

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)  
ИМЕНИ И.М. ГУБКИНА»

*На правах рукописи*



БОТИН АНДРЕЙ АРСЕНЬЕВИЧ

**Реакционно-адсорбционное обессеривание бензина каталитического  
крекинга на биметаллических Ni-Zn нанесенных системах**

1.4.12. Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
П.А. Никульшин

Москва – 2024

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1 Литературный обзор.....	12
1.1 Автомобильные бензины.....	12
1.2 Бензин каталитического крекинга и способы его облагораживания ...	13
1.2.1 Технологии обессеривания БКК.....	15
1.2.2 Современные катализаторы гидроочистки БКК.....	18
1.3 Альтернативные способы обессеривания углеводородных фракций..	19
1.4 Реакционно-адсорбционное обессеривание.....	22
1.4.1 Основные принципы и механизм процесса реакционно-адсорбционного обессеривания .....	22
1.4.2 Состав адсорбентов и известные закономерности «структура-свойство».....	28
1.4.3 Реакционно-адсорбционное обессеривание БКК .....	32
1.4.4 Исследования и регенерация отработанных адсорбентов .....	36
1.5 Выбор носителей для синтеза адсорбентов.....	38
1.6 Заключение по обзору литературы.....	41
Глава 2 Объекты и методы исследования .....	42
2.1 Приготовление адсорбентов.....	42
2.2 Определение физико-химических свойств носителей и адсорбентов.	43
2.3 Методы исследования обессеривающей активности и ДС/ГИД селективного фактора адсорбентов .....	44
Глава 3 Влияние физико-химических характеристик адсорбента на его обессеривающую активность и ДС/ГИД селективный фактор.....	50
3.1 Выбор оптимальных условий испытаний и металла активной фазы..	50

3.2 Физико-химические характеристики адсорбционно-каталитических систем .....	53
3.3 Результаты испытаний адсорбционно-каталитических систем и закономерности «структура-свойство» .....	69
Глава 4 Результаты испытаний на реальном БКК, регенерация адсорбентов и практическое применение технологии .....	87
4.1 Результаты испытаний адсорбентов на реальном БКК .....	87
4.2 Исследования по регенерации адсорбентов и практическому применению технологии реакционно-адсорбционного обессеривания БКК .....	92
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	102
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	105

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования.**

С ужесточением экологических требований во всем мире и развитием новых энергетических технологий, таких, например, как топливные элементы, возрастает спрос на ультранизкосернистые топлива, производство которых требует применения технологий глубокого обессеривания. Кроме того, рост глубины переработки нефти и увеличение доли нетрадиционного сырья приводит к усложнению процессов глубокого удаления серы. Процесс гидроочистки, наиболее распространенный для удаления сернистых соединений, и применяемые в нем катализаторы, постоянно совершенствуются. Несмотря на это при обессеривании продуктов вторичных процессов переработки нефти срок межрегенерационного цикла катализатора многократно сокращается.

Сложной задачей для современных процессов обессеривания является очистка бензина каталитического крекинга (БКК). Он является одним из основных компонентов современного товарного бензина, при этом выступает основным источником сернистых соединений в его составе. Высокое октановое число БКК достигается, в том числе, за счет высокого содержания олефинов, что усложняет процесс его гидрооблагораживания, поскольку параллельно с реакциями обессеривания протекает гидрирование олефинов, приводящее к снижению октанового числа гидрогенизата. Для решения этой проблемы применяются сложные и затратные технологии гидроочистки, включающие фракционирование и последующее отдельное облагораживание фракций бензина каталитического крекинга. Кроме того, на рынке представлены в первую очередь технологии обессеривания БКК зарубежной разработки. Поэтому разработка новых технологий селективного обессеривания БКК является актуальной.

Помимо процесса гидроочистки, существует еще ряд процессов, которые предназначены для удаления сернистых соединений из углеводородных систем. Среди них выделяется процесс реакционно-адсорбционного обессеривания, который показал свою промышленную эффективность в глубоком удалении сернистых соединений из газообразных потоков различного происхождения и легких углеводородных фракций

(процессы компаний General Electric, ConocoPhillips и др.). Этот процесс позволяет получать ультрачистые углеводородные системы ( $<0,1$  ppm серы) при относительно низком давлении и расходе водорода, и отсутствии сероводорода в получаемом продукте.

В связи с этим, применение процесса реакционно-адсорбционного обессеривания является перспективным направлением для удаления сернистых соединений из БКК. Подбор методов увеличения селективности сорбентов в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования позволит создать более эффективные сорбенты, предназначенные для работы в мягких условиях. В литературе достаточно подробно изучены вопросы влияния состава сорбентов, текстурных и физико-химических характеристик носителя, свойств активной фазы на активность адсорбентов в реакциях обессеривания тиофеновых соединений, однако влияние вышеперечисленных факторов на селективность сорбентов в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования (ДС/ГИД селективный фактор) изучено недостаточно, и систематические работы по этой теме отсутствуют.

### **Цель и задачи**

Целью настоящей работы является исследование закономерностей химических реакций, протекающих при обессеривании бензина каталитического крекинга на Ni-Zn адсорбционно-каталитических системах, нанесенных на  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  носители, а также определение основных характеристик адсорбентов, влияющих на селективный фактор в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

- выбор металла с наибольшей обессеривающей активностью и ДС/ГИД селективным фактором среди Me/ZnO-SiO<sub>2</sub> (где Me – Ni, Cu, Co, Fe) адсорбционно-каталитических систем в реакциях обессеривания тиофена в присутствии гексена-1;
- исследование влияния природы носителя и присутствия оксида цинка на физико-химические свойства и эффективность Ni/(ZnO)-*Sup* (где носитель *Sup* –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SBA-15) адсорбционно-каталитических систем в обессеривании модельного сырья, содержащего тиофен и гексен-1;

- исследование влияния дисперсности частиц активной фазы на обессеривающую активность и ДС/ГИД селективный фактор Ni-Zn адсорбционно-каталитических систем, нанесенных на  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- сравнение реакционно-адсорбционной и каталитической активности и ДС/ГИД селективного фактора адсорбционно-каталитических систем для изучения закономерностей процесса осернения Ni-Zn сорбентов и оценки возможности применения осерненных систем в качестве катализаторов селективного обессеривания БКК;
- испытание лучших синтезированных адсорбционно-каталитических систем в процессе реакционно-адсорбционного обессеривания реального сырья – высокосернистого БКК, подтверждение их эффективности и стабильности.

### **Научная новизна**

1. Впервые показано, что Ni-(Zn) адсорбционно-каталитические системы, нанесенные на  $\text{SiO}_2$ , имеют более высокий селективный фактор в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования как модельного, так и реального высокосернистого бензина каталитического крекинга, чем образцы, нанесенные на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , с той же поверхностной концентрацией атомов никеля.
2. Впервые установлен «размерный эффект» в селективном реакционно-адсорбционном обессеривании модельного сырья, содержащего тиофен и гексен-1: увеличение размера частиц никеля на поверхности нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  сорбентов приводит к возрастанию селективного фактора в обессеривании тиофена по отношению к гидрированию гексена-1.
3. Впервые показано, что присутствие в составе Ni/ZnO- $\text{SiO}_2$  адсорбционно-каталитических систем химически не связанного с носителем оксида цинка за счет его взаимодействия с частицами никеля приводит к значительному снижению гидрирующей активности и увеличению селективного фактора процесса реакционно-адсорбционного обессеривания модельного бензина каталитического крекинга, содержащего тиофен и гексен-1.
4. Впервые показано, что селективный фактор в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования для Ni/ZnO- $\text{SiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$  композитов, при переходе

между реакционно-адсорбционным и каталитическим режимом снижается, в отличие от безцинковых систем. Установлено, что никель-цинковое взаимодействие препятствует сульфидированию никеля, вследствие чего гидрирующая функция сорбента снижается в меньшей степени и селективный фактор не увеличивается.

5. Впервые установлен высокий селективный фактор в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования для Ni-(Zn) систем, нанесенных на мезоструктурированный оксид кремния SBA-15 в реакциях реакционно-адсорбционного и каталитического обессеривания тиофена в присутствии гексена-1.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Теоретическая значимость работы заключается в том, что полученные в ходе работы результаты улучшили понимание механизма селективного реакционно-адсорбционного обессеривания бензина каталитического крекинга и могут быть использованы для направленного синтеза адсорбционно-каталитических систем с заданными характеристиками. Установленные закономерности определили основные способы управления селективностью процесса реакционно-адсорбционного обессеривания.

Полученные в ходе работы зависимости между составом Ni-Zn систем и реакционно-адсорбционными и каталитическими характеристиками могут быть использованы при разработке составов, способов синтеза и первичной активации металлических и сульфидных катализаторов гидропереработки олефинсодержащего высокосернистого углеводородного сырья.

Практической значимостью работы являются:

Практической значимостью работы является предложенный способ и порядок синтеза высокоактивной и селективной Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> адсорбционно-каталитической системы для селективного обессеривания высокосернистого бензина каталитического крекинга. Способ получения разработанного адсорбента является относительно простым и включает в себя только стадии пропитки по влагоемкости, что значительно упрощает схему производства разработанной системы относительно существующих аналогов, которые синтезируются более дорогим и трудоемким методом соосаждения из многокомпонентных растворов прекурсоров, требующим

применения более сложного оборудования. Подобраны режимы процесса двухстадийного реакционно-адсорбционного обессеривания бензина каталитического крекинга, которые позволяют получить низкосернистый бензин каталитического крекинга с массовой долей серы менее 20 ppm, при этом октановое число по исследовательскому методу сохраняется на высоком уровне (на 1,5-2,0 пункта выше, чем в классических технологиях).

### **Методология и методы исследования**

Методология исследования была основана на изучении влияния состава, способа получения, характеристик носителя и активной фазы на обессеривающую активность и ДС/ГИД селективный фактор в обессеривании олефинсодержащего сырья. Синтезированные адсорбционно-каталитические системы в оксидном, восстановленном и отработанном виде исследовались современными инструментальными методами анализа, такими как низкотемпературная адсорбция азота, рентгеновская дифрактометрия, температурно-программируемое восстановление, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и просвечивающая электронная микроскопия. Модельный и реальный БКК, а также продукты реакций обессеривания исследовались с помощью современных методов газовой хроматографии и рентгеновской флуоресценции.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Закономерности влияния среднего размера частиц никеля на поверхности Ni/(ZnO)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SiO<sub>2</sub>) адсорбционно-каталитических систем на селективный фактор в обессеривании тиофена по отношению к гидрированию гексена-1.

2. Закономерности влияния состава частиц активной фазы, носителя и присутствия оксида цинка на гидрирующую активность и селективный фактор процесса реакционно-адсорбционного обессеривания смеси тиофена и гексена-1 на Ni/(ZnO)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SiO<sub>2</sub>) сорбентах.

3. Закономерности влияния состава Ni/(ZnO)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SiO<sub>2</sub>) адсорбционно-каталитических систем на изменение обессеривающей активности и селективного фактора при переходе между реакционно-адсорбционным и каталитическим режимами

обессеривания смеси тиофена и гексена-1, а также высокосернистого бензина каталитического крекинга.

4. Состав и способ применения нанесенного высокоселективного Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> адсорбента для обессеривания высокосернистого бензина каталитического крекинга.

#### **Степень достоверности результатов проведенных исследований.**

Представленные в работе результаты являются достоверными, что подтверждено большим объемом последовательных экспериментальных исследований, воспроизводимостью полученных результатов, применением современных, взаимодополняемых и надежных инструментальных методов анализа, отсутствием противоречий между результатами физико-химических исследований разными методами и испытаниями как на модельном сырье, так и реальном бензине каталитического крекинга.

#### **Апробация результатов исследования**

Основные результаты диссертационной работы представлены на IV Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021 г.), XIV научно-практической конференции "Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса" (Москва, 2021 г.), 76-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2022» (Москва, 2022 г.), XV научно-практической конференции "Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса" (Москва, 2022 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023» (Москва, 2023 г.), XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023 г.), 8-ом Азиатском симпозиуме по передовым материалам «ASAM-8» (Новосибирск, 2023 г.)

#### **Личный вклад соискателя**

Диссертант лично выполнял описанные в работе синтезы носителей и адсорбционно-каталитических систем, определял некоторые физико-химические и адсорбционно-каталитические свойства синтезированных систем, обрабатывал данные физико-химических методов анализа. Совместно с научным руководителем проводил обобщение и анализ полученных данных и готовил публикации по теме работы.

## **Публикации**

По теме диссертации опубликованы 3 статьи в рецензируемых научных журналах, отвечающих требованиям Высшей аттестационной комиссии, и 7 тезисов и материалов докладов конференций.

## **Объем и структура работы**

Во введении рассмотрены современное состояние и значение процесса реакционно-адсорбционного обессеривания сернистых соединений БКК, сформулированы цель и задачи работы, определена актуальность и значимость исследования

В первой главе диссертации приведен обзор литературных данных по особенностям состава и способам обессеривания БКК. Рассмотрены современные технологии селективного обессеривания БКК, особенности и недостатки их использования. Определен современный уровень научных исследований в области реакционно-адсорбционного обессеривания углеводородных систем. Рассмотрены составы и способы синтеза современных адсорбентов. Проанализированы основные физико-химические характеристики адсорбентов, определяющие их обессеривающую активность и емкость по сере. Показаны основные известные закономерности «структура-свойство» для адсорбентов изучаемого процесса. Рассмотрены особенности состава адсорбентов и условий процесса при обессеривании олефинсодержащего сырья. Определены подходы к выбору носителя для синтеза адсорбционно-каталитических систем.

Во второй главе диссертации представлены объекты и методы исследования.

В третьей главе диссертации, состоящей из трех разделов, рассматривается влияние состава, текстурных характеристик носителя и свойств активной фазы на обессеривающую активность и ДС/ГИД селективный фактор адсорбционно-каталитических систем на реакционно-адсорбционной стадии и стадии катализа в процессе обессеривания модельного сырья, содержащего тиофен и гексен-1. В первом разделе рассмотрено влияние природы активного металла на характеристики адсорбентов. В разделе 3.2 проанализированы физико-химические характеристики никелевых сорбентов, а в третьем разделе представлены результаты

испытаний на модельном сырье и показаны установленные закономерности «структура-свойство».

В четвертой главе диссертации, состоящей из двух разделов, показана возможность применения синтезированных адсорбентов для реальных условий. В первом разделе рассматриваются результаты испытаний лучших адсорбционно-каталитических систем на образце высокосернистого реального БКК и исследований отработанных образцов адсорбентов. В разделе 4.2 описаны оптимальные условия и результаты регенерации лучшего образца адсорбционно-каталитической системы, оценена его устойчивость при многократных циклах испытание-регенерация, подобраны условия и принципиальная технологическая схема двухстадийного обессеривания для получения бензина каталитического крекинга с массовой долей серы менее 20 ppm.

В заключении сформулированы основные выводы по работе.

## Глава 1 Литературный обзор

### 1.1 Автомобильные бензины

Автомобильные бензины являются одним из наиболее распространенных видов топлива для двигателей внутреннего сгорания. Кроме того, объем его выработки постоянно увеличивается: в 2022 году производства автомобильного бензина в Российской Федерации (РФ) выросло на 4,4 % и составило 42,6 млн т [1]. При этом товарный автомобильный бензин является смесью нескольких бензиновых фракций различных первичных и вторичных процессов переработки нефти, реализованных на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) [2, 3]. Наибольшую долю в товарном пуле в нашей стране составляет бензин риформинга, на втором месте находится бензин каталитического крекинга (рисунок 1.1) [4, 5].

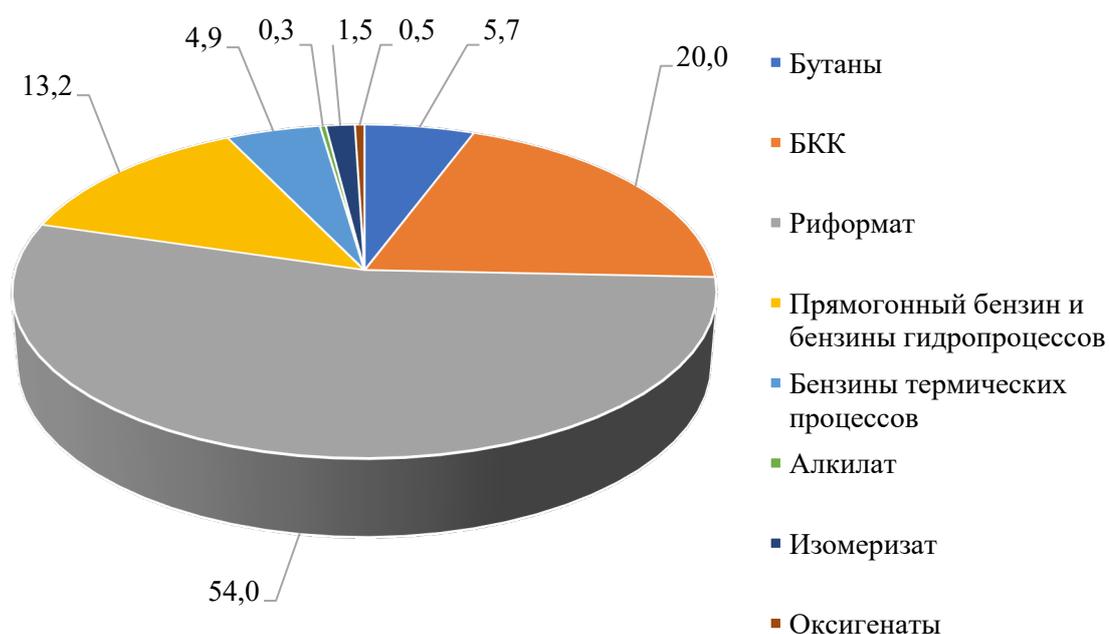


Рисунок 1.1 – Компонентный состав компаундированного бензина в РФ в % мас.  
Адаптировано из [5]

Такой сложный состав товарного бензина обуславливается не только необходимостью получения высокого октанового числа, но и обеспечением соответствия полученного продукта экологическим требованиям, основными из которых для бензинов являются массовая доля серы и содержание ароматических углеводородов, в т.ч. бензола [6]. Если говорить об ароматических углеводородах,

то они присутствуют в составе многих бензиновых фракций (рифформат, БКК, бензины термических процессов), тогда как основным «поставщиком» сернистых соединений в состав товарного бензина является БКК [7]. Поэтому гидрооблагораживание бензина каталитического крекинга является важной задачей современной нефтепереработки.

## 1.2 Бензин каталитического крекинга и способы его облагораживания

БКК является основным продуктом процесса каталитического крекинга вакуумного газойля: на современных установках с лифт-реактором его выход может превышать 50 % [8]. Октановое число БКК до сероочистки составляет 91-95 пунктов [9] за счет значительного содержания изопарафиновых (30-40 % мас.), ароматических (30-45 % мас.) и олефиновых (15-30 % мас.) углеводородов. Массовая доля серы в БКК сильно зависит от состава сырья процесса каталитического крекинга и колеблется в диапазоне от 100 ppm для гидроочищенного сырья до 3500 ppm для негидроочищенного остаточного сырья [10]. При этом основная часть сернистых соединений бензина каталитического крекинга представлена тиофеновыми соединениями (60-80 % отн.), бензтиофеновыми соединениями (5-30 % отн.) и меркаптанами (до 10 % отн.) [10, 11]. Поскольку данные соединения сильно отличаются друг от друга температурами кипения, они распределены по фракционному составу неравномерно (рисунок 1.2) [12, 13]. Более того, наибольшее содержание сернистых соединений обнаруживается в наиболее тяжелых узких фракциях БКК, которые практически не содержат олефинов. Легкие фракции, массовая доля ненасыщенных соединений в которых может превышать 50 %, содержат только небольшие количества меркаптановой и сульфидной серы. Кроме того, в легких фракциях бензина присутствуют сопряженные диеновые углеводороды [14, 15], которые негативно сказываются на стабильности бензина.

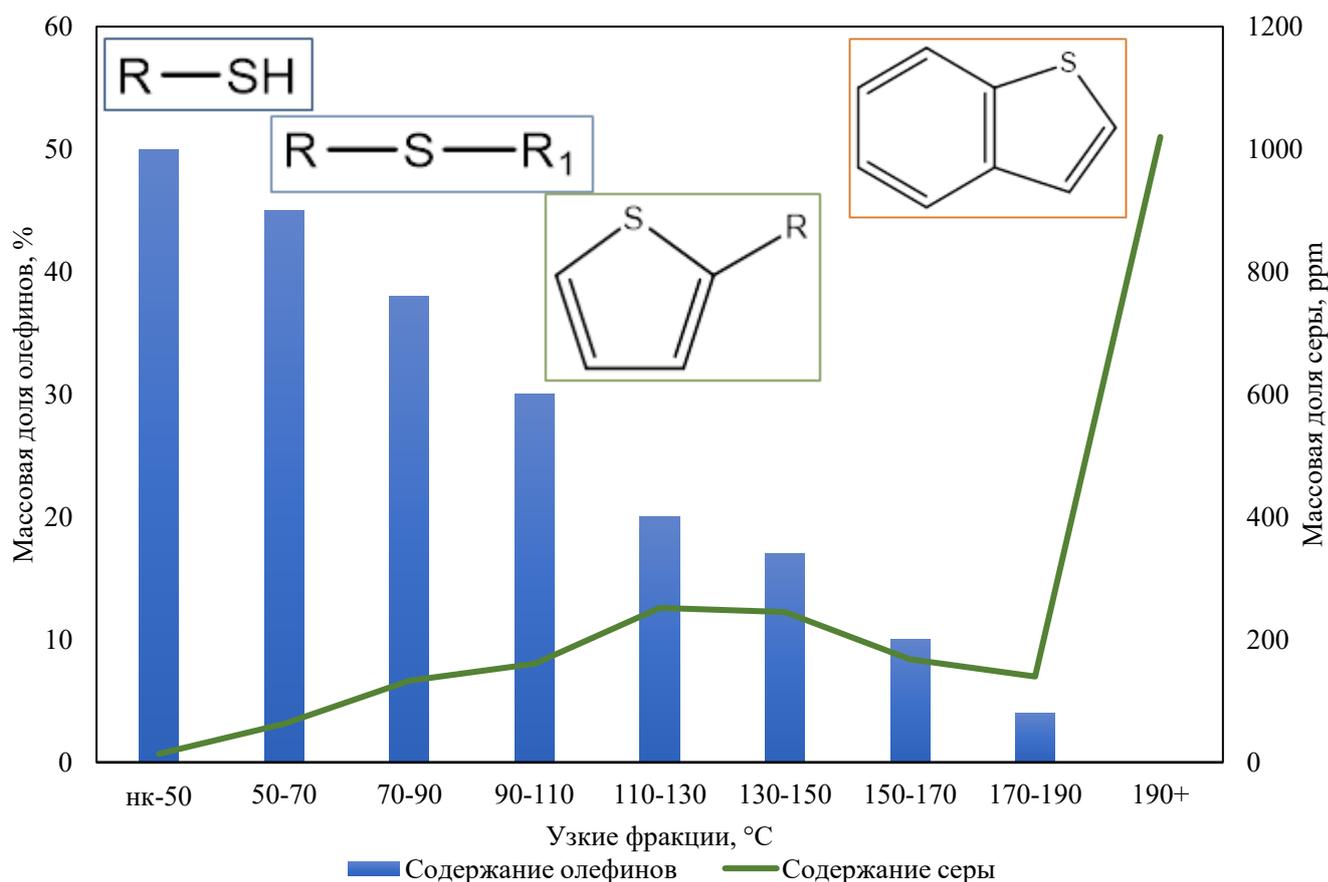


Рисунок 1.2 – Распределение олефинов и сернистых соединений по фракционному составу БКК. Адаптировано из [13].

Поскольку массовая доля серы в БКК значительно превышает современные экологические требования, предъявляемые к товарным бензинам [6], его вовлечение в товарный пул в значительном количестве невозможно без предварительного обессеривания. Присутствие в его составе трудноудаляемых тиофеновых и бензотиофеновых соединений требует применения современных гидрогенизационных методов для их эффективного удаления. Однако прямая гидроочистка данных продуктов, аналогичная очистке прямогонных дистиллятов, неизбежно приведет к значительному гидрированию олефиновых углеводородов, и снижению октанового числа БКК на 6-8 пунктов по исследовательскому методу [16, 17]. Поэтому для сохранения октанового числа бензина каталитического крекинга используются модифицированные технологии обессеривания. Условно можно выделить 3 основных направления развития данных процессов: усовершенствование непосредственно технологии гидроочистки, повышение селективности существующих катализаторов гидроочистки и подбор

альтернативных способов обессеривания, отличных от процесса гидроочистки на сульфидных катализаторах. В первую очередь целесообразно рассмотреть действующие технологии и катализаторы гидроочистки для определения основных недостатков данных процессов в решении задачи селективного обессеривания БКК.

### 1.2.1 Технологии обессеривания БКК

Технологии селективного обессеривания БКК преследуют две основные задачи: глубокое удаление сернистых соединений при сохранении максимального количества олефинов.

В первую очередь, внимания заслуживает процесс Prime G+ компании Axens [12-14]. Процесс включает в себя стадии предварительного селективного гидрирования диенов с изомеризацией олефинов и мягким удалением меркаптанов и сульфидов, последующее фракционирование и более жесткую селективную гидроочистку тяжелой части бензина (рисунок 1.3). За счет отделения насыщенной олефинами легкой части удастся снизить потерю октанового числа суммарного БКК до 1-2 пунктов [13].

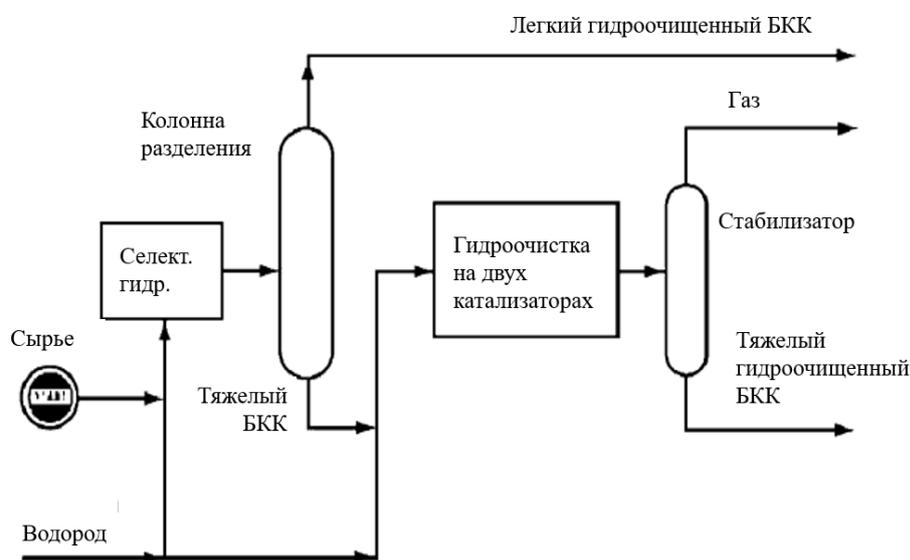


Рисунок 1.3 – Принципиальная технологическая схема процесса Prime G+ [14]

Интересным направлением развития данной технологии является дооснащение установки блоком алкилирования тиофена в алкилтиофены за счет взаимодействия с легкими олефинами [12, 13]. Такое решение позволяет отводить до гидроочистки дополнительную очищенную бензиновую фракцию с концом

кипения 100 °С, что снижает степень гидрирования олефинов и потерю октанового числа.

Еще одним схожим процессом селективного обессеривания БКК является процесс SCANfining, разработанный компаниями ExxonMobil и Akzo Nobel [12, 18]. В качестве способа обессеривания легкого бензина в данном процессе применяется щелочная очистка или совмещение данной технологии с процессом экстракции меркаптанов. При этом обессеривание основной части бензина проводится на селективных CoMo-катализаторах, что позволяет значительно снизить степень гидрирования олефинов (рисунок 1.4).

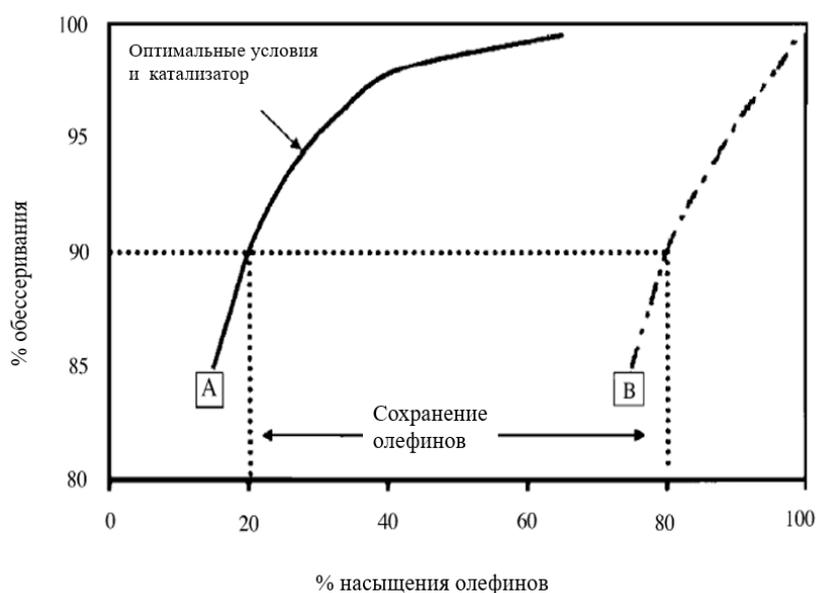


Рисунок 1.4 – Селективность процесса SCANfining по сравнению с обычной гидроочисткой [14]

Кроме того, большую популярность как за рубежом, так и в нашей стране, получил процесс селективного обессеривания БКК в процессе каталитической дистилляции [12, 16, 19].

Каталитическая ректификация сочетает разделение бензина каталитического крекинга на несколько фракций путём ректификации и каталитического гидрообессеривания в одной и той же колонне, содержащей катализаторы обессеривания [16]. Каталитическая ректификация позволяет перерабатывать различные фракции БКК отдельно друг от друга при наиболее подходящих условиях в ходе одного и того же процесса. Фактически, условия работы гидрообессеривающей колонны определяются фракционным составом бензина.

Лёгкая фракция БКК, содержащая олефины и наиболее реакционноспособные сернистые соединения, контактируют с катализатором обессеривания при сравнительно низкой температуре на верху колонны (рисунок 1.5).



Рисунок 1.5 – Принципиальная схема процесса CDHDS (CDTECH)

Данный процесс также позволяет получать очищенный от серы БКК с потерей октанового числа, не превышающей 2 пунктов по исследовательскому методу.

Рассмотренные выше технологии получили широкое распространение как в нашей стране, так и за рубежом. Однако они имеют ряд недостатков, которые создают необходимость поиска новых технологий селективного обессеривания БКК [12, 14, 16]:

1. Поскольку для качественной очистки легкого бензина от серы необходимо четко отделить от него тиофен, процессы становятся очень чувствительными к колебанию фракционного состава сырья;

2. Реакции рекомбинации между сероводородом и олефинами, приводящие к образованию меркаптанов, увеличивают массовую долю серы в продукте, что может привести к производству брака или необходимости вовлечения в состав товарного бензина большего количества более дорогостоящих компонентов;

3. Необходимость затрат тепла и других ресурсов на процессы фракционирования БКК.

### 1.2.2 Современные катализаторы гидроочистки БКК

Для гидроочистки бензина каталитического крекинга большее распространение получили CoMo-сульфидные катализаторы гидроочистки, поскольку они имеют меньшую гидрирующую активность, нежели NiMo-системы [12, 20-22]. Однако классические катализаторы этого типа так или иначе имеют низкую селективность реакций обессеривания по отношению к реакциям гидрирования (ДС/ГИД селективный фактор) при высоких уровнях конверсии сернистых соединений (рисунок 1.6) [16, 23]. Поэтому исследовательскими группами активно ведется поиск новых методов увеличения ДС/ГИД селективного фактора подобных катализаторов.

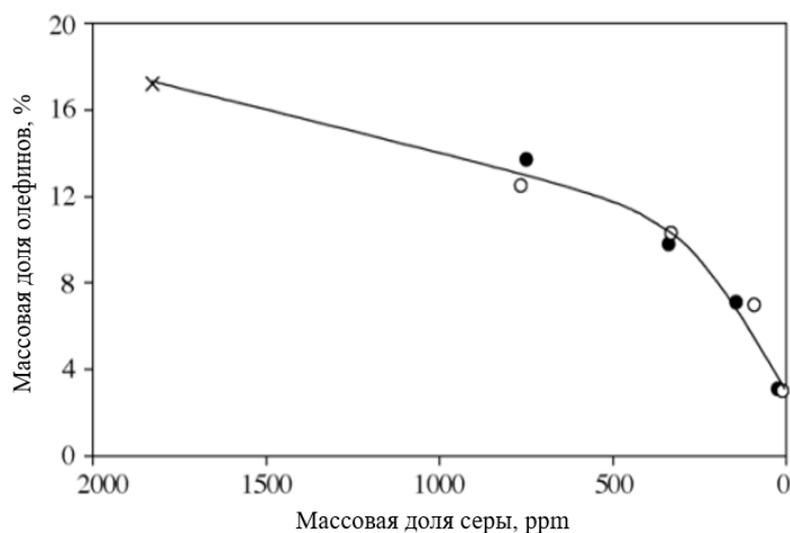


Рисунок 1.6 – Зависимость содержания олефинов от остаточной массовой доли серы на CoMo-катализаторе [21]

Значительное количество работ посвящено влиянию носителя на ДС/ГИД селективный фактор CoMo-катализаторов [12, 24-28]. Наибольший ДС/ГИД селективный фактор проявляют катализаторы, нанесенные на MgO [26], а также гидротальцит и его модификации [27]. Кроме того, сохранение октанового числа бензина возможно путем добавления в состав оксида алюминия, используемого в качестве носителя, цеолита HZSM-5 [28]. Однако данный эффект обуславливается не снижением гидрирующей активности, а протекающими реакциями изомеризации алканов.

Другим эффективным способом увеличения ДС/ГИД селективного фактора катализаторов гидроочистки БКК является ввод щелочных и щелочно-земельных

металлов, в первую очередь калия, в состав активной фазы катализатора [29-31]. Несмотря на то, что калий подавляет активность гидрирующих реакционных центров на поверхности катализаторов в большей степени, чем обессеривающих, его применение снижает обессеривающую активность катализаторов [30, 31]. Исходя из этого, основным недостатком существующих селективных катализаторов гидроочистки является заметное снижение обессеривающей активности при увеличении селективности.

### 1.3 Альтернативные способы обессеривания углеводородных фракций

Все существующие способы удаления сернистых соединений из нефтепродуктов основаны на различиях в химических или физико-химических свойствах между сернистыми соединениями и углеводородами. Наиболее часто в литературе рассматриваются следующие альтернативные методы обессеривания [32]:

- Окислительное обессеривание;
- Экстракционное обессеривание (чаще всего совмещается с окислительным для увеличения селективности);
- Биологическое обессеривание;
- Адсорбционное обессеривание.

Окислительное обессеривание достаточно давно применяется в процессах удаления химически активных сернистых соединений из нефти и нефтепродуктов. Распространение получили процесс каталитического окисления сероводорода в нефти [33, 34], а также окислительная демеркаптанализация нефтепродуктов, реализованная, например, в процессе «Merox» [35, 36]. Однако данные технологии направлены на снижение коррозионной агрессивности углеводородных потоков, и снижение массовой доли общей серы не является их основной задачей. Однако известно, что даже наиболее трудноудаляемые сернистые соединения способны к окислению с образованием полярных сульфоксидов и сульфонов [37].

Окисление сернистого соединения до соответствующего сульфона значительно увеличивает его полярность и температуру кипения, что делает возможным его извлечение из углеводородной среды путем экстракции, адсорбции или перегонки [38, 39].

В качестве окислителей могут применяться как сильные неорганические окислители, такие как пероксосульфатная кислота [32], феррат калия [40], так и органические пероксосоединения [39, 41]. Однако наиболее подробно исследована возможность применения в качестве окислителя перекиси водорода с использованием в качестве среды для окисления карбоновых кислот, а в качестве катализаторов соединений переходных металлов или полиоксиметаллатов [42-45]. Кроме того, катализаторы окисления могут выступать и в качестве адсорбентов для полярных продуктов окисления. Авторы [45] показали, что использование в качестве катализатора окисления  $H_3PW_{12}O_{40}$ , нанесенного на SBA-15, позволяет не только обеспечить конверсию дибензотиофена более 90 %, но и полностью адсорбировать продукты окисления на катализаторе.

Помимо адсорбционного удаления продуктов окисления, чаще всего рассматривается возможность их извлечения из углеводородной фазы методом экстракции. Растворители, применяемые для экстракции, должны быть полярными для обеспечения селективности экстракции, в качестве перспективных кандидатов рассматриваются метанол, диметилсульфоксид, диметилформамид и ацетонитрил [16, 42]. Однако наиболее перспективным вариантом для экстракции является применение ионных жидкостей для извлечения сульфонов, поскольку ионные жидкости отличаются крайне высокой полярностью, нелетучи и обладают высокой растворяющей способностью [46, 47]. В качестве таких экстрагентов предлагается использовать как классические фторсодержащие ионные жидкости, так и более безопасные соединения, например тиоцианаты или ацетаты алкилпиридиния [48].

Однако все вышеперечисленные решения присутствуют только в литературе и не получили промышленного распространения. Этому есть несколько причин [32]. Во-первых, активные окислители, обеспечивающие достаточную конверсию сернистых соединений, являются недостаточно селективными, что приводит к

потерям и ухудшению качества нефтепродуктов. Эта проблема является очень важной для БКК, который обладает низкой антиокислительной стабильностью. Во-вторых, даже применение самых высокоселективных экстрагентов приводит к потерям углеводородов на экстракции.

Технологии обессеривания с применением микроорганизмов также не получили распространения, однако в данном случае основной ограничивающий их фактор – это низкая скорость протекающих реакций, которая зависит от метаболизма бактерий и не может быть изменена в широком диапазоне [49]. Например, бактерии родов *rhodococcus* и *pseudomonas* обеспечивают конверсию серы в дизельном топливе на уровне 85-90 % за 24 часа [50, 51]. Основной механизм биообессеривания ДБТ представлен на рисунке 1.7.

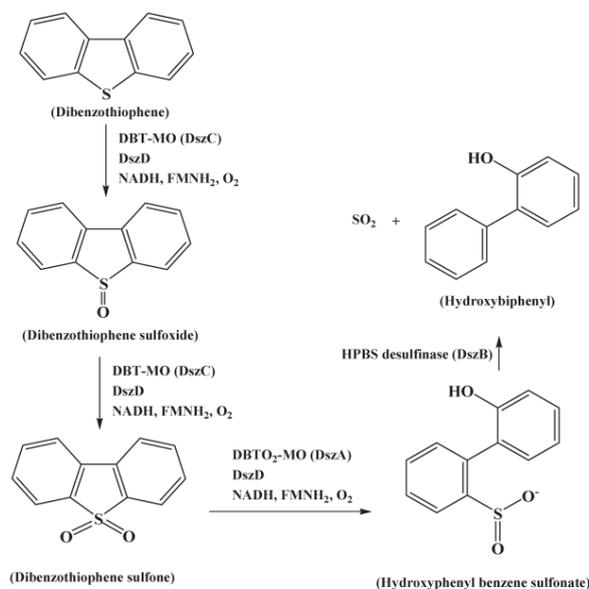


Рисунок 1.7 – Механизм биообессеривания [52, 53]

Как видно, в ходе данных процессов образуются кислородсодержащие и кислотные органические вещества, которые могут ухудшить показатели качества нефтепродуктов.

Технологии адсорбционного обессеривания являются более близкими с технической точки зрения к существующим процессам нефтепереработки. Основная задача, которую необходимо решить при создании таких технологий – разработка селективных к сернистым соединениям сорбентов, применение которых не будет приводить к значительным потерям углеводородов. В первую очередь

такие исследования направлены на поиск сорбентов, селективных по отношению к трудноудаляемым сернистым соединениям – ДБТ и его производным (например, 4,6-ДМДБТ). Такими адсорбентами являются, например, активированные угли с окисленной поверхностью и добавками меди или железа [32, 54-56], цеолиты, модифицированные медью и серебром [57, 58] и др. Однако невысокая селективность адсорбентов по сернистым соединениям в присутствии значительного количества олефиновых и ароматических углеводородов в настоящее время не позволяет адсорбционными технологиями получить широкое распространение для очистки нефтяных фракций от ароматических сернистых соединений.

На фоне этого широко исследуются возможности применения технологий, совмещающих в себе несколько физико-химических принципов удаления сернистых соединений. Среди них одной из наиболее перспективных является технология реакционно-адсорбционного обессеривания сернистых соединений.

## **1.4 Реакционно-адсорбционное обессеривание**

### **1.4.1 Основные принципы и механизм процесса реакционно-адсорбционного обессеривания**

Процесс реакционно-адсорбционного обессеривания основан на поглощении адсорбентом веществ за счет химического взаимодействия. При удалении сернистых соединений, соответственно, происходит сульфидирование сорбента. В процессах очистки углеводородных газов данный процесс применяется для удаления сероводорода и других легких серосодержащих примесей из газов [59] с использованием сорбентов на основе оксидов цинка и меди. Однако в последние годы процесс реакционно-адсорбционного обессеривания рассматривается в качестве альтернативы процессу гидроочистки жидких нефтепродуктов, за счет возможности удаления и ароматических сернистых соединений [32]. Для реализации такой задачи необходимо гидрирование молекулы сернистого соединения с выделением сероводорода с последующим его поглощением

сорбентом (рисунок 1.8). Поэтому современные сорбенты процесса реакционно-адсорбционного обессеривания представляют из себя бифункциональные системы. Эффективность подобных систем позволяет не только получать товарные моторные топлива, но и сырье для работы топливных ячеек с массовой долей серы не более 0,1 ppm [60].

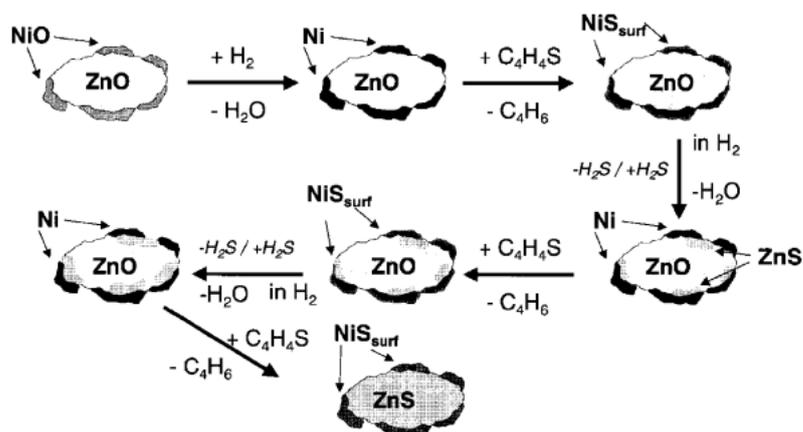


Рисунок 1.8 – Механизм процесса реакционно-адсорбционного обессеривания на примере тиофена [16]

В качестве металла, отвечающего за гидрогенолиз сернистых соединений, чаще всего рассматривается никель, тогда как для накопления серы и авто-регенерации никеля практически всегда применяется оксид цинка. При этом авторами [61] и [62] проведены термодинамические расчеты характеристик адсорбции тиофена на поверхности адсорбентов различного состава. Установлено, что энергии адсорбции тиофена на различных поверхностях убывают в следующем ряду: Cr (100) > Mo (100) > Co(100) ≈ Ni (100) > Cu (100) > Au (100) ≈ Ag (100). При этом авторы [61] утверждают, что слишком высокая активность хрома и молибдена будет препятствовать регенерации сорбентов, поэтому в качестве оптимального металла активной фазы следует рассматривать кобальт, никель и медь. При этом в качестве компонента для авто-регенерации активной фазы наибольшей эффективностью обладают ZnO, MnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [62].

Для установления более детального механизма протекания процесса реакционно-адсорбционного обессеривания тщательно изучена конфигурация и характеристики адсорбции молекул сернистых соединений, в первую очередь тиофена, на различных поверхностях никеля [63-67]. Для поверхностей (1 0 0) и (1

1 0) наиболее предпочтительные позиции характеризуются высокой энергией адсорбции 1,42-2,88 эВ и низкой высотой (1,75-1,88 Å). Наиболее предпочтительными геометриями адсорбции являются bri45 и hol45 (рисунок 1.9). Как видно, ароматическое кольцо во всех случаях расположено параллельно поверхности никеля.

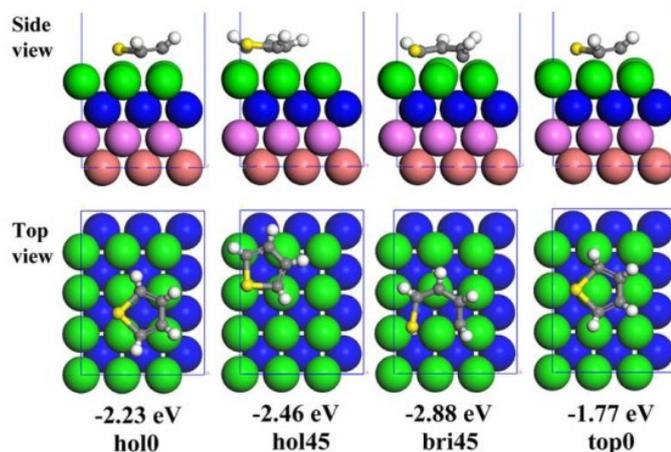


Рисунок 1.9 – Оптимизированные адсорбционные структуры тиофена на поверхности Ni (1 0 0) [63]

Авторы [64] сравнивают механизмы реакций обессеривания тиофена, протекающие на поверхностях Ni(1 0 0) и Ni(1 1 0). На поверхности Ni(1 0 0) данный процесс для всех конфигураций адсорбции протекает с образованием фрагменты S и C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> без значительного энергетического барьера, тогда как на поверхности Ni(1 1 0) для наиболее стабильная адсорбционная конфигурация приводит к образованию тиола с энергией активации 0,7 эВ. При этом в данном случае не рассматривается возможное присутствие водорода. Авторы [67] смоделировали начальную стадию процесса гидрогенолиза тиофена на поверхности Ni(1 0 0) и показали, что процесс гидрирования молекулы тиофена имеет большой энергетический барьер (0,98 эВ) нежели прямой разрыв связи C-S, что еще раз подтверждает механизм прямого обессеривания молекулы тиофена, предложенный выше. При сравнении характеристик адсорбции тиофена на поверхности Cu(1 0 0) и Ni(1 0 0) авторы [63] установили, что адсорбция тиофена на меди протекает намного слабее (энергия адсорбции 0,24-0,47 эВ).

В работах [68, 69] авторы моделируют адсорбцию и обессеривание тиофена на Ni-Zn кластерах различного состава. В работе [68] установлено, что

характеристики адсорбции тиофена на поверхности кластеров  $\text{Ni}_{13}$  и  $\text{ZnNi}_{12}$  являются сопоставимыми, при этом цинксодержащий кластер характеризуется чуть большими энергиями адсорбции (2,21-2,57 эВ и 2,46-2,61 эВ соответственно). Авторы [69] досконально рассмотрели процесс обессеривания тиофена на кластере  $\text{Zn}_3\text{NiO}_4$  в присутствии водорода и показали, что после прямого обессеривания никеля процесс переноса атома серы с никеля на цинк может происходить двумя путями, при этом путь прямого переноса без участия водорода чуть более энергетически выгоден нежели гидрогенизация сульфида никеля с последующим поглощением сероводорода цинком (0,634 эВ и 0,859 эВ соответственно).

Экспериментально механизм преимущественного прямого обессеривания тиофена без гидрирования ароматического кольца подтвержден авторами [70], которые провели данную реакцию в условиях глубокого вакуума на поверхности  $\text{Ni}(1\ 1\ 1)$ . Кроме того, авторы показали, что основным углеводородным продуктом реакции в данных условиях является бутен, поскольку поверхностный водород неактивен в реакциях гидрирования олефинов.

Наиболее подробное экспериментальное исследование механизма и кинетики обессеривания тиофена на  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Ni}/\text{ZnO}$  адсорбентах провела группа авторов [71, 72]. В работе [71] показано различие между механизмами реакций обессеривания тиофена на адсорбентах  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Ni}/\text{ZnO}$ . В случае  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  в начале процесса происходит быстрое образование поверхностного сульфида никеля, после чего начинается стадия медленного сульфидирования объема частиц, при этом полученные данные описываются уравнением скорости реакции первого порядка по никелю и по тиофену. В случае  $\text{Ni}/\text{ZnO}$  механизм реакции более сложный, и включает в себя стадии быстрого поверхностного сульфидирования никеля, контролируемое зародышеобразованием сульфидирование поверхности  $\text{ZnO}$ , а затем сопровождающееся снижением скорости реакции сульфидирование объема частиц. В исследовании [72] авторы демонстрируют отсутствие  $\text{H}_2\text{S}$  в процессе обессеривания тиофена на  $\text{NiO}/\text{ZnO}$ . Это свидетельствует, что стадия переноса серы с никеля на оксид цинка является более быстрой нежели стадия обессеривания молекулы тиофена. Поэтому лимитирующей стадией в начале процесса авторы

считают только стадию расщепления молекулы тиофена, а после завершения сульфидирования поверхности скорость реакции контролируется наравне стадиями диффузии и обессеривания тиофена. Для NiO/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> сорбентов также установлено, что кинетика реакции обессеривания тиофена подчиняется уравнению первого порядка [73].

Интересным является изменение механизма обессеривания в случае перехода к более сложным сернистым соединениям. Авторами [74] показано, что при обессеривании дибензотиофена с применением адсорбента Ni/ZnO в среде водорода циклогексилбензол является основным продуктом реакции в начале процесса, тогда как после сульфидирования поверхности никеля в продуктах реакции обнаруживается как циклогексилбензол, так и бифенил при условии снижения обессеривающей активности (рисунок 1.10).

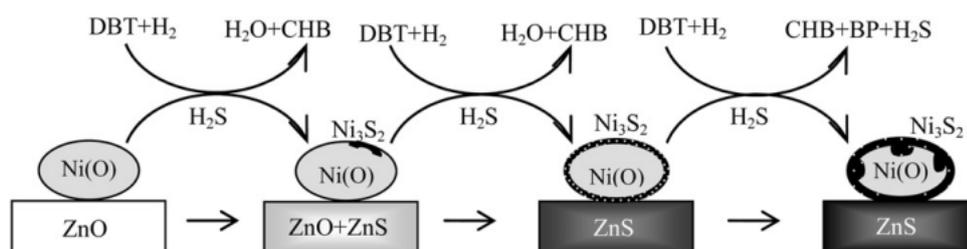
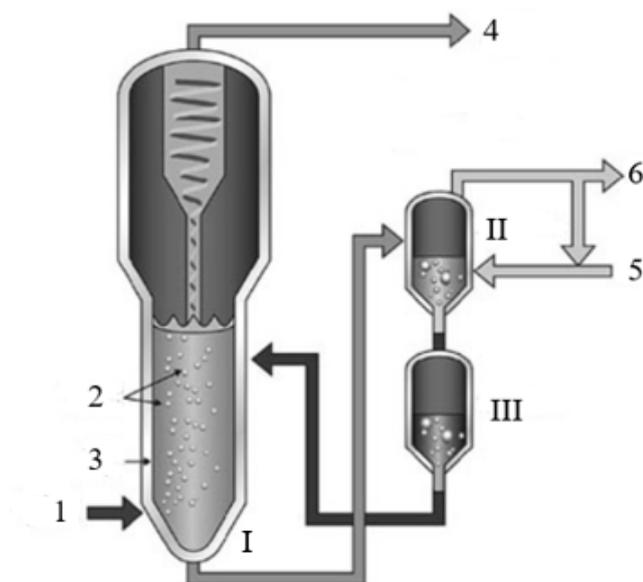


Рисунок 1.10 – Механизм реакционно-адсорбционного обессеривания дибензотиофена на Ni/ZnO в присутствии водорода [80]

Данный механизм был косвенно подтвержден в работе [75]. Было установлено, что Ni/ZnO сорбент в похожих условиях обеспечивает конверсию нафталина вплоть до 100 %, при этом конверсия ДБТ снижается в присутствии нафталина и наоборот.

Процесс реакционно-адсорбционного обессеривания для углеводородных фракций в промышленности реализован в рамках технологии S Zorb (ConocoPhillips). Данные установки предназначены для обессеривания не только бензиновых, но и дизельных фракций, до уровня содержания серы 10 ppm и ниже [76]. Процесс реализуется в реакторе с псевдоожиженным слоем адсорбционно-каталитической системы, что позволяет регенерировать адсорбент в непрерывном режиме. Принципиальная схема реакторно-регенераторного блока процесса S Zorb представлена на рисунке 1.11. После поглощения серы из потока сырья,

отработанный адсорбент сначала поступает в регенератор, где окисляется кислородом воздуха, а после этого в аппарат реактивации, где происходит восстановление окисленного никеля до металлического. Сера, поглощенная адсорбентом, окисляется в регенераторе до оксидов серы. Благодаря такой технологии процесс реализуется непрерывно, а межремонтный срок работы составляет 4-5 лет [76].



1 – сырье; 2 – пары сырья; 3 – адсорбент; 4 – продукт; 5 – воздух; 6 – газы регенерации

I – реактор; II – регенератор; III – узел реактивации сорбента

Рисунок 1.11 – Реакторно-регенераторный блок S Zorb [76]

В качестве адсорбционно-каталитической системы в данном процессе используется микросферический  $\text{Ni/ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  композит. Технология характеризуется довольно жесткими параметрами процесса: температура 340-500 °С, давление 0.7-2.1 МПа, МСПС 4-10 ч<sup>-1</sup>, но несмотря на это, потребление водорода при обессеривании бензиновых фракций каталитического крекинга в 2-3 раза меньше, чем у классических процессов гидроочистки [76].

Наибольшее распространение процесс Z Sorb получил для обессеривания бензиновых фракций, в том числе бензина каталитического крекинга [77]. Первая установка подобного типа работает в штате Техас с 2001 года [78], а в КНР, по состоянию на 2019 год, количество таких установок составляет 32 [76].

### 1.4.2 Состав адсорбентов и известные закономерности «структура-свойство»

В первую очередь адсорбенты, которые рассматриваются в рамках исследований, можно разделить на 2 типа – массивные и нанесенные. Массивные сорбенты, как правило имеют большую емкость по сере, тогда как нанесенные обладают лучшими механическими характеристиками. Кроме того, взаимодействие между носителем и активными металлами дает возможность регулировать эффективность нанесенных адсорбентов.

В работе [79] рассматривается эффективность Ni/ZnO сорбентов, нанесенных на различные оксиды ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ ). Все исследованные образцы получены методом замешивания, массовая доля носителя составляла 50 %, а мольное соотношение Zn/Ni 0,4. При обессеривании модельного сырья, содержащего 2000 ppm тиофена в пересчете на серу установлено, что максимальную эффективность проявил оксид титана (емкость по сере 12,3 мг S/г), однако данное значение является низким и сопоставимо с емкостью худшего образца (Ni/ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 11,7 мг S/г). Авторы связали различия в активности адсорбентов со разным уровнем взаимодействия между активной фазой и носителем, а также с льюисовской кислотностью образцов.

Оксид алюминия, наравне с оксидом кремния, часто рассматривается как носитель для адсорбентов процесса реакционно-адсорбционного обессеривания. Авторы [80] провели сравнение активности разных модификаций оксида алюминия в составе сорбентов в процессе обессеривания модельного сырья, содержащего ДБТ и 4,6-ДМДБТ. При поверхностной концентрации никеля 5 ат/нм<sup>2</sup> для всех образцов было установлено, что удельная активность адсорбентов, приведенная на единицу площади поверхности, снижается в ряду: Ni/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ~ Ni/ $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  > Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , тогда как Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  проявил наилучшую абсолютную активность (полное удаление ДБТ и 4,6-ДМДБТ за время эксперимента). Авторы статьи связали данные эффекты с дисперсностью никеля и кислотностью оксидов алюминия.

Однако наиболее распространенными носителями для адсорбентов процесса реакционно-адсорбционного обессеривания являются алюмосиликаты или другие  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  композиции [81-83]. Для приготовления адсорбентов использовались

окись алюминия и силикагель [81], диатомит и псевдобемит [82, 83]. Активная фаза наносилась путем соосаждения на готовый носитель. С применением таких адсорбентов авторам удалось достичь конверсии тиофена на уровне более 90 % при температурах процесса 370-400 °С в широком диапазоне давлений (0,5-2,5 МПа). Однако емкость сорбентов оказалась крайне невысокой (менее 10 мг S/г), что может быть связано со способом нанесения активной фазы и полученной в результате низкой дисперсностью. В работе [84] та же научная группа использовала цеолит HY как компонент носителя (50 % мас.). Его использование позволило достичь емкости по сере на уровне 13 мг S/г при уровне конверсии тиофена 93 %.

Существуют также отдельные работы, в которых в качестве возможных носителей для адсорбентов рассматриваются активированные угли [85] или мезоструктурированные оксиды кремния SBA-15 и KIT-6 [86]. С использованием активированного угля исследователям [85] удалось получить сорбенты с емкостью 40-100 мгS/г, обеспечивающих конверсию сернистых соединений близкую к 100 %. В свою очередь с применением мезоструктурированных оксидов кремния исследователям удалось получить дизельное топливо с содержанием серы менее 0,1 ppm в качестве сырья для топливных ячеек.

Массивные сорбенты чаще всего готовятся методами соосаждения или замешивания [71, 72, 87]. Емкость таких систем по сере может составлять до 500 мг S/г.

Кроме того, существует ряд работ, посвященных синтезу структурированных оксидов цинка и их применению для получения высокоэффективных сорбентов. Были проведены исследования по применению ZnO с регулируемым размером пор [88], со структурой «клубков» [89] или нанонитей [90]. Например, использование мезопористого оксида цинка со средним диаметром пор 17,6 нм обеспечило конверсию сернистых соединений на уровне 98,5 % при обессеривании бензина вторичных процессов [88], а применение ZnO «клубковой» структуры (рисунок 1.12) достигнуть емкости 189 мг S/г.

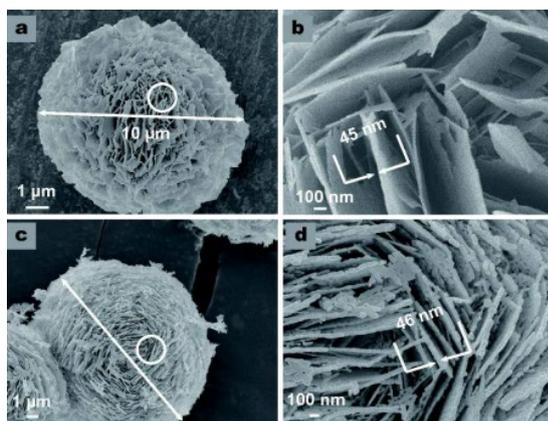


Рисунок 1.12 – Снимки оксида цинка со структурой «клубок» [90]

Существует значительное количество исследований, оценивающих влияние способов получения и состава сорбентов на их обессеривающую активность и емкость по сере [87, 91-96]. Влияние способа приготовления на характеристики сорбента подробно изучено для всех типов сорбентов и носителей. Для массивных сорбентов тщательно исследовано влияние размеров частиц оксида цинка на их емкость по сернистым соединениям [91, 92]. Например, в работе [92] показано, что увеличение среднего размера частиц с 8 до 30 нм снижает емкость сорбента с 84 мг S/г практически до 0 мг/г при учете, что необходимая концентрация серы в продукте составляет 1 мг/л. Основными причинами такого эффекта является снижение дисперсности никеля с увеличением размеров кристаллитов оксида цинка, а также ухудшение массопереноса между никелем и цинком (рисунок 1.13).

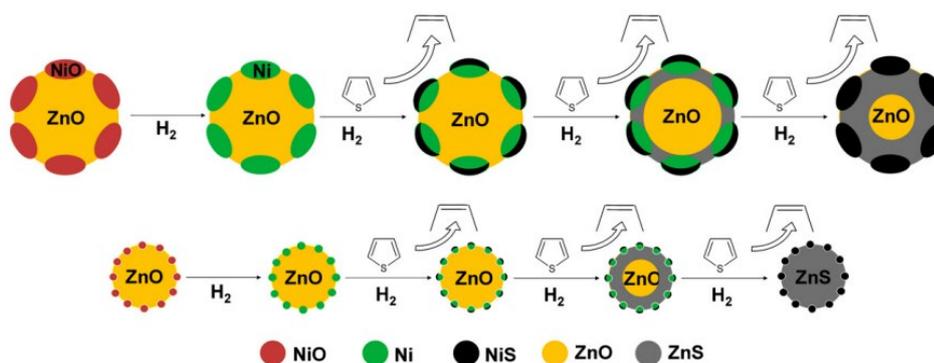


Рисунок 1.13 – Механизм реакционно-адсорбционного обессеривания в зависимости от среднего размера частиц ZnO [92]

При синтезе нанесенных сорбентов методом соосаждения, температура и концентрация ионов металлов в растворе также оказывает значительное влияние на эффективность сорбентов [93]. Например, для Ni/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> сорбента емкость достигает 40 мг S/г при требуемом уровне конверсии сернистых

соединений в дизельном топливе 99 % при температуре соосаждения 20 °С и концентрации металлов в растворе 0,2 моль/л. При этом увеличение температуры до 60 °С снижает емкость сорбента до 11 мг S/г, а увеличение концентрации до 0,6 моль/л – до 3,7 мг S/г. Поскольку никель в данном исследовании вносился в сорбент на стадии соосаждения, оптимальные условия обеспечивали наибольшую дисперсность частиц активной фазы, что и определило обессеривающую эффективность сорбентов. Положительное влияние высокой дисперсности как никелевых, так и цинковых частиц на эффективность сорбентов в процессе обессеривания также подтверждается и для систем, нанесенных на оксид алюминия [94, 95].

Крайне негативно на активность сорбентов сказывается высокое остаточное содержание натрия [96]. Снижение концентрации натрия в Ni/ZnO сорбенте с 0,38 до 0,03 % мас. позволяет увеличить конверсию сернистых соединений в дизельном топливе с 46 % до практически 100 %. Данный эффект объясняется негативным влиянием натрия на текстурные характеристики, а также снижением дисперсности активной фазы и уменьшением взаимодействия между никелем и цинком.

При анализе литературы было установлено, что у разных научных групп нет единого мнения о необходимости предварительного восстановления сорбентов перед испытанием. Некоторые авторы утверждают [72, 87], что восстановление, необходимое для активации никеля произойдет в начале процесса обессеривания в условиях эксперимента, а предварительное восстановление приводит к образованию Ni-Zn сплавов и ухудшает стабильность сорбентов. В других исследованиях [97-99] показано, что предварительное восстановление, наоборот, увеличивает эффективность сорбентов. Судя по всему, направление данного эффекта зависит от состава сорбента и условий эксперимента. Однако можно проследить, что чаще всего о негативном влиянии предварительного восстановления сообщается в исследованиях массивных сорбентов, а о положительном влиянии – в исследованиях нанесенных сорбентов.

Соотношение Ni/Zn также является важным фактором, определяющим эффективность адсорбентов. В работе [100] показано, что для массивного Ni/ZnO

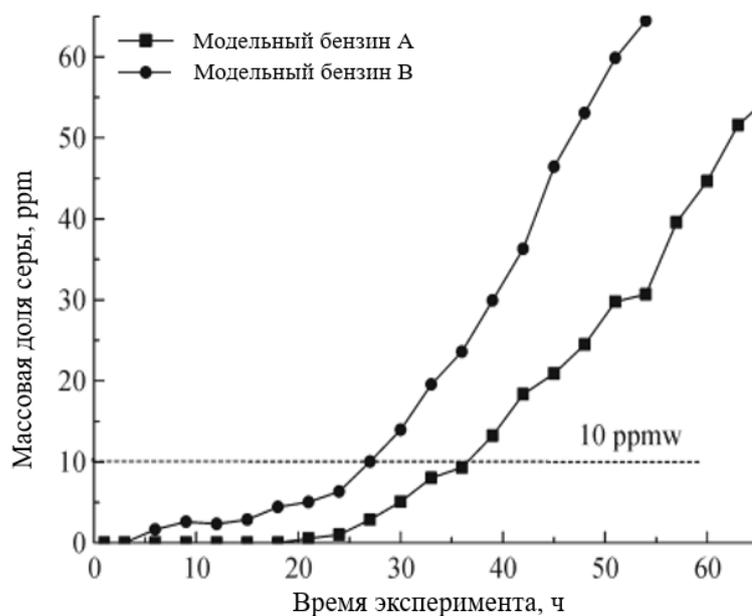
сорбента при обессеривании дизельного топлива наилучшим соотношением является мольное соотношение Ni:Zn=4:6.

В результате представленного выше анализа литературы были выявлены следующие закономерности: повышение массовой доли активных металлов, увеличение дисперсности частиц никелевой активной фазы и оксида цинка, лучший контакт между никелевыми и цинковыми частицами, а также высокая льюисовская кислотность увеличивают обессеривающую активность сорбентов и их емкость по сере.

### **1.4.3 Реакционно-адсорбционное обессеривание БКК**

Поскольку никель является металлом, активным в реакциях гидрирования, при реакционно-адсорбционном обессеривании БКК происходит гидрирование олефинов [99, 101, 102]. Поэтому для обессеривания БКК с минимальной потерей октанового числа необходимо улучшение ДС/ГИД селективного фактора применяемых адсорбентов. Для этого, в свою очередь, необходимо понимание механизмов влияния различных параметров на ДС/ГИД селективный фактор адсорбентов. Однако при анализе литературы не удалось обнаружить каких-либо систематических исследований в данной области, а существующие работы направлены на применение какого-то одного способа с целью увеличения ДС/ГИД селективного фактора адсорбентов.

В первую очередь необходимо отметить, что присутствие олефинов в составе сырья снижает обессеривающую активность адсорбентов (рисунок 1.14), поскольку процессы обессеривания и гидрирования протекают на одних и тех же активных центрах [103, 104].



А – не содержал олефинов; В – содержал 15 % изопентена  
 Рисунок 1.14 – Влияние присутствия олефинов в составе сырья на обессеривающую активность Ni/ZnO сорбента

В работе [105] рассматривается влияние загрузки никеля на обессеривающую активность Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> систем в обессеривании БКК с массовой долей серы 450 ppm. Показано, что зависимость является экстремальной, и максимальная активность достигается при загрузке 16 % оксида никеля (рисунок 1.15). Авторы объясняют данный эффект снижением дисперсности никелевых частиц при увеличении его концентрации выше 16 %, однако не рассматривают изменение гидрирующей активности для данных образцов.

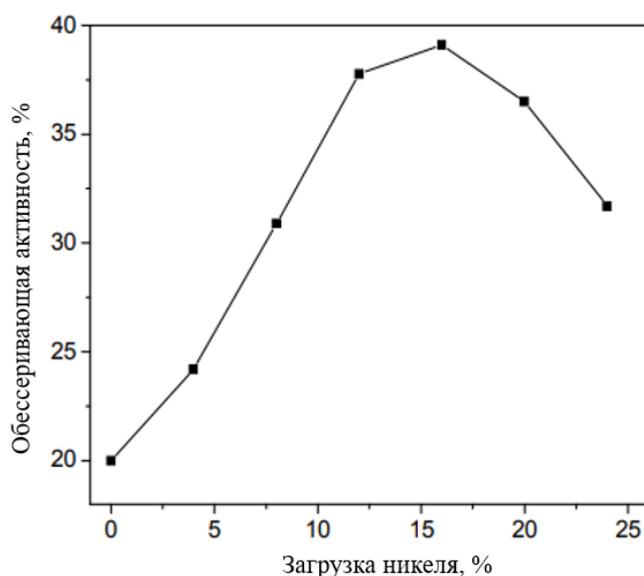


Рисунок 1.15 – Зависимость обессеривающей активности от массовой доли никеля [105]

Авторы работ [95, 106-108] проводили обессеривание БКК в реакторе с псевдоожиженным слоем с использованием адсорбента Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Было изучено влияние условий процесса реакционно-адсорбционного обессеривания на обессеривающую и гидрирующую активность сорбентов, а также на их емкость. Было установлено, что увеличение температуры с 250 до 400 °С, повышение давления с 1 до 3 МПа и снижение ОСПС с 10 до 5,64 ч<sup>-1</sup> в отдельности приводит к увеличению обессеривающей активности и емкости сорбентов. Гидрирующая активность также увеличивается при повышении давления и снижении ОСПС, однако зависимость данного параметра от температуры является экстремальной, и минимальная гидрирующая активность была обнаружена при 325 °С. В оптимальных условиях исследователям удалось достичь емкости адсорбента по сере 11,1 мг S/г при конверсии серы 94 % и снижении массовой доли олефинов на 1,05 %, что соответствовало снижению октанового числа по исследовательскому методу (ОЧИ) на 1,3 пункта.

Распространенным способом поддержания октанового числа БКК в процессе реакционно-адсорбционного обессеривания является изменение состава сорбента. Среди них можно выделить 3 основных подхода:

1. Подавление гидрирующей функции сорбента путем отравления активной фазы, например, добавкой оксида кальция [109]. Несмотря на то, что обессеривание БКК на 1%Ca-Ni-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> приводит к снижению массовой доли олефинов на 8,4 %, авторы утверждают, что такое снижение приведет к потере ОЧИ 0,2 пункта.

2. Поддержание октанового числа обессеренного БКК за счет ароматизации части углеводородов в его составе. Данного эффекта можно добиться путем ввода в состав адсорбента цеолита HZSM-5 [110, 111] или синтезе носителя алюминатным способом для повышения брэнстедовской кислотности адсорбента [112]. Например, в случае обессеривания низкосернистого БКК на Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-5 адсорбенте удастся компенсировать снижение массовой доли олефинов на 6,5 % увеличением массовой доли ароматических углеводородов на 3 %. Однако у данного подхода есть существенный недостаток –

содержание ароматических углеводородов жестко регламентируется для товарных бензинов, поэтому дополнительная ароматизация БКК приведет к снижению максимально возможной доли его вовлечения в товарный пул.

3. Замена активного металла с никеля на медь. В ряде работ рассматривается возможность применения медь-цинковых адсорбентов для селективного обессеривания БКК, поскольку считается, что гидрирующая активность меди ниже, чем никеля [113, 114]. Авторам удалось синтезировать сорбент, который обеспечил обессеривающую активность более 90 % в процессе переработки низкосернистого БКК, при этом снижение массовой доли олефинов составило 2,0 %. Однако авторы демонстрируют и снижение содержания ароматических углеводородов на 2,0 %, что негативно скажется на октановом числе БКК.

Сравнение характеристик и эффективности лучших адсорбентов, рассмотренных в литературе для обессеривания БКК, представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Сравнение характеристик и эффективности адсорбентов

Адсорбент	Лит.	Сырье, сод. серы	T, °C	P <sub>H<sub>2</sub></sub> , МПа	ОСПС/МСПС, ч <sup>-1</sup>	ДС, %	ГИД, %	ДС/Г ИД СФ	Емкость, мгS/ГMe
Cu/ZnO	[115]	Мод. БКК, 107,3 ppm	300	1,0	2,0	60,0	24,0	3,34	84,8
Ni/ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	[81]	Мод. БКК, 3500 ppm	390	1,0	11,4	99,7	–	–	–
Ni (20%)/ZnO	[104]	Мод. БКК, 100 ppm	400	1,0	60,0	100,0	36,0	15,48	382,4
Ni (14%)/ZnO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[106]	Реал. БКК, 525 ppm	370	2,0	7,6	99,8	32,4	15,87	163,4
Ni-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Diatomite	[116]	Мод. БКК, 2000 ppm	400	1,0	4,0	95,0	35,8	6,76	20,1
Ni (9.1 %)Pb/ZnO-diatomite-ZSM-5	[113]	Мод. БКК, 220,4 ppm	425	0,5	3,0	97,7	84,4	2,03	18,7
Ni/ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	[111]	Реал. БКК, 110 ppm	360	0,5	1,0	97,0	22,6	13,7	-
Ni/ZnO-Zn <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	[112]	Реал. БКК, 227 ppm	320	0,8	6,0	93,3	11,4	22,5	68,4
Ca-Ni-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	[109]	Реал. БКК, 243 ppm	420	2,9	10,8	97,0	15,2	21,3	114,0

Можно отметить, что реакционно-адсорбционное обессеривание БКК чаще всего проводится в диапазоне температур 300-425 °С и при давлении 0,5-3,0 МПа. Однако скорость подачи сырья может изменяться в широких пределах (1-60 ч<sup>-1</sup>), однако чаще всего обессеривание ведется в диапазон скорости подачи сырья 2-11 ч<sup>-1</sup>.

Видно, что даже при обессеривании реального БКК наблюдается значительное гидрирование олефиновых углеводородов. Для некоторых образцов достигаются значения ДС/ГИД селективного фактора более 10 единиц, однако такие результаты связаны в первую очередь с крайне высокими значениями ДС (близкой к 100 %) и переработкой сырья с невысокой массовой долей серы (до 250 ppm). При этом результатов высокоселективного реакционно-адсорбционного обессеривания высокосернистого сырья в литературе найти не удалось. Поэтому селективное реакционно-адсорбционное обессеривание БКК, полученного из негидроочищенного сырья, является новой задачей.

#### **1.4.4 Исследования и регенерация отработанных адсорбентов**

Емкость по сере адсорбентов процесса реакционно-адсорбционного обессеривания, как было показано выше, может изменяться в широких пределах в зависимости от состава адсорбентов, однако чаще всего находится в диапазоне от 1 до 300 мг S/г адсорбента. При массовой доле серы в сырье на уровне десятков и сотен ppm данная емкость представляет практическую ценность только при учете многократной регенерации адсорбентов.

Группой исследователей [117] были проведены квантовохимические расчеты характеристик окислительного удаления атомов серы с поверхности Ni (1 1 1) с образованием SO<sub>2</sub>. Результаты исследований показали, что удаление серы с концентрации 50 % ат. на поверхности никеля до концентрации 25 % ат. под действием кислорода возможно достаточно легко, тогда как удаление остальной серы достаточно затруднительно. Даже при температуре 800 °С энергия Гиббса реакции удаления серы с поверхностной концентрации 25 % ат. до 0 % ат. составляет всего -7,2 ккал/моль. Исходя из этих результатов можно сделать вывод, что удаление всей серы с поверхности никеля путем окислительной регенерации

возможно, однако полное обессеривание поверхности достигается только при высоких температурах (800 °С и более).

Авторы работы [118] провели подробные исследования химического состава отработанных образцов Ni/ZnO адсорбента после различных по продолжительности периодов эксплуатации в процессе обессеривания дизельного топлива. В результате было установлено, что сера в составе образцов, эксплуатировавшихся в течение небольших промежутков времени, содержится в первую очередь в виде ZnS, тогда как в составе образцов после большего времени эксплуатации присутствуют как ZnS, так и Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. При этом емкость адсорбента до проскока составила примерно 50 % от теоретически возможной, что свидетельствует о неполном сульфидировании активных металлов в процессе адсорбции.

Аналогичные результаты были получены и при исследовании образцов отработанного промышленного адсорбента S Zorb (Ni/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) [119]. С помощью метода РФЭС авторы установили, что доля сульфидного никеля составляет 10,0 % ат. в поверхностном слое и 3,8 % ат. в подповерхностном слое, при этом основным сульфидным компонентом является Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>.

Исследования регенерации адсорбентов чаще всего посвящены подбору оптимальных условий регенерации, обеспечивающих восстановление обессеривающей активности и емкости адсорбентов до уровня свежих образцов. В исследовании [120] подробно рассмотрены различные условия регенерации отработанного Ni/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> адсорбента для обессеривания БКК. Установлено, что оптимальными условиями регенерации, обеспечивающими поддержание обессеривающей активности на начальном уровне в течение 3 циклов регенерации, являются 530 °С и концентрация кислорода в газе для регенерации 2 % об. Однако следует отметить, что применение данного адсорбента связано с высоким уровнем гидрирования олефинов (35-40 %).

Аналогичные температурные условия (500 °С) были выбраны для регенерации отработанного цеолитсодержащего адсорбента Ni/ZnO-HY[84]. При

этом в течение 5 циклов регенераций наблюдается небольшое снижение емкости по сере с 12 до 10,5 мг S/г.

Условия регенерации промышленных адсорбентов также близки к установленным ранее (500-550 °C). В исследовании [121] подробно исследован состав поверхности отработанных и регенерированных образцов промышленного адсорбента S Zorb (Ni/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>). Результаты исследования показали не только сохранение части цинка в сульфидном состоянии, но и образование ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> соединений при регенерации адсорбента. Кроме того, в составе обнаружены небольшие количества продуктов окисления сульфидов, отличных от оксида серы (сульфатов и окисульфидов металлов). Этот результат является интересным, поскольку повышение кислотности за счет сульфатов может привести к увеличению обессеривающей активности. Этот эффект был использован авторами [122], получившими NiSO<sub>4</sub>/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> адсорбент, который имел более высокую начальную активность, чем Ni/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> аналог при меньшей массовой доле никеля в составе образца.

Исходя из рассмотренной информации можно сделать вывод, что несмотря на невозможность полного удаления серы из состава адсорбента путем окислительной регенерации при оптимальных температурах (500-550 °C), в этих условиях удастся восстановить обессеривающую активность до уровня, близкого к характеристикам свежего образца.

### **1.5 Выбор носителей для синтеза адсорбентов**

Как видно из проведенного обзора литературы, адсорбенты процесса реакционно-адсорбционного обессеривания могут являться как массивными, так и нанесенными системами. Однако в ряде исследований показано, что такие факторы, как текстурные характеристики адсорбента и дисперсность активной фазы оказывают значительное влияние на обессеривающую активность и емкость адсорбентов [92, 94, 105]. Поэтому для получения высокоселективных адсорбционно-каталитических систем целесообразно синтезировать именно

нанесенные композиты, с целью рассмотрения влияния параметров носителя и активной фазы на активность и ДС/ГИД селективный фактор. Исходя из результатов литературного обзора, наилучшие результаты в качестве носителей демонстрируют окись алюминия, а именно  $\gamma$ - и  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , поскольку именно эти модификации характеризуются значительной поверхностью и объемом пор, которые позволят нанести достаточное количество активных металлов, а также оксид кремния [106, 111]. Однако для увеличения емкости по сере и обессеривающей активности необходимо получать адсорбционно-каталитические системы с высокими концентрациями активных металлов. При синтезе нанесенных материалов пропиткой по влагоемкости массовая доля металлов всегда ограничена растворимостью прекурсоров и текстурными характеристиками носителей, поэтому целесообразным является рассмотрение структурированных материалов с высокой площадью удельной поверхности. Одними из таких материалов являются мезоструктурированные оксиды кремния, например SBA-15, которые, по опубликованным данным [86], показали свою эффективность в качестве носителей для адсорбентов процесса реакционно-адсорбционного обессеривания.

Иерархические структуры мезопористого оксида кремния в настоящее время активно рассматриваются в качестве перспективных материалов для применения в катализе, наномедицине, и адсорбционных технологиях благодаря интересным химическим и физическим свойствам, обусловленным химией поверхности и архитектурой пор [117]. Существует широкий перечень мезопористых кремнийоксидных материалов, синтезированных путем изменения применяемого поверхностно-активного вещества и схемы получения, такие как SBA, KIT, MCM, FDU и др. [118, 119]. При этом материалами, которые чаще всего рассматриваются как носители для каталитических систем, являются MCM-41 и SBA-15. Стоит отметить, что SBA-15 имеет ряд очевидных преимуществ перед другими мезоструктурированными формами оксида кремния [120]: его двойная пористость включает как внутрискелетные супермикропористые каналы, так и мезопористые каркасы (рисунок 1.16). Данный факт обеспечивает высокую устойчивость решетки по сравнению, например, с MCM-41 [121]. В связи со своими уникальными

характеристиками SBA-15 зарекомендовал себя как перспективный носитель для катализаторов риформинга, гидрогенизационных и окислительных процессов обессеривания, органического синтеза и др. [122-124].

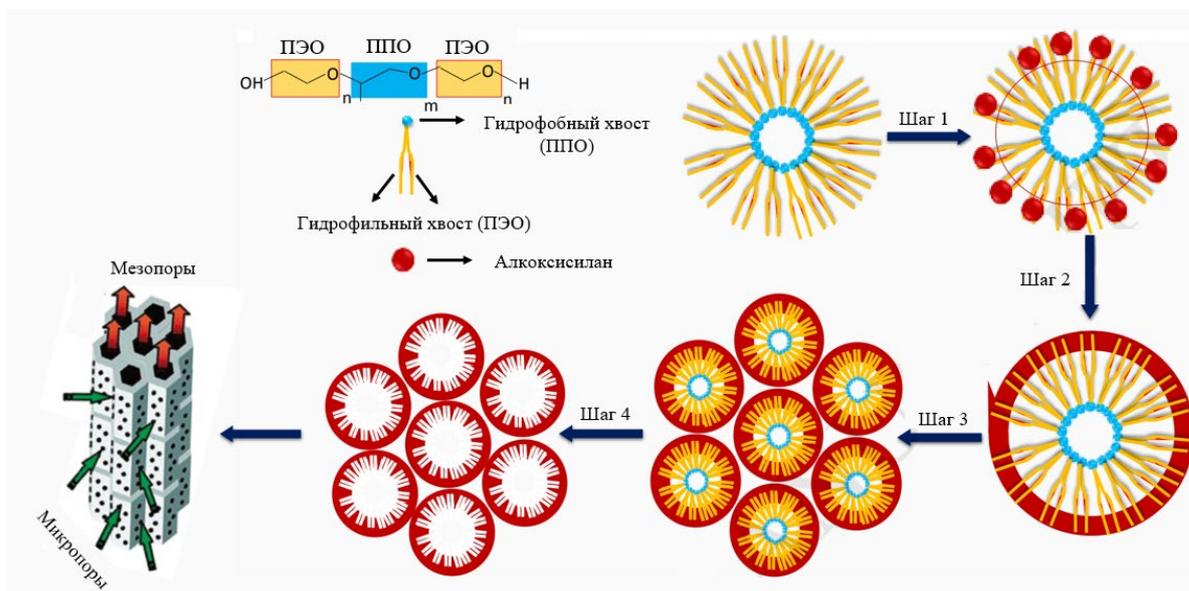


Рисунок 1.16 – Структура и схема синтеза SBA-15

В первую очередь разработчиков подобных материалов привлекают высокая удельная поверхность (500-1100 м<sup>2</sup>/г), высокая гидротермальная стабильность, доступность, дешевизна и безопасность структурообразующего агента (P123), двухмерность молекулярных сит и равномерность распределенных цилиндрических каналов с толстыми стенками (3-6 нм) [125].

Применение SBA-15 в качестве носителя для композитов процесса реакционно-адсорбционного обессеривания имеет ряд преимуществ. Большая площадь поверхности относительно силикагеля и мезопористая структура позволит получить материалы с более высокой массовой долей активного металла и отличающейся дисперсностью активной фазы при одинаковой химической природе носителя, что представляет ценность для установления размерного эффекта в реакционно-адсорбционном обессеривании. Кроме того, геометрию нанотрубок данного носителя целесообразно рассмотреть как один из способов управления размером частиц активной фазы при синтезе адсорбентов.

## 1.6 Заключение по обзору литературы

Процесс реакционно-адсорбционного обессеривания является современной перспективной альтернативой процессу гидроочистки. Его основными преимуществами являются низкое давление и потребление водорода, отсутствие сероводорода в продуктах реакции и возможность получать ультранизкосернистые нефтепродукты, пригодные для использования в топливных ячейках. Наиболее эффективными и хорошо изученными функциональными материалами для процесса реакционно-адсорбционного обессеривания являются Ni-Zn массивные и нанесенные адсорбенты.

Факторы, определяющие высокую обессеривающую активность и сорбентов, хорошо изучены в литературе. К ним относятся высокая массовая доля металлов в составе сорбента, низкая дисперсность частиц активной фазы и достаточный контакт между никелевыми и цинковыми частицами для эффективного массопереноса. Поэтому наиболее эффективные сорбенты синтезируются методами соосаждения и пропитки по влагоемкости.

Процесс реакционно-адсорбционного обессеривания интересен для селективного обессеривания БКК. Исследования показывают, что возможно получение адсорбентов, сохраняющих или незначительно снижающих октановое число бензина. Однако в литературе нет систематизированных данных по влиянию состава и характеристик адсорбентов на ДС/ГИД селективный фактор процесса обессеривания БКК. Поэтому задача определения таких зависимостей является актуальной. Поскольку дисперсность частиц активной фазы, массовая доля металлов и степень взаимодействия между ними являются факторами, определяющими обессеривающую активность сорбентов, целесообразно рассмотреть их влияние и на ДС/ГИД селективный фактор в обессеривании БКК.

Исходя из рассмотренных материалов, в качестве носителей для адсорбционно-каталитических систем следует выбрать различные модификации оксида алюминия, оксид кремния, в т.ч. мезоструктурированные материалы, например SBA-15.

## Глава 2 Объекты и методы исследования

### 2.1 Приготовление адсорбентов

Для приготовления адсорбционно-каталитических систем в качестве носителей использовали коммерческий образец  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  производства Bayer (далее -  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), силикагель производства Merck (далее –  $\text{SiO}_2$ ), мезоструктурированный оксид кремния SBA-15 (далее – SBA-15), синтезированный по методике [132]. Носитель  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  был получен прокаливанием исходного носителя  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре 900 °С в течение 3 часов и скоростью подъема температуры 5 °С/мин. Носители, содержащие оксид цинка в своем составе, были получены пропиткой по влагоемкости исходных носителей  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и SBA-15 водным раствором  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Ленреактив) с последующей сушкой при 120 °С и прокаливанием при 550 °С в течение 4 часов и скоростью подъема температуры 1 °С/мин. Были синтезированы образцы носителей с расчетной массовой долей оксида цинка 25 % мас. ( $\text{ZnO}$ -  $\gamma$  - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ - $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ -SBA-15 соответственно).

Адсорбенты ( $n$ -Me/( $\text{ZnO}$ )-(Al $_2$ O $_3$ )-(SiO $_2$ )-(SBA-15), где Me-Ni, Cu, Co, Fe,  $n$ -поверхностная концентрация атомов металла, ат/нм $^2$ ) были синтезированы пропиткой по влагоемкости описанных выше носителей растворами прекурсоров ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) с последующей сушкой при 120 °С и прокаливанием при 500 °С в течение 4 часов и скоростью подъема температуры 1 °С/мин. Концентрация растворов прекурсоров рассчитывалась для получения адсорбционно-каталитических систем с поверхностной концентрацией металла 2, 6 и 8 ат/нм $^2$ . Содержание металлов контролировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6500.

## 2.2 Определение физико-химических свойств носителей и адсорбентов

Удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам для носителей и адсорбционно-каталитических систем определялись методом азотной порозиметрии 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 средний диаметр пор. Перед испытанием образцы были высушены в вакууме ( $P < 10^{-1}$  Па) при  $120^{\circ}\text{C}$  в течение 4 ч.

Кривые температурно-программируемого восстановления (ТПВ) записаны на анализаторе УСГА -101М в диапазоне температур от 40 до  $900^{\circ}\text{C}$ .

Перед исследованиями методами дифрактометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии образцы были восстановлены в токе водорода при температуре  $400^{\circ}\text{C}$  в течение 4 часов. После восстановления и перед исследованиями все манипуляции с образцами проводились в перчаточном боксе в атмосфере аргона.

Фазовый состав образцов был исследован методом рентгеновской дифрактометрии (РФА) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с монохроматическим источником излучения  $\text{CuK}\alpha = 0,154$  нм.

Для образцов, частицы активной фазы на поверхности которых не удавалось определить методом просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ), средний размер частиц активной фазы был определен по формуле Шеррера, исходя из результатов дифрактометрии:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \times 1000 \quad (1)$$

где  $K$  – постоянная Шеррера;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм;  $\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте, рад;  $\theta$  – угол дифракции, рад.

Средний размер частиц активной фазы и их распределение по размерам устанавливалось путем обработки микроснимков поверхности образцов адсорбционно-каталитических систем, полученных на просвечивающем электронном микроскопе Теснаі G2 30 с  $\text{LaV}_6$  катодом при ускоряющем напряжении

200 кВ. На основе данных по средним размерам частиц (обработано более 500 частиц для каждого образца) была рассчитана дисперсность по формуле 2 [133].

$$D = \frac{6\sqrt{2}A}{\rho d N_a S_a} \times 1000 \quad (2)$$

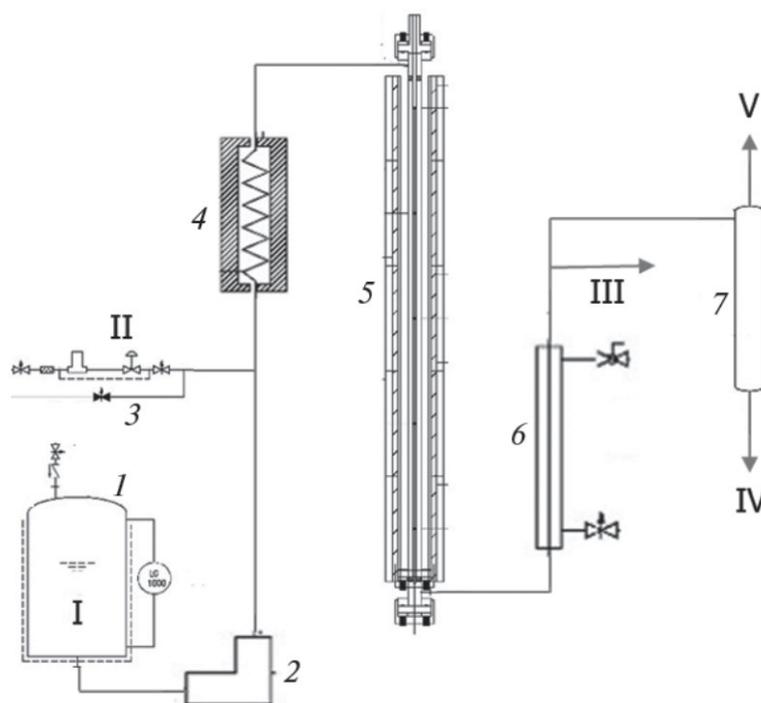
где  $A$  – атомная масса никеля, г/моль;  $\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>;  $d$  – средний размер частиц, нм;  $N_a$  – число Авогадро, моль<sup>-1</sup>;  $S_a$  – площадь, которую занимает атом на поверхности, м<sup>2</sup>.

Электронное состояние атомов никеля на поверхности образцов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Axis Ultra DLD фирмы Kratos с использованием излучения  $AlK_{\alpha}$  ( $h\nu=1486,6$  эВ). Шкала энергий связи ( $E_{св}$ ) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней  $Au4f_{7/2}$  (84,0 эВ) и  $Cu2p_{3/2}$  (932,67 эВ). Образцы наносились на двухсторонний проводящий скотч. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, минимизировался с помощью облучения поверхности образца медленными электронами с помощью специального источника (flood gun). Для калибровки использовалась линия  $C1s$  (284,8 эВ) от углерода, присутствующего на поверхности катализатора.

### **2.3 Методы исследования обессеривающей активности и ДС/ГИД селективного фактора адсорбентов**

Обессеривающая активность и ДС/ГИД селективный фактор образцов определялась в обессеривании модельного сырья, близкого по составу к реальному БКК, и образце реального БКК на проточной установке с микрореактором, схема которой приведена на рисунке 2.1.

При испытаниях адсорбентов на модельном сырье в связи с малым расходом сырья для анализа отбиралась точечная проба продукта через равные промежутки времени. При испытаниях на реальном сырье из сепаратора отбиралась накопительная проба продукта.



I – сырье; II – водород; III – точечная проба продукта; IV – накопительная проба продукта; V – газ после сепарации;  
 1 – сырьевая емкость; 2 – насос; 3 – регулятор расхода газа; 4 – преднагреватель; 5 – реактор; 6 – холодильник; 7 – сепаратор

Рисунок 2.1 – Принципиальная схема проточной установки с микрореактором

Модельное сырье, которое применялось для испытаний, имело следующий состав (% мас.): н-гептан – 43,7 % (ЭКОС-1, 99,8 %); толуол – 35,0 % (ЭКОС-1, 99,8 %); гексен-1 – 20,0 % (Нижнекамскнефтехим, 98,0 %); тиофен – 0,26 %, 1000 ppm серы (Sigma-Aldrich, 99,0 %); н-октан – 1,0 %, внутренний стандарт (ЭКОС-1, 98,5 %). Все реактивы использовались без дополнительной очистки. Лучшие адсорбционно-каталитические системы были также испытаны в обессеривании тяжелого БКК, характеристики которого представлены в таблице 2.1.

Испытания проводили в диапазоне температур 340–400 °С, диапазоне давлений 0,5-2,0 МПа, массовой скорости подачи сырья 5,2 ч<sup>-1</sup>, и соотношении H<sub>2</sub>/сырье 100 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья. Все образцы перед испытанием были активированы путем восстановления в токе водорода при температуре 400 °С и давлении 2 МПа в течение 4 ч. При испытаниях на модельном сырье загрузка образца адсорбента составляла 0,86 г, при испытаниях на реальном сырье – 3,00 г.

Таблица 2.1 – Характеристики реального БКК

Компонент	БКК
Групповой углеводородный состав, % мас.	
Парафины	2,85
Изопарафины	23,55
Ароматика	44,11
Нафтены	11,23
Олефины	16,44
в т.ч. диены	0,49
Неидентифицированные	1,82
Всего	100,00
Распределение по количеству атомов углерода, % мас.	
C3	0,00
C4	0,00
C5	0,13
C6	20,08
C7	22,13
C8	20,32
C9	17,26
C10	9,51
C11	7,70
C12	2,20
C13	0,54
C14	0,13
C15+	0,00
Содержание сернистых компонентов, % мас. отн. в пересчете на серу	
меркаптаны	0,28
сульфиды	8,28
тиофены	86,44
бензтиофены	5,00
Всего	100,00
Фракционный состав, °С	
н.к.	66
5 %	77
25 %	98
50 %	120
75 %	155
95 %	187
к.к.	202
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,748
Массовая доля серы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии, ppm	944
Октановое число по исследовательскому методу (ОЧИ), пункт	92,1

При испытании на модельном сырье определение содержания тиофена и олефинов в продуктах обессеривания модельного сырья проводилось на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» с пламенно-ионизационным детектором,

оснащенном колонкой ZB-1 длиной 30 м и диаметром 0,25 мм. Анализ проводился при программировании температуры колонки от 0 до 250 °С, расход газа носителя составлял 1 см<sup>3</sup>/мин.

Значения конверсии тиофена и олефинов рассчитывались по формулам 3 и 4 соответственно:

$$ДС = \frac{C_T^0 - C_T}{C_T^0} \quad (3)$$

$$ГИД = \frac{C_O^0 - C_O}{C_O^0} \quad (4)$$

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.

При обработке результатов испытаний оценивались два основных этапа эксплуатации адсорбционно-каталитической системы: реакционно-адсорбционная стадия (далее – стадия РАДС) и стадия катализа. Стадия РАДС, соответствующая началу эксперимента, характеризовалась высоким уровнем конверсий и отсутствием сероводорода в продуктовой смеси, который определялся с помощью индикаторных трубок. Для каждого образца продолжительность стадии РАДС определялась индивидуально исходя из стабильного уровня конверсии сернистых соединений вначале эксперимента. Этап катализа характеризовался постоянными значениями конверсий сернистых соединений и олефинов в конце испытания, в расчете учитывались последние 4 часа эксперимента. Для проведения сравнительного анализа адсорбционно-каталитических систем оценивались средние значения ДС и ГИД на реакционно-адсорбционном и каталитическом режиме для каждого образца.

Для определения относительной активности адсорбционно-каталитических систем в реакциях обессеривания и гидрирования, а также возможности сравнительного анализа реакционно-адсорбционной и каталитической стадий процесса был использован показатель ДС/ГИД селективного фактора. Из литературы известно, что обессеривание тиофена на никелевых системах описывается кинетикой первого порядка по тиофену, для никель-цинковых систем кинетика процесса является более сложной [71, 72]. Однако для возможности

проведения сравнительного анализа определение ДС/ГИД селективного фактора исследуемых адсорбционно-каталитических систем во всех случаях выполняли по формуле 5 [134]:

$$\text{ДС/ГИД СФ} = \frac{\ln(1-\text{ДС})}{\ln(1-\text{ГИД})} \quad (5)$$

где ДС и ГИД – конверсии тиофена и олефинов, соответственно, %.

Емкость адсорбентов по сере в реакционно-адсорбционной области (мг S/г адсорбента) определяли исходя из снижения содержания серы в продуктах по формуле 6.

$$\text{Cap}_s = \sum_{i=0}^n \frac{m_{Fi} \cdot C_s \cdot \text{ДС}_i}{m_{ads}} \quad (6)$$

где  $n$  – количество проб на стадии;  $m_{Fi}$  – масса каждой пробы, мг;  $C_s$  – массовая доля серы в сырье;  $\text{ДС}_i$  – конверсия тиофена в каждой пробе;  $m_{ads}$  – масса адсорбента в г.

Удельную активность для реакций обессеривания тиофена и гидрирования олефинов определяли по формулам 7 и 8 соответственно:

$$\text{ДС}_{\text{уд}} = \frac{F_T \cdot \text{ДС}}{\frac{m_{Ni}}{Ar} \cdot D \cdot \frac{\%Ni_{\text{РФЭС}}^0}{100 \%}} \quad (7)$$

$$\text{ГИД}_{\text{уд}} = \frac{F_{\Gamma} \cdot \text{ГИД}}{\frac{m_{Ni}}{Ar} \cdot D \cdot \frac{\%Ni_{\text{РФЭС}}^0}{100 \%}} \quad (8)$$

где  $m_{Ni}$  – общая масса никеля в образце, г;  $Ar$  – атомная масса никеля, г/моль;  $D$  – дисперсность никелевых частиц;  $\%Ni_{\text{РФЭС}}^0$  – поверхностная концентрация металлического никеля из результатов РФЭС (% отн); ДС и ГИД – конверсии тиофена и олефинов, соответственно, %,  $F_T$  и  $F_{\Gamma}$  – мольные расходы тиофена и гексена-1, моль/ч.

Массовую долю серы в продуктах обессеривания реального БКК определяли рентгенофлуоресцентным волнодисперсионным методом на спектрометре Спектроскан CLSW. Определение группового углеводородного состава продуктов обессеривания проводили на газовом хроматографе Хроматэк Кристалл 5000.2 с колонкой DB-1 длиной 100 м и диаметром 0,25 мм в соответствии с ASTM D 6729.

ОЧИ бензина каталитического крекинга рассчитывали исходя из детального углеводородного состава с помощью программного обеспечения хроматографа.

Значения конверсий серы и олефинов, а также селективного фактора для БКК определялись аналогично с модельным сырьем.

После испытаний отработанные адсорбенты выгружались из установки в среде аргона. Дифрактограммы отработанных образцов были записаны в условиях, аналогичных образцам до испытаний.

Массовая доля серы и углерода в составе отработанных образцов определялась методом адсорбционно-пиролитической хроматографии на CHNS-анализаторе PE 2400 II.

Регенерация отработанных образцов проводилась двумя способами. Выносная регенерация проводилась в муфельной печи в температурном диапазоне 450-600 °С с временем выдержки не менее 4 часов и скоростью нагрева не более 1 °С/мин. *In situ* регенерация проводилась непосредственно в микрореакторе лабораторной установки без выгрузки катализатора при температуре 500 °С, расходе воздуха 50-60 л/час в течение не менее 4 часов со скоростью нагрева не более 100 °С в час. После регенерации испытания образцов проводились в тех же условиях, что и для свежих адсорбентов.

### **Глава 3 Влияние физико-химических характеристик адсорбента на его обессеривающую активность и ДС/ГИД селективный фактор**

Третья глава посвящена изучению влияния состава, текстурных характеристик носителя и свойств активной фазы на обессеривающую активность и ДС/ГИД селективный фактор адсорбционно-каталитических систем на стадиях РАДС и катализа, и состоит из трех разделов. В разделе 3.1 представлены результаты исследования влияния природы активного металла на обессеривающие и гидрирующие характеристики адсорбентов. Физико-химические характеристики никелевых сорбентов с различной поверхностной концентрацией никеля и нанесенных на различные носители рассматриваются в разделе 3.2. В разделе 3.3 рассматриваются результаты испытаний по обессериванию модельного сырья на синтезированных адсорбентах. На основе полученных данных определяются и анализируются характерные для рассматриваемых систем зависимости «структура – свойство».

#### **3.1 Выбор оптимальных условий испытаний и металла активной фазы**

Для того, чтобы можно было объективно сравнить адсорбенты различного состава, а также определить зависимости «структура – свойство», необходимо было подобрать условия испытаний, единые для всех адсорбционно-каталитических систем. Кроме того, очевидно, что после насыщения серой образцы адсорбентов будут демонстрировать каталитическую активность в реакциях гидрообессеривания, поэтому выбранный режим должен обеспечивать возможность различить режимы РАДС и катализа. Однако, поскольку одной из задач настоящего исследования являлось рассмотрение каталитической активности насыщенных серой сорбентов и сравнение двух режимов их работы, в выбранных условиях предварительно осерненные образцы должны были проявлять заметную каталитическую активность. С этой целью, с использованием образца Ni/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащим 6 ат/нм<sup>2</sup> никеля (далее 6-Ni/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) были проведены эксперименты

по обессериванию модельного сырья без добавки гексена-1 в различных условиях. Результаты экспериментов представлены на рисунках 3.1 и 3.2.

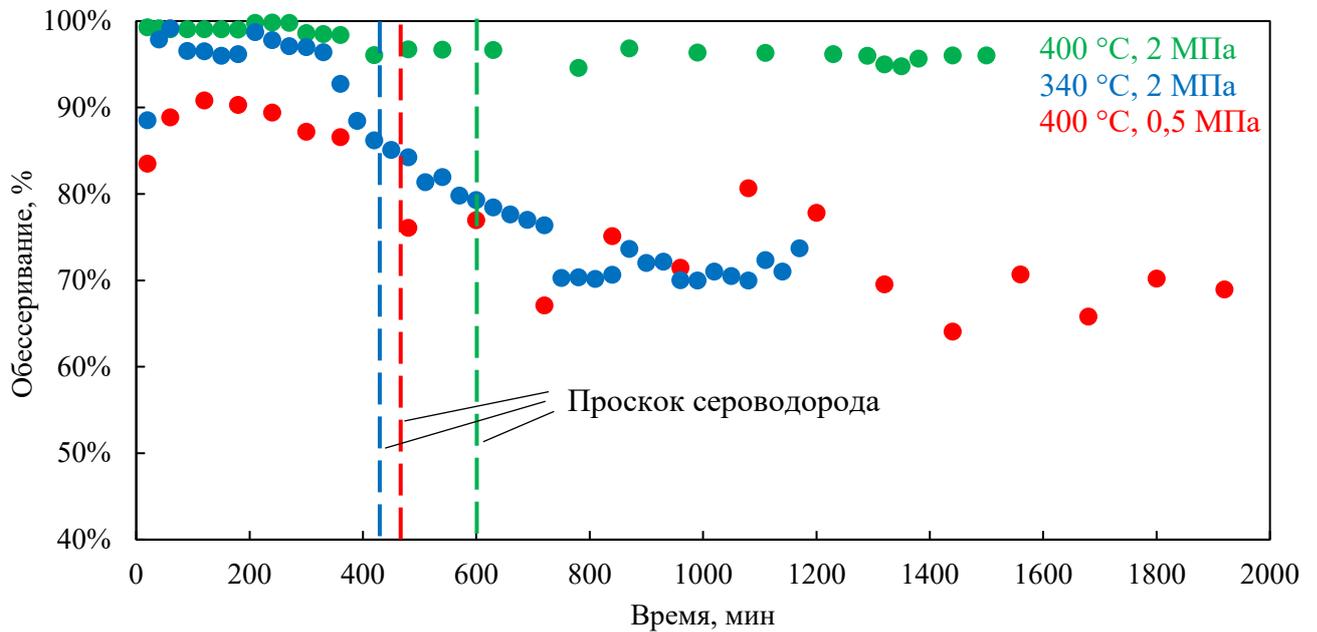


Рисунок 3.1 – РАДС активность образца 6-Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при различных условиях испытания на модельном сырье

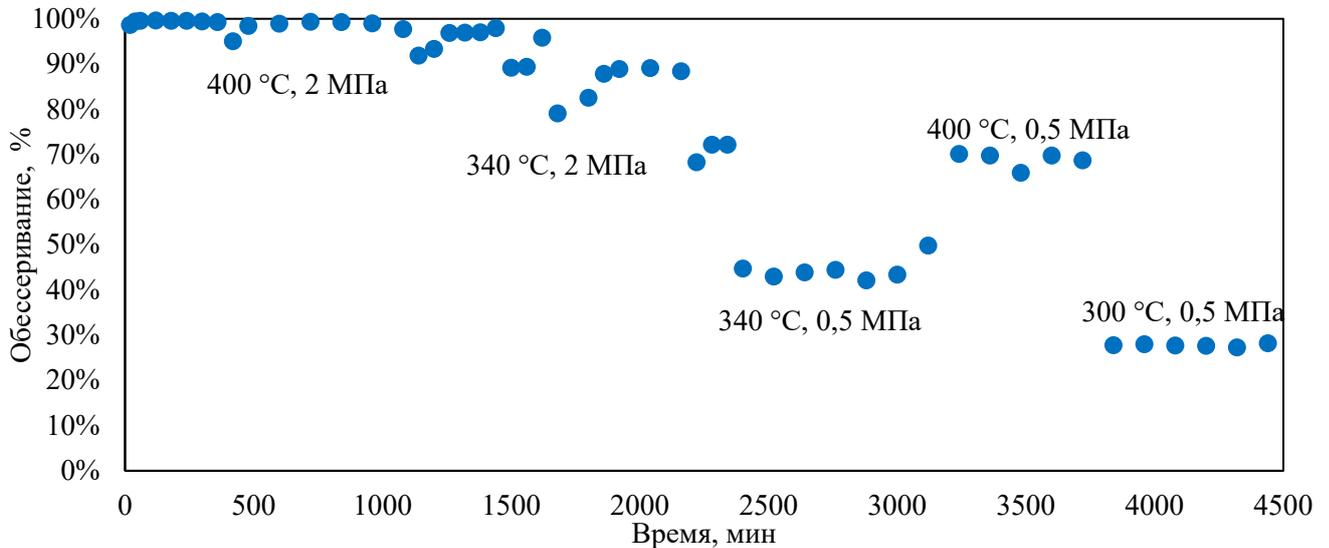


Рисунок 3.2 – Каталитическая активность образца 6-Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при различных условиях испытания

При 400 °C и 0,5 МПа достигается высокая обессеривающая активность на стадии РАДС, которая снижается при переходе к стадии катализа, что позволяет разделить и идентифицировать оба этапа работы исследуемых систем. Поэтому за оптимальные условия проведения экспериментов были приняты температура 400 °C и давление 0,5 МПа.

Был синтезирован ряд сорбентов с различным активным металлом (Ni, Cu, Co, Fe) с поверхностной концентрацией 6 ат/нм<sup>2</sup>, нанесенных на ZnO-SiO<sub>2</sub>. Все синтезированные образцы были испытаны в подобранных ранее условиях с использованием модельного сырья, содержащего тиофен и олефины. Результаты испытаний представлены на рисунке 3.3 и в таблице 3.1.

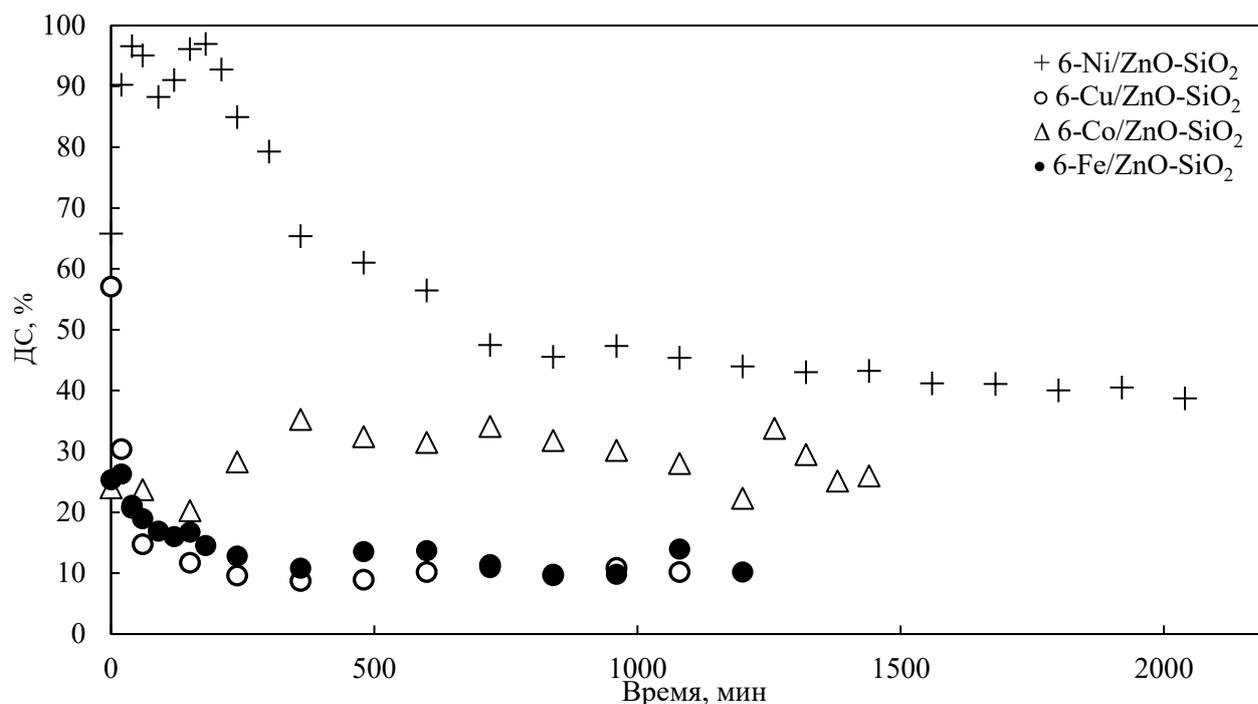


Рисунок 3.3 – Динамика изменения конверсии тиофена в ходе испытания образцов

Таблица 3.1 – Результаты испытаний адсорбционно-каталитических систем с различным активным металлом

Система	Стадия РАДС				Стадия катализа		
	Емкость, мг S/г	ДС, %	ГИД, %	ДС/ГИД СФ	ДС, %	ГИД, %	ДС/ГИД СФ
6-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>	13,3	93,5	54,6	3,46	40,1	21,0	2,17
6-Cu/ZnO-SiO <sub>2</sub>	1,2	57,0	33,0	2,11	9,9	7,9	1,27
6-Co/ZnO-SiO <sub>2</sub>	1,5	22,7	17,2	1,36	31,0	10,0	3,52
6-Fe/ZnO-SiO <sub>2</sub>	1,9	26,1	15,5	1,80	10,5	5,5	1,96

Адсорбционно-каталитические системы на основе Co и Fe практически не проявили реакционно-адсорбционной активности по отношению к тиофену в условиях экспериментов. Адсорбент на основе Cu проявил невысокую активность, однако конверсия тиофена все равно находится на уровне, более низком чем в случае никелевой системы. Полученные результаты согласуются с данными квантовохимических расчетов, которые приведены в литературном обзоре [61].

Энергия адсорбции тиофена на поверхности Ni ниже (-2,72 эВ), чем на поверхности Cu (-1,24 эВ), что позволяет вести реакции обессеривания. При этом энергия связи металл-сера для Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> ниже (2,02 эВ) [135], чем для CoS (3,49 эВ) [136], что интенсифицирует «авто-регенерацию» никеля оксидом цинка. Поэтому в дальнейших исследованиях было принято решение рассматривать только никелевые и биметаллические Ni-Zn системы.

### **3.2 Физико-химические характеристики адсорбционно-каталитических систем**

При анализе литературы было установлено, что чаще всего в качестве адсорбентов применяются композиты, нанесенные на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и алюмосиликаты. Кроме того, интересным является исследование активности образцов, нанесенных на другие формы оксида алюминия, а также на материалы с развитой наноструктурой, например мезоструктурированные оксиды кремния. Такие материалы имеют значительную удельную площадь поверхности, что позволяет увеличить массовую загрузку активной фазы, а также упорядоченную геометрию каналов, которая позволяет регулировать дисперсность частиц активной фазы. Поэтому в качестве носителей для приготовления адсорбционно-каталитических систем были выбраны  $\gamma$ - и  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и мезоструктурированный оксид кремния SBA-15.

Характеристики носителей, которые использовались для синтеза адсорбентов, представлены в таблице 3.2 и на рисунках 3.4-3.7. Следует отметить, что внесение оксида цинка привело к снижению площади поверхности и объема пор носителей, а также увеличению среднего диаметра пор носителей за счет полного заполнения мелких пор. На распределении пор по размерам для образца ZnO-SBA-15 следует отметить появление второго максимума на уровне 3,8 нм. Его присутствие свидетельствует об отложении ZnO внутри нанотрубок, что приводит к уменьшению их диаметра. При этом значительное снижение объема пор может свидетельствовать о закупорке части нанотрубок оксидом цинка.

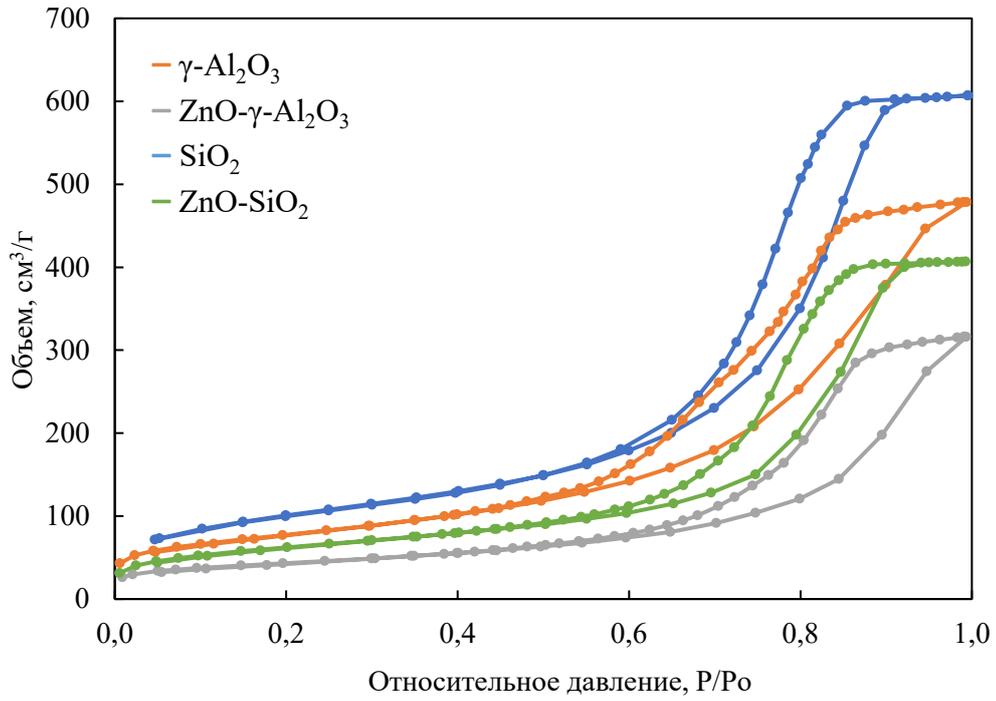


Рисунок 3.4 – Изотермы адсорбции-десорбции азота  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  носителей

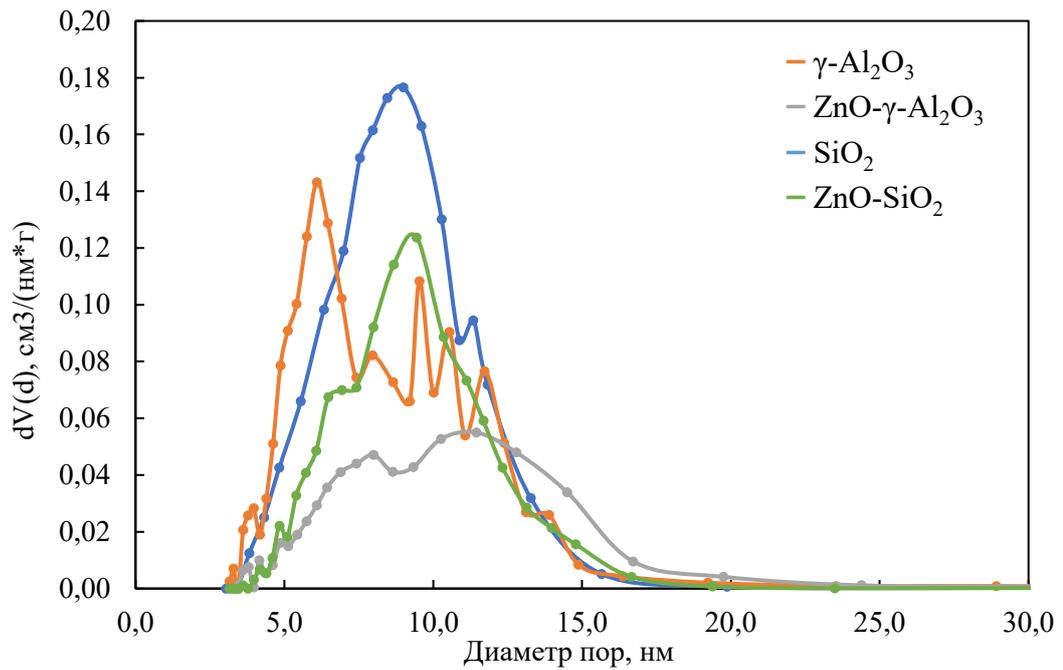


Рисунок 3.5 – Распределения пор по размеру для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  носителей

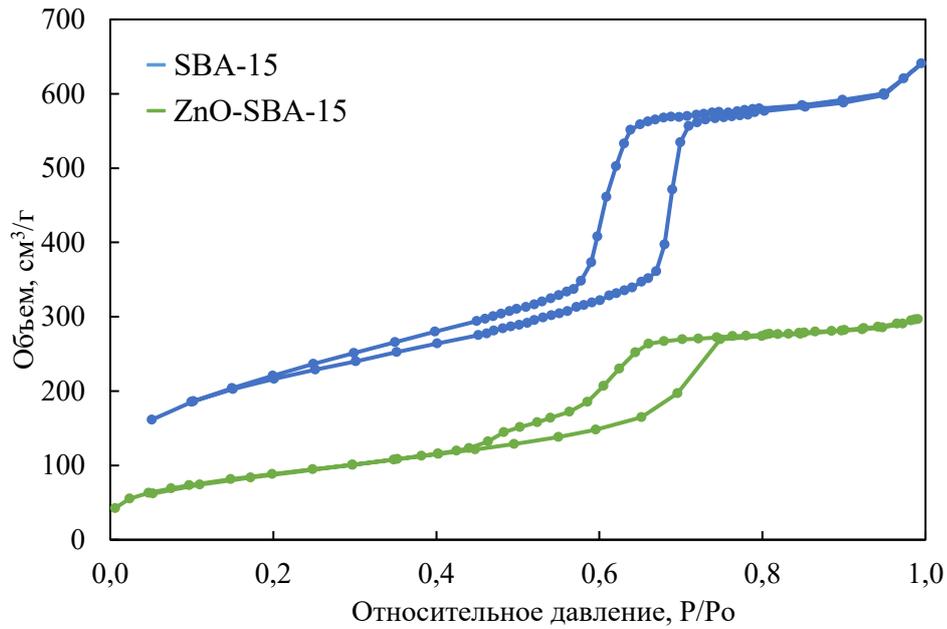


Рисунок 3.6 – Изотермы адсорбции-десорбции азота носителей на основе SBA-15

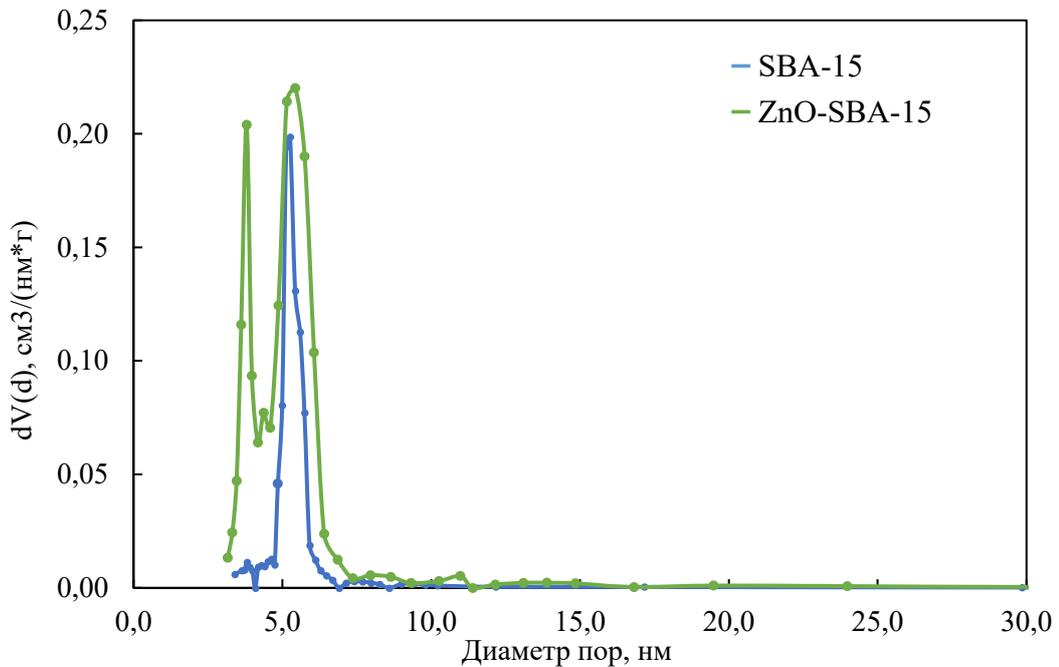


Рисунок 3.7 – Распределения пор по размеру для носителей на основе SBA-15

Таблица 3.2 – Характеристики носителей

Носитель	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор, нм	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Содержание ZnO, % мас.
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	276	6,1	0,80	-
SiO <sub>2</sub>	356	8,7	1,50	-
$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	154	15,0	0,76	-
ZnO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	151	11,5	0,51	23,7
ZnO-SiO <sub>2</sub>	225	9,4	0,67	24,1
SBA-15	746	5,3	0,85	-
ZnO-SBA-15	321	5,4	0,46	23,5

С учетом данных, представленных в литературном обзоре, на всех исследуемых носителях, представленных в таблице 3.2, были синтезированы адсорбционно-каталитические системы с поверхностной концентрацией никеля 6 ат/нм<sup>2</sup>. Кроме того, для исследования влияния поверхностной концентрации, дисперсности и других параметров на активность и ДС/ГИД селективный фактор на избранных носителях были синтезированы адсорбенты с поверхностной концентрацией никеля 2 и 8 ат/нм<sup>2</sup>.

Состав и текстурные характеристики синтезированных адсорбционно-каталитических систем представлены в таблице 3.3 и рисунках 3.8 и 3.9. Кривые ТПВ представлены на рисунке 3.10.

Таблица 3.3 – Состав и текстурные характеристики синтезированных адсорбентов

Система	Содержание никеля, % мас.	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор, нм	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Температура максимума ТПВ, °С
2-Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,1	275	6,5	0,76	634/776
6-Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,4	212	6,1	0,66	523/614
8-Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,9	173	6,1	0,56	539
2-Ni/SiO <sub>2</sub>	6,4	318	9,5	0,92	400
6-Ni/SiO <sub>2</sub>	16,5	258	9,3	0,65	407
8-Ni/SiO <sub>2</sub>	20,5	237	8,7	0,63	403
6-Ni/δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,1	153	11,8	0,66	610
2-Ni/ZnO-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,8	129	8,6	0,51	645
6-Ni/ZnO-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,9	125	10,3	0,46	595
8-Ni/ZnO-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,2	113	11,3	0,42	592
2-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>	4,2	200	9,5	0,61	480/638
6-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>	11,3	182	9,4	0,52	509/651
8-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>	14,1	177	8,6	0,49	510/635
6-Ni/SBA-15	29,3	305	3,8	0,40	390/619
6-Ni/ZnO-SBA-15	15,2	213	3,6	0,40	503/647

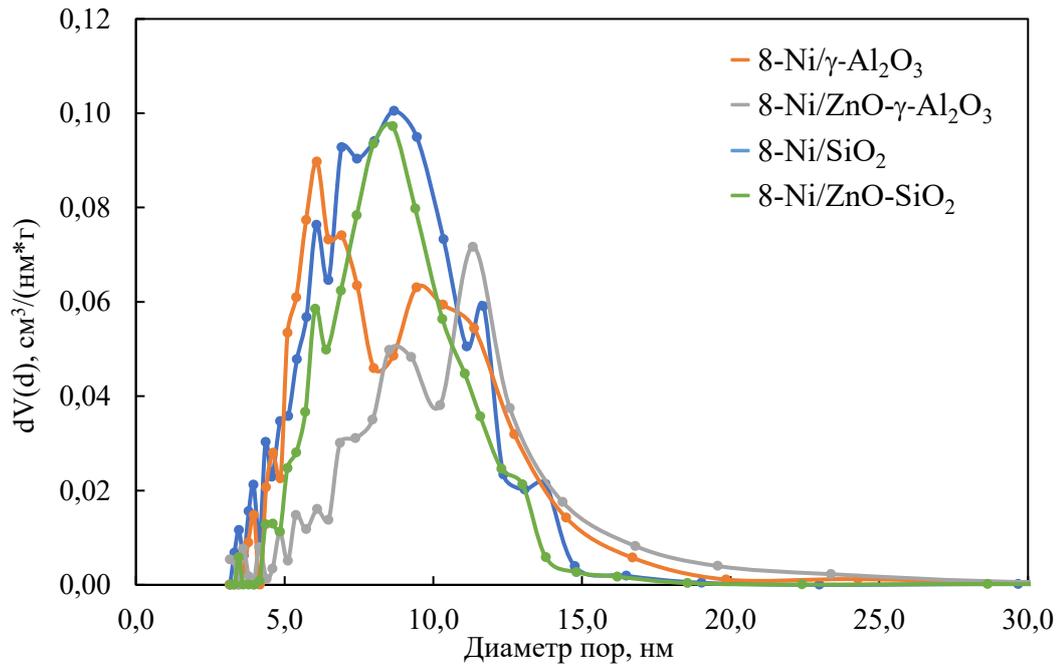


Рисунок 3.8 – Распределения пор по размеру для 8-Ni/(ZnO)-( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-(SiO<sub>2</sub>) адсорбционно-каталитических систем

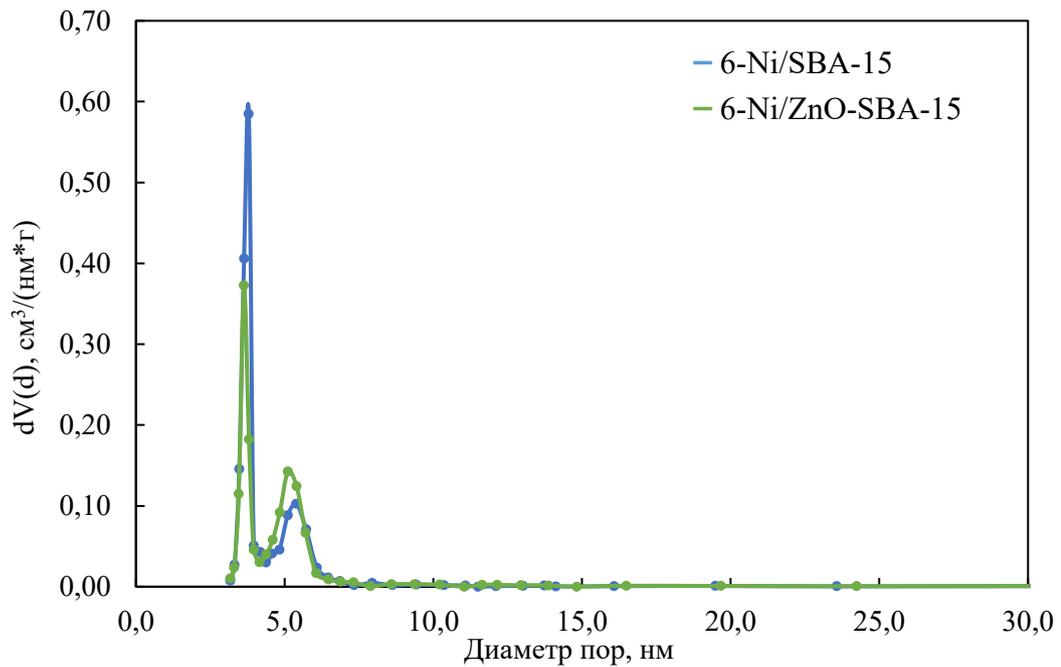


Рисунок 3.9 – Распределения пор по размеру для 6-Ni/(ZnO)-SBA-15 адсорбционно-каталитических систем

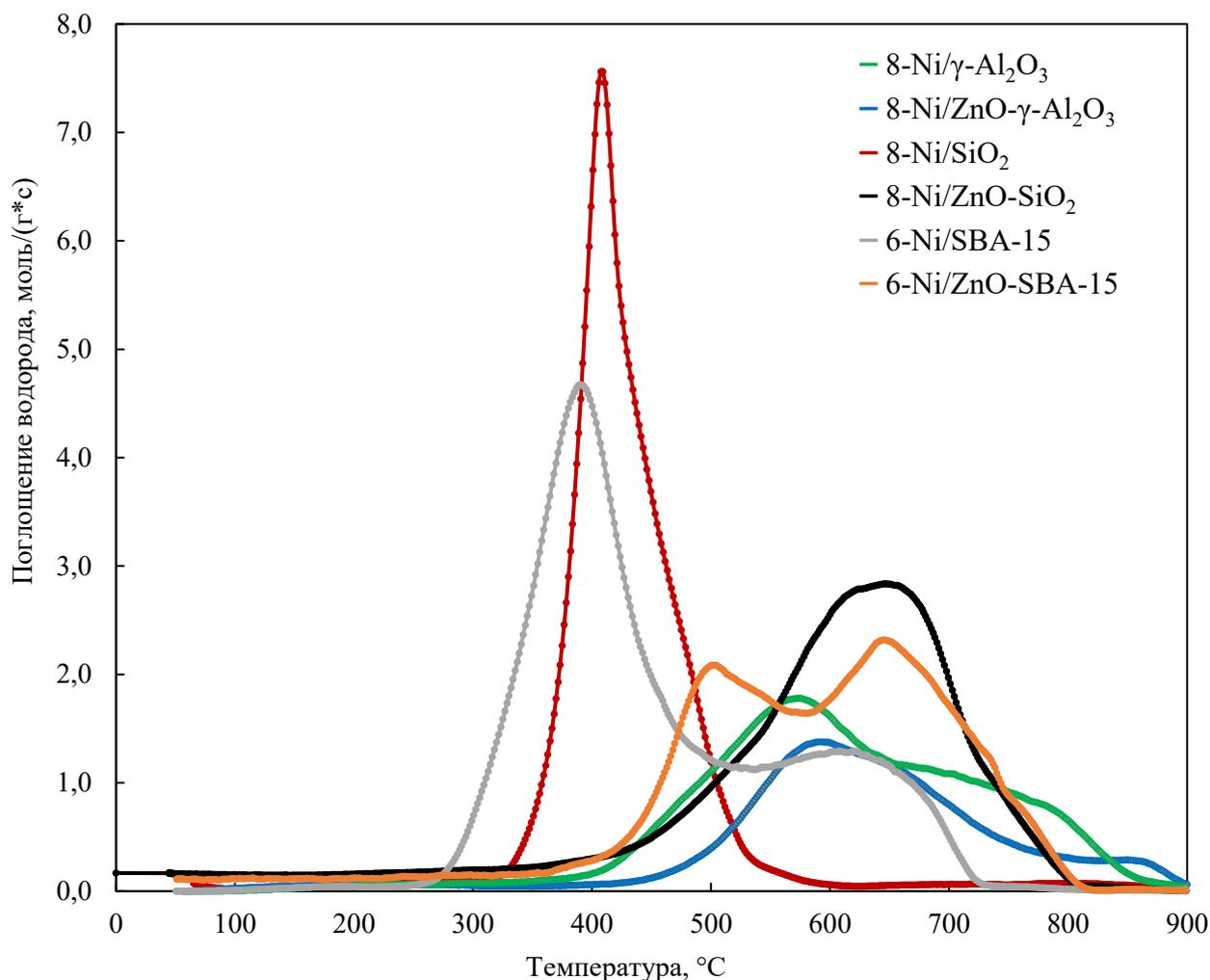


Рисунок 3.10 – Примеры кривых ТПВ образцов

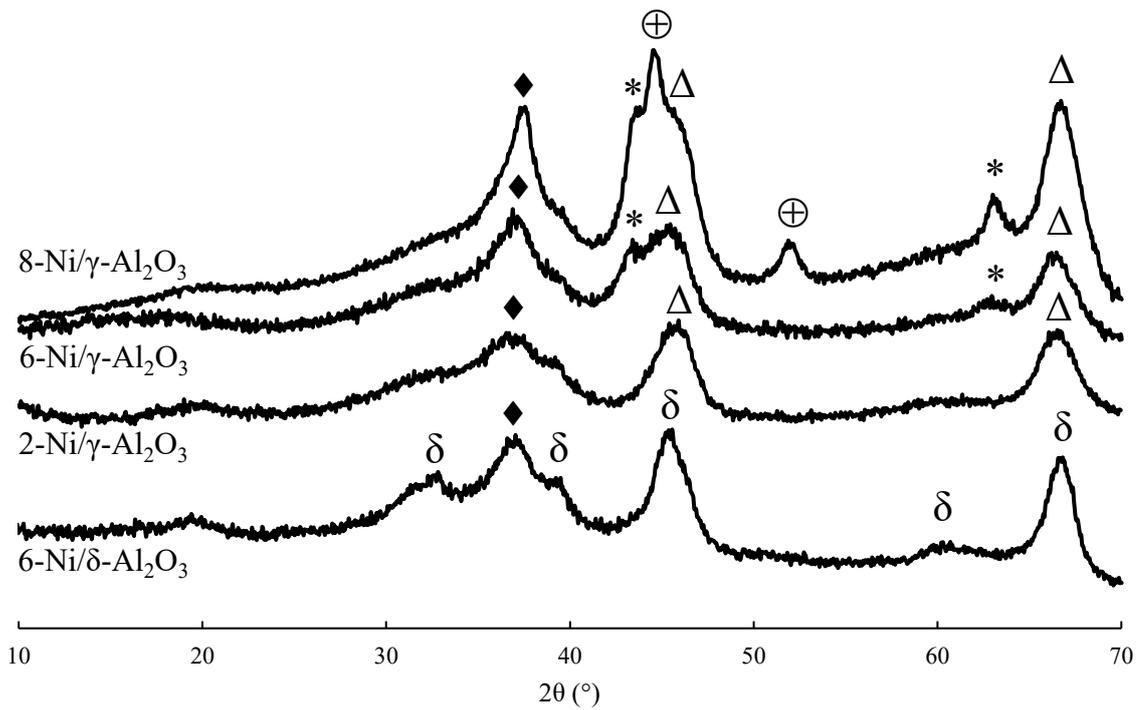
Увеличение массовой доли никеля, ожидаемо, приводит к снижению удельной площади поверхности и объема пор адсорбционно-каталитической системы, однако средний диаметр пор для разных носителей меняется разнонаправленно.

Стоит отметить влияние оксида цинка, присутствующего в носителе, на результаты ТПВ. Сравнение температур восстановления активной фазы образцов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащих и не содержащих оксид цинка, показывает, что температуры максимальной скорости восстановления близки между собой, что свидетельствует о слабом влиянии оксида цинка. В то же время для систем на основе SiO<sub>2</sub> и SBA-15 при добавлении оксида цинка на кривых ТПВ наблюдаются два пика: низкотемпературный (480-510°C) и интенсивный высокотемпературный (635-651°C). Первый пик соответствует восстановлению поверхностных атомов

никеля. Высокотемпературный пик соответствует восстановлению подповерхностного никеля, которое происходит в высокотемпературной области за счет сильного взаимодействия Ni-Zn. По-видимому, для систем на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  этот эффект не обнаружен из-за преимущественного взаимодействия ZnO с кислотными центрами оксида алюминия. Наличие второго максимума при температуре 619 °C для образца 6-Ni/SBA-15 можно объяснить медленным восстановлением атомов никеля, находящихся в глубине частиц активной фазы. Поскольку размер частиц, образующихся внутри нанотрубок не может превышать их диаметра (6 нм), присутствие высокотемпературного максимума может свидетельствовать о присутствии на поверхности SBA-15 частиц большего размера, которое может быть связано с высокой массовой загрузкой никеля.

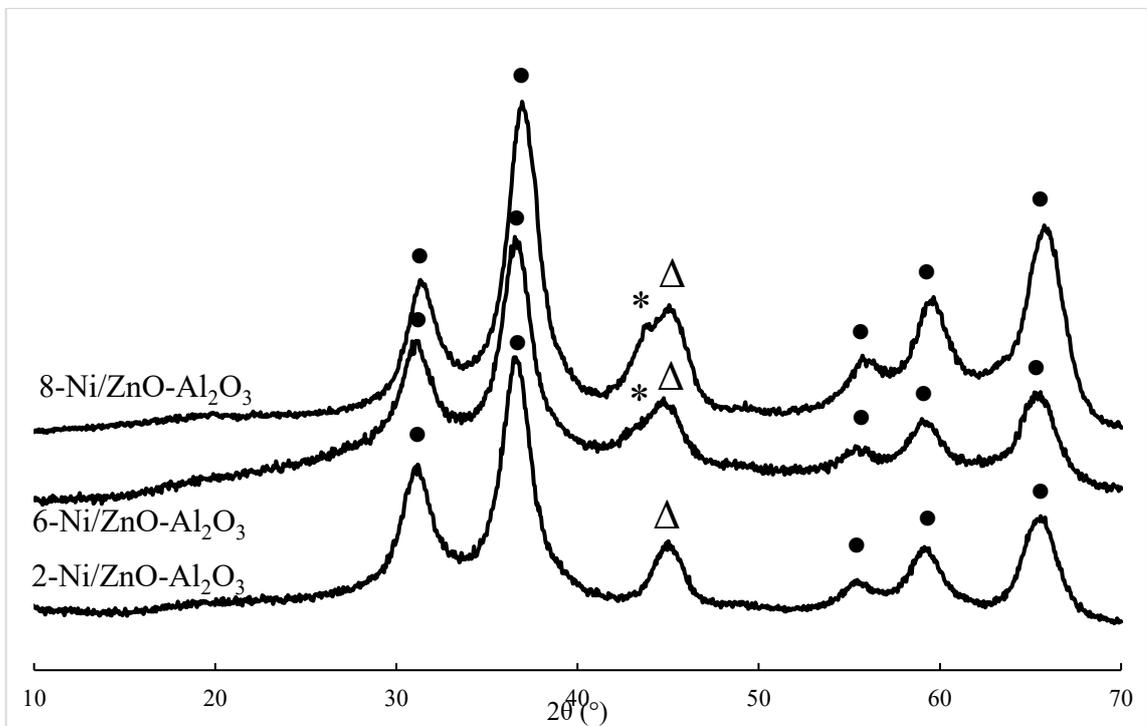
Образцы адсорбционно-каталитических систем были исследованы методом рентгеновской дифрактометрии в оксидном и восстановленном при 400 °C виде. Наибольший интерес представляют дифрактограммы восстановленных образцов, представленные на рисунках 3.11-3.15.

В случае адсорбентов, нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , фазы никеля обнаружены только для образцов с высокими поверхностными концентрациями и представлены в основном оксидными формами никеля. Наличие металлического никеля в образце 8-Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  можно объяснить большой массовой долей никеля, что привело к образованию крупных, менее связанных с носителем частиц. Также следует отметить интенсивные рефлексии фазы  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (рисунок 3.12), свидетельствующие о высокой степени ее кристалличности. Образование этой фазы, по-видимому, препятствует влиянию ZnO на поведение никелевых частиц.



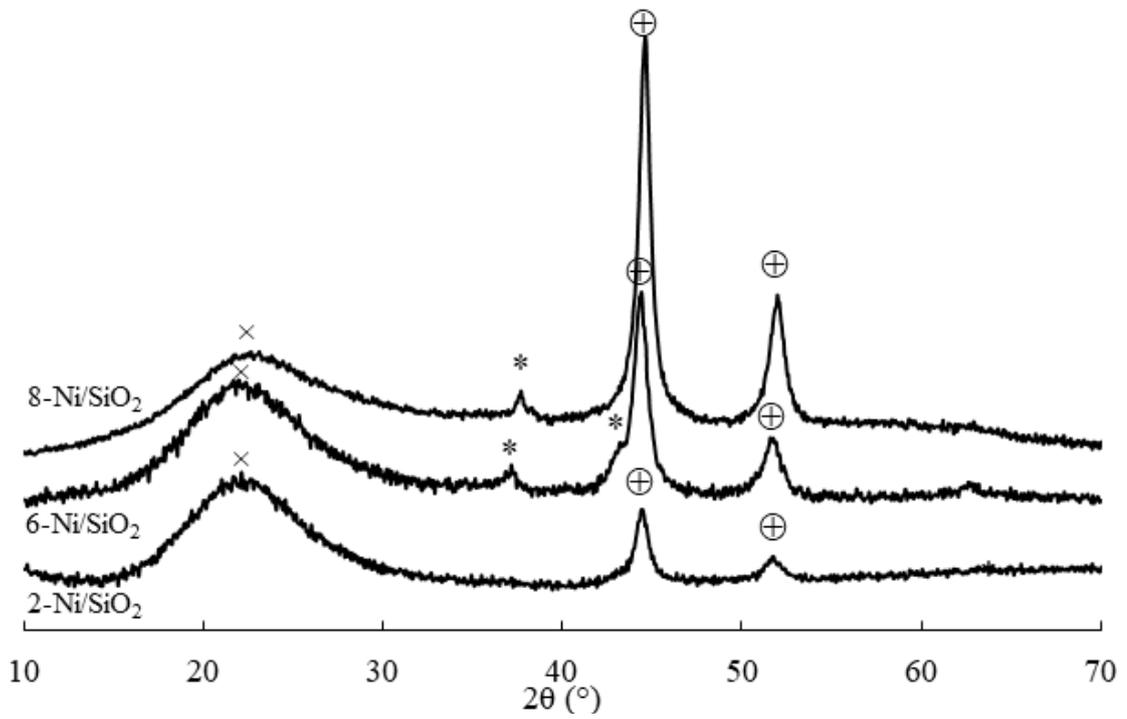
\* – NiO (PDF 78-0429),  $\Delta$  –  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF 29-0063),  $\delta$  –  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF 46-1131),  $\blacklozenge$  –  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (PDF 65-3102),  $\oplus$  – Ni (PDF 04-0850)

Рисунок 3.11 – Дифрактограммы восстановленных образцов, нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$



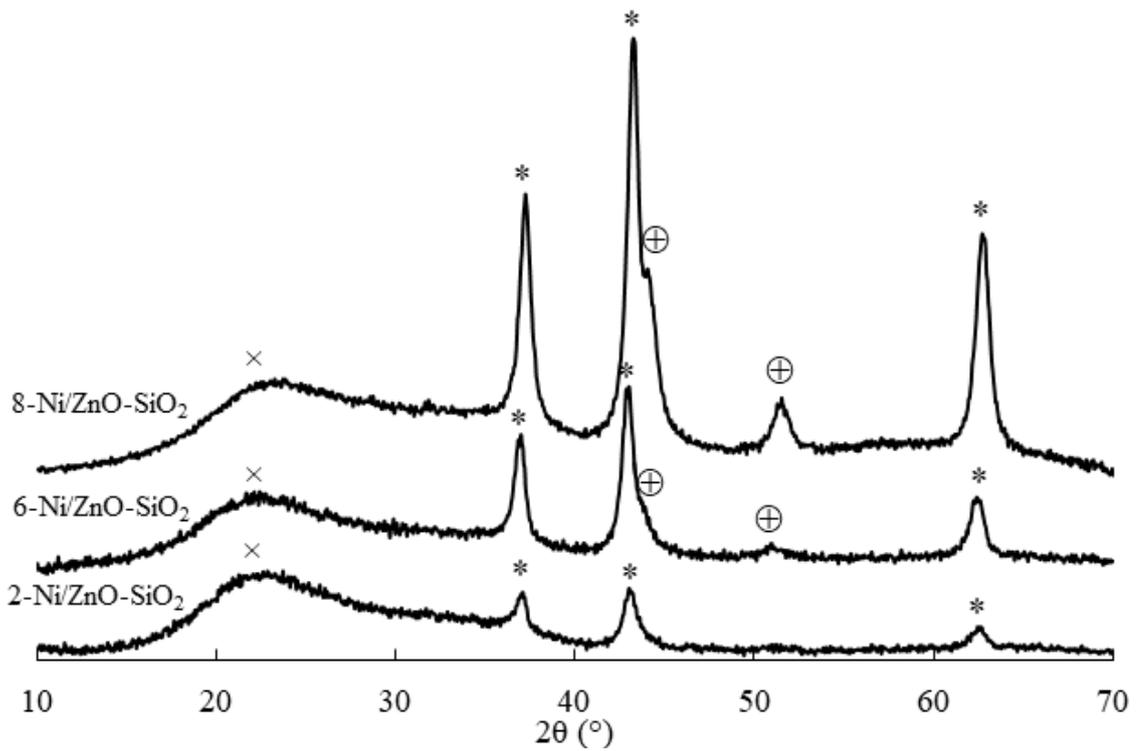
\* – NiO (PDF 78-0429),  $\Delta$  –  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF 29-0063),  $\bullet$  –  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (PDF 82-1043)

Рисунок 3.12 – Дифрактограммы восстановленных образцов, нанесенных на  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$



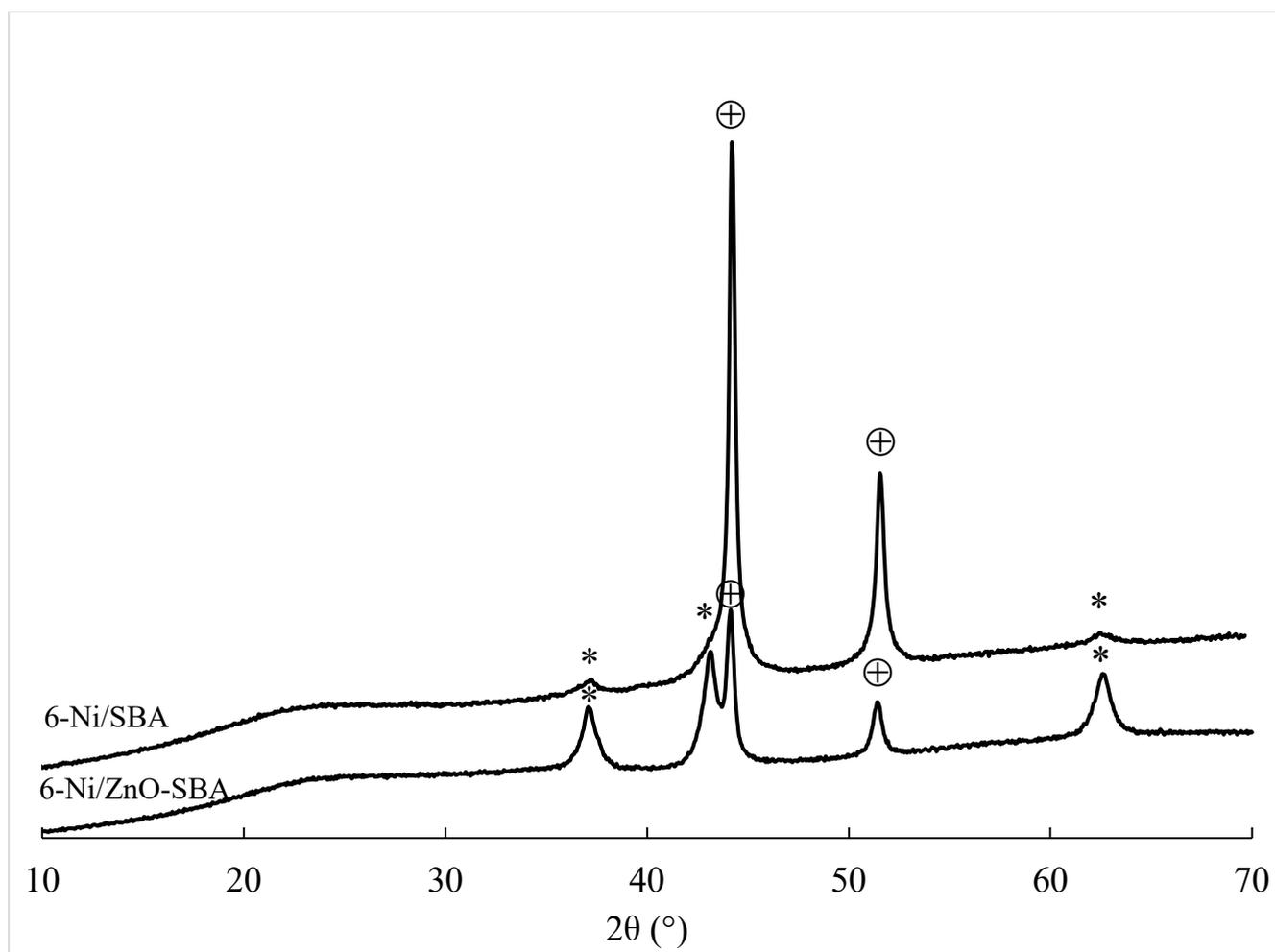
⊕ – Ni (PDF 04-0850), \* – NiO (PDF 78-0429), × – SiO<sub>2</sub> (PDF 85-1565)

Рисунок 3.13 – Дифрактограммы восстановленных образцов, нанесенных на SiO<sub>2</sub>



⊕ – Ni (PDF 04-0850), \* – NiO (PDF 78-0429), × – SiO<sub>2</sub> (PDF 85-1565)

Рисунок 3.14 – Дифрактограммы восстановленных образцов, нанесенных на ZnO-SiO<sub>2</sub>



⊕ – Ni (PDF 04-0850), \* – NiO (PDF 78-0429)

Рисунок 3.15 – Дифрактограммы восстановленных образцов, нанесенных на SBA-15 и ZnO-SBA-15

Результаты дифрактометрии образцов, нанесенных на  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO-SiO}_2$ , SBA-15 и ZnO-SBA-15, указывают на влияние оксида цинка на восстановление никеля (рисунок 3.13-3.15). Для образцов на основе  $\text{SiO}_2$  и SBA-15 наиболее кристаллической является фаза металлического никеля, тогда как в образцах ZnO-SiO<sub>2</sub> и ZnO-SBA-15 идентифицированы две фазы с преобладанием оксидной фазы никеля. Цинксодержащие фазы в этих образцах не обнаружены, что может свидетельствовать об их низкой кристаллическости и хорошем взаимодействии с частицами NiO. Эти данные соответствуют результатам ТПВ. Однако NiZn сплавы, о которых сообщали некоторые авторы [72, 87], не обнаружены в составе образцов.

Результаты РФЭС для образцов адсорбционно-каталитических систем (таблицы 3.4 и 3.5, рисунок 3.16) также указывают на влияние природы носителя на состояние атомов поверхности.

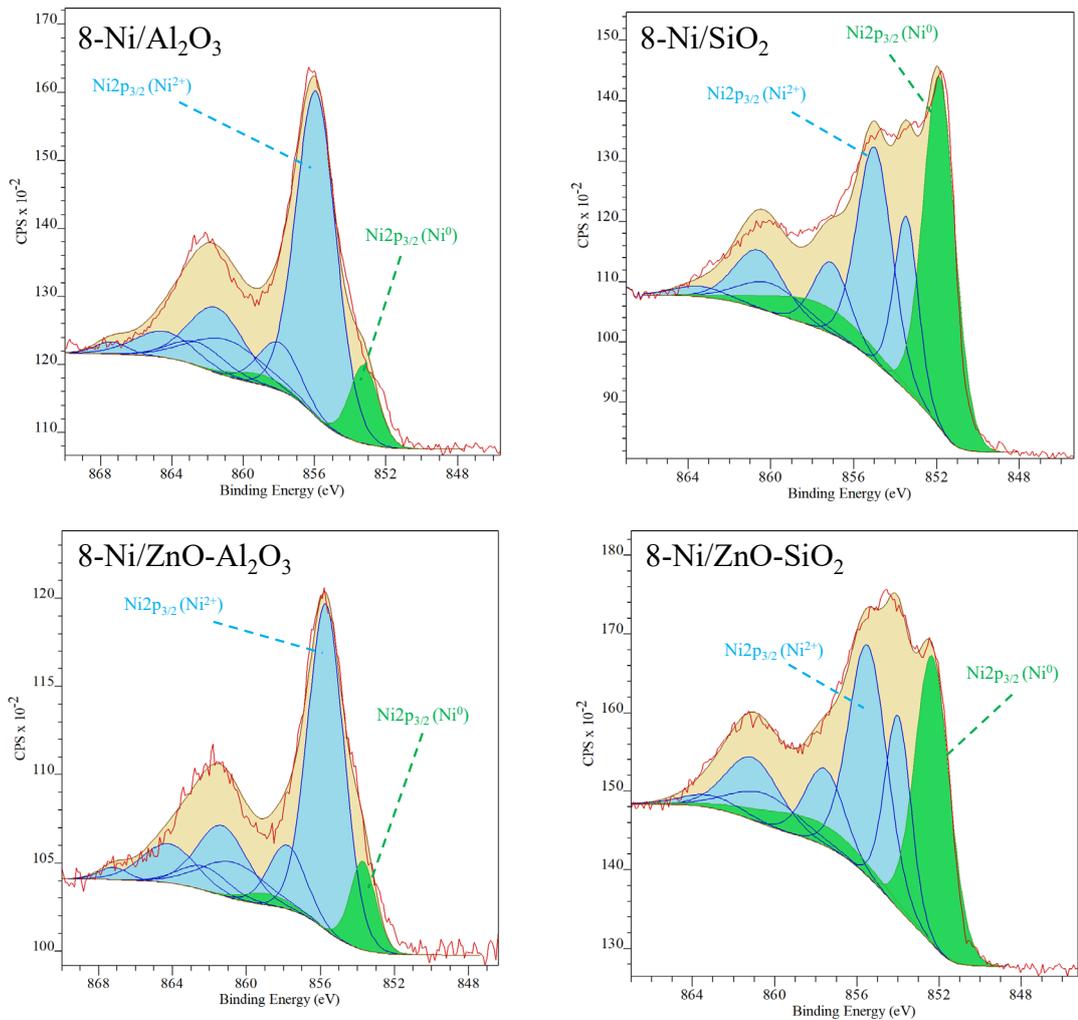


Рисунок 3.16 – Примеры РФЭС-спектров восстановленных образцов

Таблица 3.4 – Энергии связи для никелевых частиц в восстановленных образцах

Система	Энергия связи, эВ (Ni 2p <sub>3/2</sub> )	
	Ni <sup>0</sup>	Ni <sup>2+</sup>
2-Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	852,8	856,1
6-Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	853,1	856,2
8-Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	853,2	855,9
2-Ni/ZnO-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	853,5	856,1
6-Ni/ZnO-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	853,5	855,7
8-Ni/ZnO-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	853,7	855,7
6-Ni/δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	853,9	855,9
2-Ni/SiO <sub>2</sub>	852,2	855,3
6-Ni/SiO <sub>2</sub>	852,3	855,5
8-Ni/SiO <sub>2</sub>	851,9	855,0
2-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>	852,1	855,2
6-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>	852,0	855,1
8-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>	852,3	855,5
6-Ni/SBA-15	851,6	854,8
6-Ni/ZnO-SBA-15	852,2	855,1

Таблица 3.5 – Массовая доля металлического никеля на поверхности образцов и дисперсность никелевых частиц

Система	Доля металлического никеля на поверхности, %	Средний размер частиц, нм		Дисперсность, %
		ПЭМ	РФА	
2-Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	4,8	-	29,7
6-Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,8	6,2	-	23,1
8-Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,9	6,4	-	22,3
2-Ni/ZnO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	4,4	-	25,3
6-Ni/ZnO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3	5,1	-	32,4
8-Ni/ZnO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,4	5,2	-	28,0
6-Ni/ $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,3	5,6	-	27,4
2-Ni/SiO <sub>2</sub>	34,9	10,2	-	13,9
6-Ni/SiO <sub>2</sub>	49,5	11,0	11,6	13,0
8-Ni/SiO <sub>2</sub>	41,1	11,6	12,2	12,3
2-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>	29,8	5,4	-	26,2
6-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>	35,2	6,8	6,4	20,8
8-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>	34,6	8,4	7,9	17,0
6-Ni/SBA-15	41,1	6,1/33,0*	21,1	6,6
6-Ni/ZnO-SBA-15	29,3	6,4/30,7*	19,8	7,2

\* наблюдалось бимодальное распределение пор по размерам, связанное с ограничением роста некоторых частиц каналами SBA-15. Дисперсность рассчитана на основании данных РФА.

В исследованных образцах поверхностные атомы Ni находились в нескольких электронных состояниях. Помимо металлической формы никеля в образцах идентифицирован окисленный никель. Для систем на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> видно, что лишь небольшая часть поверхностных атомов никеля (1,3–10,4 %) перешла в металлические частицы при восстановлении при температуре 400 °С, что согласуется с результатами ТПВ и дифрактометрии. Это подтверждает наличие значительного взаимодействия между активной фазой и носителем, препятствующего восстановлению никеля до металлических частиц. Присутствие оксида цинка несколько увеличивало долю металлического никеля на поверхности образца. Однако преобладающим видом оставался оксид никеля. Для систем на основе SiO<sub>2</sub> значительная часть поверхностных атомов никеля находилась в восстановленном состоянии (29,8-49,5 %). Оксид цинка, присутствующий в образцах, снижает долю металлического никеля и увеличивает долю оксида никеля. Для образцов на основе оксида алюминия этот эффект не обнаружен, так как цинк прочно связан с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что подтверждается результатами РФА. Для систем Ni/ZnO-

$\text{SiO}_2$  преобладающей поверхностной формой никеля был оксид, что согласуется с результатами дифрактометрии. Интересным фактом является низкая массовая доля металлического никеля в образцах, нанесенных на SBA-15 относительно образцов, нанесенных на  $\text{SiO}_2$ . Данный эффект может быть связан со значительной разницей в дисперсности активной фазы для данных образцов.

На ПЭМ-снимках (рисунок 3.17) для всех исследованных образцов обнаружены частицы активной фазы в виде темных пятен. На изображениях с максимальным увеличением удалось обнаружить полосы решетки и рассчитать межплоскостные расстояния для зафиксированных кристаллитов. Межплоскостные расстояния, соответствующие формам оксида никеля (0,24 нм), были зарегистрированы для всех образцов; однако в образцах  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  преобладали частицы с межплоскостным расстоянием 0,2 нм, что соответствует металлическим частицам  $\text{Ni}$ . Кроме того, были обнаружены полосы решетки с межплоскостным расстоянием 0,29 нм, характерные для  $\text{ZnO}$ . В случае образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  эти структуры были видны более отчетливо, чем в случае образцов  $\text{SiO}_2$ , что согласуется с результатами дифрактометрии. На ПЭМ-снимках образцов, нанесенных на SBA-15, отчетливо видны структуры нанотрубок носителя (рисунок 3.17). Следует отметить, что данные структуры затрудняли определение среднего размера частиц активной фазы по микроснимкам. Поэтому для данных образцов средний размер частиц был определен по уравнению Дебая-Шеррера на основании данных рентгеновской дифрактометрии.

Измерения среднего размера частиц активной фазы (таблица 3.5) показали, что практически во всех случаях увеличение поверхностной концентрации никеля приводило к увеличению размера частиц. Кроме того, средний размер частиц  $\text{Ni}$  для систем, нанесенных на  $\text{SiO}_2$  (5,4-11,0 нм) значительно превышает средний размер частиц для систем, нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Причины этих различий кроются в различных взаимодействиях металл-носитель и их изменении после модификации носителя оксидом цинка.

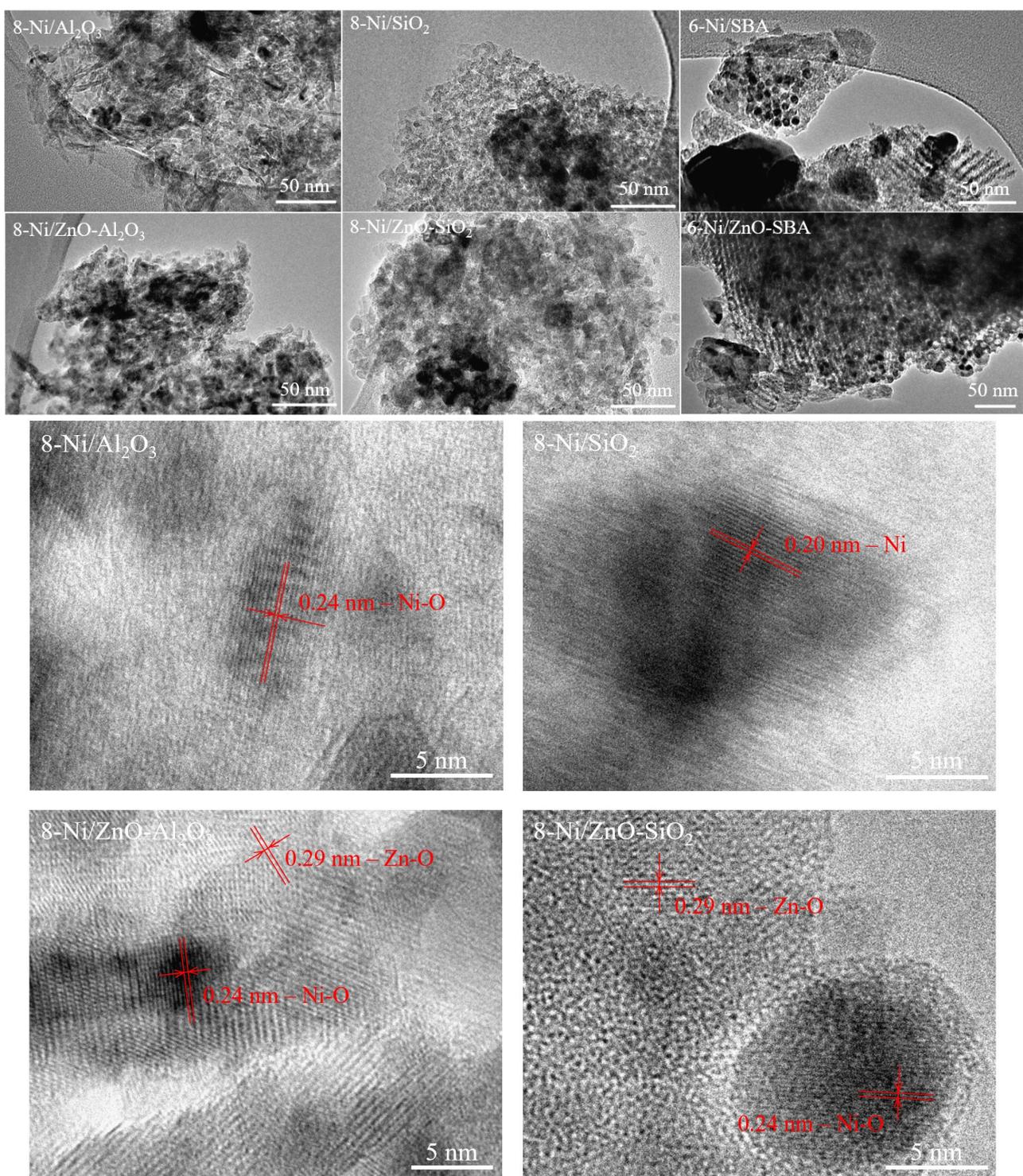


Рисунок 3.17 – Примеры ПЭМ-снимков восстановленных образцов адсорбционно-каталитических систем

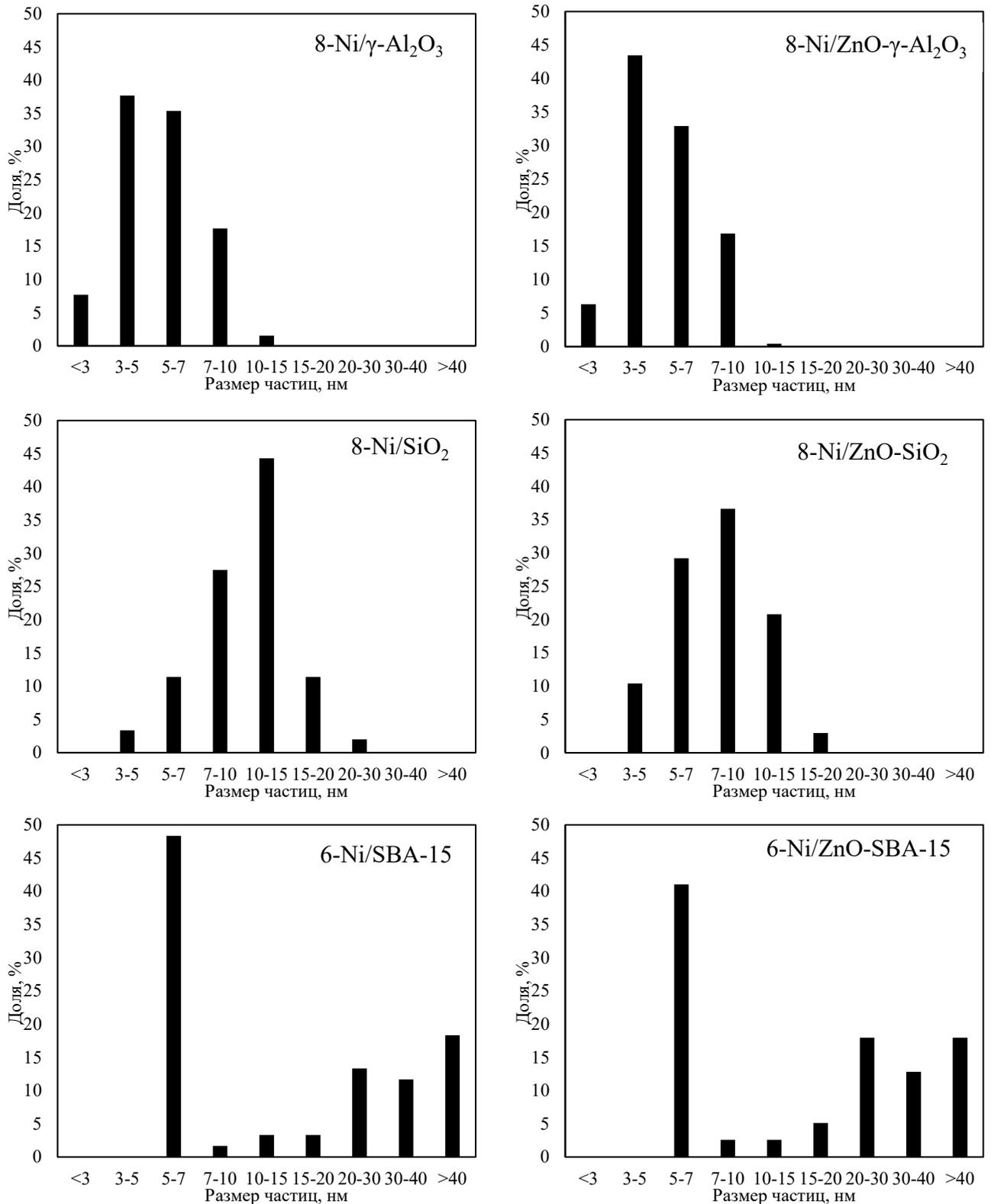


Рисунок 3.18 – Примеры распределений частиц активной фазы по размерам

Для большинства синтезированных адсорбционно-каталитических систем распределения частиц активной фазы по размерам (рисунок 3.18) являются унимодальными. Однако для образцов, нанесенных на SBA-15, наблюдается несколько максимумов распределения, один из которых находится около 6 нм, что

соответствует диаметру нанотрубок носителя. Однако присутствие значительного количества частиц большего диаметра вызвано, судя по всему, значительной массовой долей никеля, необходимой для достижения заданной поверхностной концентрации. Кроме того, в случае Ni/ZnO-SBA-15 системы количество частиц никеля внутри нанотрубок заметно меньше, чем для Ni/SBA-15 системы, хотя массовая доля никеля в первом случае значительно ниже. Это подтверждает предположение о полном заполнении части нанотрубок оксидом цинка.

Результаты рентгеновской дифрактометрии образцов (рисунок 3.12) свидетельствуют о сильном взаимодействии между никелем и оксидом алюминия, приводящее к образованию смешанных оксидов ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), тогда как оксид кремния относительно инертен по отношению к никелю. На это различие указывало как смещение пика ТПВ на 120–230 °С (таблица 3.3), так и значительно большая доля металлического никеля на поверхности образцов, нанесенных на  $\text{SiO}_2$ , определяемая методом РФЭС. Именно этот эффект приводит к двукратному различию дисперсности частиц никеля, нанесенных на оксид кремния и оксид алюминия.

Влияние оксида цинка на дисперсность Ni частиц для носителя ZnO-SiO<sub>2</sub> является существенным. Исследования методом ТПВ продемонстрировали наличие сильного взаимодействия металлов в Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>-системах, которое могло предотвратить агломерацию никеля на поверхности адсорбентов и увеличить дисперсность частиц после восстановления. Интересным фактом является то, что оксид цинка не только увеличивал дисперсность Ni частиц для образца 2-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>, но и поддерживал ее при более высокой загрузке Ni. Для SiO<sub>2</sub>-систем при повышении поверхностной концентрации Ni от 2 до 8 ат/нм<sup>2</sup> наблюдалось снижение дисперсности никеля (с 9,8 до 8,7 %), тогда как для систем ZnO-SiO<sub>2</sub> изменение было гораздо более значительным (от 18,5 до 12,0 %). Вероятно, это связано с изменением соотношения Ni:Zn, связанным с увеличением содержания никеля, что привело к увеличению числа несвязанных с цинком атомов, уменьшению степени взаимодействия между активной фазой и носителем и увеличению дисперсности никеля.

Для  $Al_2O_3$ -систем введение оксида цинка приводило к менее значительному увеличению дисперсности Ni частиц. По-видимому, это связано с взаимодействием активных центров оксида алюминия и оксида цинка, подтвержденным данными дифрактометрии, поэтому влияние оксида цинка было не столь заметным, как в случае оксида кремния.

### **3.3 Результаты испытаний адсорбционно-каталитических систем и закономерности «структура-свойство»**

Исследование обессеривающей активности и ДС/ГИД селективного фактора было проведено на модельном сырье для всех синтезированных адсорбционно-каталитических систем. Следует отметить, что кроме тиофена других сернистых соединений в продуктах обнаружено не было.

В ходе нескольких испытаний для понимания особенностей протекающих реакций было проведено определение сероводорода в газе после реактора обессеривания. Соответствующие данные, в сопоставлении с изменением конверсии тиофена, представлены на рисунке 3.19. Видно, что первая стадия процесса сопровождается полным отсутствием сероводорода в продуктах обессеривания. Это означает, что вся извлекаемая из сырья сера полностью поглощается адсорбентом. При этом, данный этап сопровождается высокой конверсией тиофена, т.е. происходит как реакционное обессеривание, так и адсорбция серы. Для всех исследуемых систем завершение реакционно-адсорбционной стадии (далее стадия РАДС) определялось либо по началу выделения сероводорода, либо по резкому снижению конверсии тиофена.

После появления сероводорода в газе его концентрация, для рассматриваемых систем, увеличивается достаточно резко, что свидетельствует о значительном снижении доли адсорбции в протекающих процессах и переходе процесса только на реакционное, т.е. каталитическое гидрообессеривание (далее стадия катализа). Это соответствует представленным в литературе результатам по изучению кинетики процесса обессеривания [71], которые свидетельствуют о

резком снижении скорости реакционно-адсорбционного обессеривания, определяемого по увеличению массы сорбента, после завершения сульфидирования поверхностного слоя оксида цинка.

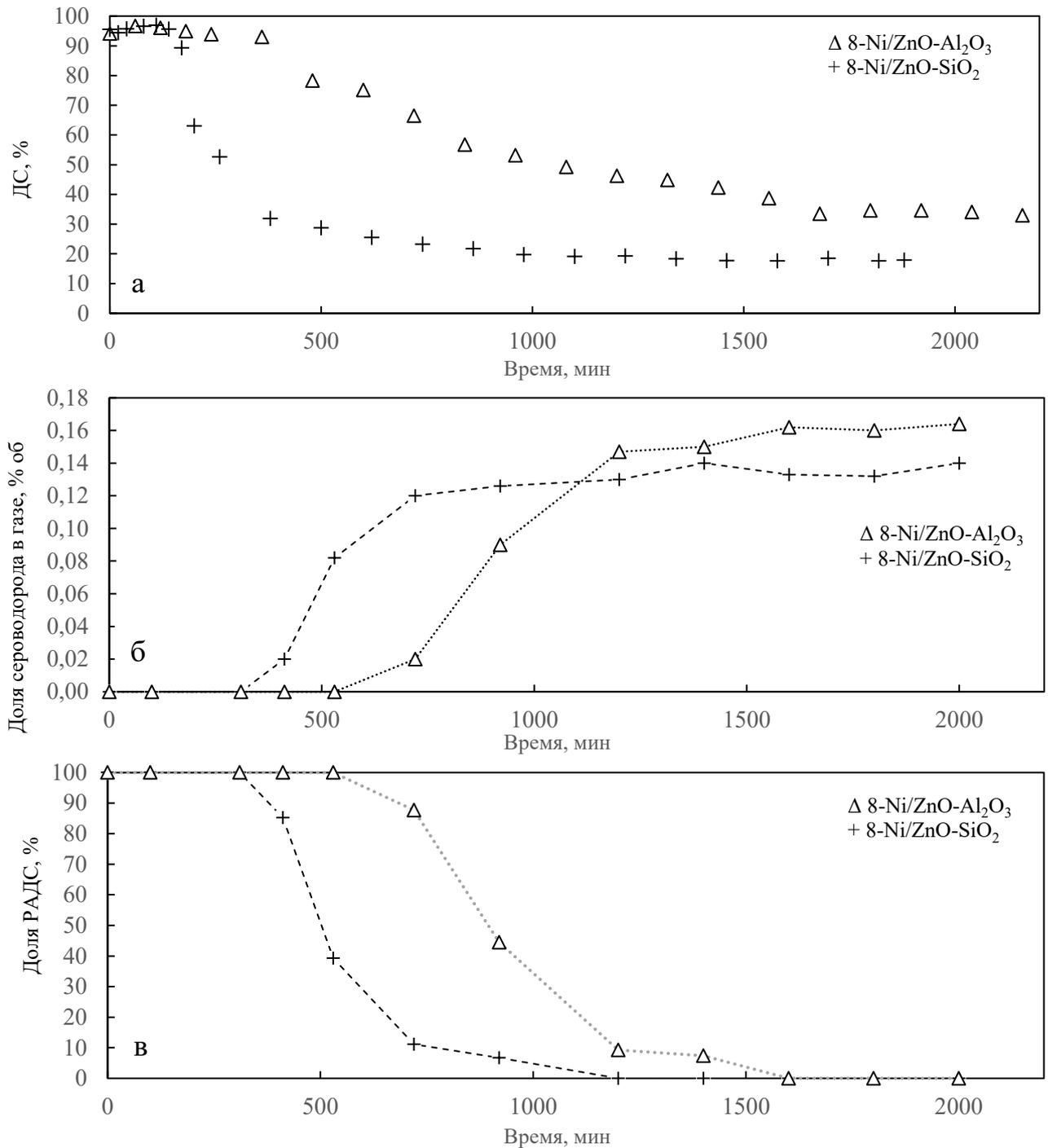


Рисунок 3.19 – Изменение обессеривающей активности (а), доли H<sub>2</sub>S в газе (б) и вклада РАДС в обессеривающую активность (в) в процессе испытаний

На основании данных по содержанию сероводорода удалось оценить долю реакционно-адсорбционного обессеривания в общем удалении серы в переходном режиме, которая также представлена на рисунке 3.19. Снижение доли реакционно-

адсорбционного обессеривания происходит практически синхронно с уменьшением конверсии тиофена. При этом при стабилизации массовой доли сероводорода происходит и стабилизация обессеривающей активности, что свидетельствует о полноценном переходе к стадии катализа.

Как видно из динамики изменения конверсий тиофена и олефинов, а также ДС/ГИД СФ в ходе испытаний (рисунки 3.20-3.21), все образцы проявляли обессеривающую активность, снижающуюся от начальной стадии эксперимента (области РАДС) до конца эксперимента после насыщения адсорбента серой (область катализа). Однако следует отметить, что все образцы также имели сходную тенденцию гидрирующей активности по отношению к олефинам.

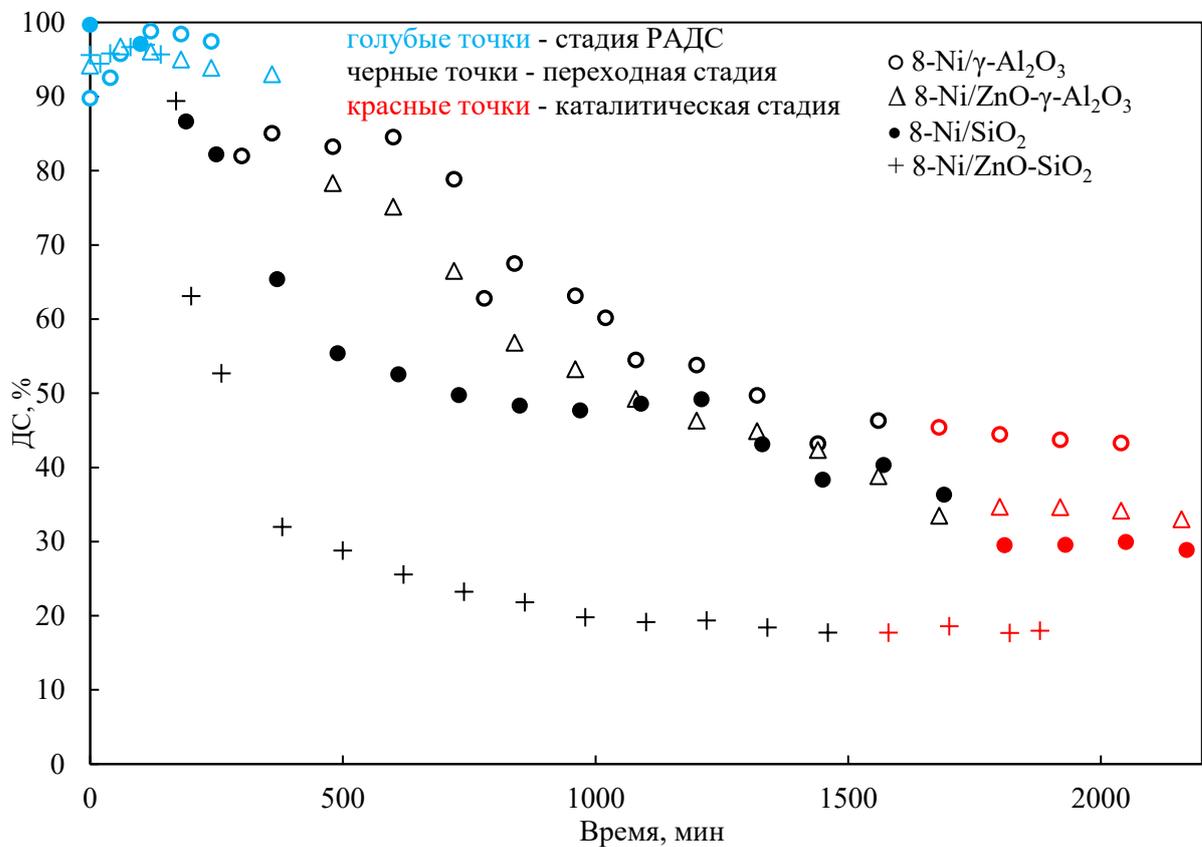


Рисунок 3.20 – Пример изменения обессеривающей активности образцов в ходе испытания на модельном сырье

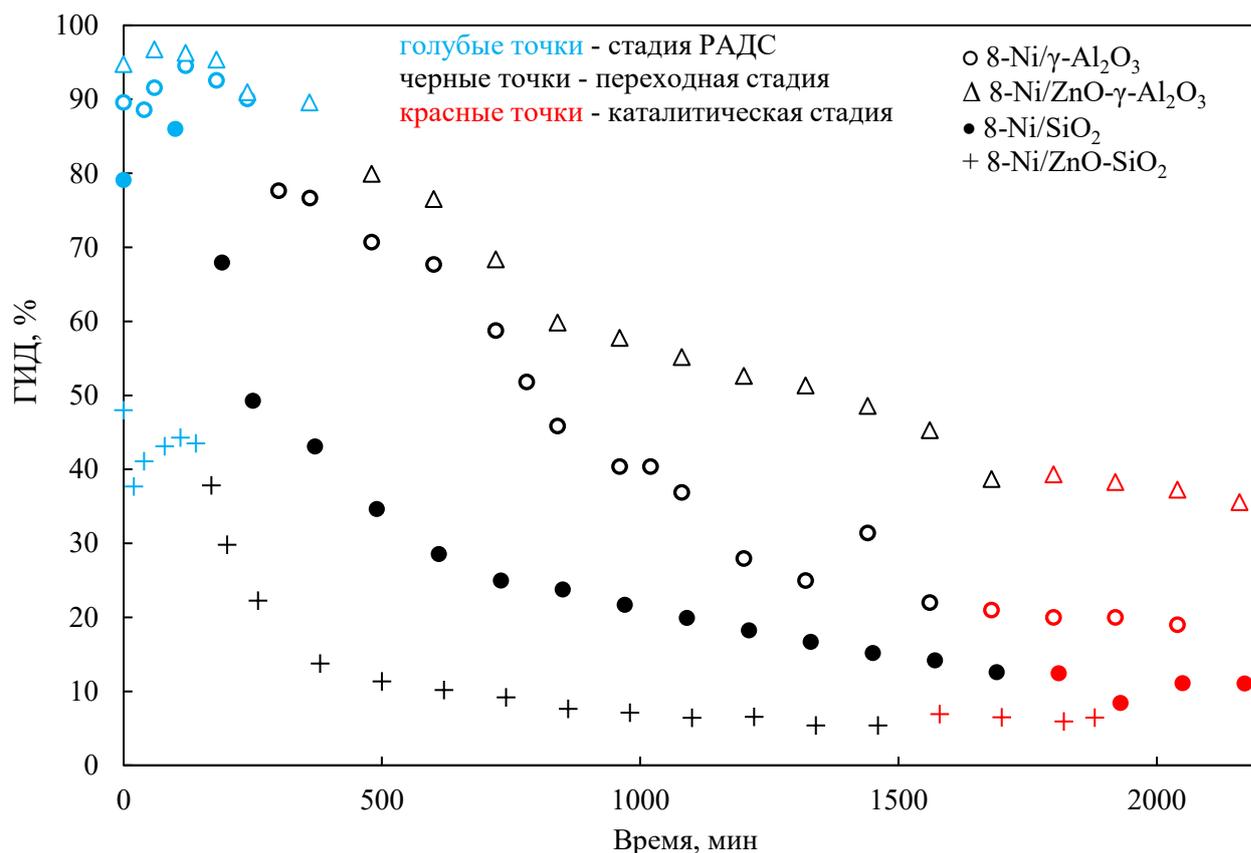


Рисунок 3.21 – Пример изменения гидрирующей активности образцов в ходе испытания на модельном сырье

В соответствии с литературными данными, тиофен в исследуемом процессе обессеривается в первую очередь по прямому механизму с образованием сероводорода и бутадиена-1,3. Однако бутадиен-1,3 сразу же должен подвергаться гидрированию с образованием соответствующих олефинов (рисунок 3.22). Это соответствует результатам хроматографического анализа проб продуктов обессеривания модельного сырья, в которых не было обнаружено присутствие бутадиена-1,3. Однако следует отметить, что в составе обнаружены все возможные изомеры бутенов, что свидетельствует об активной изомеризации олефинов как по положению двойной связи, так и по углеродному скелету. Кроме того, в процессе происходит гидрирование олефинов с образованием бутана и изобутана. Следует отметить, что соотношение бутаны:бутилены близко к установленной степени гидрирования гексенов (ГИД), что подтверждает предположение о непосредственном гидрировании этих компонентов уже после расщепления молекулы тиофена (таблица 3.6). При этом доля изомерных C<sub>4</sub> остается низкой (не

более 20 %), что является ожидаемым результатом, поскольку в состав адсорбционно-каталитических систем не входят сильноокислые компоненты.

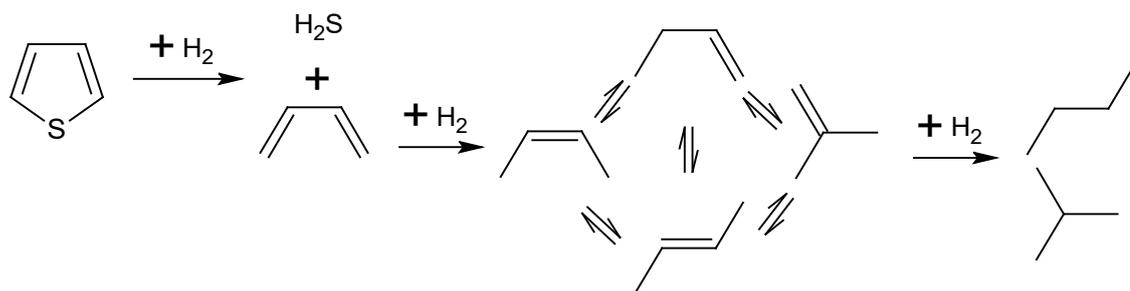


Рисунок 3.22 – Схема реакций, протекающих при обессеривании тиофена

Продукты превращения гексена-1 также представляют собой несколько веществ. В первую очередь в составе продуктов были обнаружены продукты изомеризации гексена-1: изменения положения двойной связи (изомеры гексена-2 и гексена-3) и скелетной изомеризации (3-метилпентен-1, 2,3-диметилбутен-1, 4-метилпентен-2, 2-метилпентен-2, 3-метилпентен-2) в соответствии со схемой, представленной на рисунке 3.23. В связи с протеканием скелетной изомеризации продуктами гидрирования олефинов являлся не только н-гексан, но и 2-метилпентан, 3-метилпентан и 2,3-триметилбутан. Состав продуктов превращений гексена-1, полученных на разных адсорбционно-каталитических системах, приведен в таблице 3.7. Следует отметить, что для большинства рассматриваемых систем доля продуктов изомеризации положения двойной связи выше в продуктах реакционно-адсорбционного режима, нежели каталитического, что может являться следствием большей скорости гидрирования терминального гексена-1 по отношению к изомерам с внутренней двойной связью. Однако большее количество продуктов скелетной изомеризации обнаруживается на стадии катализа как для углеводородов C<sub>6</sub>, так и для углеводородов C<sub>4</sub>. Судя по всему, на стадии РАДС, в присутствии активного металлического никеля, скорости реакций гидрирования превышают скорости реакций скелетной изомеризации олефинов. В связи с этим в процессе РАДС активные в изомеризации олефины в большей степени переходят в неактивные в скелетной изомеризации алканы, чем в процессе катализа.

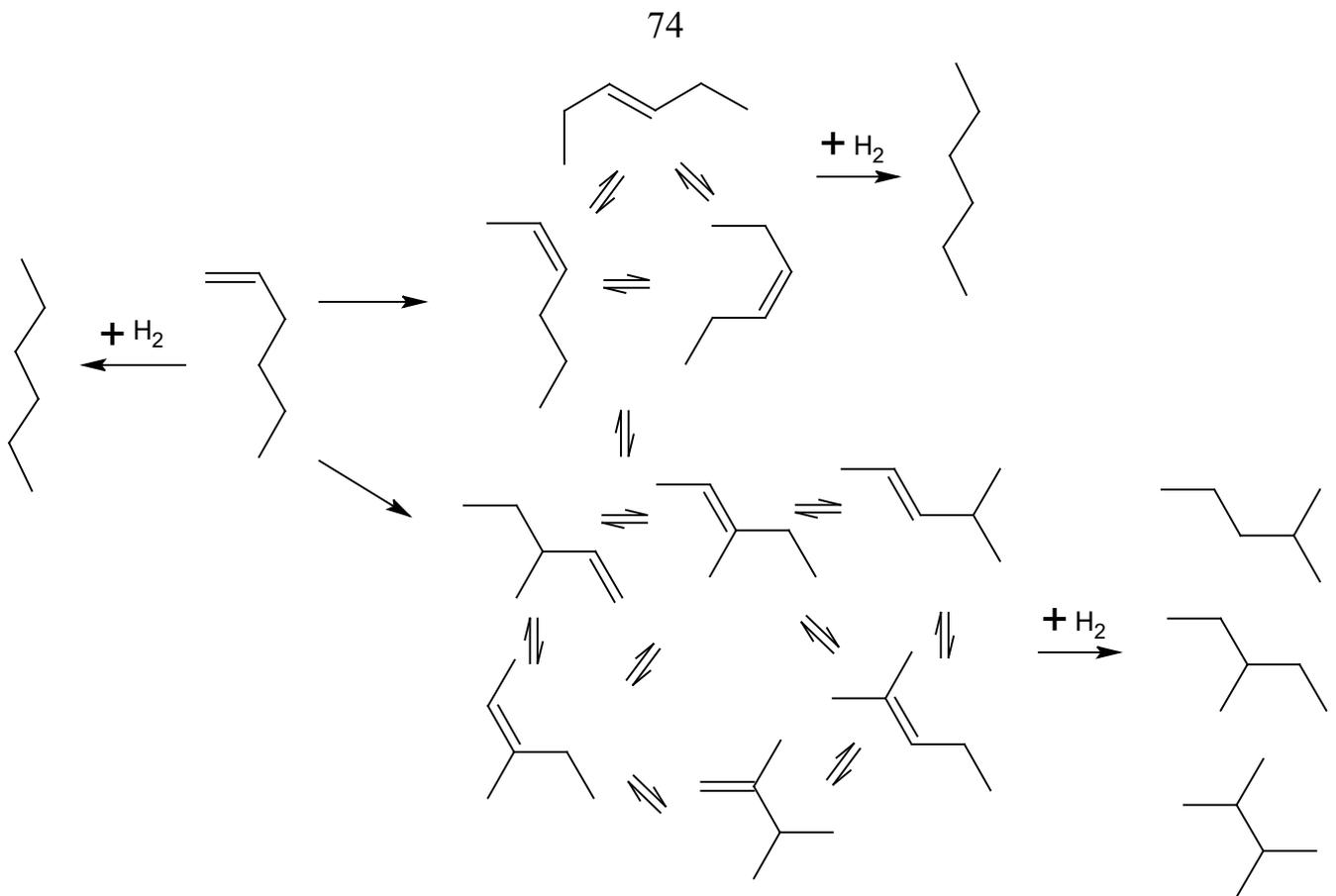


Рисунок 3.23 – Схема превращений гексена-1 в процессе реакционно-адсорбционного обессеривания

Таблица 3.6 – Состав продуктов реакции (C<sub>4</sub>)

Система	8-Ni/SiO <sub>2</sub>		2-Ni/SiO <sub>2</sub>		8-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>		2-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>		8-Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		8-Ni/ZnO-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6-Ni/δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	хем,	кат,	хем,	кат,	хем,	кат,	хем,	кат,	хем,	кат,	хем,	кат,	хем,	кат,
Сумма продуктов C <sub>4</sub> , % мас,	0,166	0,059	0,150	0,032	0,133	0,056	0,123	0,035	0,167	0,099	0,174	0,089	0,213	0,111
Содержание, в пересчете на C <sub>4</sub> , %														
и-бутан	3,0	0,3	2,1	0,9	2,5	2,5	1,9	0,0	6,8	2,2	2,5	4,1	0,6	1,9
и-бутен	3,6	15,2	8,0	15,5	7,5	16,0	9,8	20,1	3,6	2,0	1,2	11,3	1,4	9,0
бутен-1	3,6	16,9	10,6	24,8	8,6	0,0	10,6	22,3	4,2	4,0	2,3	22,5	1,9	27,1
бутан	74,4	8,5	33,2	10,8	46,0	17,6	35,5	8,0	76,0	10,1	86,3	16,1	87,9	10,4
транс-бутен 2	9,0	34,5	26,8	27,9	20,5	37,2	24,5	28,7	5,4	47,4	4,5	26,7	4,7	29,7
цис-бутен 2	6,4	24,5	19,3	20,1	14,9	26,8	17,7	20,9	4,0	34,3	3,3	19,4	3,6	21,8
ГИД C <sub>4</sub> , %	77,4	8,8	35,2	11,8	48,5	20,0	37,4	8,0	82,8	12,3	88,7	20,2	88,4	12,3
Соотношение изо/н	0,070	0,184	0,112	0,196	0,111	0,226	0,132	0,251	0,116	0,044	0,038	0,181	0,020	0,123

Таблица 3.7 – Состав продуктов реакции (C<sub>6</sub>)

Система	8-Ni/SiO <sub>2</sub>		2-Ni/SiO <sub>2</sub>		8-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>		2-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>		8-Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		8-Ni/ZnO-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6-Ni/δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	хем.	кат.	хем.	кат.	хем.	кат.	хем.	кат.	хем.	кат.	хем.	кат.	хем.	кат.
Сумма продуктов C <sub>6</sub> , % мас.	19,9	19,7	19,6	20,2	19,8	19,9	19,5	19,8	19,6	19,7	19,5	19,8	19,8	20,0
Содержание, в пересчете на C <sub>6</sub> , %														
3-метилпентен-1	0,19	0,25	0,36	0,31	0,35	1,02	0,38	0,65	0,13	1,81	0,06	0,81	0,20	1,85
2,3-диметилбутан	0,03	0,00	0,02	0,00	0,04	0,05	0,03	0,01	0,15	0,10	0,04	0,21	0,02	0,19
2,3-диметилбутен-1	0,03	0,01	0,05	0,01	0,06	0,20	0,05	0,07	0,06	0,87	0,01	0,28	0,04	1,09
2-метилпентан	2,28	0,15	1,43	1,69	1,93	1,79	1,46	0,47	3,52	1,26	1,51	2,82	1,13	2,69
4-метил-транс-пентен-2	0,26	0,29	0,52	3,80	0,47	1,46	0,51	0,86	0,14	2,47	0,05	1,04	0,23	2,55
3-метилпентан	1,78	0,05	0,95	0,03	1,41	0,90	1,11	0,14	3,41	0,91	1,88	1,95	1,24	1,43

Продолжение таблицы 3.7

Система	8-Ni/SiO <sub>2</sub>		2-Ni/SiO <sub>2</sub>		8-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>		2-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>		8-Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		8-Ni/ZnO-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6-Ni/δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	хем,	кат,	хем,	кат,	хем,	кат,	хем,	кат,	хем,	кат,	хем,	кат,	хем,	кат,
Режим														
гексен-1	1,54	16,55	4,22	9,52	5,08	8,98	5,03	12,41	0,73	9,46	0,36	7,02	1,90	8,48
гексан	81,31	5,38	44,88	2,56	56,93	14,14	49,51	3,27	84,42	12,43	92,87	28,60	78,75	16,07
цис-гексен 3	3,01	22,06	8,77	24,24	8,31	18,04	11,10	22,90	1,70	16,49	0,68	14,09	4,10	12,81
транс-гексен-3	4,67	34,08	13,60	35,78	13,74	27,13	17,09	33,97	2,63	25,21	1,17	21,74	6,35	19,72
2-метилпентен-2	0,85	0,64	1,64	0,74	1,47	4,42	1,61	2,30	0,52	5,28	0,18	3,12	0,77	8,09
3-метил-транс-пентен-2	0,59	0,61	1,04	0,66	1,03	2,75	1,13	1,63	0,44	13,37	0,21	2,54	0,70	5,37
цис-гексен-2	2,46	18,74	20,79	19,32	7,41	14,50	9,08	18,54	1,39	9,01	0,61	11,54	3,38	10,49
3-метил-цис-пентен-2	0,99	1,19	1,74	1,33	1,77	4,60	1,91	2,78	0,75	1,35	0,36	4,25	1,19	9,16
ГИД С6, %	82,5	10,8	59,0	7,1	42,9	6,4	58,0	8,6	91,5	20,0	95,5	36,4	86,5	29,3
Соотношение (гексен-2+гексен-3)/(гексен-1)	6,6	4,5	10,2	8,3	5,8	6,6	7,4	6,1	7,8	5,4	6,8	6,7	7,3	5,1
Соотношение изо/н	0,0752	0,033	0,084	0,094	0,093	0,208	0,089	0,098	0,1	0,378	0,045	0,205	0,058	0,48

Средние значения конверсии тиофена и олефинов, а также результаты расчетов ДС/ГИД СФ представлены в таблице 3.8. Увеличение поверхностной концентрации никеля, как видно из результатов эксперимента, значительно увеличивало как ДС, так и ГИД-активности на стадии РАДС для обоих типов носителей. В то же время системы на основе  $Al_2O_3$  с более высокой дисперсностью активной фазы, чем нанесенные на  $SiO_2$ , проявляли более высокую ДС-активность (за исключением  $\delta$ -Ni/ $SiO_2$ ) на стадии РАДС. Однако при учете систем ZnO- $SiO_2$  и ZnO- $Al_2O_3$ -систем зависимости между обессеривающей активностью и дисперсностью частиц активной фазы нет. Это можно объяснить разнонаправленным влиянием дисперсности и взаимодействия металлов с носителем на активность обессеривания. Из результатов характеристики адсорбентов видно, что системы, нанесенные на  $SiO_2$ , характеризуются меньшей степенью взаимодействия активной фазы с носителем, чем системы, нанесенные на  $Al_2O_3$ , при этом дисперсность фазы на оксиде кремния значительно ниже. Поэтому в результате экспериментов наблюдается сопоставимая конверсия тиофена для систем, нанесенных на  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ .

Таблица 3.8 – Результаты испытаний адсорбционно-каталитических систем на модельном сырье

Система	Стадия РАДС				Стадия катализа		
	Емкость, мг S/г	ДС, %	ГИД, %	ДС/ ГИД СФ	ДС, %	ГИД, %	ДС/ ГИД СФ
2-Ni/ $\gamma$ - $Al_2O_3$	1,1	83,1	77,7	1,18	33,7	20,8	1,76
6-Ni/ $\gamma$ - $Al_2O_3$	13,6	96,7	89,8	1,49	40,1	18,8	2,46
8-Ni/ $\gamma$ - $Al_2O_3$	22,1	96,6	91,5	1,37	44,2	20,0	2,61
2-Ni/ZnO- $\gamma$ - $Al_2O_3$	1,9	84,4	86,9	0,91	27,9	36,5	0,72
6-Ni/ZnO- $\gamma$ - $Al_2O_3$	28,9	94,2	93,4	1,05	48,9	54,8	0,85
8-Ni/ZnO- $\gamma$ - $Al_2O_3$	30,3	95,5	95,8	0,98	33,6	36,4	0,90
6-Ni/ $\delta$ - $Al_2O_3$	24,2	91,6	86,5	1,24	55,2	29,3	2,32
2-Ni/ $SiO_2$	1,6	69,5	59,5	1,31	12,0	7,1	1,74
6-Ni/ $SiO_2$	7,8	90,4	75,7	1,66	28,3	11,2	2,80
8-Ni/ $SiO_2$	11,7	98,4	82,5	2,37	29,5	10,8	3,06
2-Ni/ZnO- $SiO_2$	1,8	89,6	58,0	2,61	17,0	8,6	2,07
6-Ni/ZnO- $SiO_2$	13,3	93,5	54,6	3,46	40,1	21,0	2,17
8-Ni/ZnO- $SiO_2$	15,5	95,8	42,9	5,66	17,9	6,4	2,98
6-Ni/SBA-15	4,8	95,8	46,6	5,07	22,9	10,0	2,48
6-Ni/ZnO-SBA-15	1,8	50,9	15,0	4,37	33,1	9,5	4,03

Ожидаемым результатом является увеличение емкости по сере при увеличении поверхностной концентрации никеля и наличии в образцах оксида цинка. Однако следует отметить, что системы на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с поверхностной загрузкой Ni 6 и 8 ат/нм<sup>2</sup> имели более высокую емкость по сере, чем системы на основе  $\text{SiO}_2$ . Также для лучших систем была оценена степень осернения на стадии РАДС (отношение экспериментально полученной емкости к теоретически возможной, при учете того, что  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  и  $\text{ZnS}$  являются конечными продуктами осернения). Установлено, что системы 6-Ni/ $\text{ZnO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 8- $\text{ZnO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеют высокую степень осернения (24-25 %), для систем 6-Ni/ $\text{ZnO-SiO}_2$  и 8-Ni/ $\text{ZnO-SiO}_2$  степень осернения снижается до 11-12%, а для образцов, нанесенных на мезоструктурированный оксид кремния, составляет менее 5 %. Это интересный результат, поскольку результаты физико-химических исследований показали, что никель и цинк прочно связаны с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -носителем, тогда как на поверхности  $\text{SiO}_2$  они химически не связаны с носителем. По-видимому, образование  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  не препятствует глубокому осернению металлов. Низкая сероемкость систем, нанесенных на оксид кремния, может объясняться низкой дисперсностью активной фазы. Это согласуется с результатами других исследований, представленных в литературном обзоре. В то же время низкую емкость для систем Ni/ $\text{ZnO-SiO}_2$  нельзя объяснить эффектом дисперсности активной фазы. Результаты исследования отработанных сорбентов, которые описаны в следующей главе диссертации, позволяют объяснить это явление.

Неожиданным результатом также является сверхнизкая обессеривающая активность образца 6-Ni/ $\text{ZnO-SBA-15}$ . Данный эффект можно объяснить перекрытием нанотрубок оксидом цинка на первом этапе синтеза сорбента.

ДС/ГИД селективный фактор систем на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на стадии РАДС был ниже, чем у систем на основе  $\text{SiO}_2$ , из которых наиболее селективными оказались образцы 8-Ni/ $\text{SiO}_2$ , Ni/ $\text{ZnO-SiO}_2$  и адсорбенты, нанесенные на SBA-15 (ДС/ГИД СФ выше 2). Поскольку обессеривающая активность этих систем сопоставима, повышенная селективность Ni/ $\text{ZnO-SiO}_2$ -систем обусловлена значительным снижением гидрирующей активности.

Представляет интерес влияние оксида цинка на ДС/ГИД селективный фактор систем на стадии РАДС. Для систем на основе  $Al_2O_3$  присутствие оксида цинка незначительно снижало ДС/ГИД селективный фактор, что может быть связано с увеличением дисперсности Ni частиц. Обратная ситуация наблюдалась для систем на основе  $SiO_2$ . Система 8-Ni/ZnO- $SiO_2$  показала наилучшую ДС/ГИД селективность на стадии РАДС (ДС/ГИД СФ=5,66) за счет снижения гидрирующей активности. На стадии РАДС ДС/ГИД селективный фактор сорбентов, нанесенных на ZnO- $SiO_2$ , значительно увеличился при увеличении загрузки Ni по сравнению с сорбентами на чистом  $SiO_2$ . Добавление ZnO к  $SiO_2$  повлекло за собой увеличение дисперсности частиц Ni, но также повысился ДС/ГИД селективный фактор процесса обессеривания. По данным ТПВ, дифрактометрии и РФЭС установлено существенное влияние оксида цинка на химическое и электронное состояние никеля, выражающееся в повышении температуры восстановления никеля и преобладании оксида над металлом в объеме частицы активной фазы. По-видимому, этот эффект вносит более существенный вклад в ГИД-активность образцов и ДС/ГИД селективный фактор процесса, чем дисперсность никелевых частиц.

Для всех исследованных систем осернение при реактивной адсорбции приводило к снижению активности ГИД и ДС на стадии катализа, однако наблюдалось существенное влияние оксида цинка на изменение ДС/ГИД селективного фактора. Для всех образцов, не содержащих оксид цинка, обнаружено увеличение ДС/ГИД селективного фактора после осернения сорбента, что может быть связано с меньшей ГИД-активностью сульфида никеля по отношению к металлическому никелю. Однако в присутствии оксида цинка ДС/ГИД селективный фактор процесса снижался после насыщения образцов серой. Поскольку исследование стадии РАДС показало существенное влияние оксида цинка на параметры процесса реакционно-адсорбционного обессеривания, можно предположить, что за счет взаимодействия с цинком часть атомов никеля оставалась в более активном состоянии, что повышало ГИД-активность образцов по отношению к обессеривающей активности.

Увеличение размера частиц активной фазы приводило к увеличению ДС/ГИД селективного фактора адсорбционно-каталитических систем как на реакционно-адсорбционной, так и на каталитической стадии (рисунки 3.24 и 3.25). На каталитической стадии этот эффект может быть связан с увеличением поверхностной концентрации никеля, так как увеличение селективности прослеживается только для каждого носителя в отдельности. Однако на стадии РАДС такая корреляция наблюдалась для систем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  SBA-15 и  $\text{ZnO-SBA-15}$  вместе. Это указывает на наличие размерного эффекта, влияние которого превосходит влияние состава носителя и поверхностной концентрации активной фазы. Такой эффект для данных систем в процессе реакционно-адсорбционного обессеривания сернистых соединений обнаружен впервые.

По полученным данным видно, что системы, нанесенные на  $\text{ZnO-SiO}_2$ , демонстрируют высокую селективность, которая не объясняется только средним размером частиц активной фазы. Очевидно, имеет место и другой эффект, обеспечивающий значительное снижение гидрирующей активности сорбентов на стадии РАДС. Такое влияние может оказывать Ni-Zn сильное взаимодействие между активной фазой и свободным ZnO, присутствующим на поверхности образцов Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>. Из литературы известно, что такое взаимодействие может снижать гидрирующую активность катализаторов, например, в процессах метанирования [137]. Поэтому данное взаимодействие может являться причиной значительного ДС/ГИД селективного фактора Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> адсорбционно-каталитических систем.

Оксид цинка также оказывает определяющее влияние на изменение активности и ДС/ГИД селективного фактора адсорбционно-каталитических систем после осернения никеля (режим катализа). Для Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/SiO<sub>2</sub>-систем можно отметить увеличение ДС/ГИД селективного фактора при осернении никеля. Это связано с более низкой активностью сульфида никеля в гидрировании олефинов, в то время как снижение ДС и ГИД коррелирует со средним размером частиц активной фазы (рисунки 3.26 и 3.27). Для частиц никеля о такой корреляции ранее не сообщалось.

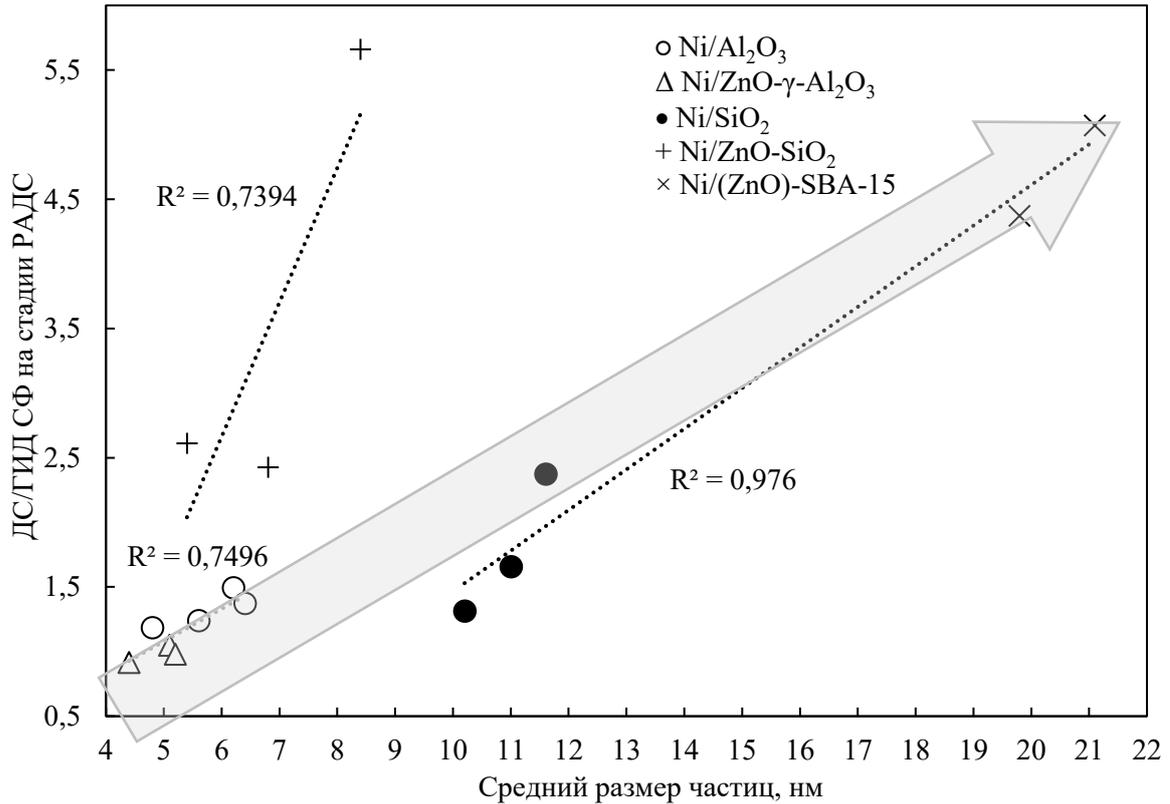


Рисунок 3.24 – Зависимость ДС/ГИД селективного фактора от среднего размера частиц активной фазы на стадии РАДС

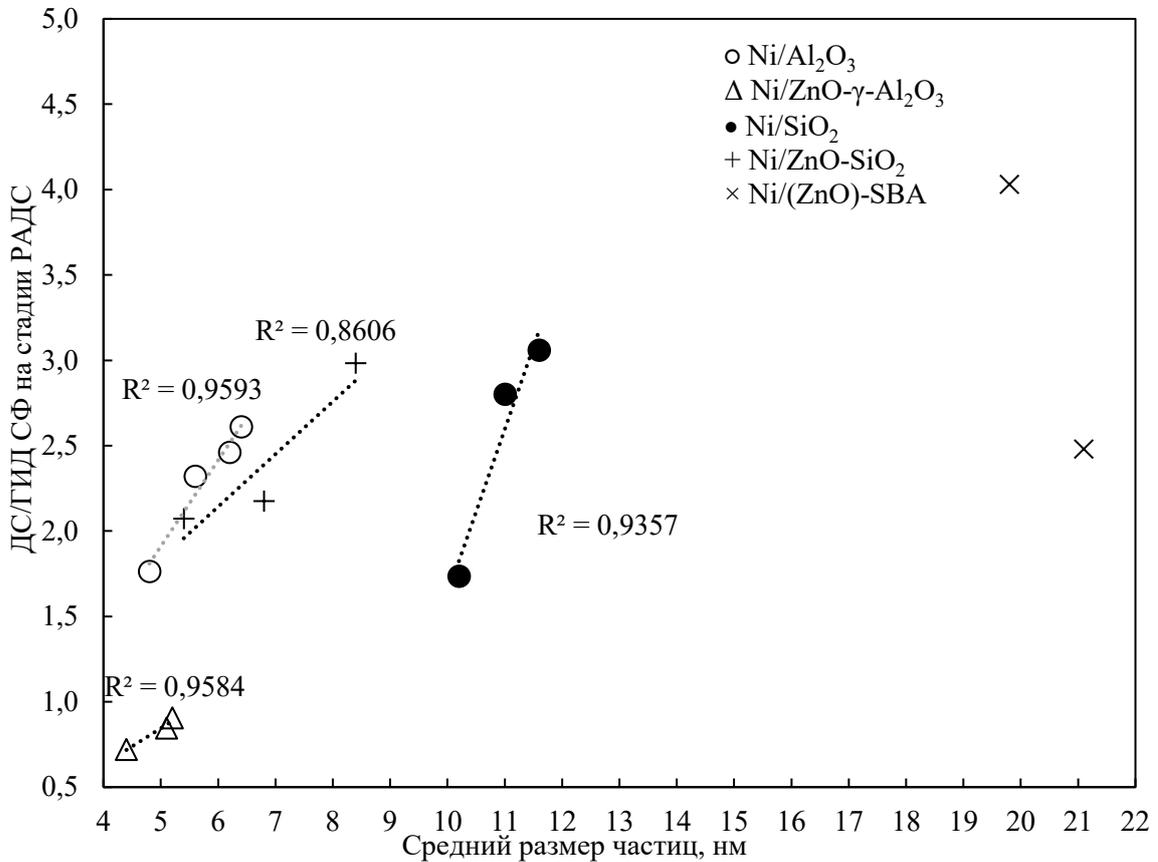


Рисунок 3.25 – Зависимость ДС/ГИД селективного фактора от среднего размера частиц активной фазы на стадии катализа

С другой стороны, для образцов Ni/ZnO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> ДС/ГИД селективный фактор на стадии РАДС выше, чем на каталитической стадии. В то же время снижение ДС и ГИД не коррелирует со средним размером частиц. Можно предположить, что это связано с сохранением металлического никеля в составе образцов за счет Ni-Zn взаимодействия, препятствующего полному осернению активной фазы. Кроме того, высокий ДС/ГИД селективный фактор Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> систем на стадии РАДС можно объяснить наличием свободного оксида цинка. По-видимому, оксид цинка превращается в сульфид цинка, что нивелирует этот эффект и приводит к снижению ДС/ГИД селективного фактора.

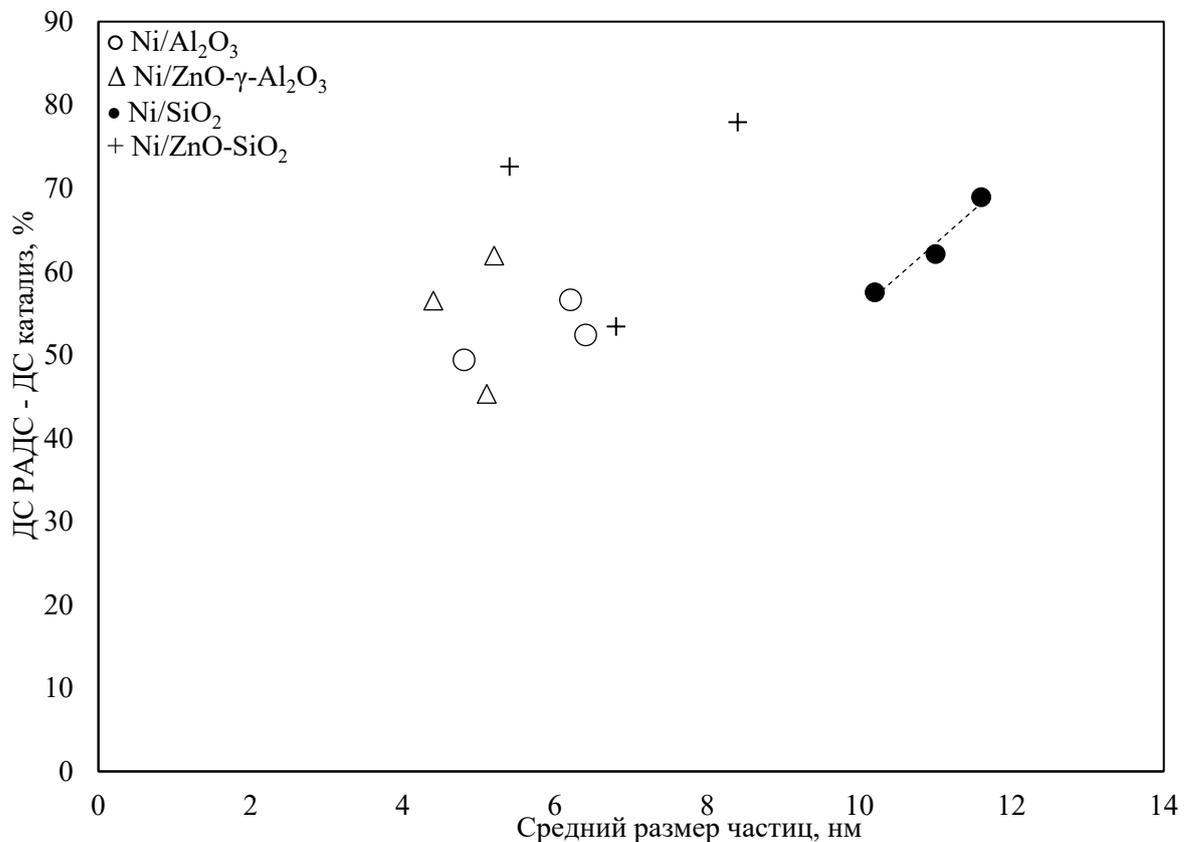


Рисунок 3.26 – Зависимость величины снижения обесценивающей активности от среднего размера частиц активной фазы

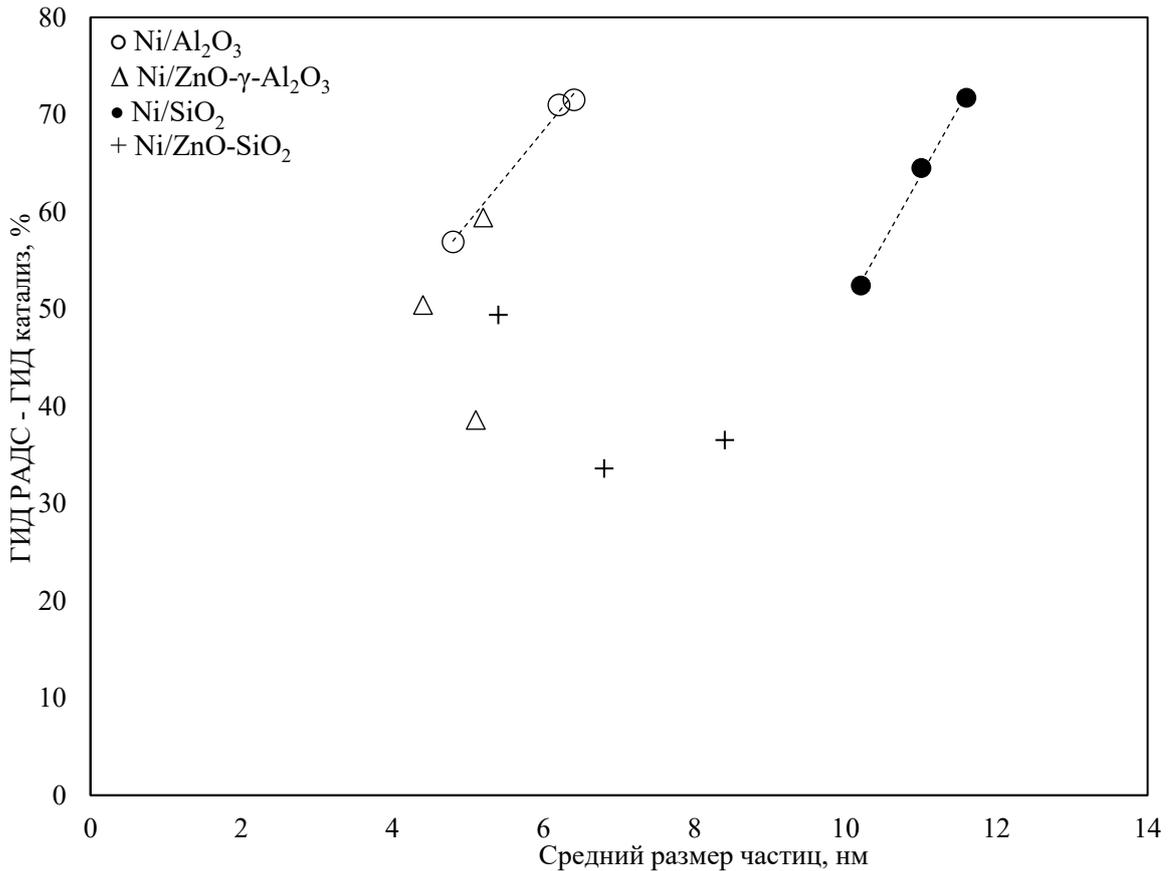


Рисунок 3.27 – Зависимость величины снижения гидрирующей активности от среднего размера частиц активной фазы

Влияние дисперсности частиц Ni на удельную активность в реакциях обессеривания и гидрирования показано на рисунках 3.28 и 3.29. Хорошо видно, что с увеличением дисперсности удельная активность увеличивается как для превращений тиофена, так и для гексена-1, и эти данные лучше всего описываются экспоненциальной зависимостью. Большой разброс значений относительно кривых может быть связан с большим различием в химических свойствах образцов (SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Кроме того, зависимости удельной активности от дисперсности никеля для реакционно-адсорбционной и каталитической стадий схожи по форме, что свидетельствует о преобладающем влиянии параметра дисперсности на удельную активность адсорбционно-каталитических систем над влиянием осернения активной фазы.

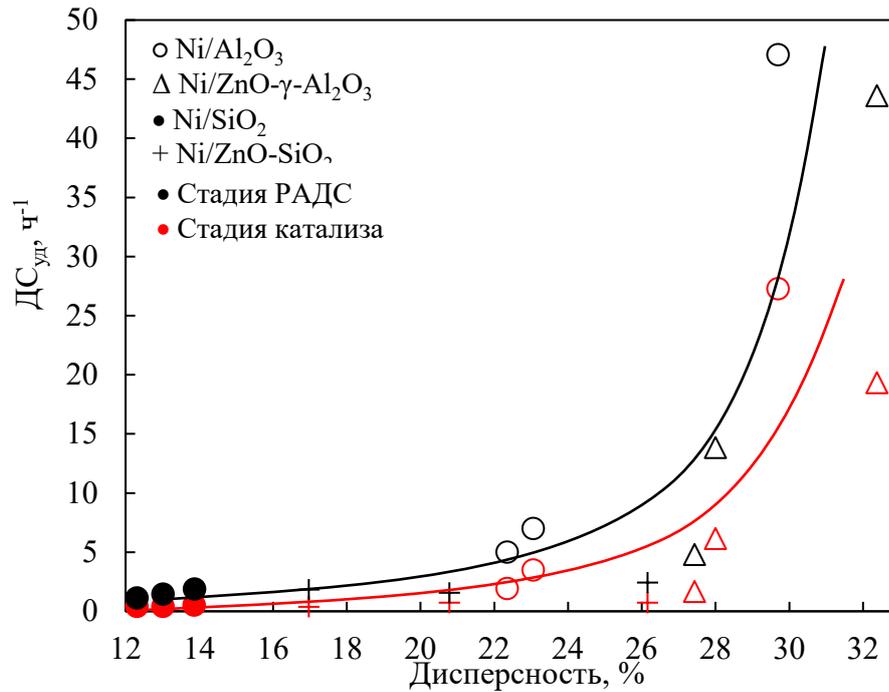


Рисунок 3.28 – Зависимость удельной активности в реакциях обессеривания от дисперсности частиц активной фазы

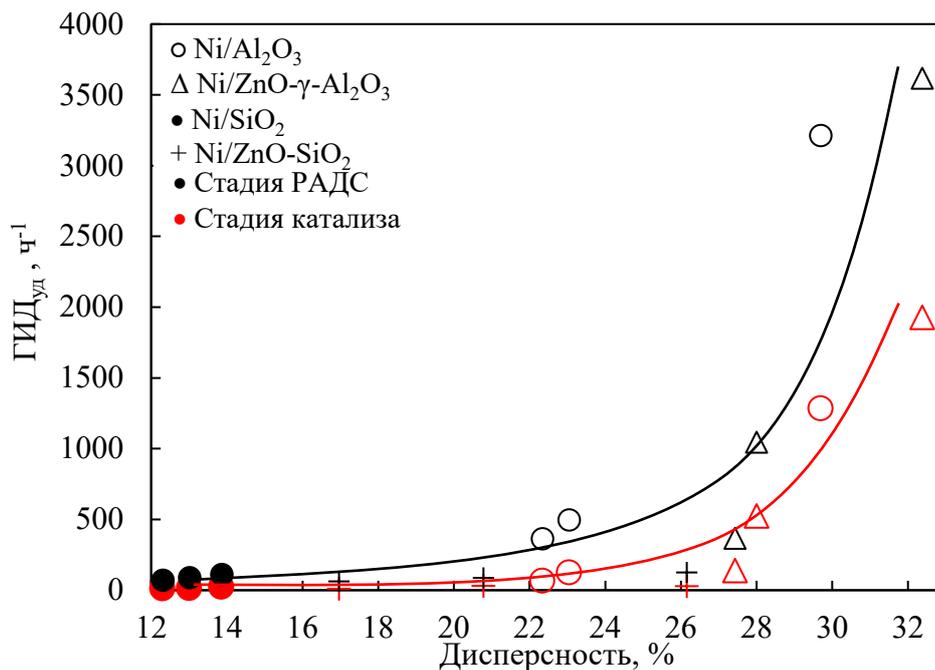


Рисунок 3.29 – Зависимость удельной активности от дисперсности частиц активной фазы

Кроме того, была подтверждена закономерность, ранее обозначенная в существующей литературе: влияние дисперсности частиц активной фазы на емкость адсорбентов по сере. На рисунке 3.30 представлена зависимость емкости от дисперсности никеля, определенной методом ПЭМ.

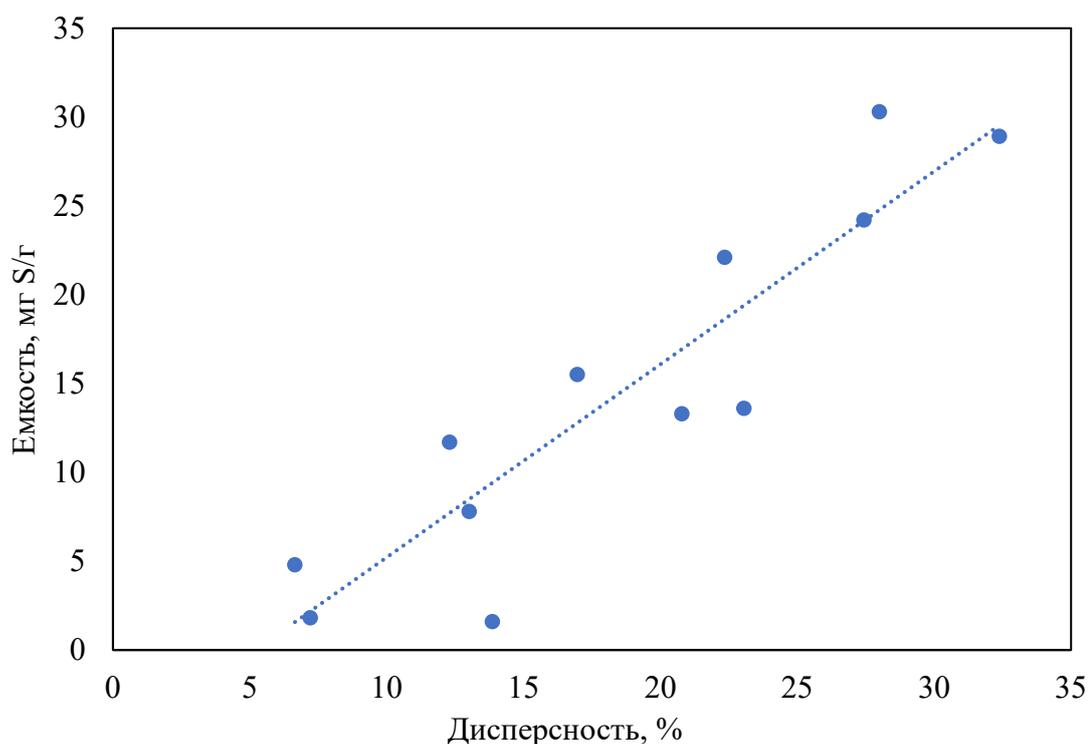


Рисунок 3.30 – Зависимость емкости адсорбентов по сере от дисперсности никелевых частиц

Видно, что емкость адсорбентов практически линейно возрастает с увеличением дисперсности, однако значительный вклад в этот параметр вносит и влияние носителя.

Выводы по главе 3:

1. В ряду металлов Ni, Cu, Co, Fe никель проявляет наибольшую обессеривающую активность в реакционном обессеривании модельного БКК. Оптимальными условиями для испытаний адсорбционно-каталитических систем являются низкое давление водорода (0,5 МПа) и высокая температура (400 °С).

2. Никель и цинк активно взаимодействуют с оксидом алюминия, поэтому при 400 °С никель на таком носителе практически не восстанавливается, а Ni-Zn взаимодействие не сказывается на физико-химических характеристиках адсорбционно-каталитических систем. Однако, в случае более инертного оксида кремния, никель и цинк могут вступать во взаимодействие друг с другом, которое приводит к увеличению дисперсности частиц активной фазы и повышению температуры ее восстановления.

3. Основным фактором, оказывающим влияние на ДС/ГИД селективный фактор адсорбционно-каталитических систем, в составе которых отсутствует несвязанный с носителем оксид цинка, является средний размер частиц активной фазы. При увеличении среднего размера частиц ДС/ГИД селективный фактор возрастает линейно.

4. Для Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>-систем несвязанный с носителем оксид цинка оказывает решающее влияние на ДС/ГИД селективный фактор адсорбционно-каталитической системы. Сильное Ni-Zn взаимодействие, установленное по результатам ТПВ, РФА ПЭМ, приводит к подавлению гидрирующей функции никеля и росту ДС/ГИД селективного фактора в процессе обессеривания БКК.

5. ДС/ГИД селективный фактор систем, содержащих оксид цинка при переходе между реакционно-адсорбционным и каталитическим режимом, снижается в отличие от безцинковых систем. Установлено, что никель-цинковое взаимодействие препятствует сульфидированию никеля, вследствие чего гидрирующая функция сорбента снижается в меньшей степени и ДС/ГИД селективный фактор не увеличивается.

6. Для Ni/SiO<sub>2</sub> и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> систем снижение обессеривающей и гидрирующей активности при переходе от реакционно-адсорбционного режима к каталитическому линейно коррелирует со средним размером частиц активной фазы.

7. Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> адсорбционно-каталитическая система с поверхностной концентрацией никеля 8 ат/нм<sup>2</sup> проявила наибольшую селективность (ДС/ГИД СФ=5,66) при уровне обессеривающей активности тиофена 95,8 % в присутствии гексена-1 и емкости по сере 15,5 мг S/г на реакционно-адсорбционном этапе.

## Глава 4 Результаты испытаний на реальном БКК, регенерация адсорбентов и практическое применение технологии

### 4.1 Результаты испытаний адсорбентов на реальном БКК

Для испытаний на реальном БКК были выбраны образцы адсорбционно-каталитических систем, которые одновременно продемонстрировали высокую обессеривающую активность и наибольший ДС/ГИД СФ на модельном сырье (8-Ni/SiO<sub>2</sub>, 6-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>, 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>). Также для проведения сравнительного анализа была испытана активная система с низким ДС/ГИД селективным фактором (6-Ni/ZnO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также низкоактивная система (2-Ni/SiO<sub>2</sub>). На рисунке 4.1 представлена динамика изменения обессеривающей активности 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> адсорбционно-каталитической системы на модельном и реальном сырье при одинаковых условиях эксперимента (400 °С, 0,5 МПа, 5,2 ч<sup>-1</sup>). Результаты испытаний всех вышеперечисленных систем представлены в таблице 4.1.

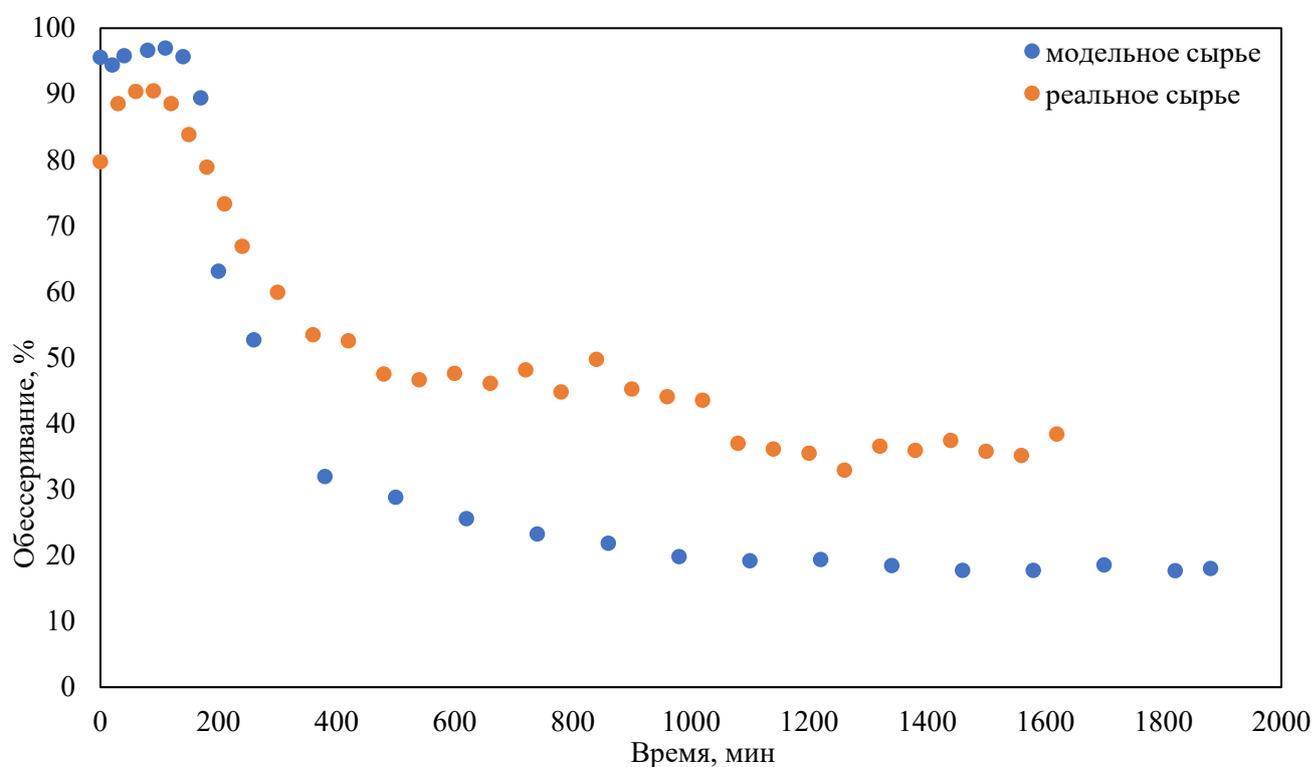


Рисунок 4.1 – Динамики изменения обессеривающей активности 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>-системы (400 °С, 0,5 МПа, 5,2 ч<sup>-1</sup>)

Таблица 4.1 – Результаты испытаний на модельном и реальном сырье

Система	Сырье	Стадия РАДС				Стадия катализа		
		Емкость, мг S/г	ДС, %	ГИД, %	ДС/ ГИД СФ	ДС, %	ГИД, %	ДС/ ГИД СФ
6-Ni/ZnO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Мод.	28,9	94,2	93,4	1,05	48,9	54,8	0,85
	Реал.	15,6	89,2	43,9	3,85	32,2	5,1	7,35
2-Ni/SiO <sub>2</sub>	Мод.	1,6	69,5	59,5	1,31	12,0	7,1	1,74
	Реал.	4,3	63,7	14,4	6,51	21,1	2,9	8,07
8-Ni/SiO <sub>2</sub>	Мод.	11,7	98,4	82,5	2,37	29,5	10,8	3,06
	Реал.	8,0	77,5	23,9	5,46	40,8	4,6	11,11
6-Ni/ZnO- SiO <sub>2</sub>	Мод.	13,3	93,5	54,6	3,46	40,1	21,0	2,17
	Реал.	11,7	77,6	14,1	9,84	29,0	4,2	8,02
8-Ni/ZnO- SiO <sub>2</sub>	Мод.	15,5	95,8	42,9	5,66	17,9	6,4	2,98
	Реал.	15,0	86,9	18,0	10,20	36,5	4,5	9,85

Результаты, представленные на рисунке 4.1, позволяют сравнить процесс реакционно-адсорбционного обессеривания модельного и реального сырья. Видно, что при обессеривании реального сырья, в отличие от модельного, максимальная реакционно-адсорбционная активность достигается только в 3-й пробе. Этот эффект может объясняться более высокой вязкостью реального БКК и необходимостью большего времени на полное смачивание адсорбента. Кроме того, переход между стадией РАДС и катализа намного более плавный, нежели в случае модельного сырья. Это может быть следствием присутствия в составе БКК более трудноудаляемых соединений, которые будут более чувствительны к осернению активной фазы.

Для всех исследованных систем переход с модельного на реальное сырье привел к снижению обессеривающей активности, но к значительному увеличению СФ как на стадии РАДС, так и на стадии катализа. Данный эффект обусловлен преобладанием в составе БКК олефинов с внутренней двойной связью и разветвленным углеродным скелетом. При этом ранее установленные зависимости в целом сохранились.

При обессеривании реального БКК с использованием адсорбционно-каталитической системы 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> ИОЧ продукта, определенное на основании детального углеводородного состава, составило 90,6 пункта, что соответствует снижению ИОЧ БКК в 1,5 пункта.

Следует отметить, что при переходе от модельного сырья к реальному практически для всех систем наблюдается снижение сорбционной емкости по сере, определенной за время стадии РАДС. Однако результаты исследования элементного состава отработанных образцов (таблица 4.2) свидетельствуют о близких значениях массовой доли серы в отработанных катализаторах после испытаний на модельном и реальном сырье.

Таблица 4.2 – Массовая доля углерода и серы в отработанных образцах

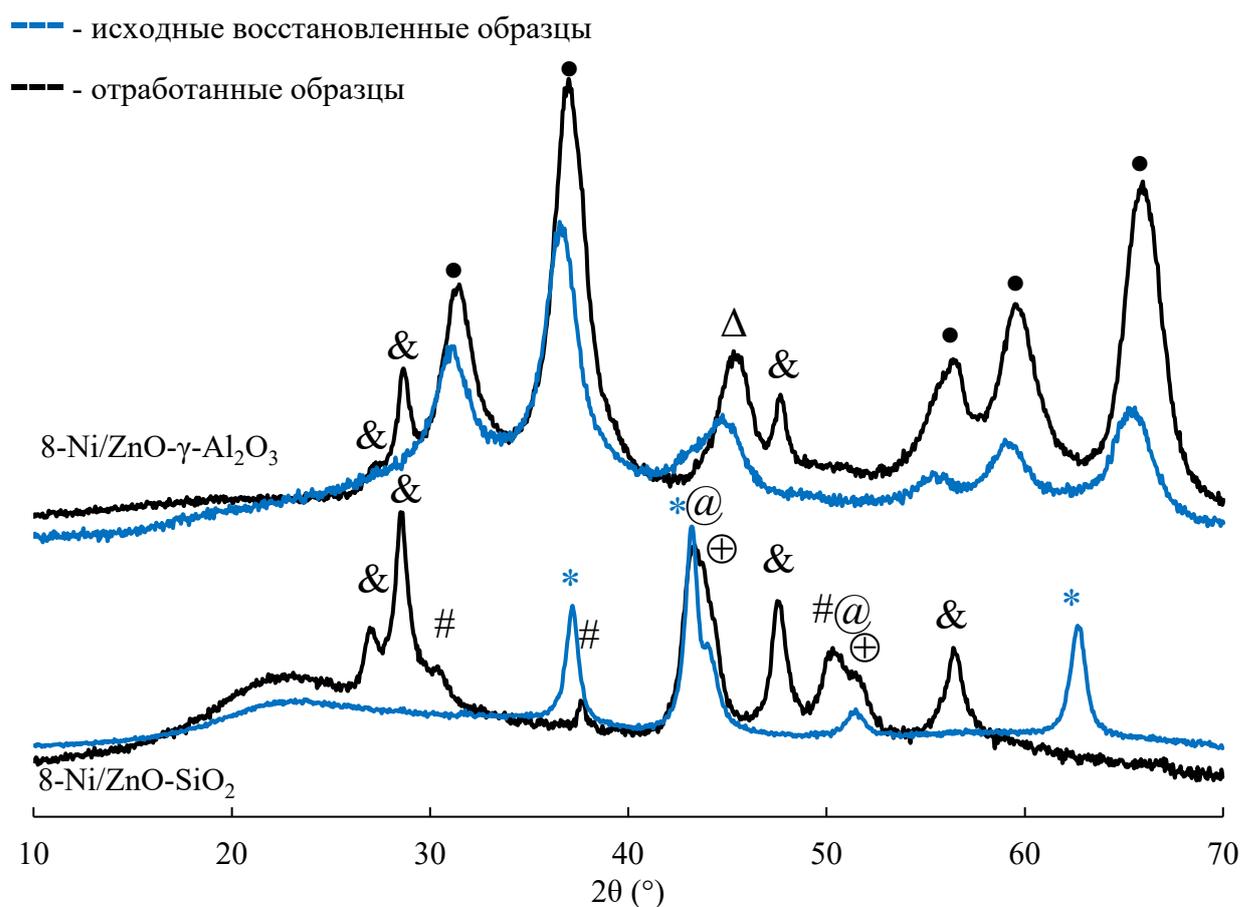
Система	Сырье	Массовая доля, %	
		C	S
6-Ni/ZnO- $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Модельное	2,40	3,50
	Реальное	1,15	3,73
2-Ni/SiO <sub>2</sub>	Модельное	1,21	0,55
	Реальное	1,11	0,76
8-Ni/SiO <sub>2</sub>	Модельное	1,95	4,48
	Реальное	1,48	3,66
6-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>	Модельное	2,11	6,62
	Реальное	1,65	5,77
8-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>	Модельное	2,22	4,54
	Реальное	1,60	7,81

Схожими также являются и дифрактограммы образцов после испытаний на модельном и реальном сырье. На рисунке 4.2 представлены наиболее показательные дифрактограммы образцов после испытаний на реальном сырье в сравнении с дифрактограммами свежих образцов.

Основными продуктами сульфидирования сорбентов являются сульфид никеля (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) и цинка (ZnS). Следует также отметить, что в составе образцов идентифицируются исходные никелевые и цинковые фазы (Ni, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), что свидетельствует о поверхностном сульфидировании образцов, которое открывает возможности для регенерационного восстановления активности сорбентов без разрушения структуры активной фазы.

Кроме того, дифрактограмма образца 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> содержит интенсивный рефлекс в области 42,5°-44,0°. Этот рефлекс не соответствует фазе NiO, так как другого интенсивного рефлекса этой фазы в области 61,8°—63,5° нет. Судя по всему, что пик при 42,5°-44,0° соответствует фазе никель-цинкового сплава. Отсутствие оксида никеля в отработанных образцах свидетельствует об активности

этой формы никеля в реакционном обессеривании. Наличие сплава Ni-Zn подтверждает предположение о сильном взаимодействии Ni-Zn и его влиянии на ДС/ГИД селективный фактор процесса. По-видимому, появление этой фазы препятствует регенерации никеля оксидом цинка, что подтверждается наличием фазы сульфида никеля на дифрактограмме образца 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>. Кроме того, именно этим эффектом, объясняется низкая сероёмкость системы Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> по сравнению с системой Ni/ZnO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



⊕ – Ni (PDF 04-0850), Δ –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF 29-0063), • – ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF 82-1043), & – ZnS (PDF 79-2204), # – Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (PDF 02-0772), @ - NiZn<sub>3</sub> (PDF 47-1019), \* – NiO (PDF 78-0429)

Рисунок 4.2 – Дифрактограммы отработанных образцов

Влияние носителя на изменения в составе активной фазы при сульфидировании были обнаружены и методом РФЭС (рисунок 4.3). В таблице 4.3 представлено сравнение доли металлического никеля на поверхности частиц активной фазы до и после испытания для систем, нанесенных на различные носители.

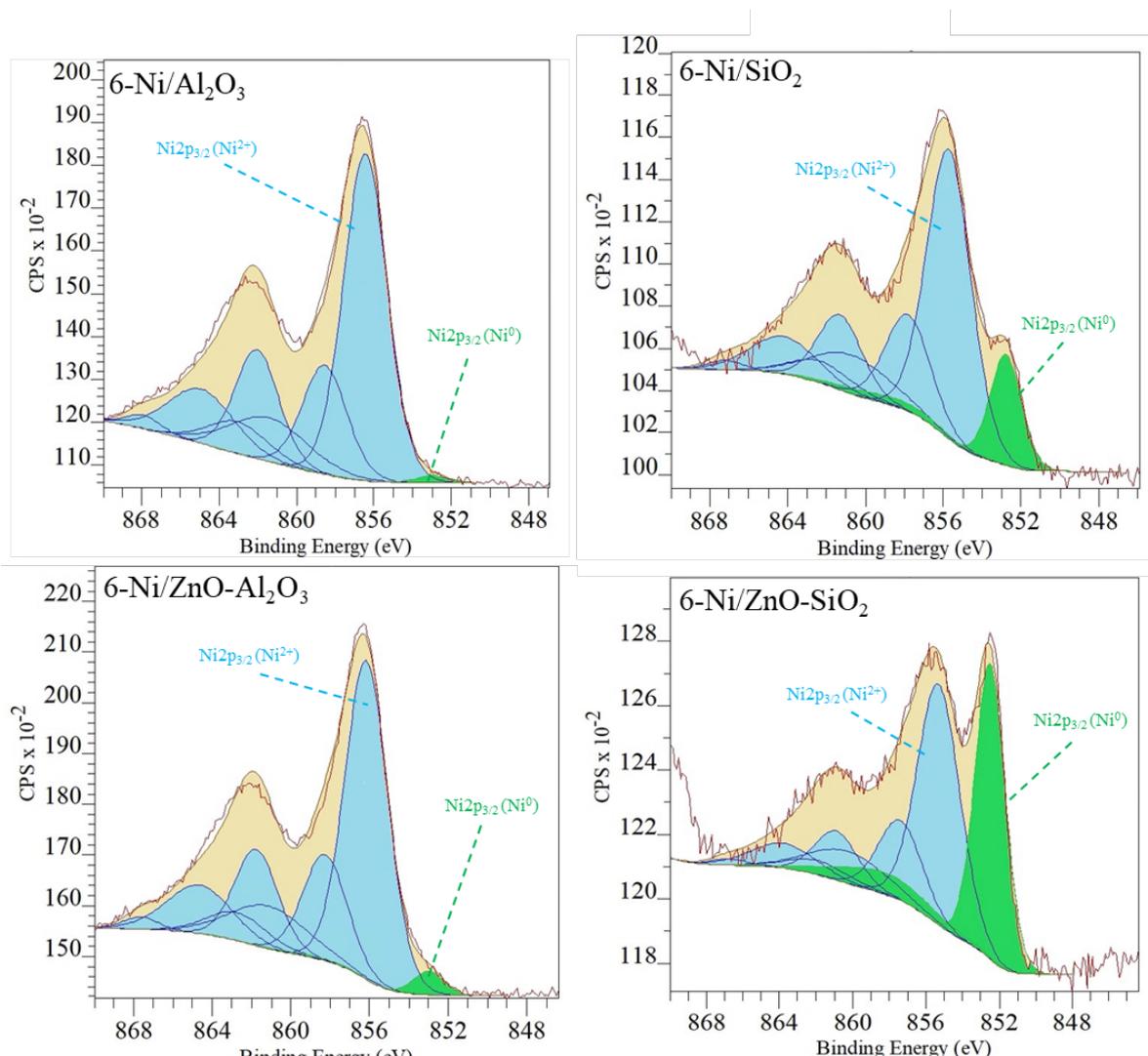


Рисунок 4.3 – Примеры РФЭС-спектров отработанных образцов

Таблица 4.3 – Сравнение результатов РФЭС

Система	Доля металлического никеля на поверхности, %	
	восстановленный	отработанный
6-Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,8	0,8
2-Ni/ZnO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	2,2
6-Ni/ZnO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3	2,8
6-Ni/ $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,3	6,3
2-Ni/SiO <sub>2</sub>	34,9	19,1
6-Ni/SiO <sub>2</sub>	49,5	11,6
6-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>	35,2	34,1

Как видно из представленных результатов, для большинства адсорбционно-каталитических систем после обессеривания сильно снижается доля металлического никеля на поверхности, что, очевидно, является следствием его сульфидирования. Однако исключением является системы, нанесенные на ZnO-

SiO<sub>2</sub>, поскольку, несмотря на высокую долю поверхностного металлического никеля в восстановленном состоянии, ее снижения практически не происходит. Это подтверждает, что присутствие свободного оксида цинка влияет на степень сульфидирования никеля и его гидрирующую активность на каталитической стадии. Кроме того, это косвенно подтверждает ранее показанный факт образования никель-цинковых сплавов, поскольку в их составе никель также находится в восстановленном состоянии.

#### 4.2 Исследования по регенерации адсорбентов и практическому применению технологии реакционно-адсорбционного обессеривания БКК

Поскольку адсорбционно-каталитическая система 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> проявила наилучшие характеристики при обессеривании как модельного, так и реального сырья была изучена возможность регенерации ее как адсорбента.

Для определения оптимальной температуры регенерации образцы отработанной 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>-системы были прокалены при различных температурах в диапазоне от 450 до 600 °С в течение 4 часов. После этого методом CHNS-анализа в составе образцов определялась массовая доля серы. Результаты прокаливания образцов приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты исследований по подбору температуры регенерации адсорбента 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>

Температура прокаливания, °С	Массовая доля, %	
	C	S
Исходный	1,60	7,81
450	Менее 0,1	5,33
500	Менее 0,1	4,61
550	Менее 0,1	4,32
600	Менее 0,1	4,23

Как видно из представленных результатов, после 500 °С увеличение температуры прокаливания не приводит к значительному улучшению степени удаления серы из адсорбента. Поэтому в качестве оптимальных условий регенерации была принята температура 500 °С.

После выносной регенерации в печи адсорбент 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> был предвосстановлен и испытан в те же условиях, что и свежий образец, за исключением продолжительности эксперимента. Поскольку в данном случае моделировалась только адсорбционная активность системы эксперимент завершался через 6 часов после начала, т.е. практически сразу после завершения этапа РАДС. После проведения испытания сорбента, регенерированного с помощью выносной регенерации, тот же сорбент был многократно регенерирован *in-situ* в реакторе. Результаты испытаний регенерированного адсорбента приведены на рисунке 4.4 и в таблице 4.5.

Из представленных результатов видно, что *in situ* регенерация позволяет восстановить обессеривающую активность адсорбента намного лучше, чем *ex situ* регенерация. Судя по всему, это связано с необходимостью интенсивного подвода воздуха для окисления и удаления оксидов углерода и серы с поверхности адсорбента.

Видно, что первая и вторая *in situ* регенерации позволяют восстановить активность адсорбента практически до первоначального уровня, а ДС/ГИД селективный фактор после первой регенерации даже превышает исходный. При этом при последующих регенерациях ДС/ГИД селективный фактор и обессеривающая активность снижаются, но стабилизируются на достаточно высоком уровне (74-79 % конверсии серы при ДС/ГИД СФ 7,6-8,8). Емкость регенерированного сорбента также снижается относительно свежего и стабилизируется на уровне 8,4-10,0 мг S/г (58-66 % от емкости свежего адсорбента), что соответствует литературным данным, представленным в главе 1 диссертации.

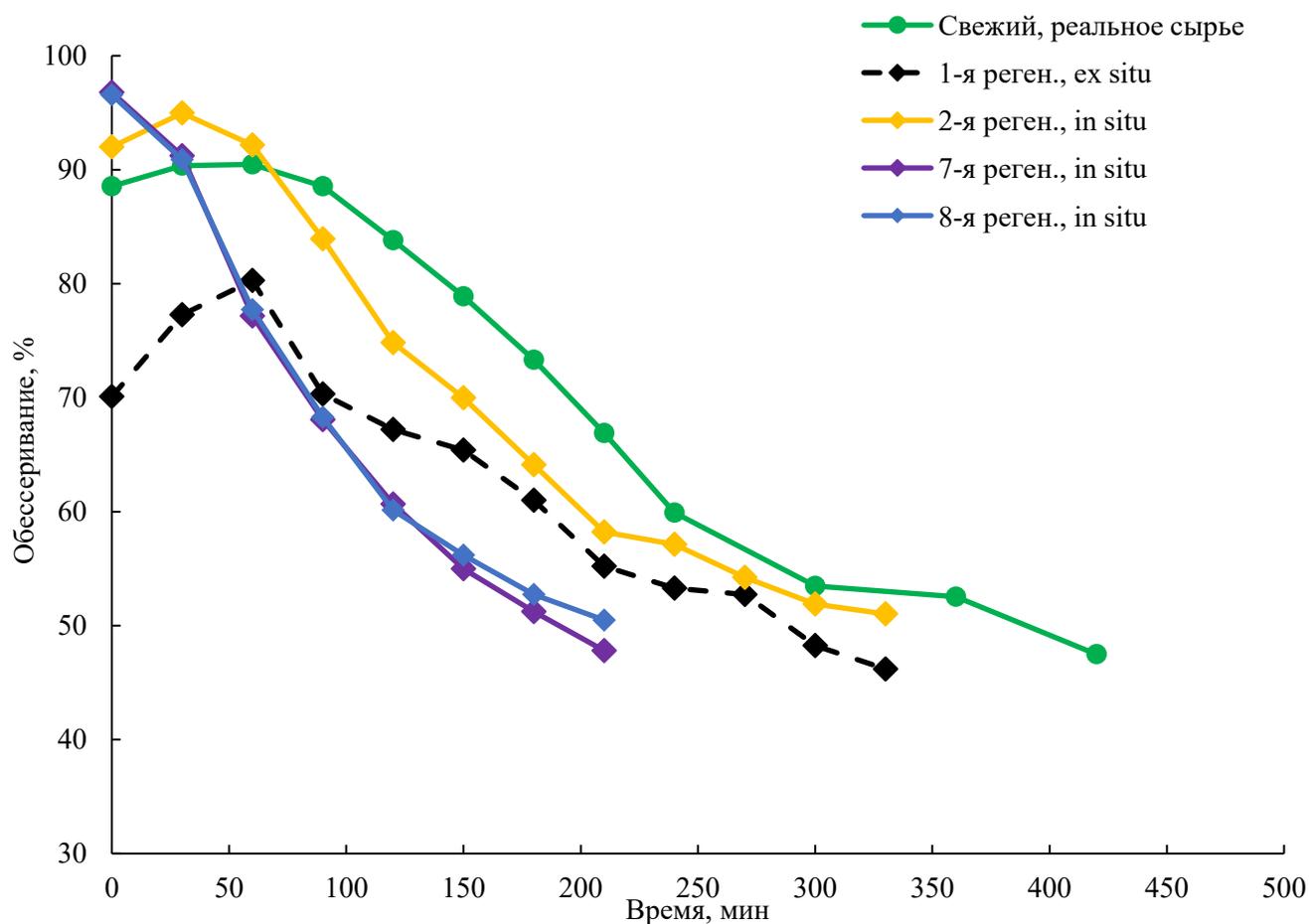


Рисунок 4.4 – Динамика изменения обессеривающей активности регенерированного адсорбента 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> в процессе эксперимента

Таблица 4.5 – Результаты испытаний регенерированного адсорбента 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>

	Стадия РАДС			
	ДС, %	ГИД, %	ДС/ГИД СФ	Емкость, мг S/г
Свежий модельное	95,8	42,9	5,66	15,5
Свежий реальное	86,9	18,0	10,2	15,0
1-я регенерация, <i>ex situ</i>	72,1	21,1	5,4	7,9
2-я регенерация, <i>in situ</i>	83,2	15,0	10,8	9,8
3-я регенерация, <i>in situ</i>	80,4	14,8	10,2	9,8
4-я регенерация, <i>in situ</i>	74,3	16,3	7,6	8,9
5-я регенерация, <i>in situ</i>	76,5	15,2	8,8	8,7
6-я регенерация, <i>in situ</i>	76,7	15,7	8,5	8,7
7-я регенерация, <i>in situ</i>	78,8	17,1	8,3	9,4
8-я регенерация, <i>in situ</i>	78,7	16,8	8,4	10,0

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что адсорбент 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> является оптимальным из всех исследованных образцов с точки зрения активности и ДС/ГИД СФ, а подтвержденная регенерационная стабильность свидетельствует о возможности его эффективного применения для реакционно-адсорбционного обессеривания БКК. Простая схема производства данного образца,

включающая только последовательные стадии пропитки, сушки и прокаливания (рисунок 4.5), может быть реализована на типовом оборудовании современных катализаторных производств.

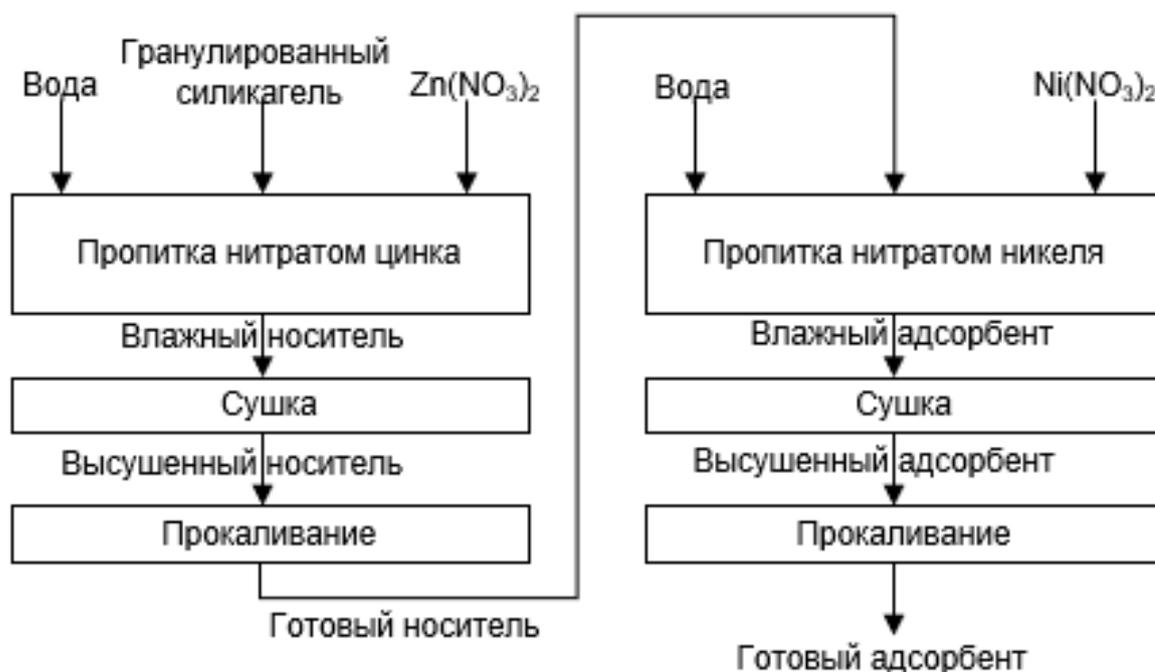


Рисунок 4.5 – Схема производства 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> адсорбента

Однократное обессеривание БКК с применением разработанного адсорбента не позволяет получить продукт с достаточно низким содержанием серы. При этом ведение процесса в более жестких условиях может позволить увеличить обессеривающую активность адсорбента. Однако, на основании литературных данных, это приведет к увеличению ГИД-активности адсорбента и в значительной степени увеличит потерю октанового числа БКК. Поэтому наиболее подходящим технологическим решением является ведение процесса в двухстадийном режиме с повторным реакционно-адсорбционным обессериванием БКК. Поскольку после первой стадии обессеривания был получен БКК с массовой долей серы 124 ppm, его обессеривание было нецелесообразно вести в тех же условиях, что и исходного высокосернистого БКК. Поэтому были проведены эксперименты по повторному обессериванию БКК с использованием 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>-системы с различной температурой процесса. Результаты экспериментов представлены в таблице 4.6. С применением более мягких условий обессеривания (360 °С) удалось получить

продукт с массовой долей серы 20 ppm, при этом суммарное снижение ОЧИ составило 2,5 пункта. Это свидетельствует о достаточно высокой эффективности разработанной системы, поскольку снижение ИОЧ данной фракции БКК при облагораживании с использованием современных промышленных технологий составляет 4-4,5 пункта. Соответственно, применение реакционно-адсорбционного обессеривания позволяет снизить потерю октанового числа тяжелого БКК на 1,5-2 пункта.

Таблица 4.6 – Подбор условий второй стадии обессеривания

Условия процесса	Показатели второй стадии				Показатели двухстадийного процесса			
	ДС, %	ГИД, %	ДС/ГИД СФ	Емкость, мг S/г	ДС, %	ГИД, %	Остаточная сера, ppm	Потеря ОЧИ, пункт
380 °С	93,9	20,2	12,37	30,5	99,2	34,6	8	3,2
360 °С	85,5	12,4	14,56	27,3	98,1	28,2	20	2,5
340 °С	63,5	9,9	9,68	19,6	95,2	26,1	45	2,3

Сопоставление характеристик БКК после первой и второй ступени обессеривания с характеристиками сырья испытаний представлено в таблице 4.7. Как видно из представленных данных, гидрирование олефинов привело к увеличению массовой доли других групп углеводородов. Значительных изменений во фракционном составе и плотности БКК не происходит. Небольшое снижение температуры начала кипения связано с присутствием в составе продуктов обессеривания тиофена и его производных. Протекание процесса обессеривания не сопровождается нежелательными реакциями и утяжелением БКК.

Сравнение полученных результатов с релевантными литературными данными по эффективности и ДС/ГИД селективному фактору реакционно-адсорбционного обессеривания приведено в таблице 4.8. Как видно из представленных данных, эффективность разработанной системы не уступает как аналогичным композитам, применяемым в качестве адсорбентов процесса реакционно-адсорбционного обессеривания, так и современным катализаторам процесса селективной гидроочистки БКК.

Таблица 4.7 – Сопоставление характеристик сырья и продуктов

Компонент	Сырье	БКК после 1-ой стадии	БКК после 2-ой стадии
Групповой углеводородный состав, % мас.			
Парафины	2,85	3,87	4,38
Изопарафины	23,55	23,85	24,22
Ароматика	44,11	45,25	45,73
Нафтены	11,23	11,62	11,95
Олефины	16,44	13,48	11,80
в т.ч. диены	0,49	0,16	0,09
Неидентифицированные	1,82	1,93	1,92
Всего	100,00	100,00	100,0
Фракционный состав, °С			
н.к.	66	64	63
5 %	77	76	75
25 %	98	98	97
50 %	120	121	122
75 %	155	156	156
95 %	187	190	191
к.к.	202	203	203
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,748	0,744	0,743
Массовая доля серы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии, ppm	944	124	18
Октановое число по исследовательскому методу (ОЧИ), пункт	92,1	90,6	89,6

Таблица 4.8 – Сравнительный анализ результатов исследований

Параметр	Данное исследование 8-Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>			Ni/ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Diatomite [116]	Cu/ZnO [115]	Ni/ZnO- SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [106]	KCoMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [12]
	Модельное	Реальное (однокр.)	Реальное (двухкр.)	Модельное	Модельное	Реальное	Реальное
Массовая доля серы в сырье, ppm	1000	944	944	2000	107,3	525	800
Температура, °C	400	400	360-400	400	300	370	280
МСПС, ч <sup>-1</sup>	5,2	5,2	5,2	4	2	7,6	3,5
Ёмкость, мг S/г металлов (Ni+Zn)	46,4	44,9	54,7	20,1	84,8	163,4	-
ДС, %	95,8	86,9	98,1	95,0	60,0	99,2	69,1
ГИД, %	42,9	18,0	28,2	35,8	24,0	32,4	7,0
ДС/ГИД СФ	5,66	10,20	11,96	6,76	3,34	12,33	16,20
Снижение ИОЧ	-	1,5	2,5	-	-	2,5	1,8

Применение разработанного адсорбента в промышленности возможно с помощью нескольких аппаратов-адсорберов с системой переключения потоков, которая позволит проводить процессы адсорбции и регенерации в одном аппарате. Предлагаемая принципиальная схема адсорбционно-регенерационного блока представлена на рисунке 4.6.

Материальный баланс такого процесса, рассчитанный на 1 кг адсорбента на основании результатов лабораторных экспериментов представлен в таблице 4.9. Следует отметить низкий уровень потерь и расхода ВСГ по сравнению с классическими процессами гидроочистки БКК.

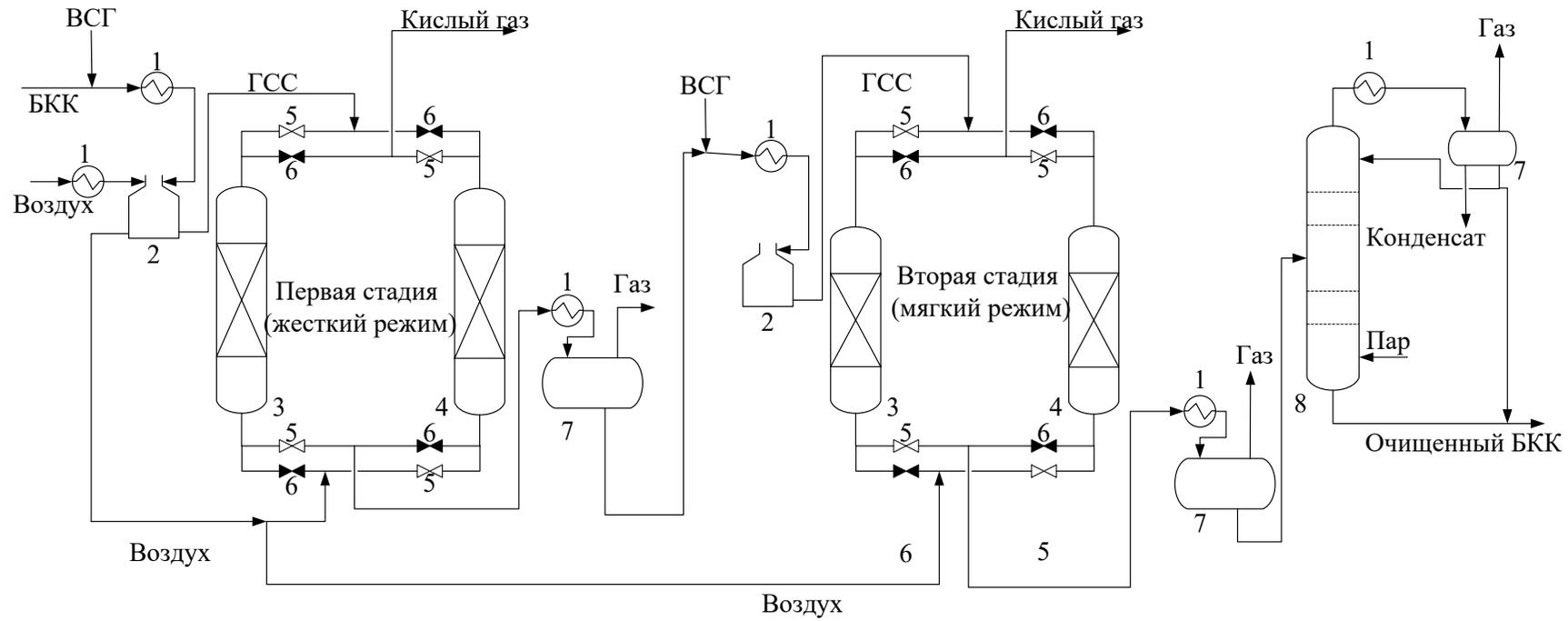
Таблица 4.9 – Материальный баланс процесса реакционно-адсорбционного обессеривания БКК в расчете на 1 кг адсорбента 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>

№	Наименование потока	Масса, кг	% на сырье
Сырье			
1	Высокосернистый БКК	12,51	100,00
2	ВСГ	0,23	1,87
ИТОГО		12,74	101,87
Продукты			
1	Низкосернистый БКК	12,37	98,89
2	ВСГ	0,22	1,76
3	Газы реакции	0,06	0,48
4	Поглощенная сера	0,01	0,09
5	Потери	0,08	0,66
ИТОГО		12,74	101,87

Себестоимость 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> адсорбента, оцененная на основании цен на сырье, а также 30 % надбавки на производство составит 1,6 млн руб./т (таблица 4.10), что не превышает стоимости отечественных и доступных импортных катализаторов гидропроцессов.

Таблица 4.10 – Расчет себестоимости 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> адсорбента

	Стоимость, руб. за кг	Расходная норма, кг на кг готового адсорбента	Стоимость, тыс. руб. за т готового адсорбента
Силикагель	780,0	0,615	479,7
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	710,0	0,698	495,8
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	338,0	0,752	254,1
ИТОГО, тыс. руб./т			1229,54
Затраты на производство, тыс. руб./т			368,86
ВСЕГО, тыс. руб./т			1598,40



1 – Теплообменники; 2 – печь; 3, 4 – адсорберы в процессе обессеривания и регенерации соответственно; 5, 6 – вентили в положении «открыто» и «закрыто» соответственно; 7 – сепаратор; 8 – отпарная колонна

Рисунок 4.6 – Принципиальная схема адсорбционно-регенерационного блока

## Выводы по главе 4:

1. Результаты испытаний лучших образцов адсорбционно-каталитических систем на реальном сырье свидетельствуют об их эффективности в селективном обессеривании БКК. Для лучшей адсорбционно-каталитической системы  $\delta$ -Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> при переходе с модельного сырья на реальное небольшое снижение обессеривающей активности (с 95,8 % до 86,9 %) сопровождалось значительным улучшением ДС ГИД селективности (ДС/ГИД СФ с 5,66 до 10,20).

2. Результаты исследования отработанных образцов адсорбционно-каталитических систем подтвердили выводы о природе Ni-Zn взаимодействий, которые были сделаны в предыдущей главе. Обнаружение в составе отработанного образца Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> Ni-Zn сплава и его отсутствие в составе отработанного образца Ni/ZnO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> свидетельствует о разной природе взаимодействия между этими металлами в зависимости от применяемого носителя и объясняет значительное отличие в ДС/ГИД селективного фактора Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>-систем от других исследованных адсорбентов.

3. Исследования по регенерации показали возможность восстановления обессеривающей активности отработанного  $\delta$ -Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>-адсорбента путем окисления кислородом воздуха непосредственно в реакторе обессеривания. При этом наблюдается легкое снижение обессеривающей активности и ДС/ГИД селективного фактора, но оба этих параметра остаются на высоком уровне.

4. Двухстадийное реакционно-адсорбционное обессеривание тяжелого высокосернистого БКК (944 ppm серы) с применением  $\delta$ -Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>-адсорбента позволяет получить продукт с массовой долей серы менее 20 ppm, при этом потеря ОЧИ составляет 2,5 пункта. Результаты испытаний, а также простота производства адсорбента и невысокая цена подтверждают возможность применение технологии реакционно-адсорбционного обессеривания для селективного обессеривания БКК.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Применение Ni-Zn адсорбционно-каталитических систем позволяет проводить реакционно-адсорбционное обессеривание высокосернистого бензина каталитического крекинга со степенью удаления сернистых соединений более 95 % для модельного сырья и более 85 % для реального бензина каталитического крекинга при однократном обессеривании. Двухкратное последовательное обессеривание тяжелого бензина каталитического крекинга позволяет получить продукт с массовой долей серы менее 20 ppm, при сохранении октанового числа на 1,5-2 пункта выше, чем у существующих технологий обессеривания тяжелого бензина каталитического крекинга.

2. Показано, что средний размер частиц активной фазы оказывает существенное влияние на селективный фактор в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования для адсорбентов, в составе которых отсутствует несвязанный с носителем оксид цинка. При увеличении среднего размера частиц селективный фактор возрастает линейно.

3. Для Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>-систем сильное Ni-Zn взаимодействие приводит к подавлению гидрирующей функции никеля и росту селективного фактора в процессе реакционно-адсорбционного обессеривания модельного бензина каталитического крекинга с 2,37 для 8-Ni/SiO<sub>2</sub> до 5,66 для 8-Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>.

4. Установлено, что никель-цинковое взаимодействие препятствует сульфидированию никеля. Вследствие этого при переходе между реакционно-адсорбционным и каталитическим режимами гидрирующая функция Ni/ZnO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub> сорбентов снижается в меньшей степени, чем для безцинковых Ni/SiO<sub>2</sub> и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и селективный фактор в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования при переходе не увеличивается. Для Ni/SiO<sub>2</sub> и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> систем снижение обессеривающей и гидрирующей активности при переходе от реакционно-адсорбционного режима к каталитическому коррелирует со средним размером частиц активной фазы.

5. Показана возможность многократной регенерации синтезированного адсорбента  $\delta\text{-Ni/ZnO-SiO}_2$ , что делает возможным применение таких систем в промышленности для эффективного обессеривания тяжелого бензина каталитического крекинга с сохранением октанового числа.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

4,6-ДМДБТ – 4,6-диметилдибензотиофен;

БКК – бензин каталитического крекинга;

ДС – обессеривающая активность;

ДС/ГИД СФ – селективный фактор образцов в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования;

ГИД – гидрирующая активность;

ДБТ – дибензотиофен;

МСПС – массовая скорость подачи сырья;

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;

ОСПС – объемная скорость подачи сырья;

ОЧИ – октановое число, определенное по исследовательскому методу;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

РАДС – реакционно-адсорбционное обессеривание;

РФА – рентгеновская дифрактометрия;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

ТПВ – температурно-программируемое восстановление;

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Российский ТЭК 2022: вызовы, итоги и перспективы [Электронный ресурс] // Официальный сайт журнала Энергетическая политика – Режим доступа: <https://energypolicy.ru/rossijskij-tek-2022-vyzovy-itogi-i-perspektivy/business/2023/12/13/>.
2. Капустин, В. М. Справочник нефтепереработчика / В. М. Капустин, М. Г. Рудин, С. Г. Кукес. – М.: Химия, 2018. – 416 с.
3. Ivanchina E. D., Ivashkina E. N., Chuzlov V. A., Belinskaya N. S., Dementyev A. Y. Formation of the component composition of blended hydrocarbon fuels as the problem of the multi-objective optimization // Chemical Engineering Journal. – 2020. – V. 383. – P. 121283.
4. Данилов, А.М. Книга для чтения по переработке нефти / А. М. Данилов – СПб.: Химиздат, 2012. – 352 с.
5. Ахмадова, Х. Х. Алкилат – основной компонент высокооктановых бензинов / Х. Х. Ахмадова, М. Х. Магомадова, А. Р. Ахмадова // Вестник ГГНТУ. Технические науки. – 2019. – №4. – С. 49-59.
6. ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. – М.:Стандартинформ – 2019. – 6 с.
7. Liu H., Yu J., Fan Y., Shi G., Bao X. A scenario-based clean gasoline production strategy for China National Petroleum Corporation //Petroleum Science. – 2008. – V. 5. – P. 285-294.
8. Ершов, Д. С. Современное состояние и тенденции развития процесса каталитического крекинга / Д. С Ершов., А. Р. Хафизов, И. А Мустафин., К. Е. Станкевич, А. В. Ганцев, Г. М. Сидоров // Фундаментальные исследования. – 2017. – №12-2.– С. 282-286.
9. Иванчина, Э. Д. Разработка кинетической модели процесса каталитического крекинга / Э. Д. Иванчина, Е. Н. Ивашкина, Г. Ю. Назарова, В. И. Стебенева, Т. П. Шафран, С. В. Киселева, Д. В. Храпов, Н. В. Короткова, Р. В Есипенко // Катализ в промышленности. – 2017. – №6. – С. 477-485.

10. Cheng W. C., Kim G., Peters A. W., Zhao X., Rajagopalan K., Ziebarth M. S., Pereira C. J. Environmental Fluid Catalytic Cracking Technology. // *Catalysis Reviews*. – 1998. – V. 40. – № 1-2. – P. 39-79.
11. Siddiqui M. A. B., Aitani A. M. FCC Gasoline Sulfur Reduction by Additives: A Review. // *Petroleum Science and Technology*. – 2007. – V. 25. – № 3. – P. 299-313.
12. Brunet S., Mey D., Perot G., Bouchy C., Diehl F. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – V. 278. – №. 2. – P. 143-172.
13. Hesse B., Boisier O. Is there a route for post-treating gasoline with minimal octane loss? [Электронный ресурс] // Официальный сайт Axens Group. Режим доступа: <https://www.axens.net/resources-events/faq/faq-there-route-post-treating-gasoline-minimal-octane-loss>.
14. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // *Catalysis today*. – 2003. – V. 86. – №. 1-4. – P. 211-263.
15. López-García C., Biguerd, H., Marchal-George, N., Schildknecht-Szydłowski, N. Near infrared monitoring of low conjugated diolefins content in hydrotreated FCC gasoline streams // *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*. – 2007. – V. 62. – №. 1. – P. 57-68.
16. Babich I. V., Moulijn J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review // *Fuel*. – 2003. – V. 82. – №. 6. – P. 607-631.
17. O'Connor P., Mayo S. Technology opportunities for clean fuels // *Abstracts of papers of the American chemical society*. – USA: AMER CHEMICAL SOC, 2001. – V. 222. – P. U462-U462.
18. Kaufmann T. G., Kaldor, A., Stuntz, G. F., Kerby, M. C., Ansell, L. L. Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels // *Catalysis Today*. – 2000. – T. 62. – №. 1. – C. 77-90.

19. Ишмаева Э. М., Булатов Д. Р., Сидоров Г. М. Улучшение качества бензина каталитического крекинга // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2016. – №. 1. – С. 158-168.
20. Delmon B., Froment G. F. Remote control of catalytic sites by spillover species: A chemical reaction engineering approach // Catalysis Reviews. – 1996. – V. 38. – №. 1. – P. 69-100.
21. Pirotte D., Zabala, J. M., Grange, P., & Delmon, B.. The Remote Control of the Active Sites of Hydrodesulphurization Catalysts Comparison of Experimental Results with the Model // Bulletin des Sociétés Chimiques Belges. – 1981. – V. 90. – №. 12. – P. 1239-1248.
22. Choi J. S., Petit-Clair C., Uzio D. Controlled surface modification of alumina-supported Mo and Co-Mo sulfides by surface organometallic chemistry // Studies in Surface Science and Catalysis. – Elsevier, 2000. – V. 143. – P. 585-592.
23. Miller J. T., Reagan W. J., Kaduk J. A., Marshall C. L., Kropf A. J. Selective hydrodesulfurization of FCC naphtha with supported MoS<sub>2</sub> catalysts: the role of cobalt // Journal of catalysis. – 2000. – V. 193. – №. 1. – P. 123-131.
24. Okamoto Y., Ochiai K., Kawano M., Kobayashi K., Kubota T. Effects of support on the activity of Co–Mo sulfide model catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2002. – V. 226. – №. 1-2. – P. 115-127.
25. Flego C., Arrigoni V., Ferrari M., Riva R., Zanibelli L. Mixed oxides as a support for new CoMo catalysts // Catalysis today. – 2001. – T. 65. – №. 2-4. – С. 265-270.
26. Klimova T., Casados D. S., Ramírez J. New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO (x) mixed oxides // Catalysis Today. – 1998. – V. 43. – №. 1-2. – P. 135-146.
27. Yin C., Zhao R., Liu C. Hydrodesulfurization of cracked gasoline with monolayer dispersion catalyst. // Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Pet. Chem. – 2002. – V.47. – № 1. – P. 63-65
28. Zhao R., Yin C., Zhao H., Dong X., Liu C. Modified CoMo I-IDS catalysts with minimum octane loss in FCC gasoline I-IDS process. // Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Pet. Chem. – 2002. – V. 47. – № 1. – P. 60-62.

29. Mey D., Brunet S., Canaff C., Mauge F., Bouchy C., Diehl F. HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: effect of the addition of potassium. // *J. Catal.* - 2004. - V. 227. - P. 436-447.
30. Mey D., Brunet S., Perot G., Diehl F. Catalytic deep HDS of model FCC feed over a CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst modified by potassium. // *Am. Chem. Soc. Prepr. Fuel Chem.* - 2003. - V. 48. - № 1. - P. 44-45.
31. Hatanaka S., Yamada M., Sadakane O. Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline. 2. The difference between HDS active site and olefin hydrogenation active site. // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 1997. - V. 36. - P. 5110-5117.
32. Srivastava V. C. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels // *Rsc Advances.* – 2012. – V. 2. – №. 3. – P. 759-783.
33. Корнетова О. М., Мазгаров А. М., Вильданов А. Ф., Хрущева И. К., Аюпова Н. Р., Аслямов И. Р. Жидкофазное окисление сероводорода в нефти молекулярным кислородом в присутствии аммиачного раствора фталоцианина кобальта // *Журнал прикладной химии.* – 2020. – Т. 93. – №. 9. – С. 1363-1368.
34. Корнетова О. М., Хрущева И. К., Аюпова Н. Р. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ Очистка нефти от сероводорода и меркаптанов C1-C2 в присутствии аммиачного раствора производных фталоцианина кобальта // *Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности.* – 2020. – С. 125-127.
35. Leitaо A., Rodrigues A. Studies on the Merox process: kinetics of N-butyl mercaptan oxidation // *Chemical Engineering Science.* – 1989. – V. 44. – №. 5. – P. 1245-1253.
36. Вержичинская, С. В., Мостовая, У. Л., Тройников, А. Д., Яровая, О. В. Процесс каталитического окисления меркаптанов // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2012. – Т. 26. – №. 5 (134). – С. 53-57.
37. Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T., Kabe T., Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction // *Energy & fuels.* – 2000. – V. 14. – №. 6. – P. 1232-1239.

38. Aida T., Yamamoto D., Sakata K. Development of an Efficient Desulfurization Process of Diesel Fuels Using Oxidation Reaction // *Ecomaterials*. – Elsevier, 1994. – P. 391-395
39. Dolbear G. E., Skov E. R. Selective oxidation as a route to petroleum desulfurization // *Preprints-American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry*. – 2000. – V. 45. – №. 2. – P. 375-378.
40. Liu S., Wang B., Cui B., Sun L. Deep desulfurization of diesel oil oxidized by Fe (VI) systems // *Fuel*. – 2008. – V. 87. – №. 3. – P. 422-428.
41. Gore W. Method of desulfurization of hydrocarbons. US Patent 6274785.
42. Kesarwani S., Tripathy D. B., Bhadana P. Extraction Techniques of Gas-to-Liquids (GtL) Fuels // *Biofuel Extraction Techniques*. – 2023. – P. 177-206.
43. Hulea V., Fajula F., Bousquet J. Mild oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti-containing molecular sieves—a very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels // *Journal of catalysis*. – 2001. – T. 198. – №. 2. – C. 179-186.
44. Yazu K., Yamamoto Y., Furuya T., Miki K., Ukegawa K. Oxidation of dibenzothiophenes in an organic biphasic system and its application to oxidative desulfurization of light oil // *Energy & Fuels*. – 2001. – T. 15. – №. 6. – C. 1535-1536.
45. García-Gutiérrez J. L., Fuentes G. A., Hernández-Terán M. E., García P., Murrieta-Guevara F., Jiménez-Cruz F. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: The effect of system parameters on catalytic activity // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – V. 334. – №. 1-2. – P. 366-373.
46. Lissner E., de Souza W. F., Ferrera B., Dupont J. Oxidative desulfurization of fuels with task-specific ionic liquids // *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*. – 2009. – V. 2. – №. 10. – P. 962-964.
47. Zhao D., Sun Z., Li F., Liu R., Shan H. Oxidative desulfurization of thiophene catalyzed by (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBr·2C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO coordinated ionic liquid // *Energy & Fuels*. – 2008. – V. 22. – №. 5. – P. 3065-3069.

48. Gao H. S., Li Y. G., Wu J. M., Wu Y., Luo M. F., Li Q, Xing J. M., Liu H. Z. Extractive desulfurization of fuel using 3-methylpyridinium-based ionic liquids // *Energy & Fuels*. – 2009. – V. 23. – №. 5. – P. 2690-2694.
49. Gupta N., Roychoudhury P. K., Deb J. K. Biotechnology of desulfurization of diesel: prospects and challenges // *Applied microbiology and biotechnology*. – 2005. – V. 66. – P. 356-366.
50. Grossman, M.J.; Siskin, M.; Ferrughelli, D.T.; Lee, M.K.; Senius, J.D. Method for the Removal of Organic Sulfur from Carbonaceous Materials. U.S. Patent 5910440,
51. Konishi, J.; Ishi, Y.; Okumura, K.; Suzuki, M. High Temperature Desulfurization by Microorganisms. U.S. Patent 5925560.
52. Soleimani M., Bassi A., Margaritis A. Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels // *Biotechnology advances*. – 2007. – V. 25. – №. 6. – P. 570-596.
53. Mei H., Mei B. W., Yen T. F. A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization // *Fuel*. – 2003. – V. 82. – №. 4. – P. 405-414.
54. Etemadi O., Yen T. F. Aspects of selective adsorption among oxidized sulfur compounds in fossil fuels // *Energy & fuels*. – 2007. – V. 21. – №. 3. – P. 1622-1627.
55. Alhamed Y. A., Bamufleh H. S. Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl<sub>2</sub> // *Fuel*. – 2009. – V. 88. – №. 1. – P. 87-94.
56. Rakesh Kumar D., Srivastava V. C. Studies on adsorptive desulfurization by activated carbon // *Clean-Soil, Air, Water*. – 2012. – V. 40. – №. 5. – P. 545-550.
57. Weitkamp J., Schwark M., Ernst S., Removal of thiophene impurities from benzene by selective adsorption in zeolite ZSM-5 // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1991. – V. 16. – P. 1113-1134.
58. Takahashi A., Yang F. H., Yang R. T. Desulfurization of gasoline by extraction with N-alkyl-pyridinium-based ionic liquids // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – V. 41. – P. 2487-2496.

59. Khare, G. P., Delzer, G. A., Kubicek, D. H., & Greenwood, G. J. Hot gas desulfurization with Phillips Z-Sorb sorbent in moving bed and fluidized bed reactors // *Environmental progress*. – 1995. – V. 14. – №. 3. – P. 146-150.
60. Tawara K., Nishimura T., Iwanami H., Nishimoto T., Hasuike T. New hydrodesulfurization catalyst for petroleum-fed fuel cell vehicles and cogenerations // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2001. – V. 40. – №. 10. – P. 2367-2370.
61. Wang L., Zhao L., Xu C., Wang Y., Gao J. Screening of active metals for reactive adsorption desulfurization adsorbent using density functional theory // *Applied Surface Science*. – 2017. – V. 399. – P. 440-450.
62. Tang M., Si J., Xia L., Wang J., Li X., Han W., Li X. Thermodynamic evaluation and experimental validation of candidate sulfur acceptors for reactive adsorption desulfurization adsorbent // *Fuel*. – 2019. – V. 257. – P. 115968
63. Orita H., Itoh N. Adsorption of thiophene on Ni (1 0 0), Cu (1 0 0), and Pd (1 0 0) surfaces: ab initio periodic density functional study // *Surface science*. – 2004. – V. 550. – №. 1-3. – P. 177-184.
64. Morin C., Eichler A., Hirschl R., Sautet P., Hafner J. DFT study of adsorption and dissociation of thiophene molecules on Ni (1 1 0). // *Surface science*. – 2003. – V. 540. – №. 2-3. – P. 474-490.
65. Mittendorfer F., Hafner J. A DFT study of the adsorption of thiophene on Ni (1 0 0) // *Surface science*. – 2001. – V. 492. – №. 1-2. – P. 27-33.
66. Malone W., Yildirim H., Matos J., Kara A. A van der Waals inclusive density functional theory study of the nature of bonding for thiophene adsorption on Ni (100) and Cu (100) surfaces // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – №. 11. – P. 6090-6103.
67. Mittendorfer F., Hafner J. Initial steps in the desulfurization of thiophene/Ni (100)— A DFT study // *Journal of Catalysis*. – 2003. – V. 214. – №. 2. – P. 234-241.
68. Cheng P., Zhang S., Wang P., Huang S., Tian H. First-principles investigation of thiophene adsorption on Ni<sub>13</sub> and Zn@Ni<sub>12</sub> nanoclusters // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2013. – V. 1020. – P. 136-142.

69. Zhang, S., Zhang, Y., Huang, S., Wang, P., Tian, H. Mechanistic investigations on the adsorption of thiophene over  $Zn_3NiO_4$  bimetallic oxide cluster. // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258. – №. 24. – P. 10148-10153.
70. Huntley D. R., Mullins D. R., Wingeier M. P. Desulfurization of thiophenic compounds by Ni (111): adsorption and reactions of thiophene, 3-methylthiophene, and 2,5-dimethylthiophene // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – V. 100. – №. 50. – P. 19620-19627.
71. Bezverkhyy I., Ryzhikov A., Gadacz G., Bellat J. P. Kinetics of thiophene reactive adsorption on Ni/SiO<sub>2</sub> and Ni/ZnO // *Catalysis Today*. – 2008. – V. 130. – №. 1. – P. 199-205.
72. Ryzhikov A., Bezverkhyy I., Bellat J. P. Reactive adsorption of thiophene on Ni/ZnO: Role of hydrogen pretreatment and nature of the rate determining step // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – V. 84. – №. 3-4. – P. 766-772.
73. Hou X. M., Shen B. X., Zhao J. G., Zhang X. M. Kinetics of Reactive Adsorption Desulfurization of Thiophene in n-Hexane over Oxides Adsorbent of NiO/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2014. – V. 36. – №. 15. – P. 1626-1633.
74. Huang L., Wang G., Qin Z., Dong M., Du M., Ge H., Wang J. In situ XAS study on the mechanism of reactive adsorption desulfurization of oil product over Ni/ZnO // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – V. 106. – №. 1-2. – P. 26-38
75. Huang, L., Ge, H., Yan, L., Wang, G., Qin, Z., & Wang, J. Competitive reactive adsorption desulphurization of dibenzothiophene and hydrogenation of naphthalene over Ni/ZnO. // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2018. – V. 96. – №. 4. – P. 865-872.
76. Hsu C. S., Robinson P. R. (ed.). *Practical advances in petroleum processing*. // New York: Springer. – 2006. – V. 1. – P. 23-34.
77. Tucker C., Sughrue E., Vanderlaan J. *Production of ultra-low sulfur fuels: today and tomorrow* // NPRA AM-03-48, San Antonio, TX. – 2003.

78. Song C., Ma X. Ultra-deep desulfurization of liquid hydrocarbon fuels: Chemistry and process // *International Journal of Green Energy*. – 2004. – V. 1. – №. 2. – P. 167-191.
79. Meng X., Huang H., Weng H., Shi L. Ni/ZnO-based adsorbents supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>: a comparison for desulfurization of model gasoline by reactive adsorption. // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2012. – V. 33. – №. 10. – P. 3213
80. Bazyari A., Mortazavi Y., Khodadadi A. A., Thompson L. T., Tafreshi R., Zaker A., Ajenifujah O. T. Effects of alumina phases as nickel supports on deep reactive adsorption of (4,6-dimethyl) dibenzothiophene: Comparison between  $\gamma$ ,  $\delta$ , and  $\theta$ -alumina. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – V. 180. – P. 312-323.
81. Wei-Cheng C. H. E. N., Xiao-Ling Y. U., Huan H., Li S., Xuan M. Effect of mixed oxide support for Ni/ZnO in the reactive adsorption desulfurization // *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*. – 2016. – V. 18. – №. 4. – P. 11.
82. Xuan M., Hui-Xin W., Li S. Reactive Adsorption of Thiophene on ZnNi/Diatomite-Pseudo-Boehmite Adsorbents // *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*. – 2012. – V. 14. – №. 3. – P. 33.
83. Xuan M., Hui-Xin W., Li S. Reactive Adsorption of Thiophene Using a NiZnO-Based Adsorbent // *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*. – 2012. – V. 14. – №. 4. – P. 28.
84. Huan, H., De-Zhi, Y. I., Xuan, M., Li S. Study on the reactive adsorption desulfurization of model gasoline on Ni/ZnO-HY adsorbent. // *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*. – 2013. – V. 15. – №. 3. – P. 57
85. Jin S., Yue Q., Meng T., Zhang H., Jiang N., Jin M., Zhang R. Ultra-deep desulfurization via reactive adsorption on nickel and zinc species supported on activated carbon. // *Journal of Porous Materials*. – 2017. – V. 24. – P. 1697-1704.
86. Park J. G., Ko C. H., Yi K. B., Park J. H., Han S. S., Cho S. H., Kim J. N. Reactive adsorption of sulfur compounds in diesel on nickel supported on mesoporous silica. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – V. 81. – №. 3-4. – P. 244-250.

87. 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. – T. 3. – №. 12. – C. 18967-18975.
88. Liu Y., She N., Zhao J., Peng T., Liu C. Fabrication of hierarchical porous ZnO and its performance in Ni/ZnO reactive-adsorption desulfurization. // *Petroleum Science*. – 2013. – T. 10. – C. 589-595.
89. Bai P., Liu B., Wu P., Ullah R., Xing W., Yan Z. Remarkably high performance of clew-like ZnO superstructure in reactive adsorption desulfurization // *Science China Materials*. – 2017. – V. 60. – P. 985-994.
90. Petzold F. G., Jasinski J., Clark E. L., Kim J. H., Absher J., Toufar H., Sunkara M. K. Nickel supported on zinc oxide nanowires as advanced hydrodesulfurization catalysts. // *Catalysis today*. – 2012. – V. 198. – №. 1. – P. 219-227
91. Zhang J., Liu Y., Tian S., Chai Y., Liu C. Reactive adsorption of thiophene on Ni/ZnO adsorbent: Effect of ZnO textural structure on the desulfurization activity. // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2010. – V. 19. – №. 3. – P. 327-332.
92. Zhang Y., Yang Y., Han H., Yang M., Wang L., Zhang Y., Li C. Ultra-deep desulfurization via reactive adsorption on Ni/ZnO: The effect of ZnO particle size on the adsorption performance. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – V. 119. – P. 13-19.
93. Ju F., Liu C., Meng C., Gao S., Ling H. Reactive adsorption desulfurization of hydrotreated diesel over a Ni/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> adsorbent. // *Energy & Fuels*. – 2015. – V. 29. – №. 9. – P. 6057-6067.
94. Ullah R., Bai P., Wu P., Zhang Z., Zhong Z., Etim U. J., Yan Z. Comparison of the reactive adsorption desulfurization performance of Ni/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbents prepared by different methods // *Energy & Fuels*. – 2016. – V. 30. – №. 4. – P. 2874-2881.
95. Ullah R., Zhang Z., Bai P., Wu P., Han D., Etim U. J., Yan Z. One-pot cation–anion double hydrolysis derived Ni/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent for reactive adsorption desulfurization. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2016. – V. 55. – №. 13. – P. 3751-3758

96. Huang L., Qin Z., Wang G., Du M., Ge H., Li X., Wang, J. A detailed study on the negative effect of residual sodium on the performance of Ni/ZnO adsorbent for diesel fuel desulfurization // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2010. – V. 49. – №. 10. – P. 4670-4675.
97. Ju F., Wang M., Wu T., Ling H. The role of NiO in reactive adsorption desulfurization over NiO/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> adsorbent // *Catalysts*. – 2019. – V. 9. – №. 1. – P. 79.
98. Ju F., Wang M., Luan H., Du P., Tang Z., Ling H. Reactive adsorption desulfurization of NiO and Ni<sub>0</sub> over NiO/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> adsorbents: role of hydrogen pretreatment // *RSC advances*. – 2018. – V. 8. – №. 58. – P. 33354-33360.
99. Fan J., Wang G., Sun Y., Xu C., Zhou H., Zhou G., Gao J. Research on Reactive Adsorption Desulfurization over Ni/ZnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Adsorbent in a Fixed-Fluidized Bed Reactor // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – V. 49. – P. 8450-8460.
100. Huang L., Ge H., Yan L. Desulfurization of diesel over Ni/ZnO adsorbent prepared by coprecipitation // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2018. – V. 91. – P. 833-838.
101. 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.
102. Ju F., Liu C., Li K., Meng C., Gao S., Ling H. Reactive adsorption desulfurization of FCC gasoline over a Ca-Doped Ni-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> adsorbent // *Energy Fuels*. – 2016. – V. 30. – №. 8. – P. 6688-6697.
103. Du J., Li Y., Miao Z. Difunctional adsorbents Ni/ZnO–HZSM-5 on adsorption desulfurization and aromatization of olefin reaction // *Transactions of Tianjin University*. – 2019. – V. 25. – P. 143-151.
104. Kong A., Wei Y., Li Y. Reactive adsorption desulfurization over a Ni/ZnO adsorbent prepared by homogeneous precipitation // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. – 2013. – V. 7. – P. 170-176.

105. Yin H. Y., Li C. H., Wang L. X., Yu Y. M. Reactive adsorption of sulfur compounds from FCC gasoline on NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Advanced Materials Research*. – 2009. – V. 79. – P. 2219-2222.
106. Fan J., Wang G., Sun Y., Xu C., Zhou H., Zhou G., Gao J. Research on reactive adsorption desulfurization over Ni/ZnO– SiO<sub>2</sub>– Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent in a fixed-fluidized bed reactor // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2010. – V. 49. – №. 18. – P. 8450-8460.
107. Hou X. M., Shen B. X., Zhao J. G. Reactive adsorption desulfurization of FCC gasoline over NiO/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> in a fixed-fluidized bed reactor // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2014. – V. 36. – №. 14. – P. 1517-1522.
108. Wang G., Wen Y., Fan J., Xu C., Gao J. Reactive characteristics and adsorption heat of Ni/ZnO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent by reactive adsorption desulfurization // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2011. – V. 50. – №. 22. – P. 12449-12459.
109. Ju F., Liu C., Li K., Meng C., Gao S., Ling H. Reactive adsorption desulfurization of fluidized catalytically cracked (FCC) gasoline over a Ca-doped Ni-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>– SiO<sub>2</sub> adsorbent // *Energy & Fuels*. – 2016. – V. 30. – №. 8. – P. 6688-6697.
110. 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 // *Applied Petrochemical Research*. – 2014. – V. 4. – P. 359-365.
111. Zhang K., Liu Y., Tian S., Zhao E., Zhang J., Liu C. Preparation of bifunctional NiPb/ZnO-diatomite-ZSM-5 catalyst and its reactive adsorption desulfurization coupling aromatization performance in FCC gasoline upgrading process // *Fuel*. – 2013. – V. 104. – P. 201-207.
112. Wang T., Wang X., Gao Y., Su Y., Miao Z., Wang C., Gao X. Reactive adsorption desulfurization coupling aromatization on Ni/ZnO-Zn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> prepared by Zn<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>z</sub>·xH<sub>2</sub>O precursor for FCC gasoline // *Journal of energy chemistry*. – 2015. – V. 24. – №. 4. – P. 503-511.

113. Liu Y., Wang H., Zhao J., Liu Y., Liu, C. Ultra-deep desulfurization by reactive adsorption desulfurization on copper-based catalysts // *Journal of Energy Chemistry*. – 2019. – V. 29. – P. 8-16.
114. Liu Y., Pan Y., Wang H., Liu Y., Liu C. Ordered mesoporous Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbents for reactive adsorption desulfurization with enhanced sulfur saturation capacity // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2018. – V. 39. – №. 9. – P. 1543-1551.
115. Liu Y., Wang H., Liu Y., Zhao J., Liu C. Reactive adsorption desulfurization on Cu/ZnO adsorbent: effect of ZnO polarity ratio on selective hydrogenation // *Energy Fuels*. – 2017. – V. 3. – P. 9930-9938.
116. Meng X., Huang H., Shi L. Reactive mechanism and regeneration performance of NiZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-diatomite adsorbent by reactive adsorption desulfurization // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2013. – V. 52 – P. 6092-6100.
117. Galea N. M., Lo J. M. H., Ziegler T. A DFT study on the removal of adsorbed sulfur from a nickel (111) surface: Reducing anode poisoning // *Journal of Catalysis*. – 2009. – V. 263. – №. 2. – P. 380-389.
118. Huang L., Wang G., Qin Z., Du M., Dong M., Ge H., Wang J. A sulfur K-edge XANES study on the transfer of sulfur species in the reactive adsorption desulfurization of diesel oil over Ni/ZnO // *Catalysis Communications*. – 2010. – V. 11. – №. 7. – P. 592-596.
119. Qiu L. Xiang Y., Xin M., Zou K., Zheng A., Xu G. Structural verification of nickel sulfide on spent S Zorb adsorbent as studied by HRTEM and XPS // *Journal of Molecular Structure*. – 2020. – V. 1202. – P. 127215.
120. Wen Y. Wang G., Wang Q., Xu C., Gao J. Regeneration characteristics and kinetics of Ni/ZnO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent for reactive adsorption desulfurization // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2012. – V. 51. – №. 10. – P. 3939-3950.
121. Qiu L., Zou K., Xu G. Investigation on the sulfur state and phase transformation of spent and regenerated S zorb sorbents using XPS and XRD // *Applied surface science*. – 2013. – V. 266. – P. 230-234.

122. Li L., Ju F., Ling H. Reactivation of NiSO<sub>4</sub>/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> adsorbent for reactive adsorption desulfurization //Fuel. – 2023. – V. 339. – P. 127411.
123. Singh S., Kumar R., Setiabudi H. D., Nanda S., Vo D. V. N. Advanced synthesis strategies of mesoporous SBA-15 supported catalysts for catalytic reforming applications: A state-of-the-art review // Applied Catalysis A: General. – 2018. – V. 559. – P. 57-74.
124. Zhu K., Wang D., Liu J. Self-assembled materials for catalysis //Nano Research. – 2009. – V. 2. – P. 1-29.
125. Li W., Yue Q., Deng Y., Zhao D. Ordered mesoporous materials based on interfacial assembly and engineering //Advanced Materials. – 2013. – V. 25. – №. 37. – P. 5129-5152.
126. Choi M., Heo W., Kleitz F., Ryoo R. Facile synthesis of high quality mesoporous SBA-15 with enhanced control of the porous network connectivity and wall thickness //Chemical Communications. – 2003. – №. 12. – P. 1340-1341.
127. Sayari A., Han B. H., Yang Y. Simple synthesis route to monodispersed SBA-15 silica rods //Journal of the American Chemical Society. – 2004. – V. 126. – №. 44. – P. 14348-14349.
128. Verma P., Kuwahara Y., Mori K., Raja R., Yamashita H. Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications //Nanoscale. – 2020. – V. 12. – №. 21. – P. 11333-11363.
129. Chaudhary V., Sharma S. An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions //Journal of Porous Materials. – 2017. – V. 24. – P. 741-749.
130. Huirache-Acuna R., Nava R., Peza-Ledesma C. L., Lara-Romero J., Alonso-Nunez G., Pawelec B., Rivera-Munoz E. M. SBA-15 mesoporous silica as catalytic support for hydrodesulfurization catalysts //Materials. – 2013. – V. 6. – №. 9. – P. 4139-4167.
131. Ungureanu A., Dragoi B., Chiriac A., Ciotonea C., Royer S., Duprez D., Dumitriu E. Composition-dependent morphostructural properties of Ni–Cu oxide

- nanoparticles confined within the channels of ordered mesoporous SBA-15 silica //ACS applied materials & interfaces. – 2013. – V. 5. – №. 8. – P. 3010-3025.
132. Ji X., Lee K. T., Monjauze M., Nazar L. F. Strategic synthesis of SBA-15 nanorods // Chemical communications. – 2008. – №. 36. – P. 4288-4290.
133. Bergeret G., Gallezot P. Particle size and dispersion measurements // Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2. Wiley-VCH. –2008. – P. 738–765.
134. Li M., Li H., Jiang F., Chu Y., Nie H. The relation between morphology of (Co) MoS<sub>2</sub> phases and selective hydrodesulfurization for CoMo catalysts // Catalysis Today. – 2010. – V. 149. – №. 1-2. – P. 35-39.
135. Neurock M., van Santen R. A. Theory of carbon-sulfur bond activation by small metal sulfide particles //Journal of the American Chemical Society. – 1994. – V. 116. – №. 10. – C. 4427-4439.
136. Sorensen J. J., Tieu E., Morse M. D. Bond dissociation energies of the diatomic late transition metal sulfides: RuS, OsS, CoS, RhS, IrS, and PtS //The Journal of Chemical Physics. – 2020. – V. 152. – №. 24.
137. Wang W., Li X., Zhang Y., Zhang R., Ge H., Bi J., Tang M. Strong metal–support interactions between Ni and ZnO particles and their effect on the methanation performance of Ni/ZnO // Catal. Sci. Technol. –2017 – V. 7 – P. 4413-4421.