фаз. Так, в насыщенном адсорбенте 5-20-MCM присутствует только фаза сульфида цинка, тогда как в образце 5-30-MCM наблюдаются также фазы сульфидов

никеля Ni_3S_2 и Ni_xS_6 . По всей видимости, частицы Ni и ZnO в исходном адсорбенте расположены на удаленном расстоянии друг от друга, что становится причиной неэффективного переноса серы от фазы Ni_3S_2 к фазе ZnO [15]. Это подтверждается дифрактограммой исходного адсорбента 5-30-MCM (рис. 6, б), на которой присутствует сильный сигнал NiO, свидетельствующий об агломерации частиц. Активность десульфуризации при агломерации частиц снижается, что приводит к проскоку сырья и повышению количества серы в продукте. Таким образом, агломерация частиц NiO в исходном адсорбенте является причиной сниженной адсорбционной емкости при повышении содержания ZnO в адсорбенте на основе мезопористого материала MCM-41.

Насыщенный адсорбент представляет собой крупные кристаллиты ZnS, расположенные на поверхности мезопористого материала MCM-41 (рис. 10, а–в). Следует отметить, что после окончания процесса мезоструктура исходного материала сохраняется (рис. 10, б, в).

Данные элементного картирования подтверждают образование ZnS в результате десульфуриза-

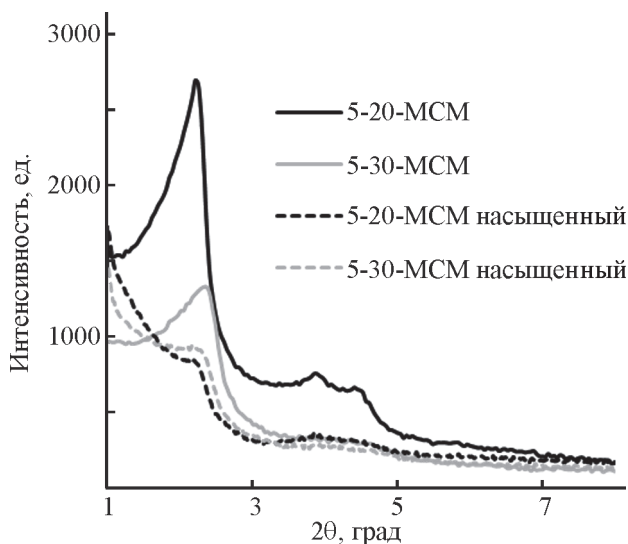


Рис. 8. Малоугловые рентгенограммы образцов исходных и насыщенных адсорбентов на основе MCM-41.

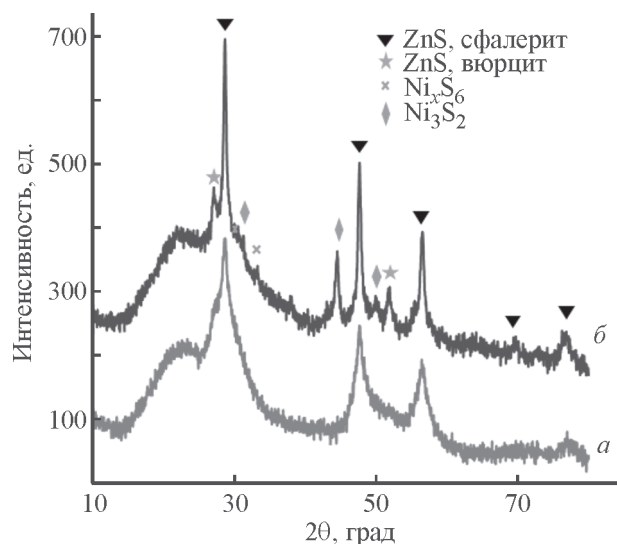


Рис. 9. Рентгенограммы образцов насыщенных адсорбентов 5-20-MCM (а), 5-30-MCM (б).

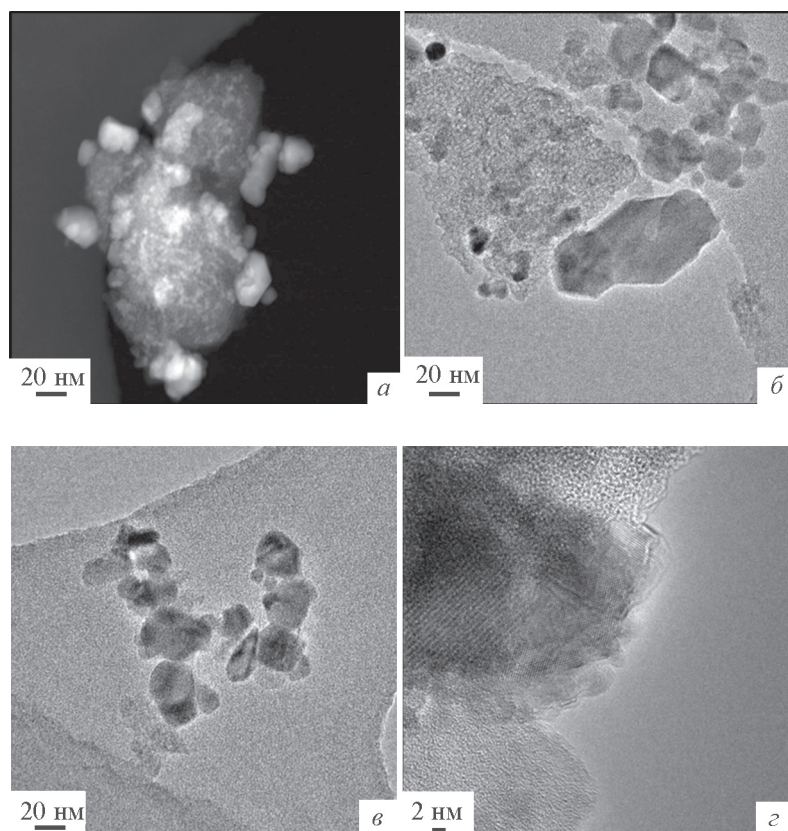


Рис. 10. Микрофотографии насыщенного адсорбента 5-20-MCM.

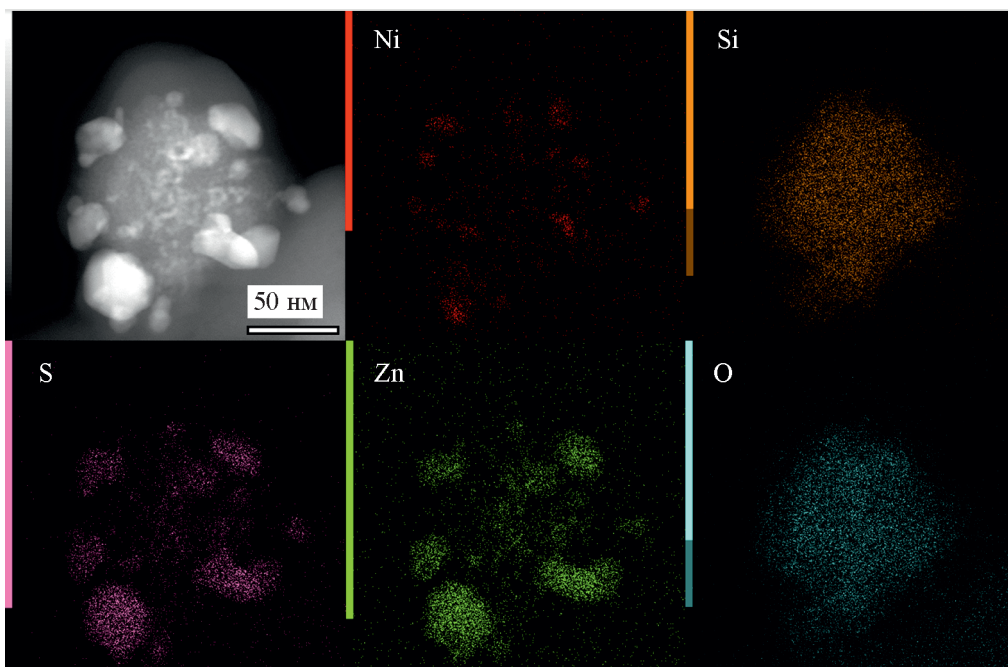


Рис. 11. Элементная карта насыщенного адсорбента 5-20-MCM.

ции дибензотиофена на мезопористом адсорбенте 5-20-MCM (рис. 11). Образующиеся кристаллиты

характеризуются средним размером 20 нм, в некоторых случаях достигая 30 нм и более.

Выводы

Полученный адсорбент реактивной адсорбционной десульфуризации на основе мезопористого материала МСМ-41 позволяет эффективно удалять серу из модельного сырья. При использовании мезопористого материала в качестве адсорбента достигается увеличение адсорбционной емкости по сере в сравнении с адсорбентами на основе оксида алюминия. При повышении количества ZnO, наносимого на МСМ-41, адсорбционная емкость снижается, что, предположительно, связано с затрудненным переносом частиц S от фазы Ni₂S₃ к фазе ZnO.

Благодарности

Авторы благодарят сотрудников ЦКП МГУ «Нанохимия и наноматериалы» за выполнение анализа образцов методом просвечивающей электронной микроскопии.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Голубев Олег Владимирович,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8558-3094>

Чжоу Хайчжоу,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9629-3781>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

Список литературы

- [1] *Kampouraki Z. C., Giannakoudakis D. A., Triantafyllidis K. S., Deliyanni E. A.* Catalytic oxidative desulfurization of a 4,6-DMDBT containing model fuel by metal-free activated carbons: The key role of surface chemistry // *Green Chem.* 2019. V. 21. P. 6685–6698. <https://doi.org/10.1039/C9GC03234G>
- [2] *Есева Е. А., Акопян А. В., Анисимов А. В., Максимов А. Л.* Окислительное обессеривание углеводородного сырья с использованием кислорода как окислителя (обзор) // *Нефтехимия.* 2020. Т. 60. № 5. С. 589–599. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050093> [*Eseva E. A., Akopyan A. V., Anisimov A. V., Maximov A. L.* Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock using oxygen as oxidizing agent (a review) // *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. N 9. P. 979–990. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090091>].
- [3] *Shiraishi Y., Tachibana K., Hirai T., Komasaawa I.* Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid–liquid extraction // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. P. 4362–4375. <https://doi.org/10.1021/ie010618x>
- [4] *Choi E. S., Roces S., Dugos N., Arcega A., Wan M.-W.* Adsorptive removal of dibenzothiophene sulfone from fuel oil using clay material adsorbents // *J. Clean. Prod.* 2017. V. 161. P. 267–276. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.072>
- [5] *Maity U., Basu J. K., Sengupta S.* Performance study of extraction and oxidation extraction coupling processes in the removal of thiophenic compounds // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 121. P. 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.012>
- [6] Pat. US 6254766 B1 (publ. 2001). Desulfurization and novel sorbents for same.
- [7] *Zhang Y., Yang Y., Lin F., Yang M., Liu T., Jiang Z., Li C.* Improvement of adsorptive desulfurization performance of Ni/ZnO adsorbent by doping with Mn additive // *Chin. J. Catal.* 2013. V. 34. P. 140–145. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60513-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60513-5)
- [8] *Liu Y., Pan Y., Wang H., Liu Y., Liu C.* Ordered mesoporous Cu-ZnO-Al₂O₃ adsorbents for reactive adsorption desulfurization with enhanced sulfur saturation capacity // *Chin. J. Catal.* 2018. V. 39. P. 1543–1551. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63085-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63085-2)
- [9] *Ullah R., Bai P., Wu P., Liu B., Subhan F., Yan Z.* Cation-anion double hydrolysis derived mesoporous mixed oxides for reactive adsorption desulfurization // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2017. V. 238. P. 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.037>
- [10] *Наранов Е. Р., Дементьев К. И., Герзелиев И. М., Колесниченко Н. В., Ролдугина Е. А., Максимов А. Л.* Роль цеолитного катализа в современной нефтепереработке: вклад отечественных разработок // *Современные молекулярные сита.* 2019. Т. 1. № 1. С. 1–14 [*Naranov E. R., Dement'ev K. I., Gerzeliev I. M., Kolesnichenko N. V., Roldugina E. A., Maksimov A. L.* // *The role of zeolite catalysis in modern petroleum refining: Contribution from domestic technologies* // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. P. 247–261. <https://doi.org/10.1134/S0965544121030105>].
- [11] *Naranov E., Golubev O., Zhanaveskin K., Guseva A., Nikulshin P., Kolyagin Y., Maximov A., Karakhanov E.* Ni-based nanoparticles on mesoporous silica supports for single-stage arsenic and chlorine removal during diesel fraction hydrotreating // *ACS Omega.* 2020. V. 5. N 12. P. 6611–6618. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04373>
- [12] *Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniowska T.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface

- area and porosity // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. P. 603–619.
<http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>
- [13] *Silvestre-Albero J., Sepúlveda-Escribano A., Rodríguez Reinoso F.* Preparation and characterization of zinc containing MCM-41 spheres // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008. V. 113. P. 362–369.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.11.037>
- [14] *Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // *Nature.* 1992. V. 359. P. 710–712.
<https://doi.org/10.1038/359710a0>
- [15] *Lyu. Y., Sun Z., Xin Y., Liu Y., Wang. C., Liu X.* Reactivation of spent S-Zorb adsorbents for gasoline desulfurization // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 374. P. 1109–1117. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.06.010>
-