

**РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОЦЕССА
АДСОРБЦИОННОЙ СЕРООЧИСТКИ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ
В ПРИСУТСТВИИ СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПИВАЛАТОМ ЦИНКА(II)**

**А.С. Камышникова, А.О. Охлобыстин, О.Н. Каратун,
В.Н. Стороженко, Е.Н. Зорина-Тихонова, Н.Т. Берберова**

Анна Сергеевна Камышникова (ORCID 0000-0002-4159-3514), Андрей Олегович Охлобыстин (ORCID 0000-0001-9765-8156), Валентина Николаевна Стороженко (ORCID 0000-0002-6130-6877), Надежда Титовна Берберова (ORCID 0000-0002-5244-2316)

Кафедра химии, Астраханский государственный технический университет, ул. Татищева, 16, Астрахань, Российская Федерация, 414056

E-mail: annkam97@mail.ru *, v.n.storozhenko@mail.ru, nberberova@gmail.com

Ольга Николаевна Каратун (ORCID 0000-0002-5580-5813)

Кафедра химической технологии переработки нефти и газа, Астраханский государственный технический университет, ул. Татищева, 16, Астрахань, Российская Федерация, 414056

E-mail: karatunon@mail.ru

Екатерина Николаевна Зорина-Тихонова (ORCID 0000-0002-6456-9584)

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский просп., 31, Российская Федерация, 119991

E-mail: kamphor@mail.ru

В работе представлены результаты теоретического и экспериментального исследования эффективности адсорбционной сероочистки углеводородных моторных топлив с применением силикагеля, модифицированного пивалатом цинка(II). Показана целесообразность применения порошкообразного силикагеля в процессе удаления токсичных и высококоррозионно-активных сероводорода и тиолов. На основании установленных в лабораторных условиях эффективных параметров адсорбционной сероочистки предложена принципиальная технологическая схема процесса удаления кислых сернистых соединений из бензиновой фракции при температуре 25 °С и давлении близком к атмосферному. Показана возможность сольвентной регенерации насыщенного адсорбента процесса сероочистки при температуре 25 °С и давлении близком к атмосферному. Наиболее эффективным сольвентом процесса регенерации является изопропиловый спирт. Для поддержания активности и стабильности адсорбента в процессе сероочистки в принципиальной технологической схеме предусмотрена ультразвуковая подпитка регенерированного адсорбента насыщенным раствором модификатора с последующей сушкой топливным газом. Восстановление изопропилового спирта после промывки насыщенного адсорбента осуществляется дистилляцией при температуре 90 °С и давлении близком к атмосферному. Технология на основе адсорбции поглотителем, состоящим из носителя и полиядерного карбоксилатного комплекса переходного металла, позволяет проводить удаление серосодержащих соединений непосредственно в потоке сырья. В качестве основного аппарата процесса адсорбционной сероочистки предложен реактор с суспензионным слоем адсорбента. Разделение и промывка суспензии адсорбента с очищаемым топливом происходит в барабанных вакуумных фильтрах. Полученный в процессе очистки концентрат сернистых соединений возможно использовать в качестве исходного сырья в химических и нефтехимических процессах с целью получения практически важных серосодержащих соединений.

Ключевые слова: адсорбционная сероочистка, сероводород и низшие тиолы, принципиальная схема, пивалат цинка(II), силикагель

**DEVELOPMENT OF A BASIC TECHNOLOGICAL SCHEME FOR THE PROCESS
OF ADSORPTION DESULPHURIZATION
OF GASOLINE FRACTION USING SILICA GEL MODIFIED WITH ZINC(II) PIVALATE**

**A.S. Kamyshnikova, A.O. Okhlobystin, O.N. Karatun,
V.N. Storozhenko, E.N. Zorina-Tikhonova, N.T. Berberova**

Anna S. Kamyshnikova (ORCID 0000-0002-4159-3514)*, Andrey O. Okhlobystin (ORCID 0000-0001-9765-8156), Valentina N. Storozhenko (ORCID 0000-0002-6130-6877), Nadezhda T. Berberova (ORCID 0000-0002-5244-2316)

Department of Chemistry, Astrakhan State Technical University, Tatischev st., 16, Astrakhan, 414056, Russia
E-mail: annkam97@mail.ru *, v.n.storozhenko@mail.ru, nberberova@gmail.com

Olga N. Karatun (ORCID 0000-0002-5580-5813)

Department of Chemical Technology of Oil and Gas Refining, Astrakhan State Technical University, Tatischev st., 16, Astrakhan, 414056, Russia
E-mail: karatunon@mail.ru

Ekaterina N. Zorina-Tikhonova (ORCID 0000-0002-6456-9584)

Department of Chemistry of Coordination Polynuclear Compounds, N.S. Kurnakov's Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Leninskiy ave., 31, Moscow, 119991, Russia
E-mail: kamphor@mail.ru

The paper presents the results of a theoretical and experimental study of the effectiveness of adsorption desulfurization of hydrocarbon motor fuels using silica gel modified with zinc(II) pivalate. The expediency of using powdered silica gel in the process of removing toxic and highly corrosive hydrogen sulfide and thiols are shown. Based on the effective parameters of adsorptive desulphurization established in laboratory conditions, a schematic process flow diagram for the process of removing acidic sulfur compounds from the gasoline fraction at a temperature of 25 °C and a pressure close to atmospheric are proposed. The possibility of solvent regeneration of the saturated adsorbent of the desulfurization process at a temperature of 25 °C and a pressure close to atmospheric are shown. The most effective solvent for the regeneration process is isopropyl alcohol. To maintain the activity and stability of the adsorbent during the desulphurization process, the technological scheme provides for ultrasonic feeding of the regenerated adsorbent with a saturated solution of the modifier, followed by drying with fuel gas. The recovery of isopropyl alcohol after washing the saturated adsorbent is carried out by distillation at a temperature of 90 °C and a pressure close to atmospheric. Technology based on adsorption by a scavenger consisting of a carrier and a polynuclear carboxylate complex of transition metal allows the removal of sulfur-containing compounds directly in the feed stream. A reactor with a suspension adsorbent bed is proposed as the main apparatus for the process of adsorption desulphurization. The process of washing and separating the suspension of adsorbent and fuel takes place in drum vacuum filters. The concentrate of sulfur compounds obtained during the purification process can be used as a feedstock in chemical and petrochemical processes in order to obtain practically important sulfur-containing compounds.

Key words: adsorption desulphurization, hydrogen sulfide and the low-molecular-weight thiols, basic technological scheme, zinc(II) pivalate, silica gel

Для цитирования:

Камышников А.С., Охлобыстин А.О., Каратун О.Н., Стороженко В.Н., Зорина-Тихонова Е.Н., Берберова Н.Т. Разработка принципиальной технологической схемы процесса адсорбционной сероочистки бензиновой фракции в присутствии силикагеля, модифицированного пивалатом цинка(II). *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 2. С. 92–99. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6705.

For citation:

Kamyshnikova A.S., Okhlobystin A.O., Karatun O.N., Storozhenko V.N., Zorina-Tikhonova E.N., Berberova N.T. Development of a basic technological scheme for the process of adsorption desulphurization of gasoline fraction using silica gel modified with zinc(II) pivalate. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 2. P. 92–99. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6705.

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с общемировыми тенденциями в Российской Федерации уделяется значительное внимание удалению соединений серы из бензина и дизельного топлива, в связи с более строгими нормами, соответствующими экологическому классу К-5 (ТР ТС 013/2011) [1, 2].

Для обеспечения требований по содержанию сернистых соединений в составе топлива перед нефтеперерабатывающей промышленностью стоит задача модернизации известных и создания новых технологических процессов, направленных на получение высококачественных моторных топлив [3]. Соответствие углеводородных топлив высоким требованиям по общей сере может быть достигнуто за счет перехода на более жесткие условия проведения процесса каталитической гидроочистки и применения дорогостоящих селективных катализаторов. Получение обессеренного топлива представляет особую проблему для малотоннажных нефтеперерабатывающих заводов ввиду дефицита водородсодержащего газа и сложности реализации процесса гидроочистки. Кроме того, крайне необходим поиск проектных решений для увеличения эффективности и энергосбережения уже существующих установок, в том числе переход на принципы современных доступных технологий и стимулирование сокращения образования новых и утилизации накопленных отходов производства с целью повышения энергоэффективности современной российской нефтяной отрасли [4, 5]. В связи с этим особую актуальность приобретает поиск альтернативных негидрогенизационных способов удаления серосодержащих соединений из нефтепродуктов.

Преимущества адсорбционной сероочистки по сравнению с прочими альтернативными методами обессеривания заключаются не только в экономической, технологической и эксплуатационной привлекательности процесса, основанной на проведении процесса в мягких безводородных условиях, отсутствии дорогостоящих реагентов и простоте технологического оборудования, но и в возможности аккумулирования токсичных сернистых соединений с целью последующей утилизации или дополнительного использования насыщенного адсорбента [1, 6-8].

Эффективность процесса адсорбционной сероочистки зависит от свойств адсорбента: адсорбционной способности, селективности, способности к регенерации. Для увеличения адсорбцион-

ной способности применяют модификацию различных адсорбентов таких как: активированные угли [9, 10], цеолиты [11, 12], металлоорганические каркасы [14, 15], мезопористые кремнеземы [16, 17] переходными металлами или их оксидами [13]. Как правило, неотъемлемой частью модификации адсорбента солями металлов с целью получения активной поверхности является высокотемпературное прокаливание (свыше 500 °С), что сказывается на экономических показателях процесса и приводит к разрушению структуры пористых носителей. Предложенный нами способ получения высокоэффективного модифицированного карбоксилатами переходных металлов адсорбента сероочистки не является энергозатратным, так как проводится при невысоких температурах энергоэффективным способом ультразвуковой пропитки носителя.

Предлагаемая в работе принципиальная технологическая схема процесса адсорбционной сероочистки в присутствии промышленного силикагеля, модифицированного пивалатом цинка(II), отличается не только преимуществами с позиции коммерческой доступности материалов и простоты приготовления адсорбента, но и одновременной реализацией всех стадий процесса при невысоких температурах и давлениях.

Ранее в работах [18-20] были проведены теоретические и экспериментальные исследования по адсорбционной сероочистке углеводородных топлив в присутствии силикагеля, модифицированного карбоксилатами (ацетатами, пивалатами, малонатом) переходных металлов цинка(II), кобальта(II), меди(II) и никеля(II), что позволило определить основные закономерности и параметры процесса, благодаря которым будет поддерживаться высокое качество углеводородного топлива.

Цель данной работы – разработка принципиальной технологической схемы процесса адсорбционной сероочистки бензиновой фракции в присутствии силикагеля, модифицированного пивалатом цинка(II) при температуре 25 °С и давлении близком к атмосферному.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для разработки принципиальной схемы адсорбционной сероочистки определены ключевые параметры процесса: размер пор силикагеля, продолжительность воздействия ультразвука при модификации носителя, объемная скорость подачи сырья, температура и давление процесса адсорбции сернистых соединений топлива и регенерации адсорбента, растворитель регенерации, метод и условия восстановления сольвента.

В качестве носителя использован отечественный силикагель марки КСКГ (Сорбис групп, Россия) и порошкообразный силикагель с размером пор 6,0 нм (Alfa Aesar, Германия).

Модификацию силикагеля пивалатом цинка(II) осуществляли методом пропитки при времени воздействия ультразвука 90 мин согласно установленным ранее эффективным параметрам модификации [19].

Эксперименты по адсорбционной сероочистке модельных смесей проводили на лабораторной проточной установке, представляющей собой три последовательно расположенных стеклянных адсорбера цилиндрического типа. Образец реального серосодержащего топлива получали смешением бензиновой фракции с блока дизельной и бензиновой гидроочистки газоконденсатного сырья с прямогонной бензиновой фракцией Астраханского газоперерабатывающего завода филиала ООО «Газпром переработка».

В работе изучена сольвентная регенерация насыщенного адсорбента с использованием органических растворителей (ацетон, изопропиловый спирт, толуол, о-ксилол, н-гексан) и их смесей. С целью восстановления насыщенного сольвента, после регенерации адсорбента, проводили дистилляцию при атмосферном давлении и температуре 90 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанный ранее алгоритм адсорбционной очистки от серосодержащих соединений применили к образцу бензиновой фракции с содержанием общей серы 100-300 ppm. Результаты адсорбции серосодержащих компонентов топлива на гранулированном и порошкообразном силикагеле, модифицированном пивалатом цинка(II), представлены на рис. 1.

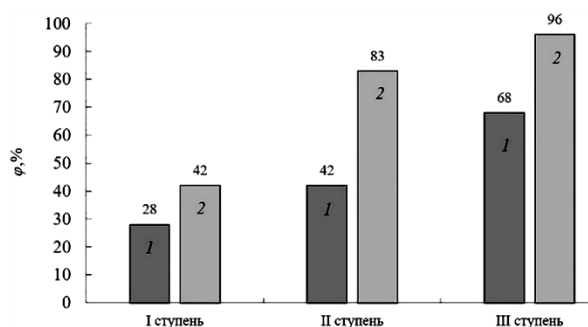


Рис. 1. Зависимость эффективности адсорбции (φ , %) от вида силикагеля (1- гранулированный, 2- порошкообразный) в процессе адсорбционной сероочистки образца бензиновой фракции ($C_s = 100$ ppm)

Fig. 1. Dependence of the adsorption efficiency (φ , %) on the type of silica gel (1- granular, 2- powder) in the process of adsorption desulfurization of a gasoline fraction sample ($C_s = 100$ ppm)

Применение в качестве адсорбента порошкообразного силикагеля, модифицированного пивалатом цинка(II), позволяет снизить содержание общей серы в образце бензиновой фракции до 4 ppm. Использование в качестве носителя гранулированного силикагеля демонстрирует низкие показатели эффективности адсорбции и позволяет снизить содержание общей серы лишь до 32 ppm. Различие эффективности адсорбционной сероочистки в зависимости от вида используемого силикагеля может быть объяснено увеличением площади контакта активной поверхности адсорбента с очищаемым топливом в случае порошкообразного адсорбента.

Ранее нами был определен механизм удерживания модификаторов (пивалатов и ацетатов переходных металлов Zn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и малоната Zn(II)) на поверхности силикагеля, а также установлен механизм адсорбции серосодержащих соединений на поверхности модифицированного силикагеля методом квантово-химического моделирования. Согласно результатам расчетов, рассматриваемые модификаторы образуют адсорбционные комплексы близкого строения, а механизм взаимодействия между активными центрами поверхности силикагеля и модификатором носит смешанный характер. В случае малоната Zn(II) наблюдается более отрицательное значение энергии адсорбции по сравнению с пивалатом и ацетатом Zn(II), что свидетельствует об образовании более прочного адсорбционного комплекса и коррелирует с его менее выраженной реакционной способностью по отношению к алкантиолам. Согласно полученным значениям энергий взаимодействия, разложение сероводорода энергетически более выгодно, чем разложение алкантиолов. Разложение алкантиолов с образованием сульфидов металлов с энергетической точки зрения более вероятно, чем альтернативный маршрут разложения, приводящий к образованию тиолатов. Природа углеводородного фрагмента в алкантиолах не оказывает существенного влияния на энергетику рассматриваемых превращений. Результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными по адсорбционной сероочистке модельных и реальных топлив с использованием в качестве адсорбента силикагеля, модифицированного пивалатами и ацетатами переходных металлов Zn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и малонатом Zn(II) [19].

Процесс адсорбционной сероочистки углеводородных моторных топлив может быть реализован в качестве промышленной технологии при

условии эффективной регенерации насыщенных адсорбентов. Учитывая специфику адсорбата, температуру кипения и пожаровзрывоопасность, наиболее приемлемым способом регенерации представляется метод химической регенерации, основанный на экстрактивном выделении сернистых соединений с возможностью накопления адсорбата для последующей утилизации. Эффективность десорбции растворителей оценивали по значениям экстракции общей серы с поверхности насыщенного адсорбента. В соответствии с полученными результатами (Рис. 2), десорбирующая способность исследованных растворителей возрастает в ряду: *o*-ксилол < *n*-гексан < толуол < ацетон < изопропиловый спирт. Наибольшая эффективность десорбции серосодержащих соединений установлена при использовании в качестве растворителя изопропилового спирта (96%).

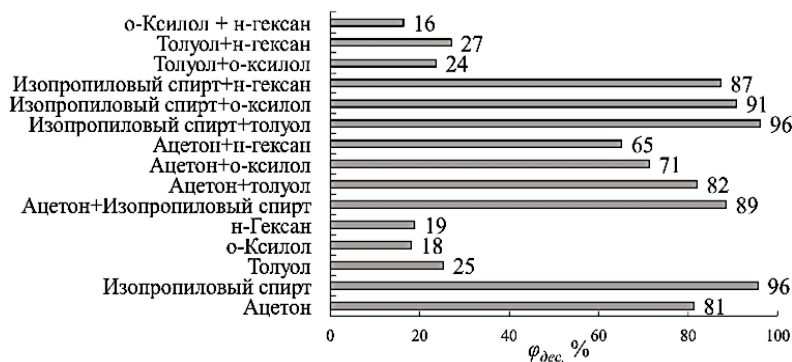


Рис. 2. Эффективность десорбции (φ дес, %) серосодержащих соединений с поверхности адсорбента различными растворителями и их смесями
 Fig. 2. Efficiency of desorption (φ дес, %) of sulfur-containing compounds from the adsorbent surface by various solvents and their mixtures

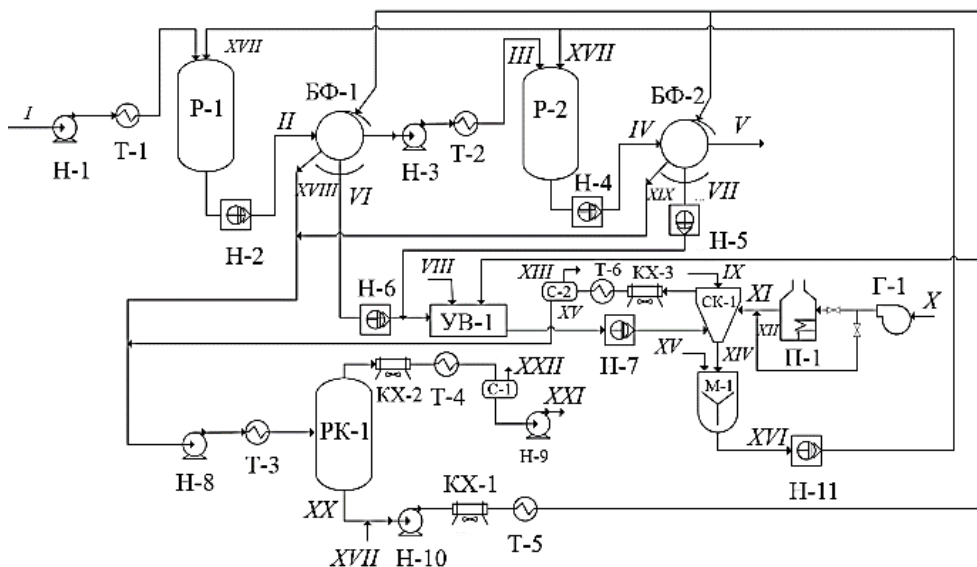


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема адсорбционной сероочистки бензиновой фракции: P-1 – P-2 – суспензионные реакторы; БФ-1, БФ-2 – барабанные вакуумные фильтры; РК-1 – ректификационная колонна; СК-1 – сушильная камера; С-1 – сепаратор; М-1 – мешалка; Н-1, Н-3, Н-8 – Н-10 – насосы; Н-2, Н-4 – Н-7, Н-11 – поршневые насосы; Т-1 – Т-5 – теплообменники; КХ-1-КХ-3 – конденсаторы-холодильники; П-1 – печь; Г-1 – газодувка; I – бензиновая фракция на очистку; II – суспензия бензиновой фракции с адсорбентом после очистки; III – бензиновая фракция на доочистку; IV – суспензия бензиновой фракции с адсорбентом после доочистки; V – очищенная бензиновая фракция; VI, VII – насыщенный адсорбент на восстановление; VIII – раствор пивалата цинка; IX – свежий адсорбент; X – топливный газ; XI – топливный газ с температурой 100°C на продувку; XII – топливный газ с температурой 25 °C на охлаждение; XIII – топливный газ на доочистку и в топливную сеть; XIV – восстановленный адсорбент; XV – бензиновая фракция на суспендирование; XVI – суспензия адсорбента в бензиновой фракции; XVII – свежий изопропиловый спирт; XVIII, XIX – изопропиловый спирт на восстановление; XX – восстановленный изопропиловый спирт; XXI – концентрат серосодержащих соединений; XXII – неконденсированные газы в печь дожига
 Fig. 3. The basic technological scheme of adsorption desulfurization of gasoline fraction: P-1 – P-2 – suspension reactors; БФ-1, БФ-2 – drum vacuum filters; РК-1 – distillation column; СК-1 – drying chamber; С-1 – separator; М-1 – mixer; Н-1, Н-3, Н-8 – Н-10 – pumps; Н-2, Н-4 – Н-7, Н-11 – piston pumps; Т-1 – Т-5 – heat exchangers; КХ-1-КХ-3 – condensers-refrigerators; П-1 – furnace; Г-1 – gas blower; I – gasoline fraction for cleaning; II – suspension of gasoline fraction with adsorbent after cleaning; III – gasoline fraction for additional cleaning; IV – suspension of gasoline fraction with adsorbent after additional cleaning; V – purified gasoline fraction; VI, VII – saturated adsorbent for reduction; VIII – solution of zinc pivalate; IX – fresh adsorbent; X – fuel gas; XI – 100 °C fuel gas for adsorbent purge; XII – fuel gas with a temperature of 25 °C for adsorbent cooling; XIII – fuel gas for additional cleaning and to the fuel network; XIV – reduced adsorbent; XV – gasoline fraction for suspension; XVI – adsorbent suspension in gasoline fraction; XVII – fresh isopropyl alcohol; XVIII, XIX – isopropyl alcohol for reduction; XX – reduced isopropyl alcohol; XXI – concentrate of sulfur-containing compounds; XXII – non-condensed gases into the afterburner

Выбор индивидуального растворителя (изопропилового спирта) для процесса регенерации насыщенных адсорбентов обусловлен высокими показателями эффективности десорбции и легкостью его восстановления.

Основные закономерности и параметры процесса, определенные в ходе лабораторных экспериментов, послужили основой для проектирования схемы очистки бензиновой фракции от серосодержащих соединений.

Процесс адсорбционной очистки следует проводить при температуре 25 °С и давлении близком к атмосферному, при объемной скорости подачи сырья 0,9 ч⁻¹, с использованием порошкообразного модифицированного адсорбента. Регенерацию адсорбента осуществляли сольвентным методом с использованием изопропилового спирта при температуре 25 °С и давлении близком к атмосферному. Для восстановления сольвента после регенерации использовали метод дистилляции при температуре 90 °С.

Полный цикл адсорбционной сероочистки состоит из процессов адсорбции и регенерации, включающей десорбцию серосодержащих соединений с поверхности насыщенного адсорбента с последующей подпиткой адсорбента раствором модификатора и активацией его поверхности.

Технология на основе адсорбции поглотителем, состоящим из носителя и карбоксилатных комплексов переходных металлов, позволяет удалять серосодержащие соединения непосредственно в потоке сырья.

Для применения в процессе сероочистки порошкообразного адсорбента предлагается использование суспензионного реактора с механическим перемешиванием. Осуществление процесса в суспензионном слое имеет преимущества над системами с неподвижным слоем адсорбента, так как позволяет производить подпитку и замену адсорбента без остановки процесса. Разделение образующейся суспензии адсорбента в бензиновой фракции и промывка адсорбента сольвентом происходит в барабанном вакуумном фильтре.

Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рис. 3.

Сырье, насосом Н-1, проходя через теплообменник Т-1, подается в реактор Р-1, где происходит поглощение серосодержащих соединений пивалатом цинка(II). Суспензия насыщенного адсорбента поршневым насосом Н-2 подается на барабанный вакуумный фильтр БФ-1 на разделение и промывку адсорбента изопропиловым спиртом. Затем бензиновая фракция поступает на доочистку во

второй реактор Р-2 и последующее разделение, и промывку в вакуумный фильтр БФ-2.

Адсорбент после промывки поступает в ультразвуковую ванну УВ-1 на подпитку раствором пивалата цинка. Суспензия адсорбента в растворе модификатора поступает в сушильную камеру СК-1. Топливный газ газодувкой Г-1 подается в печь П-1, где нагревается до 100 °С и поступает в сушильную камеру СК-1 на продувку адсорбента. Топливный газ с температурой 100 °С позволяет эвакуировать из адсорбента остатки растворителя и воды, присутствующей, в незначительном количестве, в растворителе. Для охлаждения адсорбента предусмотрена продувка топливным газом с температурой 25 °С. Поток отработанного газа, после дополнительной очистки, отправляется в топливную сеть. Восстановленный адсорбент смешивается с частью сырья, и полученная суспензия направляется в реакторы Р-1 и Р-2.

Изопропиловый спирт после промывки адсорбента направляется на восстановление в ректификационную колонну РК-1, где при температуре 90 °С происходит выделение растворителя. Восстановленный растворитель поступает на смешение с чистым и возвращается в систему. Концентрат серосодержащих соединений отводится сверху колонны и направляется в качестве побочного продукта на предприятия нефтехимической или химической промышленности.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволили определить основные закономерности и параметры процесса, которые легли в основу принципиальной технологической схемы процесса адсорбционной сероочистки бензиновой фракции в присутствии силикагеля, модифицированного пивалатом цинка(II).

Выявлены закономерности, имеющие технологическое значение. Адсорбционная сероочистка с применением в качестве адсорбента порошкообразного модифицированного пивалатом цинка(II) силикагеля, проводимая при 25 °С и давлении близком к атмосферному, позволяет получить топливо, соответствующее нормативным требованиям по общей сере. Насыщенный сернистыми соединениями силикагель может быть восстановлен методом сольвентной регенерации с использованием изопропилового спирта в качестве растворителя. В принципиальной технологической схеме предусмотрена ультразвуковая подпитка регенерированного адсорбента насыщенным раствором модификатора с целью поддержания эффективности и стабильности в процессе сероочистки.

Непрерывность и высокие показатели процесса адсорбционной сероочистки обеспечиваются благодаря одновременной реализации на установке всех стадий процесса адсорбционной сероочистки при невысоких температурах и давлениях в основных стадиях.

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

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kitashov Y.N., Nazarov A.V. Zorya E.I., Muradov A.V.** Alternative Methods for the Removal of Sulfur Compounds from Petroleum Fractions. *Chem. Technol. Fuels Oils*. 2019. V. 55. N 5. P. 584-589. DOI: 10.1007/s10553-019-01070-0.
2. **Пивоварова Н.А., Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Акишина Е.С.** Перспективные технологии удаления и утилизации сероводорода из мазута. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 8. С. 39-53. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6143.
3. **Сеидова С.А.** Экстракционные методы очистки моторного топлива. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 10. С. 30-39. DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5941.
4. **Глаголева О.Ф., Капустин В.М.** Повышение эффективности процессов подготовки и переработки нефти (обзор). *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 6. С. 745-754. DOI: 10.31857/S002824212006009X.
5. Энергетическая стратегия России на период до 2035 года. Утверждён Распоряжением Правительства РФ №1523-р от 09.06.2020. <https://minenergo.gov.ru/node/1026>.
6. **Crandall B.S., Zhang J., Stavila V., Allendorf M.D., Li Z.** Desulfurization of liquid hydrocarbon fuels with microporous and mesoporous materials: metal organic frame-works, zeolites and mesoporous silicas. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. N 42. P. 19322-19352. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b03183.
7. **Saha B., Vedachalam S., Dalai A.K.** Review on recent advances in adsorptive desulfurization. *Fuel Process. Technol.* 2021. V. 214. P. 106685. DOI: 10.1016/j.fuproc.2020.106685.
8. **Ganiyu S.A., Lateef S.A.** Review of adsorptive desulfurization process: Overview of the non-carbonaceous materials, mechanism and synthesis strategies. *Fuel*. 2021. V. 294. P. 120273. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120273.
9. **Zhao S., Yi H., Tang X., Gao F., Zhang B., Wang Z., Zuo Y.** Methyl mercaptan removal from gas streams using metal-modified activated carbon. *J. Clean. Prod.* 2015. V. 87. P. 856-861. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.10.001.
10. **De Aguiar M.F., Coelho G.L.V.** Adsorption of sulfur compounds from natural gas by different adsorbents and desorption using supercritical CO₂. *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. N 5. P. 4353-4364. DOI: 10.1016/j.jece.2017.07.079.
11. **Dehghan R., Anbia M.** Zeolites for Adsorptive Desulfurization from Fuels: A Review. *Fuel Process. Technol.* 2017. V. 167. P. 99-116. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.06.015.
12. **Georgiadis A.G., Charisiou N.D., Gaber S., Polychronopoulou K., Yentekakis I.V., Goula M.A.** Adsorption of Hydrogen Sulfide at Low Temperatures Using an Industrial Molecular Sieve: An Experimental and Theoretical Study. *ACS Omega*. 2021. V. 6. N 23. P. 14774-14787. DOI: 10.1021/acsomega.0c06157.
13. **Sui R., Lesage K.L., Carefoot S.K., Fürstenhaupt T., Rose C.J., Marriott R.A.** Selective Adsorption of Thiols Using Gold Nanoparticles Supported on Metal Oxides. *Langmuir*. 2016. V. 32. N 36. P. 9197-9205. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02497.

REFERENCES

1. **Kitashov Y.N., Nazarov A.V. Zorya E.I., Muradov A.V.** Alternative Methods for the Removal of Sulfur Compounds from Petroleum Fractions. *Chem. Technol. Fuels Oils*. 2019. V. 55. N 5. P. 584-589. DOI: 10.1007/s10553-019-01070-0.
2. **Pivovarova N.A., Berberova N.T., Shinkar E.V., Akishina E.S.** Promising technology for removal and disposal of hydrogen sulfide from fuel oil. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 8. P. 39-53 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6143.
3. **Seidova S.A.** Extraction methods of cleaning of motor fuel. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 10. P. 30-39 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5941.
4. **Glagoleva O.F., Kapustin V.M.** Improving the efficiency of oil treating and refining processes (Review). *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. N 11. P. 1207-1215. DOI: 10.1134/S0965544120110092.
5. Energy strategy of Russia until 2035. It is approved by the order of the Government of the Russian Federation N 1523-p of 09.06.2020 (in Russian). <https://minenergo.gov.ru/node/1026>.
6. **Crandall B.S., Zhang J., Stavila V., Allendorf M.D., Li Z.** Desulfurization of liquid hydrocarbon fuels with microporous and mesoporous materials: metal organic frame-works, zeolites and mesoporous silicas. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. N 42. P. 19322-19352. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b03183.
7. **Saha B., Vedachalam S., Dalai A.K.** Review on recent advances in adsorptive desulfurization. *Fuel Process. Technol.* 2021. V. 214. P. 106685. DOI: 10.1016/j.fuproc.2020.106685.
8. **Ganiyu S.A., Lateef S.A.** Review of adsorptive desulfurization process: Overview of the non-carbonaceous materials, mechanism and synthesis strategies. *Fuel*. 2021. V. 294. P. 120273. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120273.
9. **Zhao S., Yi H., Tang X., Gao F., Zhang B., Wang Z., Zuo Y.** Methyl mercaptan removal from gas streams using metal-modified activated carbon. *J. Clean. Prod.* 2015. V. 87. P. 856-861. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.10.001.
10. **De Aguiar M.F., Coelho G.L.V.** Adsorption of sulfur compounds from natural gas by different adsorbents and desorption using supercritical CO₂. *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. N 5. P. 4353-4364. DOI: 10.1016/j.jece.2017.07.079.
11. **Dehghan R., Anbia M.** Zeolites for Adsorptive Desulfurization from Fuels: A Review. *Fuel Process. Technol.* 2017. V. 167. P. 99-116. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.06.015.
12. **Georgiadis A.G., Charisiou N.D., Gaber S., Polychronopoulou K., Yentekakis I.V., Goula M.A.** Adsorption of Hydrogen Sulfide at Low Temperatures Using an Industrial Molecular Sieve: An Experimental and Theoretical Study. *ACS Omega*. 2021. V. 6. N 23. P. 14774-14787. DOI: 10.1021/acsomega.0c06157.
13. **Sui R., Lesage K.L., Carefoot S.K., Fürstenhaupt T., Rose C.J., Marriott R.A.** Selective Adsorption of Thiols Using Gold Nanoparticles Supported on Metal Oxides. *Langmuir*. 2016. V. 32. N 36. P. 9197-9205. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02497.

14. **Gupta N.K., Bae J., Kim S., Kim K.S.** Fabrication of Zn-MOF/ZnO nanocomposites for room temperature H₂S removal: Adsorption, regeneration, and mechanism. *Chemosphere*. 2021. V. 274. P. 129789. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.129789.
15. **Ma X., Liu H., Li W., Peng S., Chen Y.** Reactive adsorption of low concentration methyl mercaptan on a Cu-based MOF with controllable size and shape. *RSC Adv*. 2016. V. 6. N 99. P. 96997-97003. DOI: 10.1039/C6RA18593B.
16. **Peng S., Li W., Deng Y., Li W., Ma X., Chen Y.** Removal of low concentration CH₃SH with regenerable Cu-doped mesoporous silica. *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 513. P. 903-910. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.12.005.
17. **Cao X., Lu J., Zhao Y., Tian R., Zhang W., He D., Luo Y.** Promotional Effects of Rare-Earth Praseodymium (Pr) Modification over MCM-41 for Methyl Mercaptan. Catalytic Decomposition. *Processes*. 2021. V. 9. P. 400. DOI: 10.3390/pr9020400.
18. **Охлобьстин А.О., Камышникова А.С., Олейникова К.В., Стороженко В.Н., Пащенко К.П., Берберова Н.Т.** Теоретическое и экспериментальное изучение адсорбционной способности ацетатов переходных металлов в процессе обессеривания модельного углеводородного топлива. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 12. С. 98-104. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6518.
19. **Okhlobystin A.O., Eremenko I.L., Storozhenko V.N., Oleinikova K.V., Kamyshnikova A.S., Pashchenko K.P., Shinkar' E.V., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A., Baranchikov A.E., Kottsov S.Yu., Berberova N.T.** Removal of acidic-sulfur-containing components from gasoline fractions and their simulated analogues using silica gel modified with transition-metal carboxylates. *ACS Omega*. 2021. V. 6. N 36. P. 23181-23190. DOI: 10.1021/acsomega.1c02777.
20. **Охлобьстин А.О., Камышникова А.С., Олейникова К.В., Пащенко К.П., Стороженко В.Н., Кискин М.А., Берберова Н.Т., Еременко И.Л.** Моделирование сорбционной очистки углеводородного топлива от сернистых соединений с использованием пивалатов переходных металлов. *Теорет. основы хим. технологии*. 2022. Т. 56. N 1. С. 90-98. DOI: 10.31857/S0040357122010067.
14. **Gupta N.K., Bae J., Kim S., Kim K.S.** Fabrication of Zn-MOF/ZnO nanocomposites for room temperature H₂S removal: Adsorption, regeneration, and mechanism. *Chemosphere*. 2021. V. 274. P. 129789. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.129789.
15. **Ma X., Liu H., Li W., Peng S., Chen Y.** Reactive adsorption of low concentration methyl mercaptan on a Cu-based MOF with controllable size and shape. *RSC Adv*. 2016. V. 6. N 99. P. 96997-97003. DOI: 10.1039/C6RA18593B.
16. **Peng S., Li W., Deng Y., Li W., Ma X., Chen Y.** Removal of low concentration CH₃SH with regenerable Cu-doped mesoporous silica. *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 513. P. 903-910. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.12.005.
17. **Cao X., Lu J., Zhao Y., Tian R., Zhang W., He D., Luo Y.** Promotional Effects of Rare-Earth Praseodymium (Pr) Modification over MCM-41 for Methyl Mercaptan. Catalytic Decomposition. *Processes*. 2021. V. 9. P. 400. DOI: 10.3390/pr9020400.
18. **Okhlobystin A.O., Kamyshnikova A.S., Oleinikova K.V., Storozhenko V.N., Pashchenko K.P., Berberova N.T.** Theoretical and experimental study of the adsorption capacity of transition metal acetates in the process of desulfurization of a model hydrocarbon fuel. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 12. P. 98-104. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6518.
19. **Okhlobystin A.O., Eremenko I.L., Storozhenko V.N., Oleinikova K.V., Kamyshnikova A.S., Pashchenko K.P., Shinkar' E.V., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A., Baranchikov A.E., Kottsov S.Yu., Berberova N.T.** Removal of acidic-sulfur-containing components from gasoline fractions and their simulated analogues using silica gel modified with transition-metal carboxylates. *ACS Omega*. 2021. V. 6. N 36. P. 23181-23190. DOI: 10.1021/acsomega.1c02777.
20. **Okhlobystin A.O., Kamyshnikova A.S., Oleinikova K.V., Pashchenko K.P., Storozhenko V.N., Kiskin M.A., Berberova N.T., Eremenko I.L.** Simulation of Sorption Purification of Hydrocarbon Fuel from Sulfur Compounds with Transition-Metal Pivalates. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 54. N 1. С. 84-91. DOI: 10.1134/S0040579522010067.

Поступила в редакцию 22.08.2022

Принята к опубликованию 26.10.2022

Received 22.08.2022

Accepted 26.10.2022