

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*



**Гуль Олеся Олеговна**

**Окислительное обессеривание пероксидом водорода  
углеводородных фракций в присутствии мезопористых  
биметаллических гетерогенных катализаторов**

1.4.12. Нефтехимия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор  
Анисимов Александр Владимирович

кандидат химических наук

Домашкина Полина Димитровна

Москва – 2025

## Содержание

1. Введение.....	4
2. Обзор литературы .....	15
2.1 Методы удаления серы из углеводородного сырья .....	15
2.2 Катализаторы окислительного обессеривания .....	23
2.3 Методы синтеза биметаллических катализаторов .....	37
2.4 Другие реакции с участием биметаллических катализаторов .....	41
2.5 Окисление различных субстратов в присутствии биметаллических катализаторов.....	45
2.6 Методы исследования биметаллических катализаторов.....	47
3. Экспериментальная часть .....	54
3.1 Аналитическое оборудование .....	54
3.2 Реактивы и углеводородное сырьё .....	57
3.3 Методики синтеза носителей и катализаторов.....	58
3.4 Методика окисления модельных смесей.....	60
3.5 Окислительное обессеривание реальных углеводородных фракций .	61
4. Обсуждение результатов.....	62
4.1 Окислительное обессеривание в присутствии катализаторов типа Mo-SBA-15 и Mo/SBA-15.....	62
4.2 Окислительное обессеривание в присутствии катализаторов типа Me/Mo/SBA-15.....	71
4.3 Окислительное обессеривание в присутствии катализаторов типа W/Al-SBA-15.....	81
4.4 Окислительное обессеривание реальных нефтяных фракций.....	92

4.5 Окислительное обессеривание бензиновой фракции .....	92
4.6 Окислительное обессеривание дизельной фракций .....	97
5. Заключение .....	104
6. Список сокращений .....	107
7. Список литературы .....	109

## 1. Введение

### Актуальность темы исследования

Мировой спрос на энергетические ресурсы постоянно растет, при этом ужесточаются экологические требования к потребляемому моторному топливу. Это оказывает давление на нефтеперерабатывающую отрасль, которая сталкивается с истощением запасов легких нефтей и увеличением направляемых на переработку высокосернистого и тяжелого сырья. Рост потребления энергии, а вместе с ним и углеводородного сырья, усугубляет экологические проблемы, так как приводит к увеличению выбросов оксидов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , твердых частиц и других загрязняющих веществ, оказывающих вредное воздействие на окружающую среду [1].

Существуют различные способы удаления сернистых соединений из углеводородного сырья, такие как гидроочистка, гидрокрекинг, окислительное обессеривание, биодесульфуризация, экстракционное и адсорбционное обессеривание. Гидроочистка – наиболее распространенный метод обессеривания, его масштабы достигают сотни миллионов тонн перерабатываемого сырья в год, он капиталоемкий и требует жестких условий проведения (высокие температура и давление водорода), что приводит к нежелательным побочным реакциям [2].

Экстракционное обессеривание обеспечивает извлечение соединений серы из углеводородных фракций действием селективных экстрагентов, для чего в процессе используются полярные растворители и ионные жидкости [3,4]. Их применение возможно потому, что органические соединения серы, присутствующие в нефтепродуктах, обладают неподелённой электронной парой на атоме серы, выступая в роли основания Льюиса. Метод экстракционного обессеривания с использованием ионных жидкостей имеет ряд недостатков: неизвестно влияние ионных жидкостей на экосистему, высокая стоимость ионных жидкостей ограничивает их применение, несмотря на возможность регенерации, которая также требует затрат и включает дистилляцию и адсорбцию. Высокая взаимная растворимость

ионных жидкостей с нефтью затрудняет их отделение после экстракции. Кроме того, для эффективного обессеривания требуется большое количество экстрагента, что увеличивает затраты и снижает общую эффективность метода [4]. Биодесульфуризация – мягкий метод превращения нерастворимой в воде органической серы в водорастворимые соединения. Широкое применение биодесульфуризации ограничено необходимостью разработки высокоактивных биокатализаторов, большого объема реактора для процесса и эффективного отделения микробных клеток от нефти, а также хранения живых микробных клеток на нефтеперерабатывающих заводах [5]. Данный способ больше подходит в качестве дополнительного процесса доочистки нефтепродуктов к технологии гидрообессеривания [6]. Адсорбционное обессеривание – метод, при котором выбирается подходящий твердый адсорбент для селективной адсорбции соединений серы из дистиллятных фракций и удаления их из топлива. Ключевым моментом адсорбционного обессеривания является выбор и приготовление адсорбентов, в качестве которых в настоящее время для обессеривания используются молекулярные сита, активированный уголь, оксиды металлов и композитные металлоксидные глины [7]. Процесс адсорбционного обессеривания имеет несколько значительных недостатков, которые ограничивают его применение. Основная проблема заключается в необходимости разработки недорогого адсорбента с большой площадью поверхности и пористостью, который мог бы специфически адсорбировать сернистые соединения из нефтяных фракций. Адсорбент должен быть легко регенерируемым, однако его адсорбционная способность может значительно снижаться после регенерации, что требует его частого обновления и увеличивает эксплуатационные расходы [8].

По сравнению с остальными методами, окислительное обессеривание можно признать наиболее перспективным благодаря мягким условиям реакций, доступным окислителям, и простоте осуществления процесса. Окислительное обессеривание — это двухстадийный процесс удаления серы

из углеводородного сырья: сначала сернистые соединения в углеводородной фракции окисляют до сульфонов действием подходящего окислителя в присутствии жидкофазного или твердого гетерогенного катализатора, затем окисленные соединения серы отделяют от углеводородной фракции действием подходящих экстрагентов или адсорбентов, используя различия в свойствах с углеводородными компонентами [9].

Процессы окислительного обессеривания могут эффективно протекать как в гомогенных, так и в гетерогенных каталитических системах. Гомогенные катализаторы обладают высокой эффективностью, однако их основным недостатком является сложность разделения и невозможность повторного использования. В связи с этим применение гетерогенных катализаторов становится особенно актуальным с экологической точки зрения, так как этот подход облегчает повторное использование катализатора для последующих реакций. Гетерогенные катализаторы на основе твердых носителей с развитой поверхностью демонстрируют большую активность по сравнению с жидкофазными гомогенными катализаторами. В качестве носителей активной фазы могут быть использованы  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , мезопористые силикаты, цеолиты и SBA [10], а в качестве активной фазы применяются оксиды металлов, полиоксометаллаты (ПОМ) и ионные жидкости [11,12,13]. Оксиды переходных металлов находят широкое использование в качестве катализаторов процесса окисления серосодержащих соединений благодаря своей доступности, легкости синтеза и стабильности в присутствии органических растворителей. Гетерогенизация различных систем для этого процесса может быть эффективно реализована с использованием таких твердых носителей, как мезопористых силикатов, которые легко модифицируются через поверхностные силанольные группы, что упрощает иммобилизацию активной фазы [14].

Результаты сравнения [15] эффективности биметаллических катализаторов, содержащих оксиды молибдена, выявили, что такие катализаторы имеют преимущество перед монометаллическими благодаря

возможности реализации двух механизмов окисления и более высокой эффективности удаления серы. Добавки оксидов металлов к оксидам молибдена значительно улучшают селективность катализаторов, что позволяет достичь практически полного удаления сернистых соединений и более 90% удаления общей серы из модельных смесей и реальных нефтяных фракций. Таким образом, использование соединений двух металлов для формирования активной фазы катализатора оказывается более предпочтительным и эффективным подходом для создания гетерогенной окислительной каталитической системы при проведении обессеривания углеводородного сырья.

### **Степень разработанности темы исследования**

В литературных источниках подробно рассматривается использование монометаллических катализаторов для окислительных реакций, а также влияние отдельных металлов на процесс окисления сернистых соединений. Тем не менее, синергетический эффект, возникающий при взаимодействии двух металлов, остается недостаточно изученным в этом процессе. В частности, ранее не было исследовано влияние переходных металлов - молибдена и вольфрама - в сочетании с алюминием на окисление дибензотиофена (ДБТ) и его производных в составе модельных смесей, а также дизельной фракции. В ходе настоящей работы были синтезированы молибденсодержащие катализаторы на основе SBA-15 методом одностадийной соконденсации. Эти катализаторы обладают структурными характеристиками, схожими с таковыми для катализаторов, полученных традиционным методом пропитки, и проявляют высокую активность и стабильность в окислительном обессеривании модельных смесей, содержащих ДБТ, с использованием в качестве окислителя пероксида водорода. В результате была достигнута полная конверсия ДБТ в смеси за 5 минут, что является хорошим результатом, так как ранее подобные монометаллические катализаторы в этих условиях не позволяли достичь такого результата. Синтезированы биметаллические катализаторы

FeMo/SBA-15 с различными концентрациями железа, которые продемонстрировали высокую эффективность в процессе окислительного обессеривания дибензотиофена (ДБТ). Определено оптимальное содержание железа (0,05 мас.%), которое позволяет снизить расход окислителя, сохраняя при этом каталитическую активность. Также в работе впервые исследовано влияние совместного присутствия алюминия и вольфрама на активность катализаторов в реакции окислительного обессеривания модельных смесей, содержащих ДБТ, оптимизированы условия окислительного обессеривания модельной смеси на основе ДБТ с содержанием серы, близким к реальной дизельной фракции.

**Цель настоящей работы** – разработка биметаллических гетерогенных катализаторов, предназначенных для эффективного окислительного обессеривания углеводородных смесей, содержащих сернистые соединения нефтяного происхождения. Также в рамках исследования предусмотрено проведение комплексного анализа и подбора оптимальных условий, способствующих максимальному снижению содержания сернистых соединений, как в модельных смесях, так и в реальных углеводородных фракциях.

В рамках работы были поставлены **следующие задачи**:

- Разработать молибденсодержащие катализаторы на основе SBA-15 с использованием методов соконденсации и пропитки, а также провести комплексное исследование их активности в процессе окислительного обессеривания модельных смесей, содержащих органические соединения серы нефтяного происхождения, такие как дибензотиофен и его производные.
- Разработать вольфрамсодержащие катализаторы на основе SBA-15 методом пропитки и исследовать активность в процессе окислительного обессеривания модельных смесей, содержащих органические соединения серы нефтяного происхождения, такие как

дибензотиофен и его производные.

- Изучить возможный синергетический эффект от сочетания оксидов различных металлов с оксидами вольфрама и молибдена в мезопористых катализаторах при окислении дибензотиофена (ДБТ). Определить оптимальный состав катализатора и условия реакции, а также оценить, как добавление второго металла в катализатор влияет на расход окислителя без снижения конверсии серосодержащего соединения.
- Разработать биметаллические катализаторы, содержащие металлическую и кислотную функции, и изучить совместное влияние оксидов переходного металла и алюминия на процесс окислительного обессеривания модельных смесей и реальных нефтяных фракций.

### **Объект и предмет исследования**

Объект исследования – моно- и биметаллические гетерогенные катализаторы, используемые в процессе окислительного обессеривания углеводородных смесей, содержащих сернистые соединения нефтяного происхождения. Предмет исследования – изучение влияния состава катализатора и способа его приготовления на процесс окислительного обессеривания модельных смесей и реальных углеводородных фракций, исследование синергетического эффекта двух металлов в составе биметаллического катализатора, а также влияния кислотной компоненты.

### **Методология и методы исследования**

Для получения и интерпретации результатов исследования использовался комплекс современных физико-химических методов исследования. Состав и структура синтезированных в работе биметаллических каталитических систем были изучены с помощью низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с элементным

картированием, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ядерного магнитного резонанса (ЯМР), термопрограммируемой десорбции аммиака, инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Продукты каталитического окислительного обессеривания модельной смеси и реального топлива анализировали методом газовой хроматографии, а определение содержания серы в углеводородных фракциях осуществляли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии на приборе АСЭ-2.

### **Научная новизна**

Впервые показано, что молибденсодержащие катализаторы на основе SBA-15, синтезированные методом одностадийной соконденсации, обладают структурными характеристиками, аналогичными катализаторам, полученным традиционным методом пропитки по влагоемкости, и демонстрируют высокую активность и стабильность в реакции окислительного обессеривания модельных смесей на основе ДБТ пероксидом водорода.

Впервые синтезированы биметаллические катализаторы FeMo/SBA-15 с варьируемым содержанием железа, продемонстрировавшие высокую эффективность в процессе окислительного обессеривания пероксидом водорода модельных смесей, содержащих ДБТ. Установлено оптимальное содержание железа (0,05 мас.%), обеспечивающее снижение расхода окислителя без потери каталитической активности.

Увеличение содержания алюминия в носителе Al-SBA-15 значительно повышает конверсию ДБТ в присутствии вольфрамсодержащих катализаторов благодаря активизации кислотных центров, что представляет собой новое направление в оптимизации состава катализаторов. В ходе исследования было впервые установлено оптимальное соотношение вольфрама и алюминия в составе катализатора, которое обеспечивает высокую эффективность окисления, как модельных смесей, так и реальной

дизельной фракции, что может существенно улучшить процессы обессеривания в нефтехимической промышленности.

Впервые определены оптимальные условия окислительного обессеривания прямогонной негидроочищенной дизельной фракции с использованием катализатора W/Al-SBA-15 и пероксида водорода.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в разработке новых составов биметаллических катализаторов, исследовании влияния метода синтеза на формирование активной фазы и структуры катализатора, установлении взаимосвязи между составом, структурой катализаторов и их активностью в реакциях окислительного обессеривания сернистых соединений. Разработанные катализаторы продемонстрировали высокую эффективность в удалении сернистых соединений из модельных смесей и реальных нефтяных фракций с использованием экологически безопасного окислителя пероксида водорода. Оптимизация расхода пероксида водорода не только способствует повышению экономической эффективности процесса, но и делает его более безопасным. Проведенные исследования создают основу для внедрения разработанных технологий в промышленность, что, в свою очередь, позволит производить топливо, соответствующее строгим экологическим стандартам.

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

- Метод одностадийной соконденсации позволяет получать высокоэффективные молибденсодержащие катализаторы на основе SBA-15 для окислительного обессеривания пероксидом водорода модельных смесей, содержащих сернистые соединения.
- Разработка новых высокоэффективных биметаллических катализаторов FeMo/SBA-15 приводит к улучшению процесса окислительного обессеривания модельных смесей, содержащих ДБТ, при этом введение

железа в состав катализатора значительно снижает расход пероксида водорода без потери каталитической активности.

- Содержание алюминия в носителе Al-SBA-15 влияет на активность вольфрамосодержащих катализаторов в реакции окислительного обессеривания модельных смесей, содержащих ДБТ, при этом наличие кислотных центров, образованных алюминием, способствует повышению конверсии ДБТ.
- Процесс окислительного обессеривания прямогонной негидроочищенной дизельной фракции с использованием катализатора W/Al-SBA-15 и пероксида водорода демонстрирует высокую эффективность, что подтверждает перспективность применения разработанных катализаторов для глубокого обессеривания реального топливного сырья.

#### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора заключается в активном участии на всех этапах выполнения диссертационной работы, включая сбор и анализ литературных данных по теме исследования, а также синтез и изучение активности мезопористых биметаллических катализаторов в процессе окислительного обессеривания сернистых соединений. Автор провела анализ, обработку, интерпретацию и оформление экспериментальных данных, полученных с использованием современных физико-химических методов. Совместно с научными руководителями автор оценила активность, селективность и стабильность синтезированных катализаторов при окислительном обессеривании модельных смесей, основанных на сернистых соединениях, а также реальных нефтяных фракций. В ходе работы, была выявлена взаимосвязь между составом, структурой катализаторов и их каталитическими свойствами. Были подготовлены публикации в научных журналах и доклады на научных конференциях. Во всех опубликованных в

соавторстве работах по теме диссертационного исследования, вклад автора, Гуль О.О., является основополагающим.

### **Публикации**

Результаты диссертации опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования "eLibrary Science Index", международными базами данных (Web of Science, Scopus) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия, а также в тезисах 7 докладов, представленных на Российских и Международных конференциях.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были представлены на XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2020", Москва, 20 ноября 2020; XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022", МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 11-22 апреля 2022; XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2023", МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, 10-21 апреля 2023; X Международная (XVIII Всероссийская) научно-практическая конференция «Нефтепромысловая химия», Москва, 29 июня 2023; XII Международная конференция «Механизмы каталитических реакций» (MCR-XII), Владимир, 17-28 июня 2024; XI Международная (XIX Всероссийская) научно-практическая конференция «Нефтепромысловая химия», Москва, 27 июня 2024.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 131 странице машинописного текста,

содержит 39 рисунков, 1 схему и 14 таблиц. Список литературы включает 180 наименований.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор выражает искреннюю благодарность следующим сотрудникам за помощь в проведении физико-химических исследований и обсуждении их результатов: вед.н.с., к.х.н. Сенявин В.М.(химический факультет МГУ), вед.н.с., к.х.н. Смирнов А.В (химический факультет МГУ), м.н.с. Костюков И.А. (химический факультет МГУ), вед.н.с., к.х.н. Борисов Р.С. (ИНХС РАН), вед.н.с., к.х.н. Чередниченко К.А. (Губкинский Университет), н.с., к.х.н. Графов О.Ю. (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН), в.н.с., к.ф.-м.н. Левин И.С. (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН).

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья», №121031300092-6.

## 2. Обзор литературы

### 2.1 Методы удаления серы из углеводородного сырья

Транспортное топливо, производимое из сырой нефти, содержит значительное количество органических соединений серы, в том числе и ароматических соединений таких как бензотиофен (БТ), дибензотиофен (ДБТ) и тиофен (Т) [16].

Присутствие серосодержащих соединений в топливе отрицательно влияет на его качество, а также несет угрозу окружающей среде, поскольку при сгорании такого топлива образуются оксиды серы  $SO_x$ , являющиеся одной из причин кислотных дождей, а также негативно отражающиеся на здоровье людей. Сернистые соединения в нефти отравляют катализаторы переработки топлива, что привело к созданию строгих регламентов по содержанию серы в моторных топливах [17]. Так на территории Российской Федерации сейчас действует норма по содержанию серы в товарных бензиновой и дизельной фракции не более 10 ppm [18].

В настоящее время известны следующие методы обессеривания: гидроочистка [19], окислительное обессеривание [20], адсорбционная [21], экстракционная десульфуризация [22] и биодесульфуризация [23].

---

<sup>1</sup>При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. Акopyан, А., Polikarpova, P., Gul, O., Anisimov, A., Karakhanov, E. Catalysts based on acidic SBA-15 for deep oxidative desulfurization of model fuels // *Energy & Fuels*. – 2020. – Т. 34, № 11. – С. 14611–14619.
2. Гуль О.О., Поликарпова П.Д., Акоюн А.В., Анисимов А.В. Новые молибденсодержащие мезопористые катализаторы для быстрого окисления серосодержащих субстратов // *Кинетика и катализ*. – 2023. – Т. 64, № 1. – С. 22-30. Переводная версия: Gul O.O., Polikarpova P.D., Akopyan A.V., Anisimov A.V. New mesoporous molybdenum-containing catalysts for fast oxidation of sulfur-containing substrates // *Kinetics and Catalysis*. 2023. Т. 64. № 1. С. 17-24.
3. Гуль О.О., Поликарпова П.Д., Акоюн А.В., Анисимов А.В. Биметаллические гетерогенные катализаторы для окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода // *Кинетика и катализ*. – 2023. – Т. 64, № 5. – С. 609-617. Переводная версия: Gul O. O., Polikarpova P. D., Akopyan A. V., Anisimov A. V. Bimetallic heterogeneous catalysts for the oxidation of sulfur-containing compounds with hydrogen peroxide // *Kinetics and Catalysis*. 2023. Т. 64, № 5. С. 627-634.
4. Гуль О.О., Домашкина П.Д., Акоюн А.В., Сенявин А.В., Анисимов А.В. Катализаторы на основе оксида вольфрама и Al-SBA-15 для окисления сернистых соединений нефтяного происхождения // *Нефтехимия*. – 2024. – Т. 64, № 2. – С. 163-174.
5. Гуль О.О., Домашкина П.Д., Акоюн А.В., Борисов Р.С., Анисимов А.В. Окислительное обессеривание дизельной фракции с использованием катализаторов на основе оксидов переходных металлов, алюминия и SBA-15 // *Химическая технология*. – 2024. – Т. 25, № 9. – С. 333-342.

Гидроочистка – основной промышленный способ получения сверхчистого топлива с содержанием серы не более 10 ppm, состоящий из двух типов реакций: прямой десульфуризации и гидрогенизации в присутствии водорода и соответствующего катализатора при повышенной температуре (593–673 К) и давлении (2–6 МПа).

В ходе гидроочистки серосодержащие соединения преобразуются в углеводороды и сероводород. Особый интерес для этого процесса представляют катализаторы, содержащие цеолиты, поскольку они могут облегчить процесс обессеривания трудноудаляемых соединений благодаря способности катализировать изомеризацию и крекинг на кислотных центрах Бренстеда и Льюиса. Микропористые цеолиты замедляют диффузию реагентов и продуктов, что приводит к неконтролируемым реакциям крекинга, способствующим образованию кокса, который деактивирует катализаторы. Поэтому применение цеолитных катализаторов в реакциях гидроочистки было ограничено в первые годы. Однако с введением иерархической пористой структуры в цеолиты реакции крекинга, катализируемые сильными кислотами Бренстеда и Льюиса, становятся контролируемыми, в результате чего достигается лучшая селективность и повышенная эффективность гидроочистки с пониженным образованием кокса [24].

В современных процессах гидроочистки активно используются различные типы катализаторов, включая моно-, би-, три- и мультиметаллические системы. Монометаллические катализаторы, такие как молибденовые и вольфрамовые, демонстрируют ограниченную эффективность, что приводит к необходимости добавления второго металла, такого как кобальт и никель, для формирования биметаллических катализаторов с улучшенными характеристиками. Триметаллические катализаторы, например, на основе Ni–Mo–W, показывают значительно более высокую активность, достигая прироста до 30% эффективности по сравнению с биметаллическими аналогами [25,26].

Применение высоких температур и давлений в процессе гидроочистки приводит к образованию кокса, что блокирует активные центры катализатора и со временем снижает его активность. В связи с этим, возникает необходимость разработки дешевых и эффективных процессов, которые можно было бы проводить при более низкой температуре и атмосферном давлении для глубокого обессеривания нефти [27].

Недорогим альтернативным методом обессеривания модельного топлива и нефтяных фракций считается адсорбционное обессеривание, в этом случае соединения серы удаляются с использованием селективного адсорбента. Дешевизна и доступность этого метода объясняется тем, что процесс адсорбции может проводиться при комнатной температуре и атмосферном давлении без необходимости использования водорода [28], недостатком процесса является его длительная продолжительность. Различные адсорбенты, такие как цеолиты, активированный уголь и оксид цинка, могут быть использованы для адсорбционного удаления серы из углеводородного сырья [29-31]. Цеолиты известны своей эффективностью в качестве адсорбентов для связывания сернистых соединений, но их недостатком является быстрая деактивация из-за необратимой адсорбции сернистых соединений в порах цеолита. Деактивация становится серьезной проблемой, поскольку процесс регенерации цеолита является дорогостоящим. Кроме того, удаление адсорбированных соединений отжигом цеолита изменяет кристалличность, размер пор и площадь поверхности цеолита, что значительно изменяет характеристики адсорбента [28]. Активированный уголь — это дешевый адсорбент с большой площадью поверхности (500–3000 м<sup>2</sup>/г), основное взаимодействие между ароматическими сернистыми соединениями и активированным углем происходит через  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия [32].

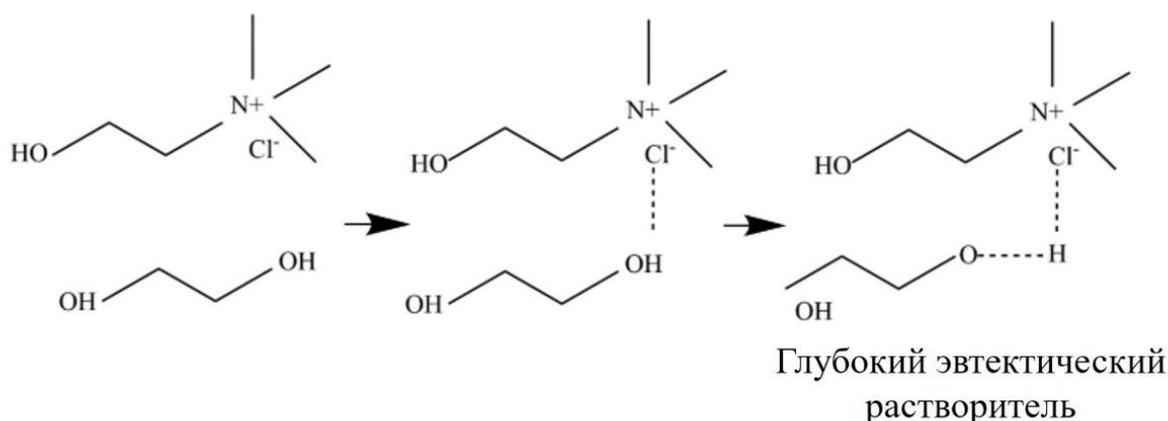
Модификация активированного угля металлами и окисление поверхности улучшает процесс удаления серы, создавая дополнительные адсорбционные центры для сернистых соединений через кислотно-основные

взаимодействия, что повышает селективность адсорбции. Модификация активированного угля металлами, такими как 2% алюминия [33], 10% олово [34] и 2,6% цинк [35], позволило удалить ДБТ на 95%, 99% и 97%, соответственно. Несмотря на это, адсорбционная очистка обладает такими недостатками как: низкая селективность, длительность процесса и сложность регенерации адсорбента. Повторная регенерация с помощью растворителей не позволяет полностью удалить адсорбированные сернистые соединения, а повторный отжиг снижает площадь поверхности адсорбента из-за спекания, что требует использования больших объемов адсорбента для поддержания необходимого уровня емкости [36].

Биодесульфуризация серосодержащих соединений с помощью микроорганизмов привлекает внимание в последнее время благодаря своей экономичности, экологичности и безопасности для окружающей среды [37]. Это процесс с низкими капитальными затратами, который дает ценные побочные продукты (2-гидроксибифенил и 3-гидрокси-2-формилбензотиофен) и приводит к меньшему выбросу парниковых газов. Однако процесс биодесульфуризации характеризуется низкой скоростью и строгими условиями эксплуатации (рН, температура, растворенный кислород, вязкость и т.д.). Кроме того, для биодесульфуризации требуется большое количество биомассы (2,5 г биомассы на 1,0 г серы), что приводит к затруднениям при разделении в конце процесса [38].

Экстракционное обессеривание представляет собой метод, при котором удаление серы осуществляется в мягких условиях без необходимости использования катализатора и водорода. При экстракционном обессеривании селективно экстрагируются соединения серы из топлива, не разрушая другие компоненты. Метод экстракционного обессеривания основывается на различном распределении соединений серы между фазами, выбор экстрагирующего растворителя является ключевым фактором, влияющим на эффективность процесса. Эффективность экстрагирующего растворителя зависит от его возможности переработки и повторного использования.

Поэтому одной из важнейших задач для исследователей является разработка методов, позволяющих заменить летучие органические соединения на экологически чистые растворители. В этой связи ионные жидкости вызывают значительный интерес как потенциальные экстрагенты [39]. Инновационным видом ионных жидкостей считаются глубокие эвтектические растворители, являющиеся смесью различных анионов и катионов. Такие растворители образуются в результате эвтектической смеси кислот Льюиса и Бренстеда, они обладают низкой температурой плавления в сравнении с отдельными компонентами их состава. Реакция образования глубоких эвтектических растворителей при взаимодействии холинхлорида, который является акцептором этиленгликоля и донором электронной пары, приведена на рис. 1 [40].



**Рисунок 1.** Реакция синтеза глубокого эвтектического растворителя [40]

Уменьшение концентрации глубоких эвтектических растворителей при обессеривании модельного топлива приводит к снижению содержания серы, что является преимуществом, так как требуется меньшее количество растворителя для достижения нужного уровня содержания серы в топливе. Многоступенчатая экстракция может обеспечить удаление серы до 99,5%, что соответствует итоговому содержанию 10 ppm. Исследования показывают, что водородные связи между растворителем и сернистыми соединениями играют ключевую роль в экстракции [41,42]. Ионные жидкости и глубокие эвтектические растворители, хотя и позиционируются как "зеленые"

растворители, имеют ряд недостатков, которые ставят под сомнение их экологичность. Они могут разлагаться или испаряться при высокой температуре и низком давлении, что ограничивает их стабильность, могут быть токсичными, несовместимыми с биологическими системами, небiorазлагаемыми и горючими. Ионные жидкости также могут быть воспламеняемыми и взрывоопасными. Для успешного внедрения ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей в промышленность необходимо продолжить исследования, направленные на разработку более экологически чистых ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворов [43].

Среди всех известных безводородных технологий снижения содержания серы окислительное обессеривание считается наиболее перспективным методом для получения ультрачистых топлив. Процесс окислительного обессеривания за счет мягких условий обладает рядом преимуществ: снижает энергетические затраты, уменьшает конечную стоимость очистки топлива и сокращает выбросы загрязняющих веществ. Окислительное обессеривание можно рассматривать как дополнение или замену традиционной гидроочистке. Параметры гидроочистки, такие как температура, давление можно подобрать для удаления всех алифатических серосодержащих соединений, тиофена и БТ, за исключением ДБТ, которые требуют очень жестких условий реакции. Однако жесткие условия гидроочистки могут привести к нежелательным побочным реакциям, негативно влияющим на важные свойства топлива, такие как октановое и цетановое число [44]. В процессе окислительного обессеривания серосодержащие соединения окисляются до соответствующих сульфонов в присутствии катализатора и окислителя в мягких условиях. Окисленные серосодержащие соединения имеют существенно отличающиеся физические и химические свойства по сравнению с углеводородами в топливе, и их легко удалить с помощью адсорбции или экстракции после реакции окисления [45]. Окислительное обессеривание может быть реализовано в двухфазной жидкой

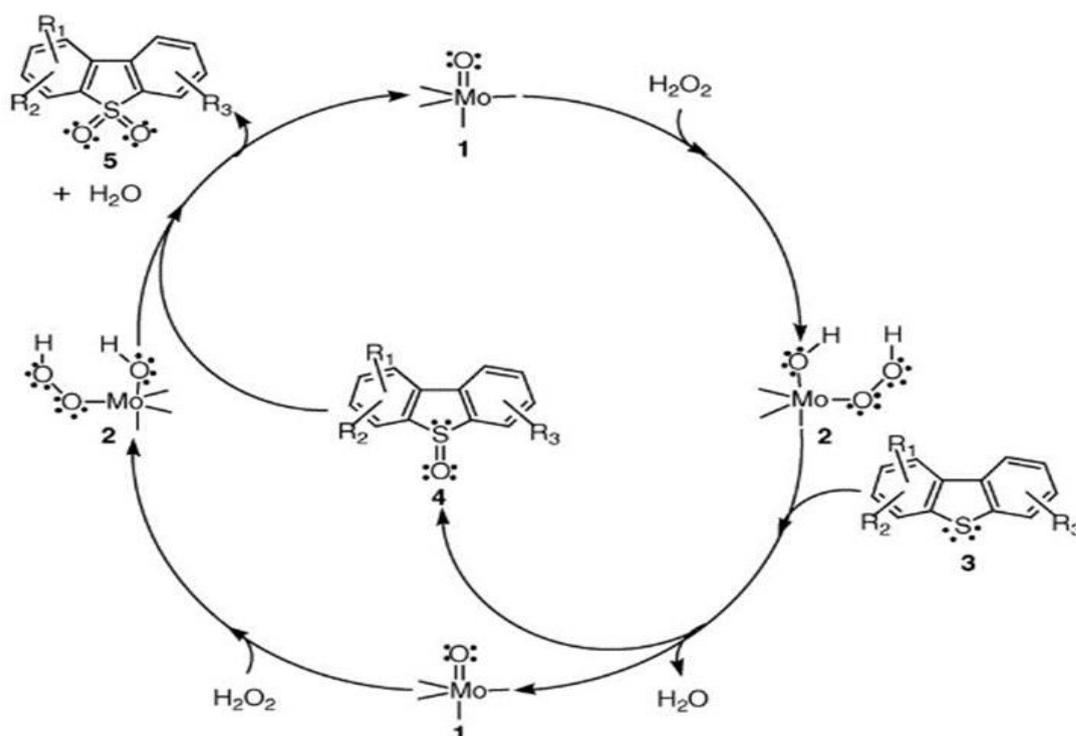
системе с водорастворимыми окислителями, в однородной жидкой системе с органическими окислителями или в газожидкостной системе, использующей окислители в газовой фазе. Селективность окислителя по отношению к сере необходима, чтобы предотвратить окисление ароматических или олефиновых соединений, что может привести к снижению октанового числа и потере сырья [46]. В качестве окислителей могут быть использованы: пероксид водорода, *m*-бутилгидропероксид [47], озон [48], циклогексанон пероксид [49]. Пероксид водорода наиболее предпочтителен из-за его экологичности, доступности и относительно низкой стоимости.

В процессе окислительного обессеривания происходит не только окисление сернистых соединений, но и превращение их в ценные продукты, которые удобно отделяются от реакционной смеси. Органические сульфиды могут быть окислены до соответствующих сульфонов, обладающих более высокими полярными свойствами по сравнению с углеводородными молекулами, что способствует удалению серы из нефтяного топлива. Для достижения высокой эффективности и селективности процесса ключевыми факторами являются состав катализатора и условия реакции [50]. В качестве катализаторов окислительного обессеривания известны следующие примеры: катализаторы на основе металлоорганических каркасов MOF [51], полиароматические каркасы PAF [52], титановые нанотрубки [53], оксиды металлов [54], ионные жидкости [55]. Из литературных источников известно, что наибольший интерес представляют катализаторы на основе оксидов переходных металлов, так как они демонстрируют высокую активность и селективность в процессе обессеривания [56].

В настоящей работе для снижения содержания серы в модельных смесях и в реальном топливе был выбран процесс окислительного обессеривания, поскольку этот метод демонстрирует высокую эффективность в снижении содержания серы и получении ультрачистых топлив, что является критически важным в условиях современных экологических требований. Применение экологически безопасных окислителей, таких как

пероксид водорода, делают данный метод особенно привлекательным. Кроме того, окислительное обессеривание не только удаляет серу, но и преобразует серосодержащие соединения в ценные продукты, что улучшает их дальнейшую переработку. Таким образом, окислительное обессеривание представляется наиболее подходящим методом для достижения целей исследования. Одним из ключевых этапов исследования является выбор катализатора для процесса окислительного обессеривания.

В процессе окислительного обессеривания особое внимание уделяется катализаторам на основе оксидов переходных металлов из-за их доступности, простоты синтеза и устойчивости к органическим растворителям. Способность переходных металлов легко менять свою степень окисления и взаимодействовать как с кислородом, так и с серосодержащими молекулами, а также возможность их использования в би- и полиметаллических системах делает их эффективными катализаторами окислительного обессеривания [57]. В присутствии окислителя переходные металлы формируют активные перокскомплексы (рис. 2) [58].



**Рисунок 2.** Предполагаемый механизм окисления ДБТ в присутствии пероксида водорода и Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [58]

Литературные источники указывают на то, что биметаллические катализаторы обладают рядом преимуществ по сравнению с монометаллическими [59], поэтому в нашей работе выбор был сделан в пользу биметаллических катализаторов, которые обеспечивают реализацию двух различных механизмов окисления сернистых соединений.

## **2.2 Катализаторы окислительного обессеривания**

Катализаторы, используемые в окислительном обессеривании, делятся на два типа: гомогенные, растворимые в жидкой фазе, и гетерогенные, нерастворимые в жидкой фазе [60]. Гомогенные катализаторы, хотя и имеют низкую стоимость, сложно отделить от реакционной смеси, что делает их менее предпочтительными в практическом применении. Оксиды переходных металлов являются одними из наиболее изученных активных фаз катализаторов для окисления серосодержащих соединений благодаря их доступности, простоте синтеза и устойчивости в органических растворителях, они могут быть использованы и в качестве гетерогенных катализаторов сами по себе. Однако в таких катализаторах количество активных центров остается небольшим из-за агрегации частиц. Повышенная активность достигается при нанесении оксидов металлов на соответствующий носитель за счет более высокой дисперсности и доступности активной фазы, для чего были разработаны различные носители для улучшения дисперсности активных веществ. Гетерогенные катализаторы, содержащие оксиды металлов, становятся более привлекательными благодаря своей высокой активности в процессе окисления, что связано с большой площадью поверхности используемых материалов, а также их химической и гидротермальной стабильностью. Гетерогенные катализаторы играют важнейшую роль в процессе окислительных реакций, их высокая эффективность обусловлена способностью активировать окислители, например, образованием пероксидов металлов, которые генерируют активные формы кислорода, ускоряющие окислительные реакции.

Выбор носителя является ключевым фактором при создании эффективного гетерогенного катализатора для окислительного обессеривания. Структурные параметры носителя, особенно размер пор, должны обеспечивать беспрепятственную диффузию молекул ароматических серосодержащих соединений, диаметр которых обычно варьируется от 1 до 1,5 нм [61]. Мезопористые носители, такие как SBA-15 [62], SBA-16 [63], MCM-41 [64], HMS [65] и KIT-6 [66], являются наиболее предпочтительными. Среди этих носителей мезопористый SBA-15 выделяется благодаря своей большой площади поверхности, равномерному распределению пор и высокой термической стабильности. Кроме того, наличие силанольных групп на поверхности SBA-15 позволяет легко модифицировать его химическими соединениями, что открывает новые возможности для повышения каталитической активности. Таким образом, использование мезопористых носителей, таких как SBA-15, в разработке гетерогенных катализаторов для окислительного обессеривания представляется весьма перспективным направлением.

Каркас мезопористых материалов может быть модифицирован с использованием различных переходных металлов, таких как ванадий [67], титан [68], железо [69], хром [70], кобальт [71] и медь [72], что позволяет повысить каталитическую активность. Из литературных источников известно, что добавление второго металла может создать новые окислительно-восстановительные и кислотные свойства, которые способствуют росту эффективности реакций окисления.

В работе [73] был синтезирован катализатор  $V_2O_5/SBA-15$ , продемонстрировавший эффективность удаления ДБТ до 99,3% в системе с молекулярным кислородом и экстракцией ионной жидкостью. Пористый носитель SBA-15 улучшил дисперсность  $V_2O_5$ , обеспечив большую доступность активных центров. Эффективность окислительного обессеривания из модельных смесей с различными органическими соединениями серы была установлена в следующем порядке: 4,6-ДМДБТ < 4-

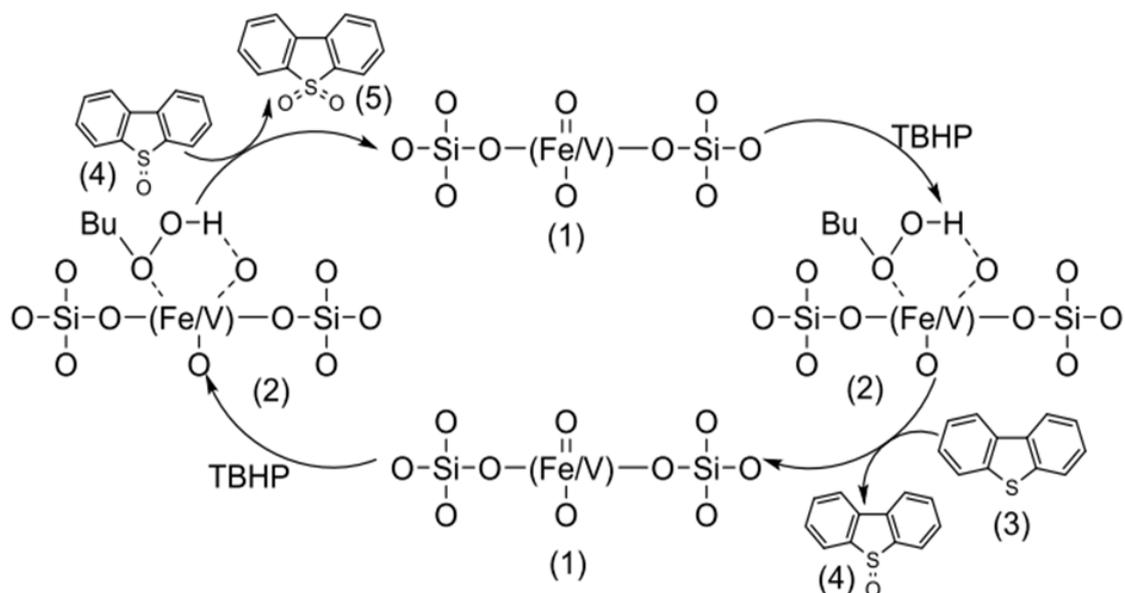
МДБТ < ДБТ.

Монометаллические катализаторы были исследованы в процессе удаления ДБТ из дизельного топлива с помощью окисления молекулярным кислородом. Был разработан катализатор на основе оксида вольфрама, нанесённый на магнитный мезопористый кремнезем (MMS), который продемонстрировал высокую эффективность в процессе окислительного обессеривания дизельного топлива. При оптимальных условиях реакции: температура 120°C, продолжительность процесса 8 часов, удалось достичь 99,9% удаления серы для дифенилсульфида, 4-метилдibenзотиофена – 98,2%, а 4,6-диметилдibenзотиофена – 92,3%. Согласно предложенному механизму обессеривания с использованием катализатора на основе оксида вольфрама в присутствии кислорода, молекулы кислорода ( $O_2$ ) адсорбируются на поверхности катализатора, формируя активные частицы  $W^{6+}-O_2$ . В процессе активации кислорода образуются супероксидные частицы ( $W^{6+}-O_2\cdot^-$ ) и пероксиды, такие как  $W-O-O-W$  или  $W-O-O$ . Эти активные кислородсодержащие частицы играют центральную роль в окислительных реакциях, выступая в качестве окислителей, что в конечном итоге приводит к эффективному окислению сульфидов до сульфонов [74].

По сравнению с монометаллическими катализаторами, биметаллические катализаторы демонстрируют лучшее распределение активных центров. Это связано с синергетическим взаимодействием между двумя металлами, что способствует образованию более активных и доступных каталитических центров. Например, в катализаторе на основе ванадий-марганцевых оксидов (VMn-MS) наблюдается улучшенное распределение активных компонентов, что позволяет значительно повысить эффективность окислительного обессеривания. Синергетическое взаимодействие между ванадием и марганцем создает два разных пути реакции, что увеличивает каталитическую активность. В результате катализатор VMn-MS позволяет добиться почти 100% удаления серы за 60 мин при 80 °C, что значительно превосходит результаты монометаллических

катализаторов. Это подчеркивает преимущество использования биметаллических катализаторов в процессе окислительного обессеривания [75].

В работе [76] был изучен синергетический эффект присутствия двух металлов – железа и ванадия – в составе мезопористого носителя HMS при окислении ДБТ. Наличие железа и ванадия в катализаторе Fe-V-HMS создает синергетический эффект, проявляющийся в повышении общей кислотности и каталитической активности системы. Данный катализатор демонстрирует способность практически полностью окислять ДБТ до более полярного соединения - сульфона, что значительно облегчает его адсорбцию на поверхности катализатора. При этом авторы указывают, что для извлечения окисленных соединений из модельной смеси не требуется применение растворителя, поскольку сам катализатор выполняет роль адсорбента, на котором накапливаются окисленные соединения серы. Это двойное действие катализатора, совмещающего функции как активного компонента, так и адсорбента, существенно увеличивает эффективность процесса обессеривания. Таким образом, перспектива разработки одноэтапного процесса окислительного обессеривания без необходимости экстракции сульфонов из окисленного топлива с использованием химических растворителей является значительным преимуществом в области очистки топлива. Предполагаемый механизм окисления ДБТ в присутствии катализатора Fe-V-HMS представлен на рис. 3.



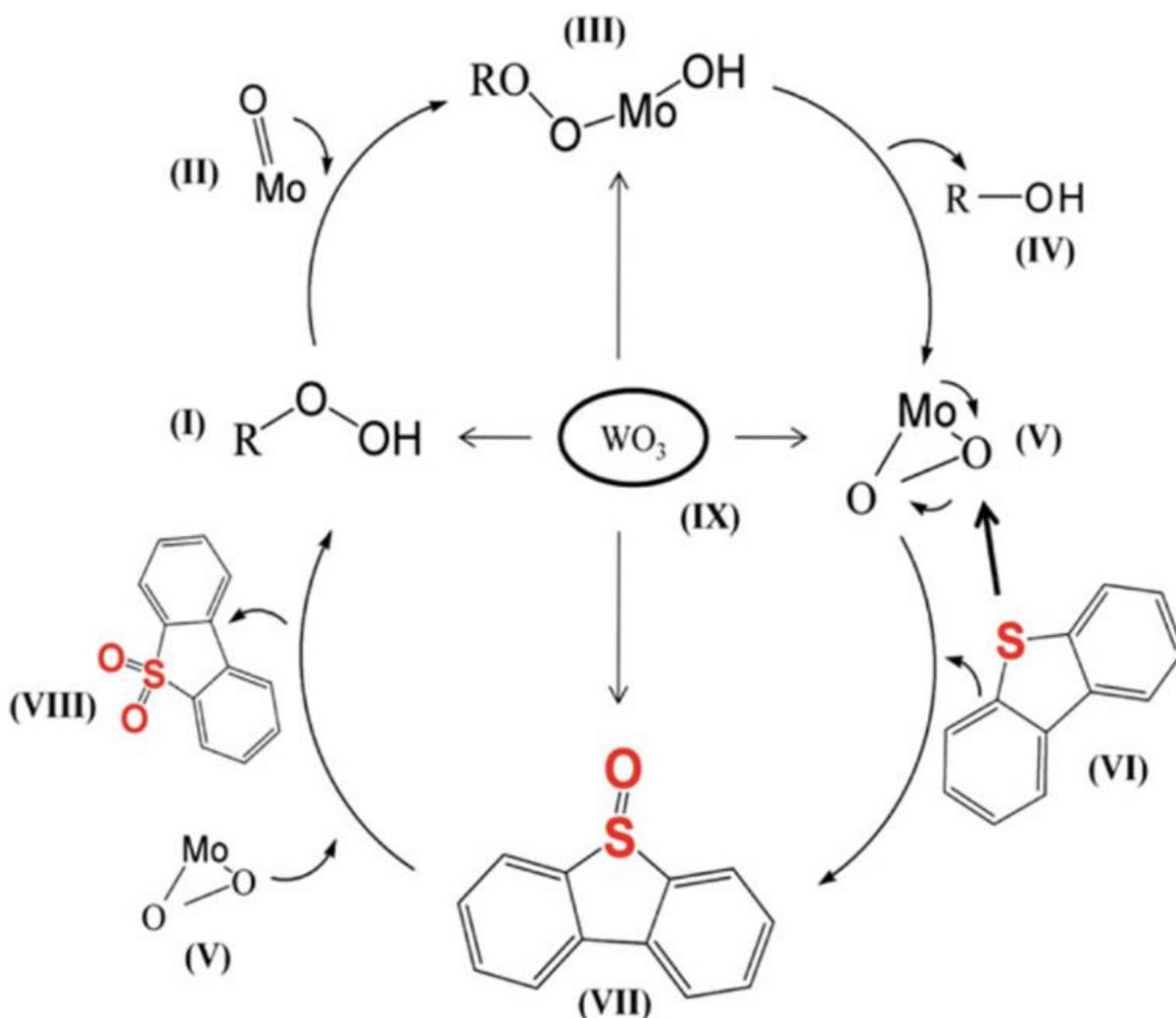
**Рисунок 3.** Предполагаемый механизм окисления ДБТ в присутствии катализатора Fe-V-HMS и окислителя *m*-бутилгидропероксида [76]

Системы на основе переходных металлов обладают высокой эффективностью в окислении серосодержащих соединений. Известно, что молибден привлекает значительное внимание благодаря своей высокой каталитической активности в процессе глубокого обессеривания [77]. Катализаторы на основе молибдена обладают высокой селективностью при окислении ДБТ до сульфона ДБТ, что делает их эффективными в процессе обессеривания. В работе [78] в качестве альтернативы был предложен лантан, который улучшает каталитическую активность благодаря более эффективному взаимодействию с серосодержащими соединениями по сравнению с катализатором, не содержащим лантана. Были синтезированы три биметаллических катализатора на основе молибдена и лантана (9%La1%Mo/ZSM-11, 7%La3%Mo/ZSM-11 и 5%La5%Mo/ZSM-11), и их эффективность изучена при различных температурах. Образец 7%La3%Mo/ZSM-11, обладая схожей эффективностью с 5%La5%Mo/ZSM-11, был рекомендован как более предпочтительный из-за меньшей токсичности молибдена. Все синтезированные катализаторы позволяют достичь 100% конверсии ДБТ на 60-й минуте реакции.

В работе [79] был исследован катализатор V/W-HMS в процессе

окислительного обессеривания модельного дизельного топлива, содержащего ДБТ. Результаты показали, что катализатор V/W-HMS продемонстрировал высокую каталитическую активность, позволяя снизить содержание ДБТ на 95%. Синергетический эффект ванадия и вольфрама состоит в снижении ширины запрещенной зоны катализатора, что облегчает переход электронов из валентной зоны в проводящую и повышает каталитическую активность материала. Это способствует более легкому образованию свободных радикалов и активных окислительных частиц, необходимых для окисления ДБТ. Таким образом, катализатор V/W-HMS обладает значительным потенциалом для применения в очистке топлива.

В работе [80] был изучен вероятный механизм окисления сернистых соединений в присутствии биметаллического катализатора  $WO_3/MoO_3/Al_2O_3$  (рис. 4). Механизм окисления ДБТ до ДБТ-сульфона начинается с образования гидропероксомолибдата через нуклеофильную атаку *m*-бутилгидропероксида на активные центры молибдена, на поверхности носителя оксида алюминия. Затем гидропероксомолибдат преобразуется в пероксид молибдена с выделением *m*-бутанола. Окисление атома серы в молекуле ДБТ происходит через нуклеофильную атаку на пероксокомплекс, что приводит к образованию сульфоксида и восстановленного пероксида молибдена, сульфоксид затем окисляется до сульфона.



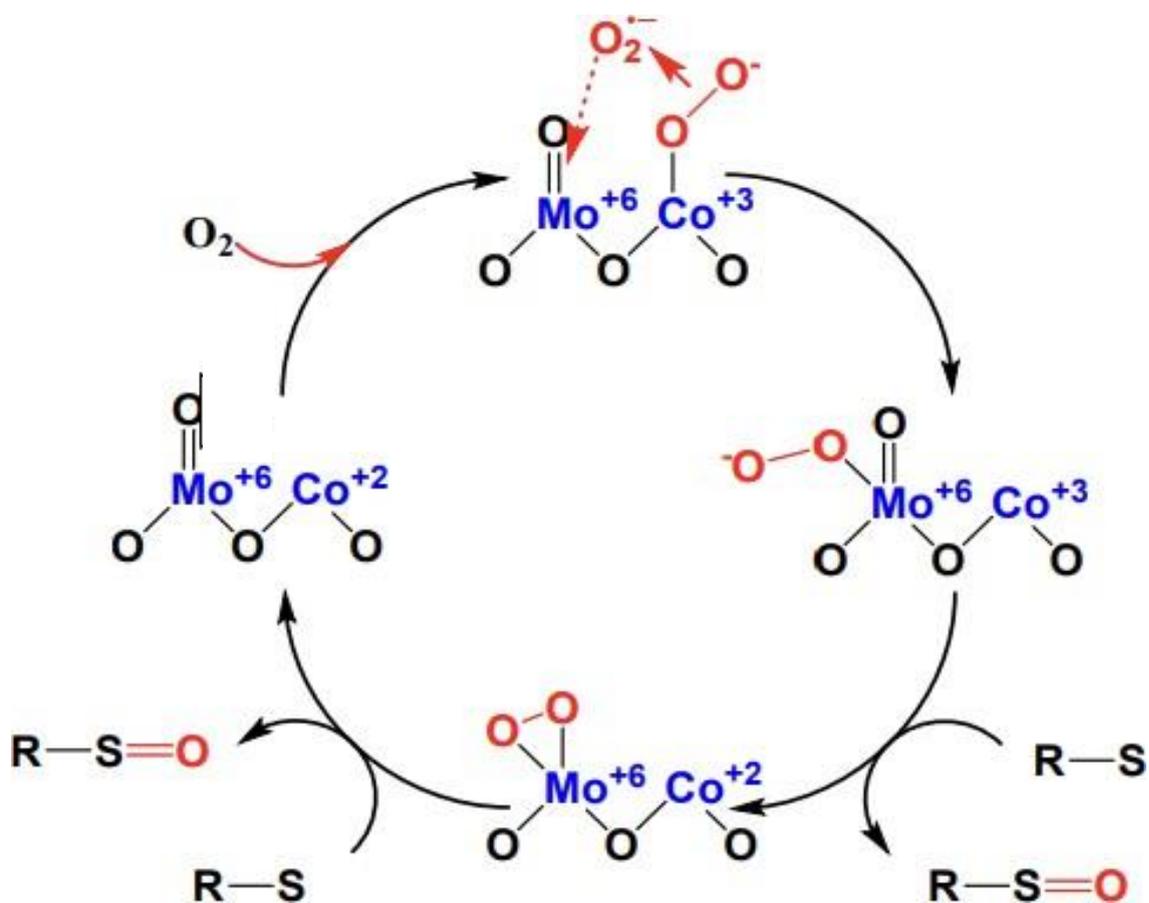
**Рисунок 4.** Механизм окисления сернистых соединений в присутствии бифункционального катализатора  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  [80].

В работе [80] также было изучено влияние второго металла (вольфрама, титана или ванадия) на активность молибденсодержащего катализатора. Эффективность катализаторов уменьшается в порядке:  $\text{W}/\text{Mo} > \text{Ti}/\text{Mo} > \text{V}/\text{Mo}$ . Катализатор 16,5%  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  демонстрирует 90,5% конверсии ДБТ, в то время как с добавлением вольфрама (4,35%  $\text{WO}_3/16,52\%$   $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) достигается 100% удаление ДБТ и 4,6-ДМДБТ. Это доказывает, что вольфрам улучшает дисперсность молибдена и эффективность катализатора.

В исследовании [81] рассмотрены катализаторы на основе  $\text{MoO}_x\text{-VO}_x$ , где использование биметаллических систем продемонстрировало значительное преимущество по сравнению с монометаллическими катализаторами  $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Второй металл ванадий улучшает

каталитические свойства, способствуя более сильному связыванию молибденовых частиц с носителем и улучшению их дисперсности. Катализатор с содержанием 5% Мо и 15% V продемонстрировал высокую эффективность, обеспечивая 97% окисления сернистых соединений и снижая содержание серы с 619 ppm до 17,3 ppm. Эти результаты подчеркивают важность биметаллических катализаторов для повышения эффективности процессов окислительного обессеривания.

В работе [82] была исследована активность катализатора на основе оксидов кобальта и молибдена в процессе обессеривания модельного топлива. Рентгенофазовый анализ выявил существование  $\text{CoMoO}_4$  как основного компонента во всех образцах, где происходит образование  $\text{Co}_3\text{O}_4$  или  $\text{MoO}_3$  при избытке соответствующего металла. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии указывают на проявление электронно-донорного эффекта кобальта, способствующего активации кислорода. Катализатор с мольным соотношением Co/Mo 2:1 продемонстрировал наилучшую эффективность, обеспечивая полную конверсию ДБТ в ДБТ-сульфон ( $\text{ДБТО}_2$ ) в мягких условиях. Высокая активность обусловлена как электронными эффектами, так и наличием поверхностных дефектов. Катализатор сохранил стабильность после многократного использования, что подтверждено методом ИК-спектроскопии. Авторы предлагают механизм реакции, основанный на синергетическом взаимодействии кобальта и молибдена, где  $\text{Co(II)}$  активирует кислород, а  $\text{Mo(IV)}$  образует с ним пероксидные частицы, окисляющие сульфиды (рис. 5).



**Рисунок 5.** Предполагаемый механизм активирования кислорода и окисления сульфидов [82].

Переходные металлы на поверхности катализатора CoMo/SBA-15 образуют два типа активных центров: микрокристаллы молибдата, модифицированные кобальтом, и фазу  $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub>, что придаёт таким катализаторам кислотные свойства. Исследования показали, что именно модифицированные кобальтом молибдатные микрокристаллы играют ключевую роль в окислении ДБТ, в то время как частицы  $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub> не проявляет каталитической активности. Повышение концентрации CoMo препятствует образованию неактивной фазы  $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub> и одновременно способствует увеличению количества активных кобальт-модифицированных молибдатных микрокристаллов, что приводит к значительному улучшению каталитической эффективности [83].

Для катализаторов H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характерно влияние кислотности поверхности катализатора на эффективность окислительного

обессеривания модельного топлива. Кислотные центры Льюиса играют ключевую роль в селективном окислении бензотиофена, способствуя его преимущественной адсорбции на поверхности катализатора, в то время как кислотные центры Бренстеда, напротив, снижают селективность процесса [84].

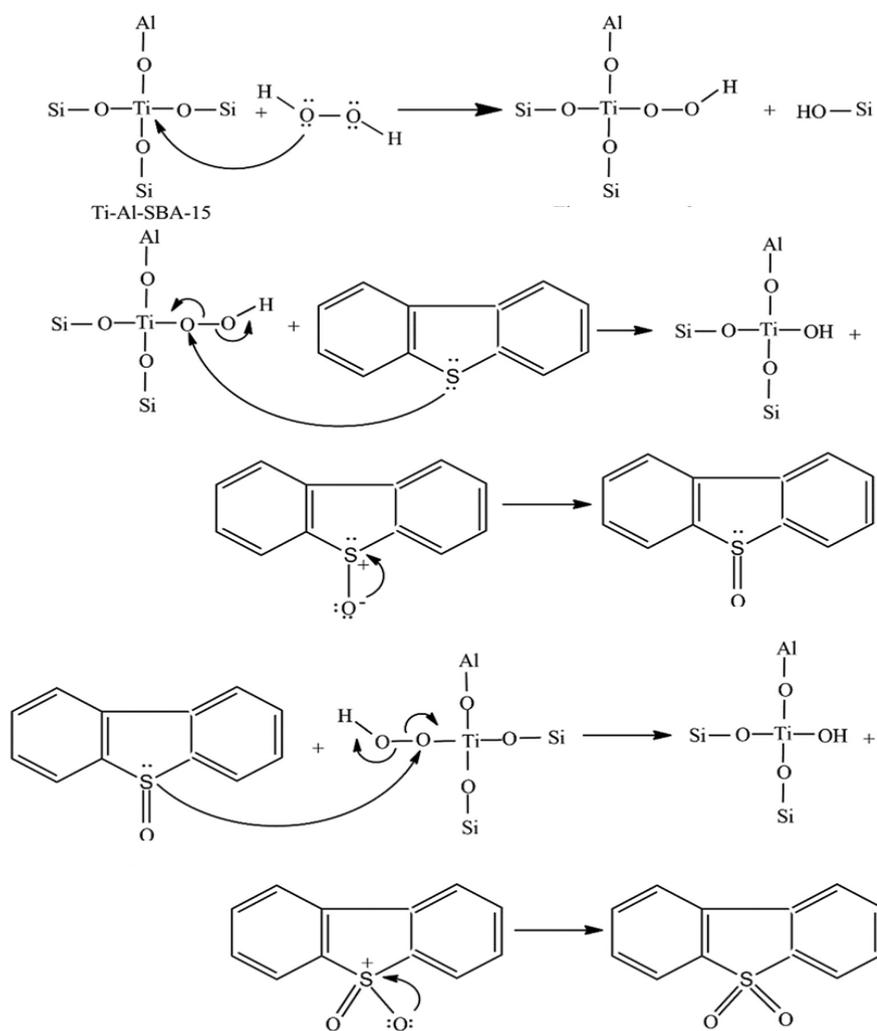
В работе [85] показано, что активность окислительного обессеривания повышается с увеличением силы кислотных центров Льюиса, а также плотности кислотных центров Бренстеда.

Алюмосиликатные цеолиты, являясь универсальным материалом, имеют огромное значение для промышленного катализа, поскольку их кислотные центры Бренстеда и Льюиса в значительной степени определяют активность, селективность и стабильность каталитических реакций. В отличие от хорошо изученных кислотных центров Бренстеда, участвующих в кислотно-катализируемых реакциях, вопрос об эффективности и роли кислотных центров Льюиса, образованных алюминием, связанным с каркасом цеолита или находящимся вне его, в реакциях селективного окисления остается открытым. В работе [86] был образован трехкоординированный алюминий путем точного регулирования времени кислотной обработки ультрастабильного цеолита Y. В результате этого процесса сформировались кислотные центры Льюиса, которые оказались каталитически активными в реакции окислительного обессеривания с использованием пероксида водорода в качестве окислителя. Важно отметить, что активность была связана именно с этими трехкоординированными кислотными центрами Льюиса, а не с кислотными центрами, связанными с внекаркасным алюминием. Кроме того, механизм выделения алюминия и физико-химические свойства образцов, полученных в результате dealюминирования, были исследованы с помощью ряда методов. Наиболее вероятная микроструктура трехкоординированного алюминия с кислотностью Льюиса была подтверждена расчетами функционала плотности. Важно отметить, что как супероксидный, так и гидроксильный

радикалы являлись активными формами кислорода в каталитических реакциях. Благодаря своим характеристикам, а именно размеру и свойствам атомов, ионы  $Al^{3+}$  способны легко интегрироваться в кремниевую структуру SBA-15. Замещение ионов  $Si^{4+}$  ионами  $Al^{3+}$  приводит к образованию большого числа кислотных центров Бренстеда и Льюиса, что значительно повышает кислотность материала [87,88,68].

Для модификации носителя алюминием применяются различные методы, такие как пропитка по влагоемкости, прямой синтез и пост-синтез. Исследования показали, что метод пост-синтеза обеспечивает наиболее эффективное включение алюминия в структуру материала [89]. Спектроскопия ЯМР подтверждает, что в модифицированных материалах алюминий преимущественно находится в тетраэдрическом окружении, что свидетельствует об успешном встраивании атомов алюминия в кристаллическую структуру материала [90].

Титаноалюмосиликатный катализатор превращает ДБТ в сульфоксид и сульфен через радикальный механизм реакции окисления (рис. 6). Сначала титан реагирует с пероксидом водорода, образуя титан-пероксокомплекс, затем связь Ti-O-Si разрывается, образуя Ti-OОН и Si-OH и комплекс Ti-пероксид подвергается нуклеофильной атаке атомом серы с образованием сульфоксида, на следующей стадии сульфоксид дибензотиофена подвергается дальнейшему окислению другим титан-пероксокомплексом и образует дибензотиофенсульфон. Катализатор Al-SBA-15 в отсутствие титана не проявляет фотокаталитической активности [91].



**Рисунок 6.** Предполагаемый механизм окисления ДБТ в присутствии катализатора Al-Ti-SBA-15 [91].

Совместное присутствие оксидов церия и циркония при нанесении на SBA-15 значительно повышает эффективность окисления сернистых соединений в моторном топливе. Цирконий, выступая как кислота Льюиса, усиливает адсорбцию серы и кислотность катализатора. Более того,  $\text{Zr}^{4+}$  усиливает окислительную способность церия, повышая его электрофильность. Исследования катализаторов Ce-Zr-SBA-15, полученных прямым синтезом и методом постсинтеза, подтвердили преимущества прямого включения Ce и Zr в матрицу SBA-15. Такой подход обеспечивает более высокую дисперсию оксидов Ce, меньший размер частиц и наличие изолированных частиц  $\text{Zr}^{4+}$ , что в совокупности приводит к повышению активности катализатора в реакциях окисления ДБТ, 4,6-

диметилдипбензотиофена и бензотиофена с использованием пероксида водорода в качестве окислителя [92].

В работе [93] исследовалось влияние соотношения Si/Al в мезопористом алюмосиликатном носителе (Al-SBA-15) на каталитические свойства нанесенных на него наночастиц серебра в реакции окисления CO в присутствии водорода. Методом пропитки были синтезированы Ag/Al-SBA-15 катализаторы с различным содержанием Al и установлено, что катализатор Ag/Al-SBA-15 с молярным соотношением Si/Al, равным 200, демонстрирует наилучшие показатели активности, селективности и стабильности. Введение небольшого количества Al способствует формированию высокодисперсных наночастиц Ag, что увеличивает каталитическую активность и замедляет их агрегацию. Увеличение содержания Al также улучшает структуру носителя и увеличивает количество кислотных центров Льюиса и Бренстеда. Серебро, в свою очередь, обеспечивает высокую активность катализатора при низких температурах [93]. В работе [94] было проведено исследование активности никелевых катализаторов (Ni-Al, Ni-Zr, Ni-Ti) на мезопористом носителе SBA-15 в процессе "сухого" риформинга метана. Для этого носитель SBA-15, содержащий алюминий (Al-SBA-15), был синтезирован гидротермальным методом "в одном сосуде" с использованием различных сред (HCl, NaCl, HCl+NaCl). Результаты исследования показали, что катализатор Ni-Al на носителе Al-SBA-15, полученный в присутствии HCl и NaCl, проявил наибольшую активность в процессе "сухого" риформинга метана.

В табл.1 приведены сравнительные характеристики биметаллических катализаторов на основе мезопористых носителей для окислительного обессеривания модельных смесей органических соединений серы.

**Таблица 1.** Биметаллические катализаторы окислительного обессеривания

Катализатор	Кол-во металлов, %	Субстрат	Ок-ль, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Конв. %
30%FeO <sub>x</sub> /SBA-15 <sup>[96]</sup> 30%FeO <sub>x</sub> /Zr-SBA-15	30%Fe, Si/Zr=10	ДБТ	кат. 0,1 г, [O]/S = 20, 30 мин, 60°C	100
30%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Zr-SBA-15 <sup>[97]</sup>	30%V, Si/Zr=10	ДБТ	кат. 1 г/л, [O]/S = 10, 40 мин, 60°C	>99
Ti-Al-SBA-15 <sup>[91]</sup>	7,5%Ti	ДБТ	кат.0,05г/20мл H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,5 мл, 40 мин, 70°C	92,7
VO <sub>x</sub> -Ga-SBA-15 <sup>[98]</sup> VO <sub>x</sub> -Al-SBA-15	V/Si= 1/30, Si/Ga = 20, Si/Al=20	ДБТ	кат.60мг/20мл [O]/S = 12, 15 мин, 60°C	100
Ce-SBA-15 <sup>[92]</sup> Ce-Zr-SBA-15	Si/Ce=20, Si/(Ce+Zr)=20	ДБТ, БТ	кат. 60мг, [O]/S = 12, 15 мин, 60°C	100, 80
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> <sup>[99]</sup>	25,9%HPW	ДБТ	кат.0,1г/10мл [O]/S = 2, 240 мин,70°C	100
20%HPW/Zr-HMS <sup>[100]</sup>	20%HPW, Si/Zr=10	ДБТ	кат.70мг/10мл H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,3мл, 30 мин, 60°C	95
MoZn/RHY <sup>[101]</sup>	10%Mo, 2%Zn	ДБТ	кат. 10 г/л, [O]/S = 10, 30 мин, 40°C	100
0,05%Fe5%Mo/SBA-15 <sup>[102]</sup>	0,05% Fe, 5%Mo	ДБТ	кат. 0,0189г, [O]/S = 2:1, 30 мин, 60°C	100
5%W/5%Al-SBA-15 <sup>[103]</sup>	5%W, 5%Al	ДБТ	кат. 0,0189г, [O]/S = 4:1, 30 мин, 60°C	100
7%Mo/1%Al-SBA-15 <sup>[104]</sup>	1%Mo, 1%Al	ДБТ	кат. 0,0189г, [O]/S = 6:1, 30 мин, 60°C	100

### 2.3 Методы синтеза биметаллических катализаторов

В литературных источниках известны следующие методы синтеза биметаллических оксидных катализаторов: метод пропитки по влагоемкости [105], метод совместного осаждения [106], золь-гель метод [107], плазменный синтез [108], атомно-слоевое осаждение [109], синтез в обратных мицеллах [110], метод химического осаждения из газовой фазы [111].

Существуют два основных метода пропитки: по влагоемкости и с избытком раствора. При методе пропитки по влагоемкости носитель пропитывают раствором, объем которого равен или немного превышает объем пор носителя [112], впитывание раствора в поры происходит за счет капиллярных сил.

Второй метод – это пропитка носителя избытком раствора соединения металла.

Чаще всего пропитку оксидов, цеолитов и углеродного носителя осуществляют растворами нитратов, ацетатов или хлоридов. После сушки и прокаливания при высокой температуре (300-800°C) образуется активная фаза. Данный метод позволяет контролировать состав, но ограничивает количество наносимых металлов (5-10%) и может приводить к неравномерному распределению или укрупнению частиц активной фазы [113,114].

Совместное осаждение – простой и доступный способ получения биметаллических катализаторов. Этот метод позволяет точно контролировать состав, размер частиц и дисперсность металлов. При одновременном осаждении соединений металлов из раствора добавление осадителя приводит к образованию нерастворимых соединений металлов. Полученный осадок выдерживают в растворе, промывают и сушат, формирование активной фазы происходит в процессе прокаливания при высокой температуре. Этот этап требует тщательного контроля, так как может привести к образованию нежелательных фаз, изменению размера пор и появлению примесей [115,116].

Метод химического осаждения из газовой фазы основан на взаимодействии газообразных соединений металлов с поверхностью носителя при повышенных температурах. В случае биметаллических катализаторов, соединения обоих металлов поступают в реакцию одновременно или последовательно, где они разлагаются или реагируют с образованием наночастиц на поверхности носителя. Этот метод синтеза позволяет получать биметаллические частицы малого размера (наноразмерные) с узким распределением по размерам, что приводит к высокой удельной поверхности и улучшенным каталитическим свойствам. Метод является относительно простым и легко масштабируемым, что делает его перспективным для промышленного применения [117].

Золь-гель метод позволяет получать биметаллические катализаторы с высокой степенью дисперсности и равномерным распределением компонентов на атомном уровне. Варьируя условия синтеза (рН, температуру, соотношение соединений металлов, добавки), можно контролировать размер, форму и пористость получаемых материалов. На первой стадии соединения металлов, такие как алкоксиды или соли, подвергаются гидролизу в растворе, с последующей конденсацией образующихся гидроксидов в коллоидную систему – золь. Стадия старения золя позволяет увеличить его вязкость и модуль упругости, подготавливая к процессу сушки. В зависимости от метода сушки – на воздухе (ксерогель), в сверхкритических условиях (аэрогель) или лиофильной сушкой (криогель) – можно получать материалы с различной пористостью и текстурой. Заключительная стадия прокаливания при температурах 300-500°C удаляет остатки органики и способствует формированию окончательной структуры катализатора [118,119]. Золь-гель метод – эффективный способ создания биметаллических катализаторов для окислительного обессеривания. Например, катализаторы CuO-ZnO для удаления H<sub>2</sub>S могут быть получены совместным гидролизом алкоксидов меди и цинка с последующим созреванием, сушкой и прокаливанием. Варьируя соотношение соединений

металлов, можно оптимизировать структуру, взаимодействие компонентов и каталитическую активность материала [120,121].

При плазменном методе синтеза биметаллических катализаторов используется ионизированный в плазме газ с высокой концентрацией возбужденных частиц, образующихся при передаче энергии к газу через электрический разряд или лазерное излучение. В плазму вводятся металлы или их оксиды в виде газа, жидкости или мелкодисперсного порошка. Высокоэнергетические частицы плазмы сталкиваются с соединениями металлов, передавая им энергию и вызывая их распад на атомы, ионы или радикалы, которые взаимодействуют друг с другом и с частицами плазмы, образуя наночастицы катализатора с заданным составом. Наночастицы катализатора осаждаются на поверхность носителя, быстрое охлаждение плазмы после синтеза "замораживает" структуру полученных наночастиц, предотвращая их агломерацию и сохраняя высокую дисперсность катализатора [122]. Полученные таким образом биметаллические катализаторы обладают высокой дисперсностью, равномерным распределением активной фазы и высокой чистотой. В процессе синтеза формируются активные центры с уникальными электронными свойствами благодаря взаимодействию различных металлов и воздействию плазмы. Данный метод имеет недостаток в виде ограничения в соединениях металлов, так как не все материалы подходят для плазменного синтеза из-за высоких температур и реакционной способности плазмы, а также энергоемкость процесса также увеличивает стоимость синтеза.

Синтез в обратных мицеллах использует микроэмульсии для получения металлических частиц заданного размера, нанесенных на носитель. Вначале формируют микроэмульсию, растворяя соединения металлов в водной среде внутри неионногенного ПАВ. Добавление раствора восстановителя в масляной фазе к этой смеси приводит к образованию обратных мицелл. Введение носителя и последующее разрушение мицелл дестабилизирующим агентом, например, ацетоном обеспечивает адсорбцию частиц металла на

поверхности носителя [123].

Атомно-слоевое осаждение (АСО) представляет собой перспективный метод синтеза биметаллических катализаторов благодаря возможности точно контролировать состав, морфологию и структуру наночастиц. Это метод нанесения тонких пленок, который основан на поочередной подаче газообразных предшественников на нагретую подложку с разделением продувкой инертным газом. Таким образом обеспечивается точный контроль толщины пленки с атомарной точностью благодаря самоограничивающимся реакциям на поверхности, что делает метод идеальным для создания равномерных покрытий на сложных поверхностях и в микроэлектронике. Для создания высокоэффективных катализаторов необходим атомарный контроль структуры активных центров и именно метод атомно-слоевого осаждения позволяет точно контролировать состав, однородность, размер и структуру биметаллических катализаторов. Такой подход способствует глубокому пониманию механизмов катализа на атомарном уровне [124,125].

В работе [126] представлен новый подход к синтезу высокоэффективного и стабильного катализатора для кислородного восстановления в цинк-воздушных батареях. Это исследование является первым, в котором сообщается об осаждении Mn-Fe оксида методом АСО. Методом атомно-слоевого осаждения MnO и FeO получены пленки MnFe с регулируемым составом, достигнуто равномерное покрытие из кубической шпинели (Mn, Fe) на частицах углерода воздушного электрода. Биметаллический катализатор продемонстрировал превосходную электрокаталитическую активность и стабильность в составе цинк-воздушных батарей, сохранив более 84% эффективности после 600 часов циклического использования, что значительно превышает показатели традиционных катализаторов на основе благородных металлов. Синтез катализатора методом атомно-слоевого осаждения обеспечил равномерное распределение катализатора в глубоких слоях электрода, что также способствовало повышению его эффективности.

Каждый из описанных методов синтеза биметаллических катализаторов имеет свои специфические преимущества и недостатки, что позволяет выбирать наиболее подходящий способ синтеза в зависимости от требуемых свойств катализатора. Плазменный синтез обеспечивает высокую дисперсность и равномерное распределение активной фазы, однако он ограничен в выборе соединений металлов из-за высоких температур и энергоемкости процесса, а использование холодной плазмы для синтеза катализаторов показывает высокую эффективность в реакциях дегидрирования. Метод АСО, в свою очередь, позволяет точно контролировать состав, морфологию и толщину пленок, что делает его особенно перспективным для создания биметаллических и триметаллических оксидных катализаторов. Метод пропитки представляет собой один из наиболее простых и экономически выгодных способов синтеза биметаллических катализаторов, его применение позволяет легко контролировать соотношение компонентов и обеспечивает высокую адсорбцию активной фазы на носителе. Это делает его особенно привлекательным для промышленного применения, где важны как эффективность, так и экономическая целесообразность.

#### **2.4 Другие реакции с участием биметаллических катализаторов**

##### ***Изомеризация ароматических углеводородов на биметаллических катализаторах***

Биметаллические катализаторы показывают высокую активность и селективность в реакциях изомеризации ароматических углеводородов, превосходя монометаллические аналоги. Это обусловлено синергетическим эффектом между двумя металлами. Различные исследования показали, что биметаллический катализатор увеличивает выход желаемых разветвленных алканов и уменьшает количество нежелательных низкомолекулярных газообразных продуктов. [127]. В ходе реакций, протекающих на поверхности бифункциональных катализаторов, существует жесткая

конкуренция между изомеризацией и крекингом ( $\beta$ -расщепление).

При изомеризации алканов на металлических центрах платины происходит также их дегидрирование. Полученный алкен протонируется с образованием карбокатиона, который далее перегруппировывается в разветвленный алкен с дальнейшим гидрированием на металлических центрах до изоалкана.

Из литературных источников известно, что цеолиты – эффективные катализаторы крекинга и изомеризации углеводородов, но подвержены закоксуыванию, что со временем снижает их активность [128]. Добавление благородных металлов, таких как платина и палладий, предотвращает накопление кокса, активируя связи углерод-углерод, углерод-водород и водород-водород, а также способствует очистке поверхности катализатора водородом. Даже небольшое количество платины увеличивает срок службы цеолита, способствуя диссоциации водорода и образованию протонов, которые блокируют образование кокса на кислотных центрах. Эффективность благородных металлов зависит от их расположения на цеолите [129].

Исследования [130] показали, что катализаторы, содержащие два типа металлов, превосходят по активности и селективности монометаллические системы в реакции изомеризации гептана. Значительное количество кислотных центров Льюиса и более высокая дисперсность платины способствует улучшению показателей процесса гидрирования-дегидрирования и снижению нежелательных реакций гидрогенолиза и крекинга.

Прямой синтез аминов из спиртов представляет собой важную каталитическую реакцию, для которой широко используются гомогенные биметаллические комплексы, на основе рутения и иридия, действующие по механизму заимствования или автопереноса водорода [131]. Гетерогенные никельсодержащие катализаторы, такие как наночастицы никеля [132,133] и смешанные оксиды, также демонстрируют хорошую эффективность, но

обладают рядом недостатков, включая высокую стоимость, низкую дисперсность металла, выщелачивание никеля и снижение активности при низких содержаниях активной фазы. Биметаллические катализаторы NiPd представляют собой перспективную альтернативу благодаря уникальным свойствам, возникающим в результате взаимодействия палладия и никеля на оксиде алюминия. Палладий, склонный к диспергированию в виде PdO<sub>x</sub> и агрегации при высоких температурах, модифицирует свойства никеля, который может образовывать различные оксидные частицы с разным взаимодействием с носителем. Это синергетическое взаимодействие приводит к повышению активности в реакциях гидрирования, что открывает новые возможности для разработки более эффективных и экологически чистых процессов синтеза аминов.

В работе [134] показано, что добавление β-циклодекстрина (β-CD) при приготовлении биметаллических катализаторов NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом пропитки улучшает их эффективность в реакции аминирования спиртов. β-CD способствует образованию более мелких и легко восстанавливаемых частиц оксида никеля, обогащенных поверхностным никелем. Это происходит благодаря комплексообразованию β-CD с предшественником Ni, что препятствует образованию трудно восстанавливаемых алюминатов никеля.

### *Реакции гидрирования*

Гидрирование на биметаллических катализаторах часто основано на активации водорода с помощью двух атомов металла и переносе активированного водорода к молекуле-мишени, что было показано при исследованиях биядерных металлоорганических комплексов PtRh. Синергетический эффект двух металлических центров обеспечивает высокую эффективность диссоциации водорода и последующего восстановления субстрата, например, N<sub>2</sub>O [135].

Гидрирование ацетилена – важный промышленный процесс,

используемый для получения этилена, ценного сырья для производства полимеров. Селективное гидрирование ацетилен до этилена представляет собой сложную задачу, поскольку этилен также может быть легко гидрирован до этана, что снижает выход целевого продукта. В этом случае биметаллические катализаторы демонстрируют превосходную активность и селективность по сравнению с их монометаллическими аналогами. Наличие двух разных металлов, что приводит к синергетическому эффекту, улучшающему их каталитические свойства. В работе [136] исследована селективная гидрогенизация ацетилен на биметаллических катализаторах AgPd и CuPd, синтезированных на носителях TiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>. Хемосорбционные измерения показали, что Pd предпочитает поверхностное расположение в присутствии Cu и подповерхностное в присутствии Ag. Рентгеновская спектроскопия показала более равномерное распределение наночастиц на SiO<sub>2</sub>, структура поверхности катализатора динамична и зависит от газовой среды и носителя. Биметаллические катализаторы продемонстрировали повышенную селективность по этилену (>92%) по сравнению с монометаллическими Pd катализаторами.

***Каталитическое восстановление нитратов с использованием биметаллических катализаторов: механизм реакции и влияние pH***

Удаление нитрат-ионов (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) с использованием биметаллических катализаторов и водорода (H<sub>2</sub>) – перспективный метод очистки воды, активно исследуемый в настоящее время, а альтернативой водороду может выступать муравьиная кислота. Наиболее эффективными признаны катализаторы, сочетающие благородный металл (палладий или платина) с промотирующим металлом (медь, олово, индий). Ключевую роль играют биметаллические центры, где активные центры благородного металла соседствуют с промоторами. Монометаллические центры, изолированные от промотора, каталитической активностью в восстановлении нитратов не обладают [137].

## 2.5 Окисление различных субстратов в присутствии биметаллических катализаторов

Влияние промотирования молибденом на активность и стабильность кобальтового катализатора окисления СО было исследовано в работе [138], в которых был синтезирован в одну стадию кобальтовый катализатор, нанесенный на мезопористый носитель SBA-15 и промотированный молибденом, обладающий высокой устойчивостью к воздействию водяного пара и диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ) в процессе окисления СО при  $730^\circ\text{C}$ . Наличие в составе катализатора высокодисперсных частиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и молибдена приводит к конверсии СО на уровне 90%, а катализатор без молибдена показывает значительно меньшую конверсию СО – всего 55%. Повышенная эффективность промотированного катализатора объясняется сильным взаимодействием между кобальтом и молибденом, так как это взаимодействие приводит к росту кислотных свойств катализатора.

В исследовании [139] оценивалась эффективность биметаллического катализатора Ni–Fe на основе мезопористого SBA-15 для окисления бензилового спирта в бензальдегид. Синтез катализаторов осуществлялся методом пропитки с олеиновой кислотой и металлическим предшественником, что обеспечило равномерное распределение никеля и железа. Катализатор Ni/Fe-SBA-15 (NFS-15) продемонстрировал наилучшие результаты: 98% конверсии и 99% селективности при оптимальных условиях (соотношение ТВНР:бензиловый спирт– 1,25; количество катализатора – 0,08 г; температура –  $90^\circ\text{C}$ ; время реакции – 4 ч). Таким образом, биметаллический катализатор NFS-15 не только превосходит другие никелевые катализаторы по конверсии и селективности, но и демонстрирует синергетическое взаимодействие между никелем и железом, что делает его привлекательным для промышленного применения благодаря экономической доступности и высокой активности.

Биметаллический катализатор Au-Co/SBA-15 продемонстрировал

высокую каталитическую активность в процессе окисления толуола, обеспечивая практически полное превращение (около 100%) при температуре 573 К. Сравнение с другими катализаторами, такими как Au/ZnO, Au/MgO и Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показало, что они значительно уступают Au-Co/SBA-15, давая лишь 62% разложения толуола при тех же условиях. Активность Au-Co значительно выше, чем у монометаллических катализаторов на основе золота или кобальта. Золото в этих катализаторах помогает кобальту легче терять кислород и переходить в более активные формы, что улучшает каталитические свойства системы, так как редуцированные формы кобальта чаще обладают более высокой активностью в химических реакциях. В результате, взаимодействие золота и кобальта делает биметаллическую систему более эффективной [140].

Гидротермальный синтез катализаторов Cu/Sn-SBA-15 проводился варьированием методов добавления источников металла: до или после источника кремнезема, в виде порошка или растворенных в спирте, а также в конкурентных (алюминиевых) ионных средах [141]. Добавление металлов, особенно в растворенном виде, способствовало улучшению текстурных свойств, увеличивая толщину стенок SBA-15, вероятно, за счет ионных притяжений в высоко заряженных средах. FTIR-спектроскопия выявила изменения в области растяжения гидроксильных групп и значительное увеличение кислотности Бренстеда и Льюиса, особенно, при добавлении алюминия. Катализаторы продемонстрировали высокую конверсию этанола при умеренных температурах, с максимальной селективностью по ацетальдегиду при 300°C. Алюминиевая среда положительно влияла на нанесение олова, но не меди, олово увеличивало кислотность Льюиса, медь – конверсию этанола при низких температурах и количество микро- и мезопор, возможно, за счет образования оксидов металлов. В целом, олово и медь оказались эффективными для селективного окисления, дегидрирования, гидроксिलирования, парового риформинга и реакций этерификации [142].

## 2.6 Методы исследования биметаллических катализаторов

В данном разделе будут рассмотрены различные методы исследования состава и структуры биметаллических катализаторов.

Исследование химического состава биметаллического катализатора. Если материал, содержащий биметаллические системы, обладает высокой однородностью, то химический состав биметаллических кластеров может быть определен с помощью обычных методов анализа, таких как индуктивно связанная плазма (ИСП). Кроме того, благодаря малым размерам частиц, весь состав биметаллических кластеров также может быть исследован с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), что невозможно сделать с крупными биметаллическими наночастицами ( $> 5$  нм) из-за ограниченной проникающей способности рентгеновских лучей. Методы, такие как ИСП и РФЭС, эффективны для определения общего состава, но не позволяют анализировать пространственное распределение элементов. В качестве альтернативы предлагаются методы электронной энергетической спектроскопии потерь (ЭЭСП) и электронной дисперсионной спектроскопии (ЭДС), которые позволяют получить информацию о химическом составе отдельных нанокластеров и оценить однородность распределения элементов с пространственным разрешением  $\sim 1$  нм [143].

Метод атомно-зондовой томографии (АЗТ) был разработан для достижения высокого пространственного разрешения при определении состава биметаллических наночастиц в трехмерном пространстве. Например, расположение атомов серебра и золота в наночастицах AuAg с сердцевинной оболочкой может быть непосредственно разрешено, что дает количественную оценку поверхностных атомов в биметаллических наночастицах [144]. После непрерывных усовершенствований пространственное разрешение АЗТ может быть достигнуто на уровне  $\sim 0,5$  нм, что также зависит от физико-химических свойств материалов.

### *Исследование электронных характеристик*

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия — основной метод

изучения химических состояний и электронных свойств металлических катализаторов. РФЭС позволяет определить химические состояния металлов в биметаллических системах, перенос заряда между металлами и взаимодействие металл-носитель [145]. Электронные свойства биметаллических частиц играют важную роль, поскольку взаимодействие между ними и молекулами реагентов определяется этими свойствами. В случае биметаллических нанокластеров с четкой структурой, полученных методами «мокрой химии», УФ-спектроскопия является удобным методом изучения их электронных свойств. Электронная структура биметаллических нанокластеров может быть детально изучена с помощью газофазной фотоэлектронной спектроскопии, что позволяет понять молекулярные свойства нанокластеров с четкой структурой. Изменения электронной структуры биметаллических кластеров, вызванные адсорбцией реагентов, можно наблюдать с помощью *in situ* УФ-спектроскопии [146]. Уникальные электронные свойства металлических кластеров также отражаются в их спектрах флуоресценции. Биметаллические нанокластеры обычно легко отличить от монометаллических аналогов с помощью флуоресцентной спектроскопии. Средство к электрону биметаллических нанокластеров, защищенных лигандами, можно оценить с помощью газофазной фотоэлектронной спектроскопии, что дает более точную информацию об электронной структуре металлических кластеров [147].

Электронные свойства биметаллических наночастиц также отражаются в УФ-видимых спектрах. Однако установить прямую корреляцию между спектрами и электронным строением непросто из-за широких полос поглощения в спектрах [148].

### ***Исследование поверхностных свойств***

В металлических нанокластерах размером около 1 нм почти все атомы металла можно считать поверхностными. Для исследования свойств поверхности биметаллических кластеров используют молекулы-зонды

(например, СО или водород), взаимодействующие с поверхностью. Методы хемосорбции позволяют определить количество доступных поверхностных центров, измеряя количество адсорбированных молекул-зондов. Например, можно определить количество поверхностных атомов палладия в биметаллических наночастицах PdAu, поскольку только палладий адсорбирует СО [149]. Однако важно учитывать, что конфигурация адсорбции молекул-зондов (например, моно- или дикарбонильная конфигурация СО) может варьироваться в зависимости от условий измерения (температура, парциальное давление). Для точного определения количества поверхностных центров необходимо учитывать конфигурацию адсорбции и проводить контрольные эксперименты с монометаллическими образцами. Важно также отметить, что условия активации нанокластеров перед измерениями хемосорбции должны быть тщательно подобраны, чтобы избежать спекания или других структурных изменений.

Молекулы-зонды, такие как монооксид углерода (СО), могут взаимодействовать с биметаллическими центрами и нанокластерами не так, как с обычными наночастицами. СО может адсорбироваться по-разному или не адсорбироваться вовсе, что затрудняет количественный анализ. ИК-спектроскопия СО полезна для изучения поверхностной структуры, электронных свойств и состава биметаллических нанокластеров [150].

### *Исследование состава катализатора*

Элементный метод анализа катализаторов окислительного обесщивания является важным инструментом для изучения состава катализаторов, а также их активности и селективности в различных химических реакциях. Этот метод позволяет точно определить количественное и качественное содержание элементов в катализаторе, что важно для понимания его каталитических свойств. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) является мощным инструментом для анализа элементного состава различных материалов, включая катализаторы.

На основе анализа с использованием ААС было установлено, что существует небольшая разница в концентрации активных частиц по сравнению с теоретическими расчетами. ААС основан на измерении поглощения света атомами в газовой фазе, что позволяет эффективно определять содержание металлов и других элементов в образце. Метод отличается высокой чувствительностью и может быть использован для анализа как твердых, так и жидких образцов [151]. Метод эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) использует плазму для ионизации образца и анализа светового излучения, что обеспечивает высокую чувствительность и точность определения содержания элементов. Данный метод ICP-OES также применяется для определения содержания серы в топливах. Метод обладает высокой точностью, однако часто требует предварительной подготовки образца, но из литературных источников также известно, что введение образца непосредственно в плазменную фазу для нефтяных фракций через разбавление в органических растворителях [152]. Рентгеновская флуоресценция (РФА) представляет собой неразрушающий метод анализа, который измеряет флуоресцентное излучение, возникающее при облучении образца рентгеновскими лучами, метод подходит для анализа твердых образцов и позволяет определять широкий спектр элементов. В литературных источниках, подтверждено, что РФА может использоваться для элементного анализа с охватом широкого диапазона концентраций. При этом метод требует минимальной предварительной подготовки образца и значительно быстрее, чем другие инструментальные методы, при условии наличия стандартов, соответствующих матрице. Такой подход делает РФА ценным инструментом анализа в различных областях применения, включая анализ катализаторов и других материалов [153].

### ***Исследование реакционной активности поверхности катализатора***

Исследование каталитических свойств биметаллических наночастиц требует комплексного подхода, включающего анализ, как структурных

особенностей, так и реакционной способности поверхности. Методы, основанные на термическом воздействии, такие как термопрограммируемая десорбция (ТПД) и термопрограммируемое восстановление (ТПВ), позволяют детально изучать взаимодействие реагентов с поверхностью катализатора [154]. Например, ТПД-исследования взаимодействия метанола с Au-Pt наночастицами, нанесёнными на TiO<sub>2</sub>, сообщают информацию о механизмах адсорбции и десорбции. Изучение модельных биметаллических поверхностей позволяет установить корреляции между составом, структурой поверхности и ее каталитической активностью на молекулярном уровне. Так, исследования показали, что активация молекулярного кислорода происходит на поверхности меди, но не на поверхности сплава Cu-Au. Аналогично, для реакции синтеза винилацетата на сплаве Pd-Au каталитически активными центрами являются только атомы палладия, разделенные определенным расстоянием [155].

Приведенный литературный обзор свидетельствует, что биметаллические катализаторы на основе переходных металлов и носителей с кислотной функцией демонстрируют значительные преимущества по сравнению с монометаллическими аналогами. Это связано с синергетическими взаимодействиями между двумя металлами, которые усиливают каталитическую активность и эффективность действия каждого активного компонента. Выбор оксидов переходных металлов, таких как железо, молибден, вольфрам, медь, кобальт, для создания биметаллических катализаторов основан на их высокой активности в окислительных процессах. Включение алюминия в состав катализатора также способствует увеличению его кислотности, что положительно сказывается на окислении соединений серы, являющихся основаниями Льюиса. Синергетические эффекты между компонентами, высокая стабильность катализаторов и их потенциал для разработки экологически безопасных методов обессеривания углеводородного сырья подтверждают актуальность данного исследования в

области современных технологий каталитической сероочистки моторных топлив из углеводородного сырья различного происхождения.

Необходимо отметить существующие недостатки известных биметаллических катализаторов. Все еще остаются открытыми вопросы, касающиеся оптимизации их состава, структуры и условий реакции для достижения максимальной эффективности. Известные биметаллические катализаторы требуют значительного количества металла в составе активной фазы, что увеличивает их стоимость и ограничивает коммерческое применение. Продолжительность реакции в таких системах зачастую большая, что затрудняет их использование в промышленных условиях, где требуется высокая скорость процесса. Кроме того, требуется значительный объем окислителя, что также является серьезным недостатком.

В нашей работе в качестве активной фазы оксиды переходных металлов для синтеза биметаллических катализаторов на основе мезопористого носителя SBA-15 представляются предпочтительными по нескольким ключевым причинам, основанным на ранее представленных исследованиях. Во-первых, молибден и вольфрам, как основные металлы, демонстрируют высокую каталитическую активность и селективность при окислении серосодержащих соединений, таких как ДБТ. Они обладают способностью эффективно преобразовывать ДБТ в ДБТ-сульфон, что делает их наиболее перспективными металлами для использования в катализаторах, направленных на обессеривание топлива. Добавление других переходных металлов, таких как железо, кобальт, никель и марганец, позволяет создать биметаллические катализаторы, которые могут значительно улучшить каталитические свойства по сравнению с монометаллическими системами. Изучение синергетического взаимодействия между этими металлами открывает новые возможности для повышения общей активности катализатора, что подтверждается множеством исследований.

Также следует отметить, что катализаторы на основе оксидов переходных металлов, например, кобальта и молибдена, продемонстрировали

высокую стабильность и активность даже после многократного использования. Это делает их привлекательными для применения в промышленных процессах, где стабильность катализатора является критически важной. Кроме того, биметаллические катализаторы обладают большим потенциалом по сравнению с монометаллическими, благодаря синергетическому эффекту, возникающему при взаимодействии двух металлов [95].

Выбор SBA-15 в качестве носителя обусловлен его мезопористой структурой и высокой площадью поверхности, что обеспечивает отличные условия для распределения активных центров и их доступности для реагентов. Это позволяет улучшить дисперсность активных веществ и, следовательно, повысить каталитическую эффективность.

Применение перечисленных оксидов переходных металлов для синтеза биметаллических катализаторов на основе SBA-15 обосновано их высокой эффективностью в окислительных реакциях. Для повышения кислотности катализатора целесообразно использовать соединения алюминия, поскольку его присутствие положительно сказывается на окислении органических соединений серы. Кроме того, синергетические эффекты между этими металлами, высокая стабильность катализаторов и их потенциал для разработки экологически безопасных методов обессеривания топлива подчеркивают важность и актуальность выбранного подхода в современных технологиях катализа и их применении в области очистки топлива.

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1 Аналитическое оборудование

Состав продуктов реакции и контроль чистоты исходных веществ осуществляли методом газовой хроматографии на хроматографе “Кристалл-2000М” с пламенноионизационным детектором, колонка – Zebron L = 30 м, d = 0,32 мм, жидкая фаза ZB-1, при программировании температуры от 150°C до 250°C. Хроматограммы записывались и анализировались на компьютере с использованием программы Хроматэк Аналитик 1.5.

Концентрация компонентов определялась по изменению относительной площади пиков субстрата и продуктов (в массовых %). Калибровка хроматографа проводилась с помощью модельных смесей сульфидов с известным содержанием серы.

Условия проведения анализа реакционной смеси до и после окисления:

- газ-носитель: азот ( $p = 200$  кПа), объемная скорость потока 30 мл/мин;
- начальная температура колонки 150°C;
- температура инжектора 150°C;

---

<sup>2</sup>При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. Акopyан, А., Polikarpova, P., Gul, O., Anisimov, A., Karakhanov, E. Catalysts based on acidic SBA-15 for deep oxidative desulfurization of model fuels // *Energy & Fuels*. – 2020. – Т. 34, № 11. – С. 14611–14619.
2. Гуль О.О., Поликарпова П.Д., Акоюян А.В., Анисимов А.В. Новые молибденсодержащие мезопористые катализаторы для быстрого окисления серосодержащих субстратов // *Кинетика и катализ*. – 2023. – Т. 64, № 1. – С. 22-30. Переводная версия: Gul O.O., Polikarpova P.D., Akopyan A.V., Anisimov A.V. New mesoporous molybdenum-containing catalysts for fast oxidation of sulfur-containing substrates // *Kinetics and Catalysis*. 2023. Т. 64. № 1. С. 17-24.
3. Гуль О.О., Поликарпова П.Д., Акоюян А.В., Анисимов А.В. Биметаллические гетерогенные катализаторы для окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода // *Кинетика и катализ*. – 2023. – Т. 64, № 5. – С. 609-617. Переводная версия: Gul O. O., Polikarpova P. D., Akopyan A. V., Anisimov A. V. Bimetallic heterogeneous catalysts for the oxidation of sulfur-containing compounds with hydrogen peroxide // *Kinetics and Catalysis*. 2023. Т. 64, № 5. С. 627-634.
4. Гуль О.О., Домашкина П.Д., Акоюян А.В., Сенявин А.В., Анисимов А.В. Катализаторы на основе оксида вольфрама и Al-SBA-15 для окисления сернистых соединений нефтяного происхождения // *Нефтехимия*. – 2024. – Т. 64, № 2. – С. 163-174.
5. Гуль О.О., Домашкина П.Д., Акоюян А.В., Борисов Р.С., Анисимов А.В. Окислительное обессеривание дизельной фракции с использованием катализаторов на основе оксидов переходных металлов, алюминия и SBA-15 // *Химическая технология*. – 2024. – Т. 25, № 9. – С. 333-342.

- температура детектора 250°C;
- скорость нагрева колонки 20°C/мин.

Определение содержания общей серы в углеводородных фракциях осуществляли с помощью анализатора серы в нефтепродуктах АСЭ-2.

Принцип действия прибора основан на методе рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектроскопии, являющимся арбитражным методом определения массовой доли серы в дизельном топливе и допустимым методом определения массовой доли серы в неэтилированном бензине. Прибор позволяет определять содержание серы в диапазоне от 7 ppm до 50000 ppm.

Характеристики пористой структуры образцов определяли на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02 t) фирмы Micromeritics по стандартной методике. Перед анализом образцы вакуумировали при 350°C в течение 12 часов до давления  $3 \times 10^{-3}$  атм. Изотерму адсорбции/десорбции азота снимали при температуре 77 К. Характеристики пористой структуры рассчитывали с использованием стандартного программного обеспечения. Удельная поверхность была рассчитана по модели ВЕТ (Брунауэр–Эммет–Тэллер) при относительном парциальном давлении  $P/P_0 = 0,2$ . Общий объем пор рассчитан по модели ВЈН (Баррет–Джойнер–Халенда) при относительном парциальном давлении  $P/P_0 = 0,95$ .

Микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Hitachi TM3030. Информацию о локальном элементном составе и распределении элементов на поверхности образца получали с помощью энергодисперсионного спектрометра (EDX) с программно-аппаратным комплексом Quantax 70.

Элементный анализ проводили методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) на рентгеновском флуоресцентном волновом спектрометре ARL PERFORM'X ("Thermo Fisher Scientific", New Wave, США). Thermo ARL PERFORM'X с рентгеновской трубкой мощностью 2500 В. Перед анализом образцы массой 200 мг прессовали в

таблетку с борной кислотой.

Кислотность образцов определяли на приборе Micromeritics AutoChem HP2950 в кварцевом реакторе. Насыщение проводили в токе аммиака, разбавленного азотом при температуре 100°C в течение 30 минут. Удаление физически адсорбированного аммиака проводили при 100°C в токе азота в течение 30 минут со скоростью продувки азотом 50 мл·мин<sup>-1</sup>. Для получения кривой термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>) постепенно повышали температуру до 700°C со скоростью 10 град·мин<sup>-1</sup>.

ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-Фурье спектрометра марки Nicolet IR200 в диапазоне 500-4000 см<sup>-1</sup>.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на рентгеновском дифрактометре: рентгеновский источник Rotaflex RU-200, широкоугольный гониометр D/MAX-B. ("Rigaku", Япония). Режим работы источника – 50 кВ 100 мА, съемку вели в геометрии Брэгга–Брентано в режиме непрерывного  $\theta$ – $2\theta$  сканирования в угловом диапазоне 0,5°–5° по  $2\theta$  с шагом 0,04° и скоростью 2°/мин.

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре Bruker AVANCE-II 400 9,4Т, ( $\nu$  <sup>27</sup>Al=104,3 МГц). Для получения спектров ЯМР на ядрах Al<sup>27</sup> использовался 4 мм HX MAS зонд с частотой вращения 12 кГц, для всех спектров использовалась одна последовательность импульсов. Спектры регистрировали с 15-градусной длительностью импульса, с периодом повторения импульсной последовательности 0,5 с и числом сканирований 8192. В качестве внешнего стандарта с нулевым химическим сдвигом (0 ppm) был применен 1М водный раствор Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Определение кислотности образцов проводилось на приборе MicromeriticsAutoChem HP2950 в кварцевом реакторе, насыщение выполнялось аммиаком, разбавленным азотом, при 100°C в течение 30 мин.

Физически адсорбированный аммиак удалялся при 100°C в потоке азота в течение 30 мин со скоростью продувки азотом 50 мл·мин<sup>-1</sup>, для получения изотермы десорбции аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>) температура постепенно

повышалась до 700°C со скоростью 10 градусов в минуту.

Спектры КР были получены на спектрометре Equinox 55 приставкой FRA-106 (Bruker, Германия) в диапазоне 100-3500 см<sup>-1</sup> с разрешением 2 см<sup>-1</sup> при усреднении сигнала по 200 сканам; в качестве источника возбуждения использовали Nd:YAG лазер с длиной волны 1064 нм и мощностью 500 мВт.

### 3.2 Реактивы и углеводородное сырьё

Для синтеза мезопористых носителей типа SBA-15 и Al-SBA-15 были использованы: (EtO)<sub>4</sub>Si (ТЭОС, с содержанием основного вещества не менее 98 %) фирмы “Aldrich”, симметричный триблок-сополимер Pluronic P123, (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>), молекулярная масса 5800), фирмы “Aldrich”, хлороводородная кислота (HCl, с содержанием основного вещества не менее 37%) фирмы “Сигма-Тек”, изопропоксид алюминия (C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>AlO<sub>3</sub>, 98%) фирмы Acros Organics.

При нанесении металлов методом пропитки на молибденсодержащий носитель в качестве источников вольфрама, молибдена, ванадия использовались пентавольфрамат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>W<sub>5</sub>O<sub>17</sub>·2,5H<sub>2</sub>O, молибдат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, метаванадат аммония NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, ацетат кобальта Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ацетат меди Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, ацетат никеля Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, ацетат марганца Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

В качестве модельных смесей для изучения процесса окисления сернистых соединений нефтяного происхождения использовали растворы дибензотиофена (ДБТ, 98%, “Sigma Aldrich”), бензотиофена (БТ, “Sigma Aldrich”), 4-метилдибензотиофена (4-МДБТ, 96%, “Sigma Aldrich”), 4,6-диметилдибензотиофена (4,6-МДБТ, 96%, “Sigma Aldrich”), метилфенилсульфида (MeSPh, 98%, “Sigma Aldrich”) в додекане (99%, “Sigma Aldrich”). Исходное содержание общей серы в смеси составляло от 100 до 10000 ppm.

В качестве реальных нефтяных фракций были использованы прямогонная бензиновая фракция (Казахстан, исходное содержание общей серы – 735 ppm) и прямогонная негидроочищенная дизельная фракция

Московского НПЗ с общим содержанием серы 10152 ppm. В качестве окислителя применяли пероксид водорода (50%) фирмы Прайм Кемикалс Групп, в качестве экстрагирующих компонентов использовали ацетонитрил (99,8% “SigmaAldrich”, anhydrous) и метанол (99,9% Spectrum, HPLC grade), в качестве адсорбента был использован силикагель АСКГ.

### **3.3 Методики синтеза носителей и катализаторов**

#### ***Синтез носителей***

В полипропиленовой колбе объемом 1 л, снабженной якорьком для магнитной мешалки, растворили 12,9 г Pluronic P123 в 486 мл 1,6 М растворе соляной кислоты при температуре 30°C. Затем температуру реакционной смеси повысили до 40°C и далее добавили по каплям в течение 2 часов 34,72 г ТЭОС. После перемешивания при 40°C в течение 24 ч смесь перенесли в автоклав и выдержали при 100°C в течение 24 ч. Затем белый осадок промыли дистиллированной водой, отфильтровали и высушили в сушильном шкафу в температурном интервале 80-110°C. Конечный SBA-15 получали путем прокаливания осадка при 550°C в течение 5 ч при скорости нагрева 2°C/мин [156].

#### ***Синтез алюмосодержащих материалов типа SBA-15***

Синтез алюмосиликата типа Al-SBA-15 проводили согласно методике, представленной в работе [156].

В колбе объемом 1 л, снабженной якорьком для магнитной мешалки, приготовили смесь SBA-15 и изопророксида алюминия. Для этого 10 г SBA-15 (0,1666 моль) и 0,68 г изопророксида алюминия (0,00325 моль) растворили в 400 мл соляной кислоты (0,075M) при комнатной температуре. Полученную смесь перемешивали в течение 15 ч. Затем смесь фильтровали на воронке Бюхнера, сушили в течение 4 ч при 80°C и 4 ч при 90°C, далее прокаливали в течение 2 ч при 300°C и 4 ч при 550°C.

#### ***Синтез катализаторов на основе мезопористых носителей***

Все синтезированные материалы-носители были использованы в

приготовлении молибден-, вольфрам- и ванадийсодержащих катализаторов с массовым содержанием металлов от 2,5, 5 и 10 мас. % вольфрама, 5 и 7 мас.% молибдена, 3 мас. % ванадия. Нанесение металлов осуществляли в одну стадию пропиткой по влагеёмкости. В тигле при перемешивании к раствору переходных металлов, содержащему рассчитанное количество соли переходных металлов добавляли 1 г носителя. Смесь тщательно перемешивали в течение 30 минут при 60°C, затем сушили при температуре 80-110°C в течение 4 ч. Образец переносили в муфельную печь и прокаливали при 550°C в течение 5 ч при нагреве 5°C/мин.

### ***Синтез катализатора X%Mo-SBA-15 методом соконденсации***

Mo-SBA-15 был синтезирован аналогично методике, представленной в [157,158]. 3 г Pluronic-123 было растворено в 100 г дистиллированной воды, содержащей 6,1 г 35 мас. % HCl, при температуре 40°C и постоянном перемешивании в течении 1 ч. Затем к приготовленному раствору добавляли 0,1081–0,4908 г водного раствора гептамолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Полученный раствор перемешивали 3 ч. Затем в реакционную смесь прикапывали 8,5 г ТЭОС. После перемешивания при 40°C в течение 24 ч смесь переносили в автоклав и выдерживали при 100°C в течение 24 ч. На этом этапе окраска раствора изменялась с желтого на голубой, что указывает на частичное восстановление молибдена. Полученный осадок промывали, фильтровали, сушили в температурном интервале 80–110°C в течение 16 ч и прокаливали в муфельной печи при 550°C в течение 5 ч при скорости нагрева 5°C/мин.

### ***Синтез MeMo/SBA-15***

Полученный мезопористый носитель модифицировали оксидами молибдена и железа методом пропитки по влагоёмкости. Для этого 1 г SBA-15 помещали в раствор, содержащий 0,0923 г  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99%, “Sigma-Aldrich”) и 0,0033-0,1320 г  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , и выдерживали в течение 1 часа на роторном испарителе при 40°C. Затем для удаления воды

поднимали температуру до 60°C. Полученные образцы выдерживали в течение 16 часов в сушильном шкафу в температурном интервале 80-110°C с поднятием температуры на 10°C каждые 4 ч. На последнем этапе синтезированный биметаллический катализатор прокачивали в течение 5 часов при 550°C при нагреве 5°C/мин [102].

Биметаллические катализаторы, содержащие: кобальт, медь, никель, марганец в виде их оксидов, синтезированы методом пропитки молибденсодержащего SBA-15 по методике, описанной в пункте 5. В зависимости от состава соли температура прокачивания варьировалась от 140 до 290°C в течение 5 ч.

### **3.4 Методика окисления модельных смесей**

#### ***Окисление модельных смесей в присутствии гетерогенных катализаторов***

Модельные смеси готовили растворением рассчитанного количества органических соединений серы, таких как ДБТ, 4-МДБТ, 4,6-ДМДБТ и БТ в 5 мл додекана при перемешивании при комнатной температуре. Содержание общей серы в полученных модельных смесях составляло 500-10000 ppm.

Реакции окисления модельных смесей в присутствии гетерогенных катализаторов проводили следующим образом: к 5 мл раствора серосодержащего соединения, содержащего 500-10000 ppm общей серы, добавляли 0,007-0,4 мл пероксида водорода и 0,25-1,5 мас.% молибден-, вольфрам- и ванадийсодержащих катализаторов, нанесенных на мезопористый SBA-15, 1% Al-SBA-15 и 5% Al-SBA-15. Реакции проводили при постоянном перемешивании при 40-80°C в течение 5-120 мин. Продукты реакции оценивали методом газо-жидкостной хроматографии.

Удельную каталитическую активность синтезированного катализатора рассчитывали по следующей формуле:  $K_{уд} = C / (A * t)$ , где C – конверсия субстрата в молях, A – количество активных центров оксида вольфрама в молях, а t - время в секундах.

### **3.5 Окислительное обессеривание реальных углеводородных фракций**

#### ***Методика окислительного обессеривания бензиновой фракции***

Реакции окисления бензиновой фракций проводили по следующей методике: к 10 мл раствора топлива добавляли рассчитанное количество катализатора (0,25-1 мас. %) и пероксида водорода (мольное соотношение от 2:1 до 6:1 к общей сере). Реакции окисления проводили при температуре 20-80°С в течение 0,5-6 ч. При проведении опытов варьировали следующие условия: температуру, время проведения реакции, количество пероксида водорода и катализатора. Продукты реакции окисления последовательно извлекали экстракцией 10 мл ацетонитрила, диметилформамида или N-метилпирролидона при комнатной температуре в течение 10 мин и действием адсорбента. В качестве адсорбента использовали силикагель АСКГ. После проведения окисления реакционную смесь анализировали на содержание общей серы с помощью анализатора серы в нефтепродуктах АСЭ-2.

#### ***Методика окисления прямогонной негидроочищенной дизельной фракции***

5 мл анализируемого образца негидроочищенной дизельной фракции окисляли в присутствии 3 мас. % катализатора и четырехкратного избытка окислителя пероксида водорода. В качестве растворителя использовали 3-5 мл ацетонитрила (ACN). Реакцию окисления осуществляли при температуре 80°С в течение 0,5-4 ч. Продукты реакции окисления извлекались с использованием метанола в соотношении метанол:дизельная фракция = 1:1, при комнатной температуре в течение 10 мин. После проведения окисления реакционную смесь анализировали на содержание общей серы с помощью анализатора серы в нефтепродуктах АСЭ-2.

## 4. Обсуждение результатов

В настоящей работе на первом этапе исследования был осуществлен синтез и проведено сравнение активности монометаллических катализаторов, содержащих оксид молибдена, нанесенный на мезопористый носитель SBA-15, синтезированных двумя методами: пропитки по влагоемкости и соконденсации. После определения оптимального метода нанесения соединения металла на носитель был проведен подбор второго металла для получения биметаллического катализатора. Все синтезированные катализаторы были исследованы в процессе окислительного обессеривания модельных смесей, содержащих органические соединения серы, такие как ДБТ и его производные. Наиболее эффективные катализаторы были исследованы в процессе окислительного обессеривания реальных компонентов топлив – бензиновой и дизельной фракций.

### 4.1 Окислительное обессеривание в присутствии катализаторов типа Mo-SBA-15 и Mo/SBA-15

Катализаторы, полученные методом пропитки, обозначены в работе как X%Mo/SBA-15; катализаторы, полученные методом соконденсации, как X%Mo-SBA-15. X-массовая доля молибдена.

---

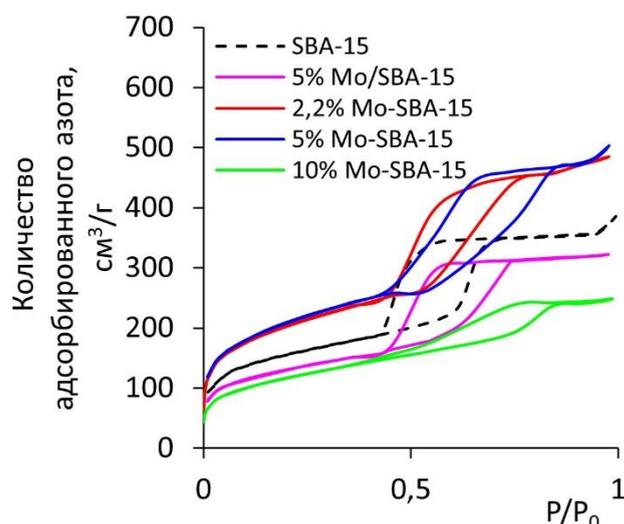
<sup>3</sup>При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. Акорьян, А., Polikarpova, P., Gul, O., Anisimov, A., Karakhanov, E. Catalysts based on acidic SBA-15 for deep oxidative desulfurization of model fuels // *Energy & Fuels*. – 2020. – Т. 34, № 11. – С. 14611–14619.
2. Гуль О.О., Поликарпова П.Д., Акопян А.В., Анисимов А.В. Новые молибденсодержащие мезопористые катализаторы для быстрого окисления серосодержащих субстратов // *Кинетика и катализ*. – 2023. – Т. 64, № 1. – С. 22-30. Переводная версия: Gul O.O., Polikarpova P.D., Akopyan A.V., Anisimov A.V. New mesoporous molybdenum-containing catalysts for fast oxidation of sulfur-containing substrates // *Kinetics and Catalysis*. 2023. Т. 64. № 1. С. 17-24.
3. Гуль О.О., Поликарпова П.Д., Акопян А.В., Анисимов А.В. Биметаллические гетерогенные катализаторы для окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода // *Кинетика и катализ*. – 2023. – Т. 64, № 5. – С. 609-617. Переводная версия: Gul O. O., Polikarpova P. D., Akopyan A. V., Anisimov A. V. Bimetallic heterogeneous catalysts for the oxidation of sulfur-containing compounds with hydrogen peroxide // *Kinetics and Catalysis*. 2023. Т. 64, № 5. С. 627-634.
4. Гуль О.О., Домашкина П.Д., Акопян А.В., Сенявин А.В., Анисимов А.В. Катализаторы на основе оксида вольфрама и Al-SBA-15 для окисления сернистых соединений нефтяного происхождения // *Нефтехимия*. – 2024. – Т. 64, № 2. – С. 163-174.
5. Гуль О.О., Домашкина П.Д., Акопян А.В., Борисов Р.С., Анисимов А.В. Окислительное обессеривание дизельной фракции с использованием катализаторов на основе оксидов переходных металлов, алюминия и SBA-15 // *Химическая технология*. – 2024. – Т. 25, № 9. – С. 333-342.

## Физико-химические характеристики катализаторов

### Mo-SBA-15 и Mo/SBA-15

Анализ текстурных характеристик синтезированных катализаторов и носителей показал, что при использовании метода пропитки не происходит существенного изменения пористой структуры SBA-15. Как носитель, так и катализаторы, по данным метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, относятся к изотермам IV типа с петлей гистерезиса, соответствующим мезопористым материалам (рис. 7). Катализаторы, полученные путем соконденсации, напротив, показали изменение формы и ширины петли гистерезиса при увеличении содержания молибдена, что свидетельствует об искажении структуры пор.



**Рисунок 7.** Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для синтезированных катализаторов и носителя (катализатор, полученный методом пропитки на рисунке обозначен пунктиром)

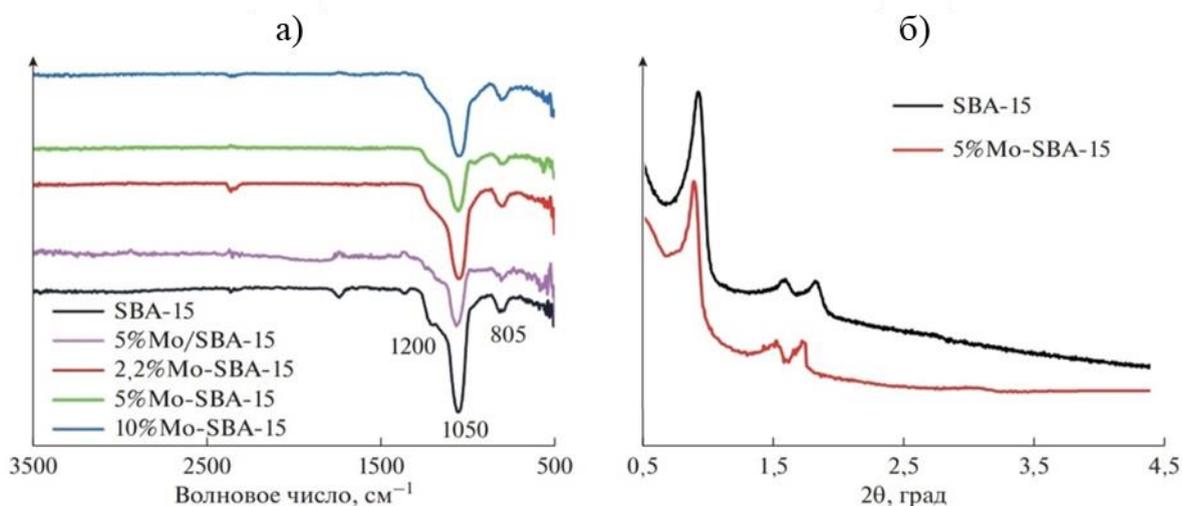
Пропитка носителя гептамолибдатом аммония приводит к уменьшению площади поверхности по сравнению с чистым SBA-15 (табл. 2). Это уменьшение происходит за счет покрытия слоем оксида молибдена мезопористой подложки, уменьшая доступную площадь поверхности. При введении оксида молибдена методом соконденсации текстурные характеристики, такие как площадь поверхности, объем и диаметр пор, остаются приблизительно на уровне чистого SBA-15. Тем не менее, при

увеличении количества активной фазы до 10 мас.% площадь поверхности уменьшается до 483 м<sup>2</sup>/г, что, возможно, связано с экранированием пор SBA-15 оксидом металла [158].

**Таблица 2.** Текстульные параметры синтезированных образцов

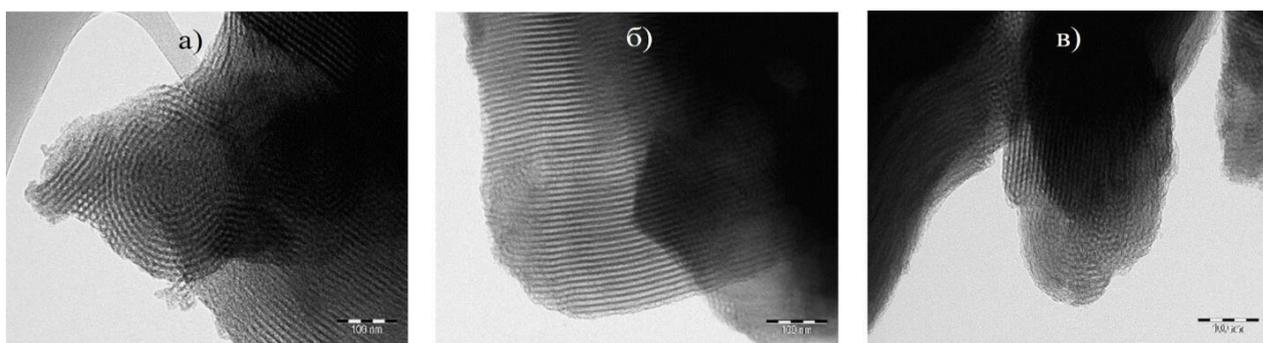
Катализатор	Количество активной фазы молибдена, мас. %	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>пор</sub> , Å
SBA-15	0	682	0,68	48
5%Mo/SBA-15	4,91	643	0,65	43
2,2%Mo-SBA-15	2,18	737	0,71	50
5%Mo-SBA-15	4,85	715	0,68	52
10%Mo-SBA-15	10,72	483	0,48	44

Синтезированные молибденсодержащие катализаторы и носитель SBA-15 были исследованы методом ИК-Фурье спектроскопии (рис. 8а). Уменьшение интенсивности полосы растяжения связей Si–O–H при 1200 см<sup>-1</sup> после введения оксида молибдена позволяет предположить, что поверхность носителя экранируется, а полосы при 1050 и 805 см<sup>-1</sup> соответствуют симметричным и ассиметричным растяжениям связи Si–O–Si [157, 159].



**Рисунок 8.** ИК-Фурье спектры синтезированных образцов и носителя (а), РФА-спектры 5%Mo-SBA-15 и носителя SBA-15 (б)

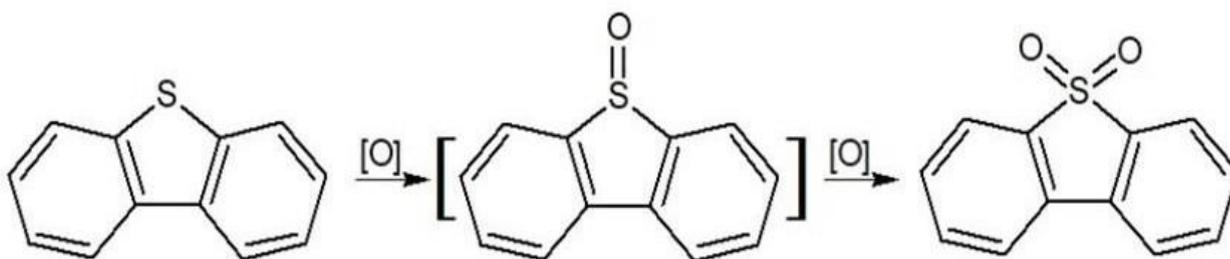
Для определения структурных изменений в катализаторе, синтезированного методом соконденсации, по сравнению с чистым SBA-15, был использован метод рентгенофазового анализа (Рис. 8б). На дифрактограмме РФА на низких углах присутствуют рефлексы при  $1,5^\circ$ , характерные для структуры SBA-15 с гексагональной симметрией  $P6mm$  [160]. Отсутствие четкой фазы оксида молибдена (VI), а также сопоставление полученных дифрактограмм носителя и катализатора свидетельствует о том, что носитель был успешно модифицирован без изменений в его структуре. Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), синтезированных носителя и катализаторов 5%Mo/SBA-15 свидетельствуют о сохранении структуры SBA-15 после модификации оксидами металла (рис. 9).



**Рисунок 9.** Снимки ПЭМ SBA-15(а), 5%Mo/SBA-15 (б) и 5%Mo-SBA-15(в)

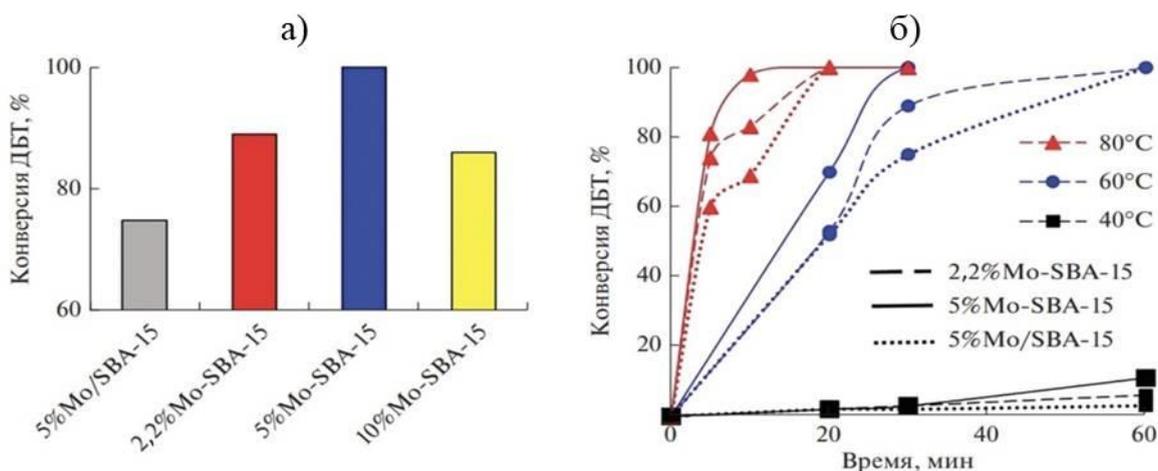
***Окисление модельных углеводородных смесей, содержащих сернистые соединения, в присутствии катализаторов типа Mo-SBA-15 и Mo/SBA-15***

В качестве объекта исследования были выбраны модельные смеси, представляющие собой раствор ДБТ и его алкилзамещенные производные в додекане, поскольку именно такие ароматические серосодержащие соединения труднее всего удалить из нефтяных фракций традиционным методом гидроочистки. На первом этапе синтезированные катализаторы были исследованы в реакции окисления модельной смеси на основе ДБТ в н-додекане с содержанием серы 500 ppm (схема 1). Образование единственного продукта реакции окисления – ДБТ-сульфона – подтверждено методом газовой хроматографии.



**Схема 1.** Окисление ДБТ до ДБТ-сульфона

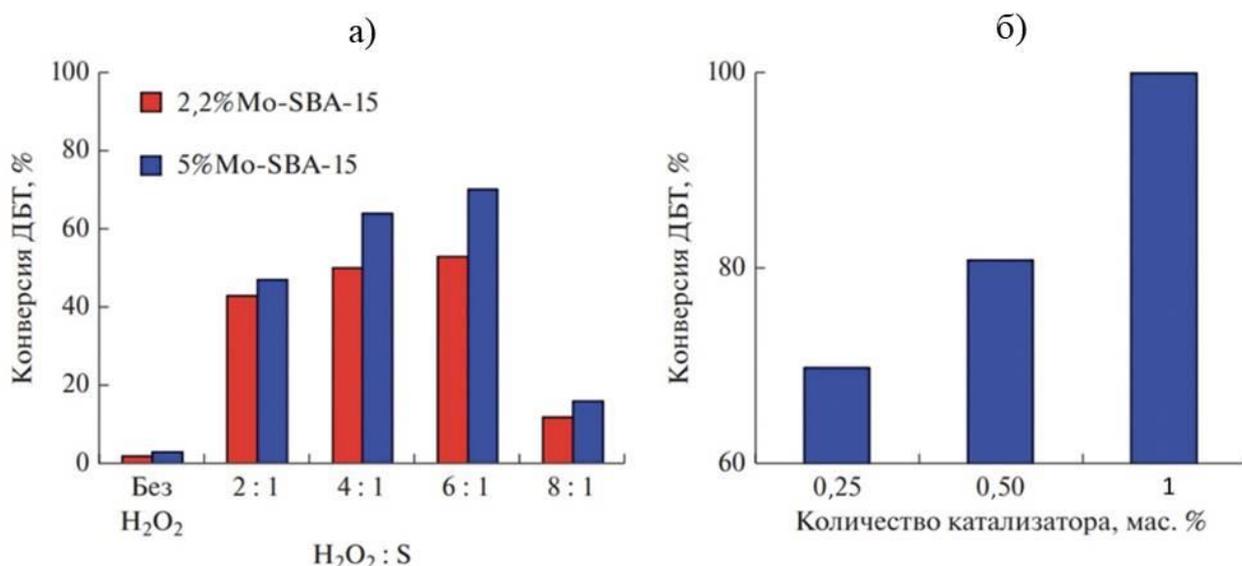
Результаты окисления ДБТ, представленные на рис. 10а, свидетельствуют о том, что катализаторы, полученные методом соконденсации, обладают более высокой каталитической активностью в процессе окисления серосодержащих соединений по сравнению с аналогами, полученными методом пропитки. Содержание металла в количестве 5 мас. % обеспечивает наибольшую конверсию ДБТ, в то время как снижение его количества до 2,2 мас.% оказывается недостаточным для достижения конверсии ДБТ, превышающей 89%. Увеличение содержания металла до 10 мас.% также приводит к снижению конверсии, возможно, из-за высокой скорости разложения пероксида водорода в присутствии избытка молибдена, что препятствует окислению ДБТ.



**Рисунок 10.** Зависимость конверсии ДБТ от метода синтеза катализатора и количества металла (а), температуры и времени реакции (б). Условия окисления:  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ , 0,5 мас. % катализатора, 10 мин (а);  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$ , 0,5 мас. % катализатора (б)

Повышение температуры от 40°C до 60°C за счет увеличения скорости диффузии субстрата к активным центрам увеличивает конверсию ДБТ (рис. 10б), достигая 100% за 30 мин, в то время как при 80°C полное окисление возможно за 10 минут при использовании катализатора 5%Mo-SBA-15. При сравнении результатов, полученных для моно- и биметаллических катализаторов, можно сделать вывод, что метод синтеза катализатора существенно влияет на процесс окисления, и катализатор, полученный методом соконденсации, наиболее активен.

Исследование влияние количества окислителя – пероксида водорода – на конверсию ДБТ представлено на рис. 11а. В течение 20 мин при шестикратном избытке пероксида водорода удается достичь полной конверсии ДБТ. Однако увеличение количества окислителя до восьмикратного избытка приводит к снижению конверсии ДБТ. Это связано с гидрофильной природой катализатора: в присутствии значительного количества воды, которая входит в состав реакционной смеси, наблюдается агрегация частиц катализатора, что закрывает доступ к активным центрам. В отсутствие окислителя наблюдается минимальная конверсия ДБТ на уровне 1-3%, в основном за счёт адсорбции в порах катализатора.

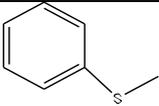
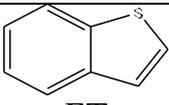
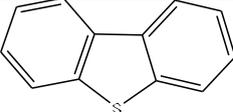
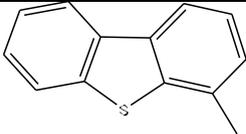
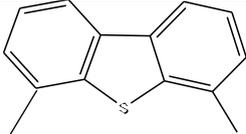


**Рисунок 11.** Влияние количества окислителя (а) и катализатора 5% Mo-SBA-15 (б) на конверсию ДБТ. Условия окисления:  $T = 60^\circ C$ , 0,5 мас. % катализатора, 20 мин (а);  $H_2O_2 : S = 6:1$ ,  $T = 80^\circ C$ , 5 мин (б)

На рис. 11б представлена зависимость между количеством катализатора и конверсией ДБТ: уменьшение содержания катализатора приводит к снижению конверсии ДБТ, что, связано с малой концентрацией пероксидных комплексов [91], формирующихся на поверхности катализатора в процессе реакции окисления в течение 5 мин. Достижение 100% конверсии ДБТ всего за 5 мин при содержании катализатора 1 мас. % свидетельствует о высокой его активности в процессе окислительного обессеривания модельной углеводородной смеси.

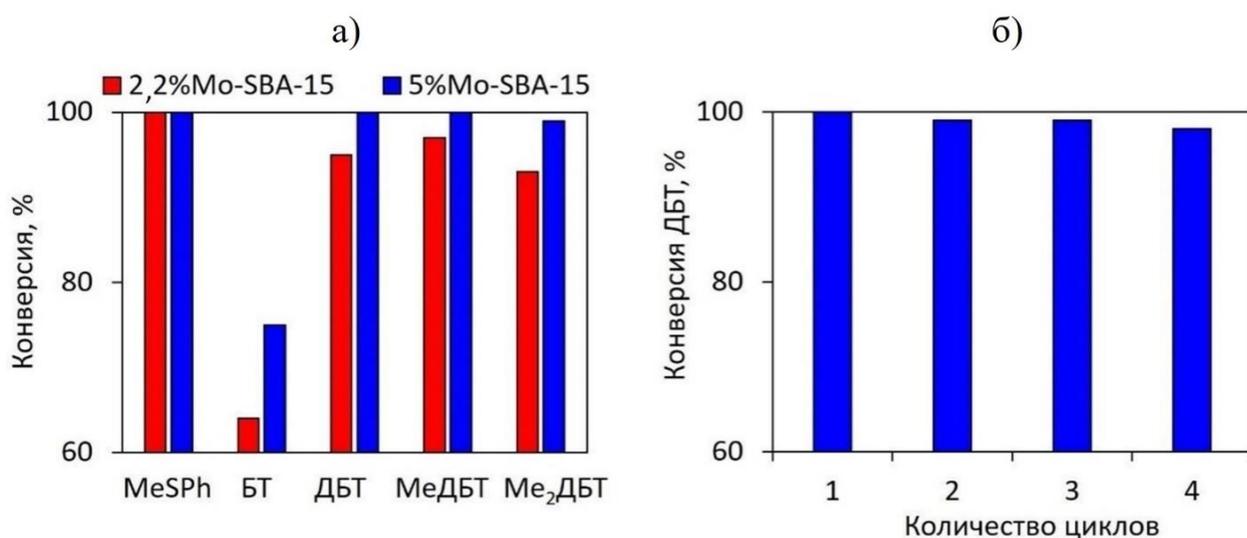
Каталитическая активность образцов 2,2% Mo-SBA-15 и 5% Mo-SBA-15 была исследована на модельных смесях на основе MeSPh, БТ, ДБТ, MeДБТ и Me<sub>2</sub>ДБТ (рис. 12а). В ряду MeSPh > ДБТ > MeДБТ > Me<sub>2</sub>ДБТ > БТ активность катализатора снижается, что связано с изменением электронной плотности на атоме серы (табл. 3).

**Таблица 3.** Значения электронной плотности на атоме серы [10]

Субстрат	Электронная плотность на атоме серы
 MeSPh	5,915
 BT	5,739
 ДБТ	5,758
 4-МДБТ	5,759
 4,6-ДМДБТ	5,760

Образующиеся в процессе окисления сульфоны способны сорбироваться в порах катализатора, и это может приводить к его дезактивации. Поэтому катализатор 5%Mo-SBA-15 подвергали регенерации отделением от реакционной смеси с последующим отжигом при 550°C.

Результаты исследования (рис. 12б) свидетельствуют о том, что катализатор не теряет свою активность в течение 4 циклов.



**Рисунок 12.** Конверсия серосодержащих соединений в присутствии катализаторов 2,2%Mo-SBA-15 и 5%Mo-SBA-15 (а); стабильность катализатора 5%Mo-SBA-15 в реакции окисления ДБТ в течение нескольких циклов реакции–регенерации (б). Условия окисления:  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$  (а),  $T = 80^\circ\text{C}$ , 1 мас. % катализатора, 5 мин (а);  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ , 0,5 мас. % катализатора, 5 мин (б)

Синтезированный методом соконденсации молибденсодержащий SBA-15 обладает высокой эффективностью в процессе окисления серосодержащих соединений, однако для него присутствует проблема вымывания металла из состава катализатора в процессе реакции (табл. 4). По этой причине далее катализаторы были синтезированы методом пропитки по влагеомкости, для которых процесс вымывания металла не столь значителен, как для катализаторов, полученных соконденсацией.

**Таблица 4.** Элементный анализ катализаторов на основе SBA-15

Катализатор	Теоретическое количество металла, мас. %	Экспериментальное количество, металла, мас. %	Экспериментальное количество металла после 5 циклов реакции, мас. %
5%Mo-SBA-15	5	4,6	2,1
5%Mo/SBA-15	5	4,5	3,9

#### 4.2 Окислительное обессеривание в присутствии катализаторов типа Me/Mo/SBA-15

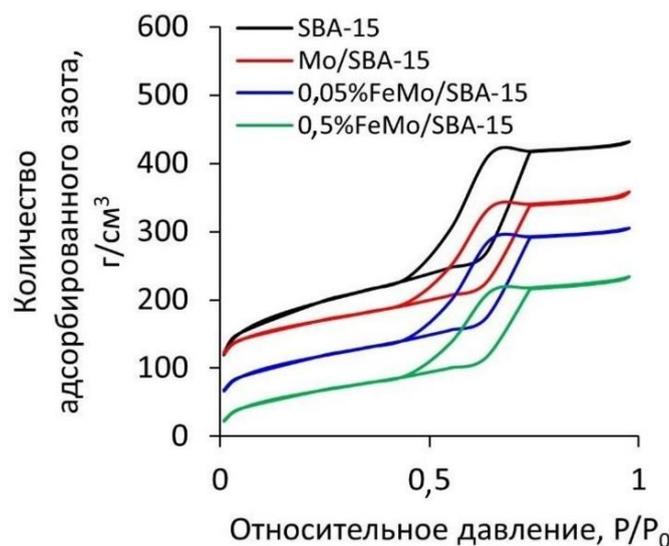
Для увеличения каталитической активности молибденсодержащий катализатор модифицировали оксидами различных переходных металлов. Для определения наиболее эффективного металла было проведено сравнение каталитической активности с использованием образцов, содержащих железо, кобальт, марганец или никель. Эти металлы взаимодействуют с пероксидом водорода по другому механизму и генерируют образование активных радикалов, способных окислять серосодержащие соединения. Биметаллические катализаторы, содержащие кобальт, медь, никель и марганец, были синтезированы методом пропитки молибденсодержащего SBA-15. В процессе синтеза использовались соли металлов, которые при прокаливании превращались в оксиды. Содержание металлов варьировалось в диапазоне от 0,5 до 2 мас.% (табл. 5).

**Таблица 5.** Влияние состава катализатора и количества активного компонента на конверсию ДБТ. Условия окисления: T= 60°C, t=30 мин, 0,5 мас.% кат., H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:S=6:1

Катализатор	Количество второго металла, мас.%	
	0,5	2
	Конверсия ДБТ, %	
Fe/5%Mo/SBA-15	63	12
Cu/5%Mo/SBA-15	43	9
Co/5%Mo/SBA-15	51	14
Ni/5%Mo/SBA-15	32	26
Mn/5%Mo/SBA-15	7	0

Как видно из данных, представленных в табл. 5, наибольшая конверсия органического соединения серы достигается при использовании молибденсодержащего катализатора, модифицированного оксидом железом. Кроме того, было обнаружено, что снижение содержания железа в составе катализатора от 2 до 0,5 мас. % приводит к росту конверсии ДБТ.

Текстурные свойства синтезированных моно- и биметаллических катализаторов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и сравнивались с аналогичными данными для чистого носителя SBA-15 (рис. 13). Изотермы всех образцов катализаторов относятся к IV типу с выраженной петлей гистерезиса, что подтверждает их мезопористую структуру.



**Рисунок 13.** Изотермы адсорбции-десорбции катализаторов и носителя, полученные методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота

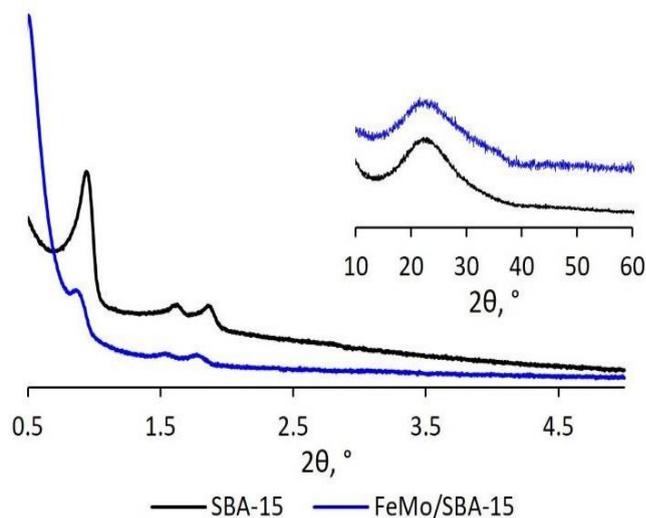
Текстурные характеристики, представленные в табл. 6, подтверждают, что нанесенная активная фаза не приводит к значительному изменению в структуре SBA-15. Однако в связи с экранированием поверхности носителя частицами активной фазы наблюдается небольшое снижение удельной площади поверхности, диаметра и объема пор [102].

**Таблица 6.** Экспериментальные параметры носителя SBA-15 и синтезированных моно- и биметаллических катализаторов

Катализаторы	$S_{уд}, м^2/г$	$V_{пор}, см^3/г$	$D_{пор}, \text{Å}$
SBA-15	580	0,532	41
Mo/SBA-15	379	0,422	42
0,05%FeMo/SBA-15	363	0,420	41
0,5%FeMo/SBA-15	328	0,373	42

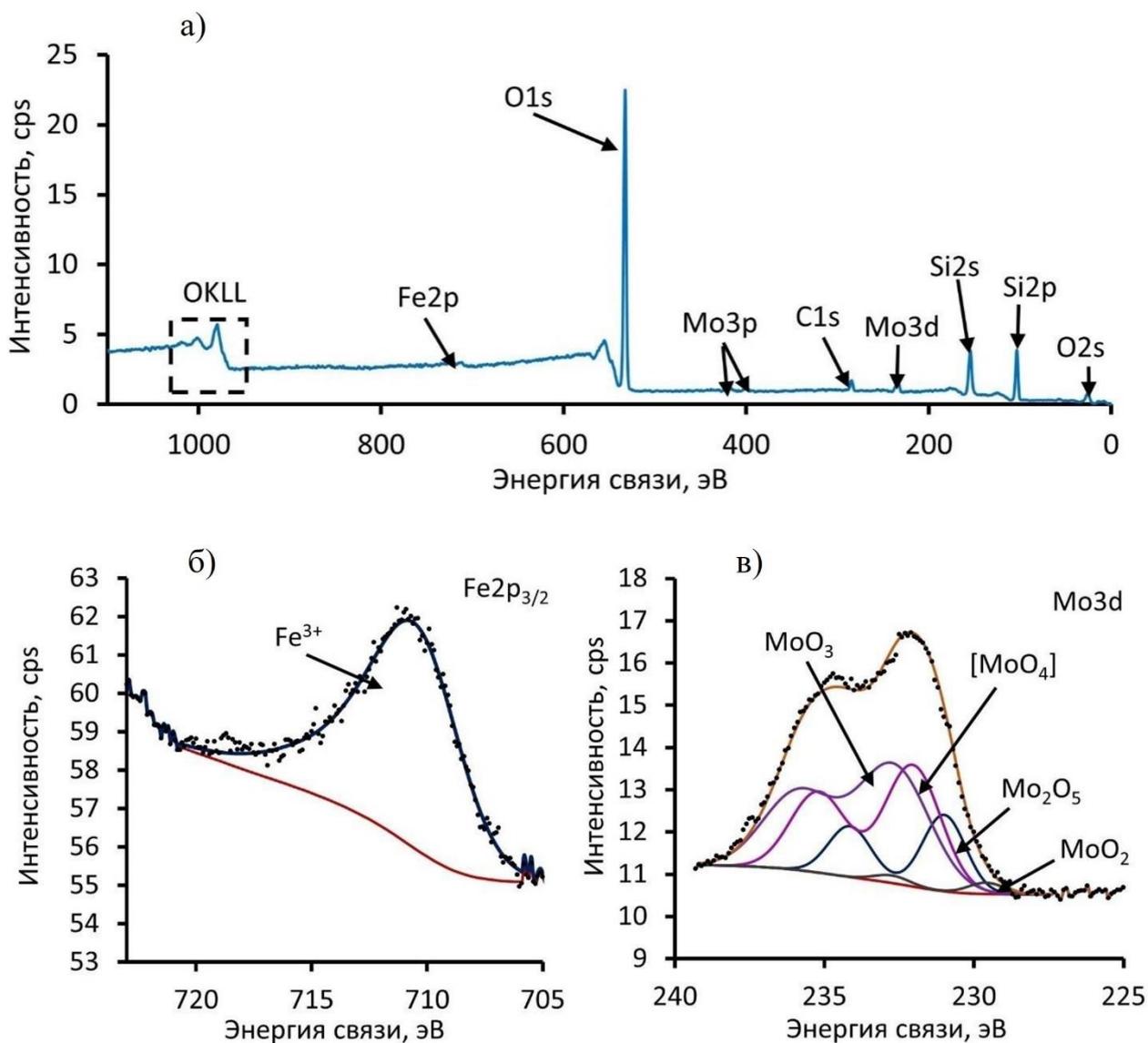
Чтобы определить фазовый состав биметаллического катализатора, содержание железа в нем было увеличено до 5 мас.%, поскольку ограничения чувствительности используемых методов препятствуют анализу при низких содержаниях металлов. Фазовый состав как синтезированного биметаллического катализатора, так и материала-носителя был исследован методом РФА. На малых углах в области 1, 1,5 и 1,8° присутствуют

рефлексы, характерные для SBA-15. При этом отсутствуют рефлексы характерные для оксидов нанесенных металлов. Таким образом, данные полученные на рис. 14 свидетельствуют о высокой дисперсности активной фазы.



**Рисунок 14.** РФА-спектры SBA-15 и FeMo-SBA-15

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было исследовано электронное состояние и состав активной фазы 5%FeMo/SBA-15 (рис. 15а). В составе катализатора были обнаружены кислород, кремний, углерод, молибден и железо. Пик Fe 2p<sub>3/2</sub>, указывающий на связь Fe-O, наблюдался при 710,8 эВ (рис. 15б). В спектрах внутреннего уровня обнаружен интенсивный пик молибдена 3d<sub>5/2</sub> при 232,5 эВ, который соответствует Mo<sup>6+</sup>, пики при 232,2 эВ, 231,1 эВ и 229,7 эВ относятся к MoO<sub>4</sub>, Mo<sup>+5</sup> и Mo<sup>+4</sup> соответственно (рис. 15в) [160,161].



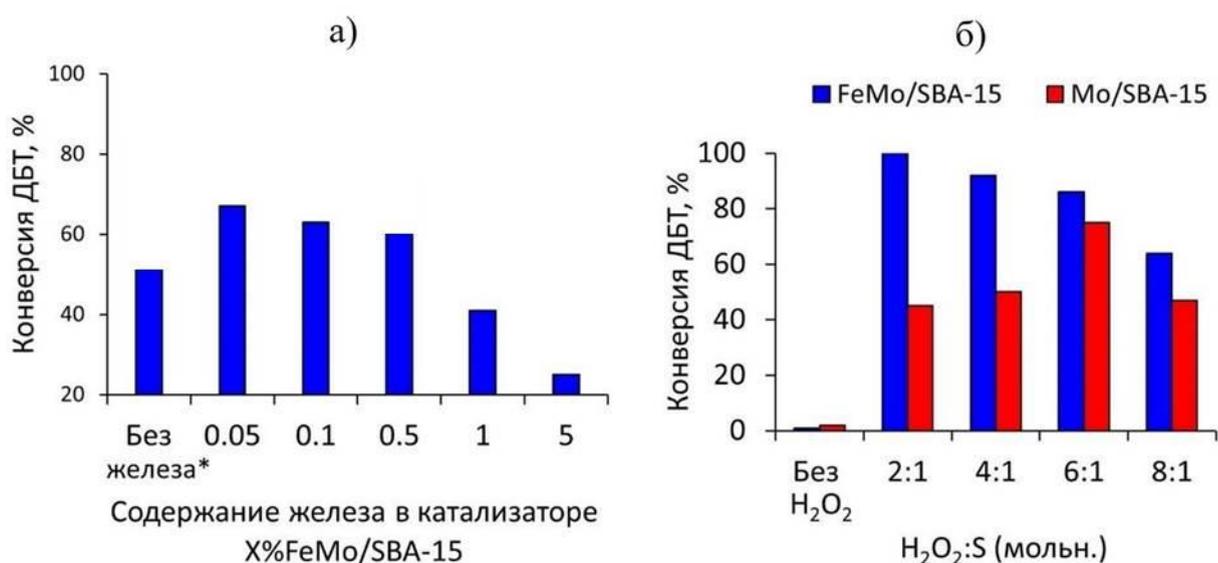
**Рисунок 15.** Обзорный спектр РФЭС 5%FeMo/SBA-15 (а). Спектр внутреннего уровня Fe 2p(б) и Mo 3d (в).

Присутствие фазы  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  в катализаторе FeMo/SBA-15 было подтверждено методом РФЭС. В биметаллических системах перенос электронов происходит от менее электроотрицательного металла к более электроотрицательному металлу. Учитывая, что электроотрицательность железа составляет 1,83, а молибдена - 2,16, железо в фазе  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  находится в электронодефицитном состоянии. Это явление переноса электронов изменяет прочность связь Fe–O [161,162]. Из литературных источников известно, что  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  обладает меньшей активностью при окислительном обесщивании по сравнению с чистым оксидом железа (III) и

оксидом молибдена (VI). Это означает, что при повышении содержания железа в катализаторе увеличивается доля менее активной фазы  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , что негативно сказывается на конверсии серосодержащих органических соединений [163].

Поскольку при уменьшении содержания железа в составе молибденсодержащего SBA-15 наблюдается рост конверсии ДБТ, было решено синтезировать катализатор с еще меньшей концентрацией железа 0,05 мас.% (рис. 16а). Такое содержание железа оказалось наиболее оптимальным для достижения высокой степени конверсии [102].

Важно отметить, что при окислительном обессеривании в присутствии бифункционального катализатора, содержащего молибден и железо, наряду с окислением ДБТ происходит и разложение пероксида водорода [164]. При исследовании влияния количества окислителя на конверсию ДБТ, было обнаружено, что эффективность бифункционального катализатора достигает максимума при двукратном избытке окислителя (рис. 16б). Дальнейшее увеличение концентрации пероксида водорода приводит к снижению конверсии ДБТ из-за ускоренного разложения окислителя пероксида водорода с образованием воды, которая ингибирует окисление ДБТ. Избыток воды также может способствовать частичному разрушению проявляющейся гидрофильной структуры катализатора и блокированию активных центров [164].



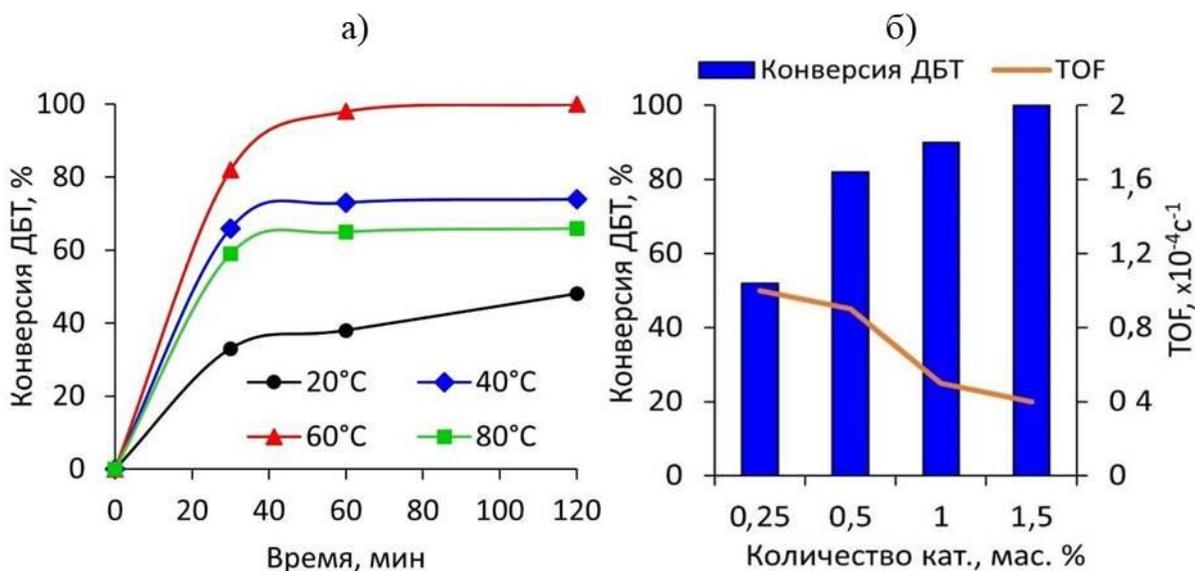
**Рисунок 16.** а) Влияние содержания железа в катализаторе на конверсию ДБТ; \*синтезированный ранее, Mo/SBA-15 [104]; б) Влияние количества пероксида водорода и состава катализатора на конверсию ДБТ. Условия окисления: а) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : S = 6 : 1, T = 60°C, 0,5 мас. % катализатора, 30 мин; б) T = 60°C, 0,5 мас. % катализатора, 60 мин

Полученные результаты (рис. 16б) подчеркивают преимущества биметаллического катализатора FeMo/SBA-15, который обеспечивает высокую степень конверсии ДБТ даже при двукратном избытке пероксида водорода. Введение железа в состав молибденового катализатора позволяет значительно снизить расход окислителя без снижения эффективности процесса, что делает его перспективным для промышленного применения.

В отличие от предыдущих исследований с использованием монометаллического Mo/SBA-15 [104] реакция окислительного обессеривания в присутствии биметаллического катализатора протекает даже при комнатной температуре (рис. 17а). Оптимальной температурой реакции окисления для достижения полной конверсии ДБТ оказывается 60°C. Повышение температуры до 80°C нецелесообразно, так как это приводит к снижению конверсии, из-за высокой скорости разложения пероксида водорода [165].

На рис. 17б показано, что увеличение количества катализатора до 1,5

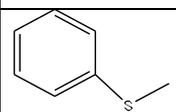
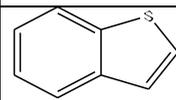
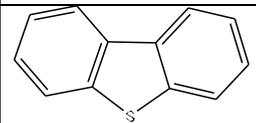
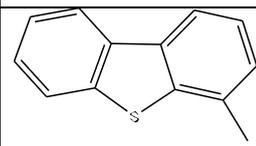
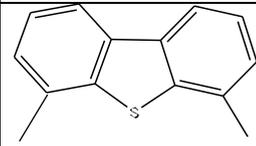
мас.% позволяет достичь полного окисления ДБТ в течение 30 минут. Расчет TOF позволил оценить активность катализатора и определить оптимальную концентрацию, при которой достигается максимальная эффективность окисления. Таким образом, дальнейшее увеличение концентрации катализатора нецелесообразно, поскольку значение TOF при увеличении содержания катализатора от 1 до 1,5 мас.% меняется не значительно.



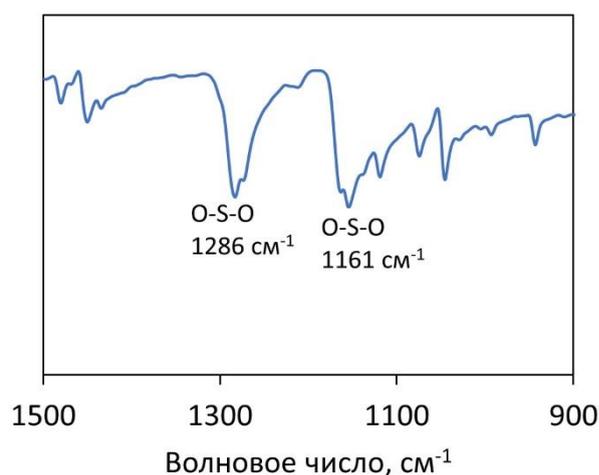
**Рисунок 17.** а) Влияние температуры на конверсию ДБТ; б) Влияние количества катализатора FeMo/SBA-15 на конверсию ДБТ и TOF, с<sup>-1</sup>. Условия окисления: а) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:S = 2:1, 0,5 мас. % катализатора FeMo/SBA-15, 60 мин; б) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:S = 2:1, T=60°C, 30 мин

Активность катализатора FeMo/SBA-15 также была исследована при окислении различных серосодержащих соединений (табл. 7). Также, как и при использовании монометаллического катализатора Mo/SBA-15, так и в случае FeMo/SBA-15 наименьшая конверсия была достигнута при окислении БТ, так как это соединение обладает наименьшей электронной плотностью на атоме серы по сравнению с другими производными БТ [166].

**Таблица 7.** Окисление различных сероорганических соединений. Условия окисления:  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 2:1$ ,  $T=60^\circ\text{C}$ , 0,5 мас. %, 60 мин

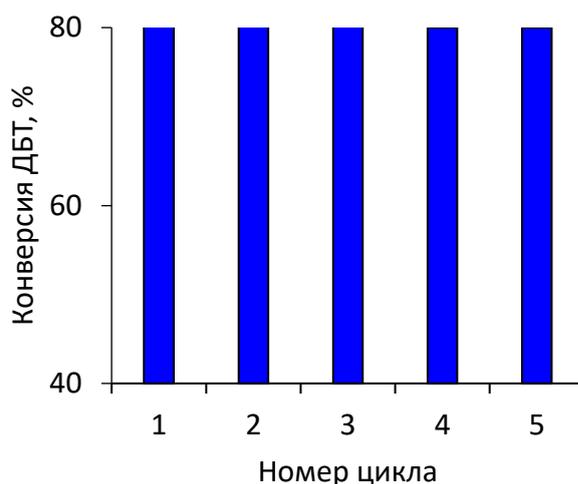
Субстрат	Конверсия, %
 MeSPh	100
 БТ	51
 ДБТ	100
 4-МДБТ	98
 4,6-ДМДБТ	95

Возможность повторного использования гетерогенных катализаторов является важнейшим аспектом их практического применения. Чтобы оценить способность катализатора FeMo/SBA-15 к регенерации, его состав был проанализирован с помощью ИК-спектроскопии до и после реакции окисления (рис. 18).



**Рисунок 18.** ИК-Фурье спектр ДБТ-сульфонов в порах катализатора FeMo/SBA-15 после реакции окисления ДБТ

Наличие характерных полос поглощения при 1286 и 1161 см<sup>-1</sup>, соответствующих симметричным и ассиметричным колебаниям связи O←S→O, подтверждает присутствие ДБТ-сульфонов в порах [167,168] катализатора после его использования. Важным аспектом процесса окислительного обессеривания является возможность повторного использования катализатора, это позволяет не только снизить затраты на материалы, но и повысить устойчивость процесса. Вместе с тем, сульфоны могут адсорбироваться на поверхности катализатора, что негативно сказывается на его активности при последующих реакциях. Поэтому для обеспечения эффективного окисления необходимо проводить промывку катализатора от сульфонов перед его повторным использованием. Это позволит восстановить каталитическую активность и обеспечить стабильность процесса в течение нескольких циклов реакции. Для удаления продуктов окисления и восстановления активности катализатора был разработан процесс регенерации, включающий промывку катализатора ацетоном с последующей сушкой на воздухе. Результаты пяти последовательных циклов реакции регенерации показали, что катализатор FeMo/SBA-15 сохраняет высокую активность на протяжении всего исследования (рис. 19).



**Рисунок 19.** Реакционная способность катализатора в реакции окисления ДБТ в течение 5 циклов. Условия окисления:  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 2:1$ , 0,5 мас. % катализатора FeMo/SBA-15, 30 мин

### **4.3 Окислительное обессеривание в присутствии катализаторов типа W/Al-SBA-15**

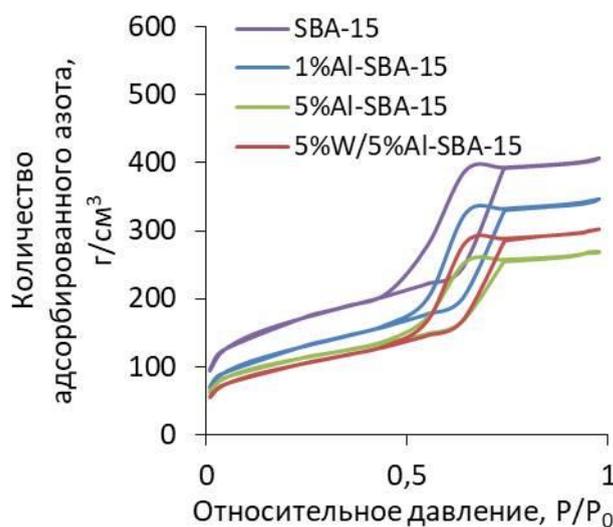
#### ***Физико-химические характеристики катализаторов типа W/Al-SBA-15***

Создание биметаллических катализаторов предполагает введение таких соединений металлов, которые бы обеспечивали усиление активности одного из них в нужном направлении за счет реализации различных механизмов реакции. Из литературных источников известно, что кислая среда активирует процесс окисления сернистых соединений [10]. Поэтому в качестве одного из металлов для введения в состав катализатора был выбран алюминий, считающийся наиболее подходящим металлом для модификации SBA-15 с целью повышения его кислотности. Ионы алюминия способны встраиваться в структуру мезопористого SBA-15, замещая ионы кремния, тем самым увеличивая кислотность носителя [160]. Замена ионов кремния алюминием образует новые кислотные центры, а молибден, выбранный в качестве второго металла, способствует формированию активных пероксокомплексов при использовании пероксида водорода или алкилгидропероксидов.

Для сравнения каталитической активности с молибденсодержащим Al-

SBA-15 были синтезированы катализаторы, содержащие другой наиболее изученный и перспективный металл для окислительного обессеривания – вольфрам. Такие катализаторы в своем составе содержат вольфрам в концентрациях 2,5, 5 и 10 мас.%, алюминий присутствует в концентрациях 1 и 5 мас.%.

Для определения структуры носителя с различным содержанием алюминия и вольфрама был использован метод, основанный на адсорбции-десорбции азота при низких температурах. Все синтезированные образцы обладают изотермами IV типа с характерной петлей гистерезиса, указывающей на наличие мезопористой структуры (рис. 20).



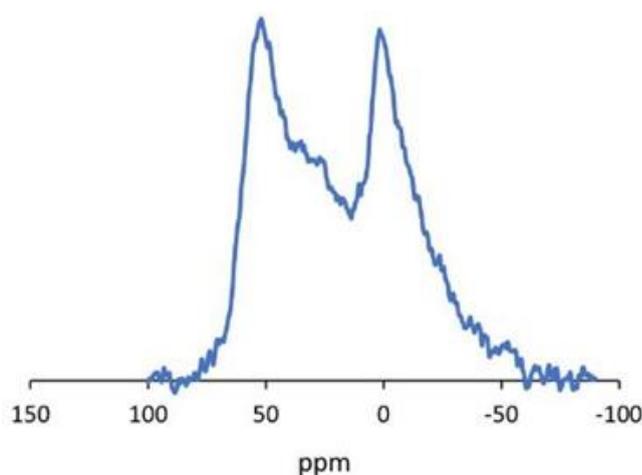
**Рисунок 20.** Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота

При нанесении металлов на мезопористый SBA-15 наблюдается снижение величин таких параметров, как площадь поверхности, объем и размер пор, что связано с экранированием поверхности носителя оксидами металла (табл. 8). Добавление алюминия к носителю значительно повышает кислотность катализатора: увеличение содержания алюминия с 1 мас.% до 5 мас.% приводит к росту кислотности с 0,394 до 0,533 ммоль NH₃/г, в то время как кислотность SBA-15, содержащего только оксид вольфрама составляет только 0,032 ммоль NH₃/г.

**Таблица 8.** Экспериментальные параметры носителя и синтезированных катализаторов

Катализатор	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{пор}$ , Å <sup>0</sup>
SBA-15	581	0,531	46
1% Al-SBA-15	439	0,464	45
2,5% W/1% Al-SBA-15	415	0,442	45
5% W/1% Al-SBA-15	402	0,435	44
10% W/1% AlSBA-15	371	0,423	43
5% Al-SBA-15	381	0,431	46
2,5% W/5% Al-SBA-15	369	0,429	45
5% W/5% Al-SBA-15	354	0,427	45
10% W/5% Al-SBA-15	327	0,421	44

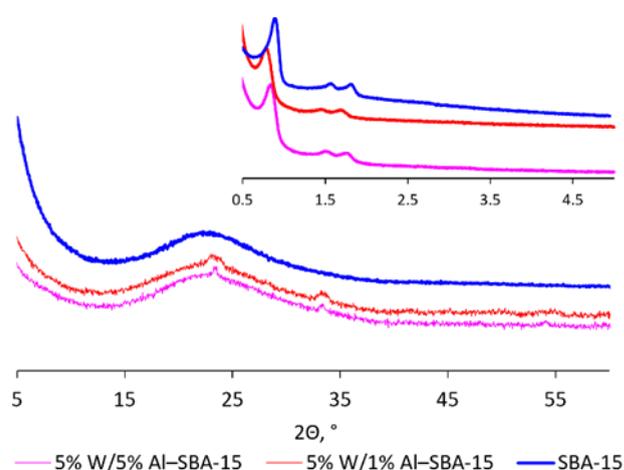
Методом спектроскопии ЯМР  $Al^{27}$  (рис. 21) было исследовано локальное окружение алюминия в образцах Al-SBA-15. ЯМР-сигнал при 0 ppm указывает на присутствие алюминия в виде октаэдров  $AlO_6$  в окружении шести атомов кислорода, сигнал при 50 ppm соответствует тетраэдрам  $AlO_4$  [169].



**Рисунок 21.** ЯМР  $Al^{27}$  спектр катализатора 5% Al-SBA-15

При изучении фазового состава вольфрамсодержащих катализаторов и носителя SBA-15 методом РФА было установлено, что в области малых

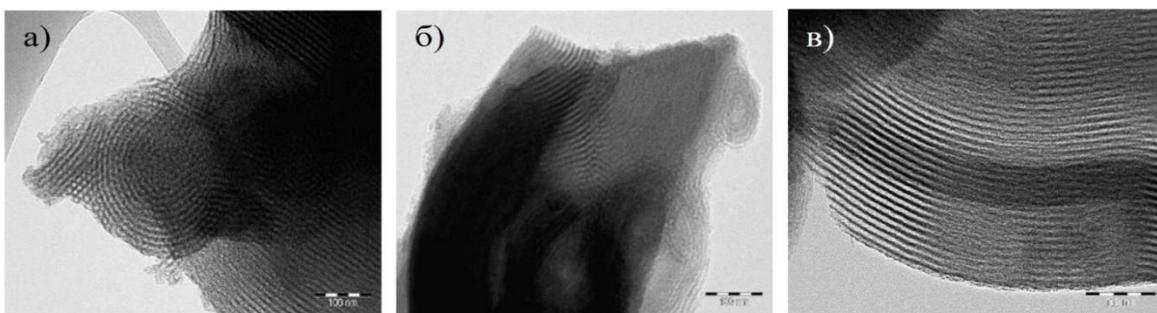
углов около  $1^\circ$ ,  $1,5^\circ$  и  $1,8^\circ$  присутствуют полосы, характерные для гексагональных пор в структуре SBA-15 с симметрией  $P6mm$  (рис. 22). На дифрактограмме в области углов  $2\theta^\circ$  не было обнаружено полос алюминия, что говорит о высокой дисперсии вольфрама и отсутствии кристаллических фаз оксида этого элемента. В области  $20^\circ$ – $25^\circ$  присутствует полоса, характерная для аморфного силиката (рис. 22), подтверждающая аморфную структуру мезопористого силиката [170,171]; также в области  $30^\circ$ – $33^\circ$  присутствует полоса, характерная для фазы оксида вольфрама  $WO_3$  с гексагональной структурой [172].



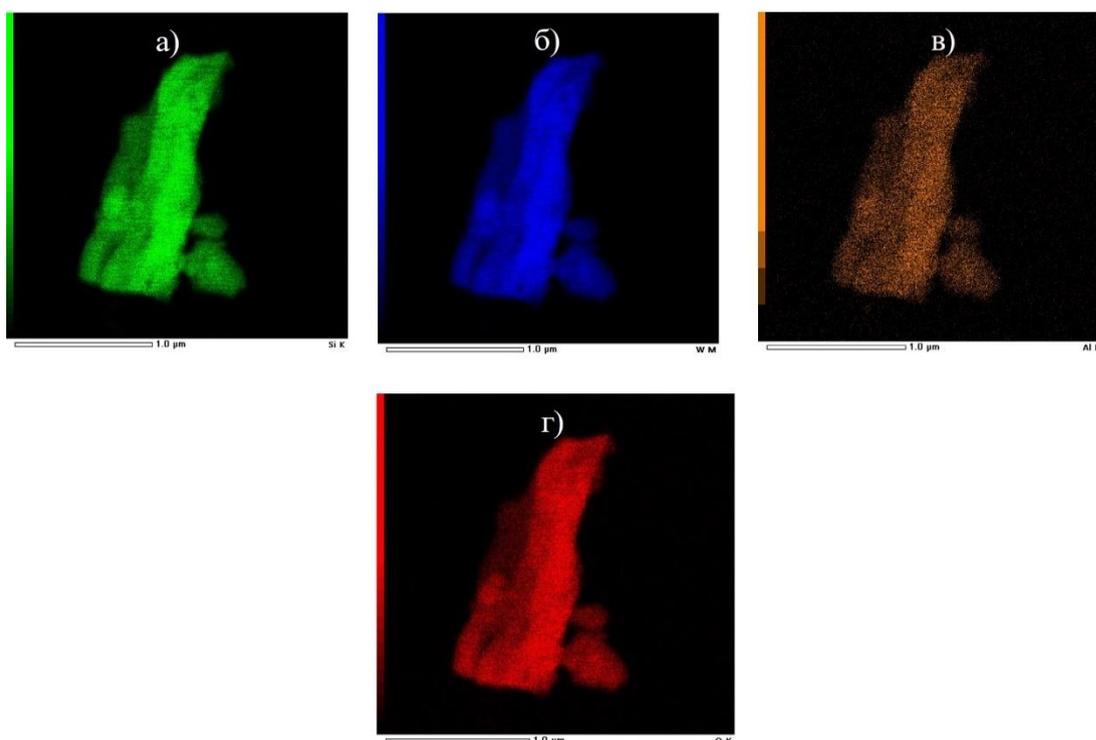
**Рисунок 22.** Рентгенограммы катализаторов и носителя SBA-15

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было показано, что полученные катализаторы обладают упорядоченной гексагональной структурой с системой параллельных каналов (рис. 23). На микрофотографиях ПЭМ видно, что частицы оксида вольфрама равномерно распределены в порах носителя Al-SBA-15, что указывает на высокую дисперсность оксида вольфрама на поверхности носителя, поскольку отдельных кристаллов оксида вольфрама не наблюдается [103].

Элементное картирование методом ПЭМ подтвердило однородное распределение кремния (рис. 24а), вольфрама (рис. 24б) и алюминия (рис. 24в) в мезопорах носителя. Присутствие в спектрах только сигналов кислорода (рис. 24г) и отсутствие других примесей свидетельствует о высокой чистоте синтезированных образцов.

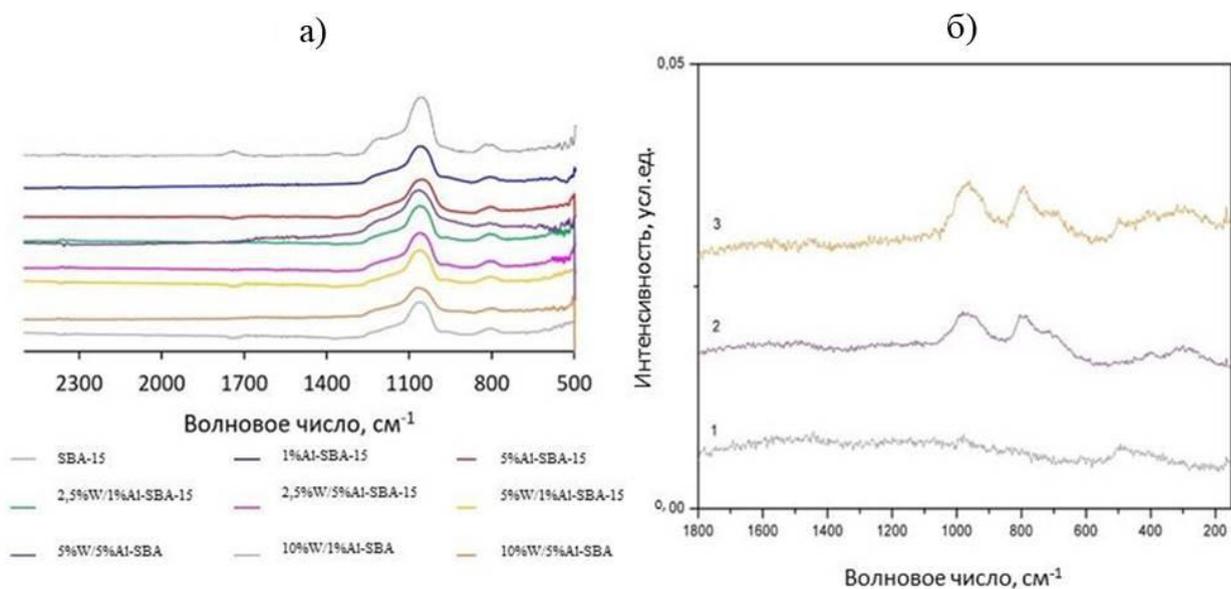


**Рисунок 23.** Снимки ПЭМ а) SBA-15, б) 5% W/1% Al-SBA-15 и в) 5% W/5% Al-SBA-15



**Рисунок 24.** Снимки ПЭМ с картированием катализатора 5% W/5% Al-SBA-15 с распределением элементов: а) кремний; б) вольфрам; в) алюминий; г) кислород

Методом ИК-Фурье спектроскопии (рис. 25а) были исследованы функциональные группы, входящие в состав катализатора. На полученных ИК-спектрах полосы при  $805\text{ см}^{-1}$ ,  $980\text{-}1050\text{ см}^{-1}$  соответствуют симметричным и асимметричным колебаниям связей Si-O-Si [173], полоса при  $960\text{-}980\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям связи Si-O-M, а изменения ее интенсивности связаны со взаимодействием атомов металла с группами Si-O [174].



**Рисунок 25.** ИК-Фурье (а) и КР-спектры (б) катализаторов W/Al-SBA-15 и носителя SBA-15: 1-SBA-15; 2 – 5% W/5% Al-SBA-15; 3 – 10% W/5% Al-SBA-15

Катализаторы 5% W/5% Al-SBA-15 и 10% W/5% Al-SBA-15 были исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния для подтверждения присутствия активных центров оксида вольфрама в составе катализатора. В полученных спектрах обнаружены слабые широкие полосы с максимумами  $965\text{ см}^{-1}$  (и плечом  $\sim 930\text{ см}^{-1}$ ),  $792$  и  $695\text{ см}^{-1}$ , а также широкая полоса в области  $300\text{ см}^{-1}$  (рис. 25б) [175], которые соответствуют антисимметричным и симметричным валентным, а также деформационным колебаниям связей W-O-W. Наблюдаемые сдвиги в частотах колебаний по сравнению с кристаллическим оксидом  $\text{WO}_3$ , наряду со значительным расширением полос, указывают на высокую дисперсность оксида вольфрама и образование кластеров различной природы на поверхности Al-SBA-15 [176].

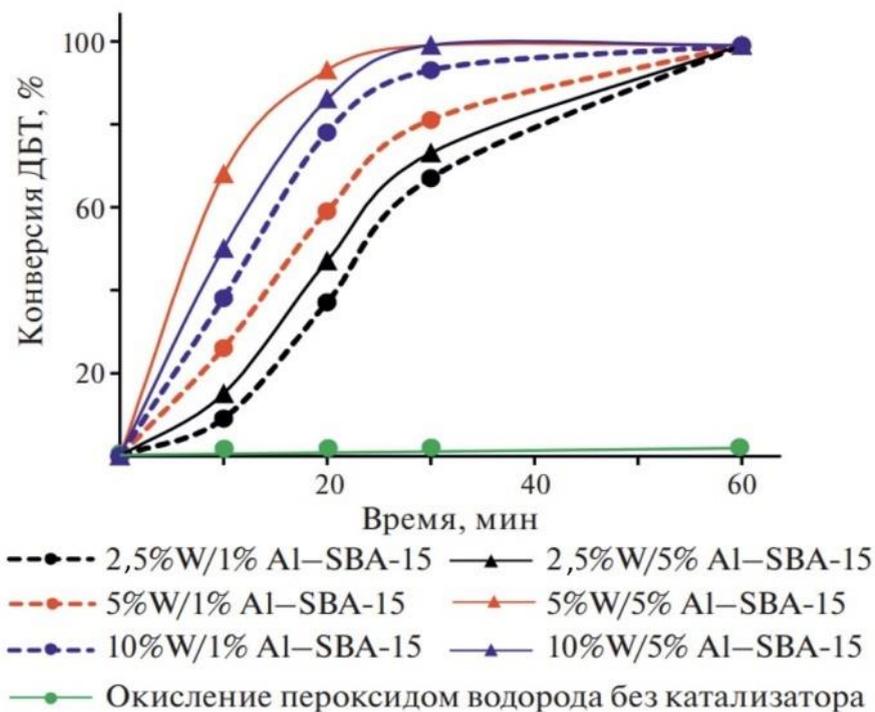
Таким образом, проведенные физико-химические исследования состава и структуры синтезированных катализаторов позволили определить их основные параметры, выявить наличие кислотных центров и подтвердить наличие на поверхности носителя соединений металлов.

В данном разделе рассматриваются катализаторы, содержащие кислотную компоненту в составе мезопористого носителя SBA-15, и их активность в сравнении с катализаторами на основе молибдена и вольфрама. В табл. 9 представлены данные о сравнении активности ранее синтезированного катализатора, содержащего 5 мас.% молибдена, и катализатора, содержащего 5 мас.% вольфрама. Кроме того, было проанализировано влияние содержания алюминия в катализаторе на конверсию ДБТ. Сравнительный анализ полученных результатов показал, что удельная каталитическая активность вольфрамсодержащего катализатора при окислении ДБТ в два раза выше, чем у его молибденового аналога (табл. 9). Таким образом, катализатор на основе вольфрама демонстрирует высокую эффективность при окислении серосодержащих соединений.

**Таблица 9.** Зависимость конверсии ДБТ от состава катализатора. Условия окисления:  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$  (мольн.), 0,5 мас. % катализатора, 60°C, 30 мин

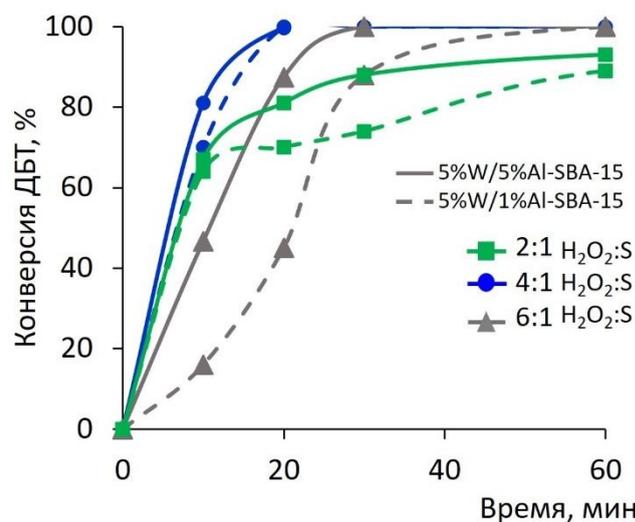
Активная фаза	Конверсия ДБТ, %		$K_{\text{уд}}, 10^{-4} \text{ c}^{-1}$
	Носитель		
	SBA-15	1% Al-SBA-15	
5% Mo	67	89	2,2
5% W	78	100	4,1

Анализ зависимости между составом катализатора и его активностью (рис. 26) показал, что повышенная кислотность реакционной среды, достигаемая за счёт присутствия в составе катализатора алюминия, и более высокое содержание вольфрама увеличивают скорость окисления. В частности, использование катализатора, содержащего 10 мас.% W и 5 мас.% Al, привело к полному окислению ДБТ в течение 30 мин. Снижение концентрации вольфрама до 5 мас.% в 5%-ном катализаторе Al-SBA-15 не оказало существенного влияния на эффективность, поскольку сопоставимые результаты были достигнуты за то же время.



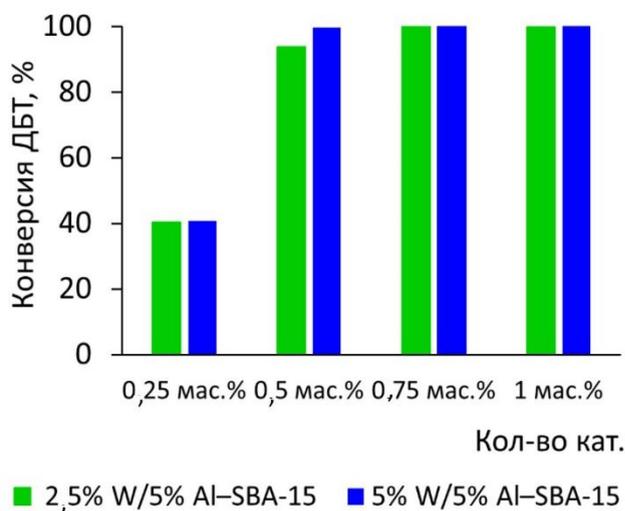
**Рисунок 26.** Сравнение активности катализаторов. Условия окисления:  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$  (мольн.), 0,5 мас. % катализатора,  $60^\circ\text{C}$ ,

Для определения оптимального количества окислителя проводилось варьирование его содержания от двух- до шестикратного избытка по отношению к общей сере. За 30 мин реакции удается достичь полного окисления ДБТ при использовании катализатора 5% W/5% Al-SBA-15 и при четырехкратном избытке окислителя пероксида водорода (рис. 27); снижение количества окислителя в два раза недостаточно для достижения той же активности катализатора. Кислый катализатор демонстрирует более высокую активность по сравнению с катализатором без алюминия благодаря большему содержанию кислотных центров Льюиса, но при увеличении количества окислителя в шесть раз наблюдается агрегация катализатора, что препятствует процессу окисления из-за недоступности активных центров.



**Рисунок 27.** Зависимость конверсии ДБТ от содержания алюминия и количества окислителя. Условия окисления: 0,5 мас. % катализатора, 60°C

С ростом дозировки катализатора наблюдается увеличение конверсии ДБТ, однако оптимальным количеством катализатора можно считать 0,5 мас. %, поскольку при этом значении достигается максимальная степень обессеривания (рис. 28), что делает дальнейшее увеличение содержания катализатора нецелесообразным.

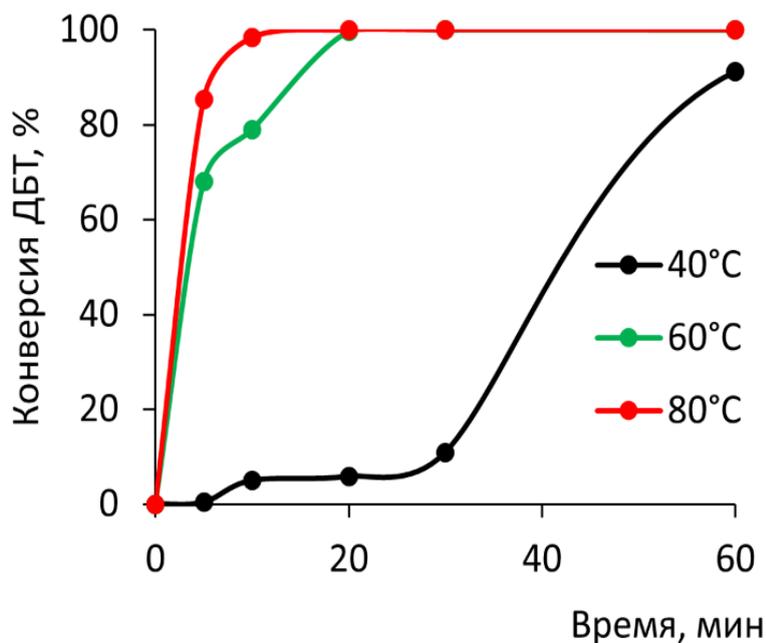


**Рисунок 28.** Зависимость конверсии ДБТ от количества катализатора. Условия окисления: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:S = 4:1 (мольн.), 60°C, 20 мин

При 80°C в присутствии катализатора в количестве 0,5 мас. % возможно достичь максимальной степени превращения ДБТ всего за 10 мин (рис. 29). При снижении температуры до 40°C в течение 30 мин происходит

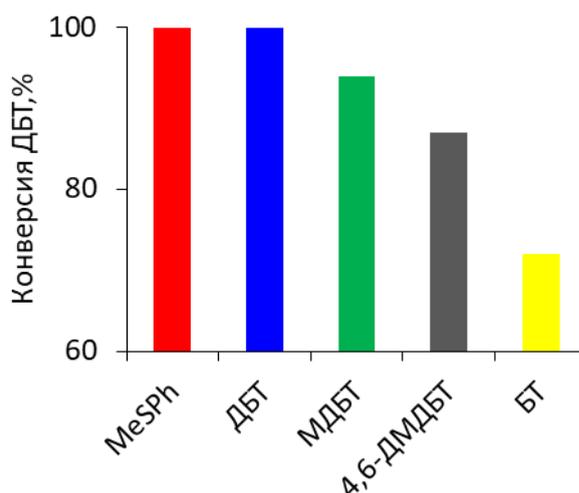
снижение конверсии ДБТ до значения ниже 10%, что связано, вероятно, со слипанием частиц катализатора, возникновением агрегации частиц и снижением скорости диффузии субстрата в его поры.

При повышении температуры выше 40°C слипания частиц катализатора не наблюдается.



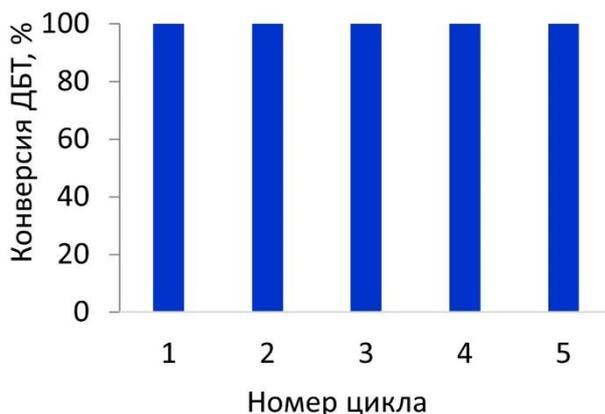
**Рисунок 29.** Зависимость конверсии ДБТ от температуры и времени. Условия окисления: кат. 5% W/5% Al-SBA-15,  $H_2O_2:S = 4:1$  (мольн.), 0,5 мас. % катализатора

Окисление различных серосодержащих соединений проводили в присутствии окислителя пероксида водорода и катализатора, содержащего 5%  $WO_3/5\%$  Al-SBA-15 (рис. 30). Замещенный ДБТ окисляется менее эффективно, чем ДБТ из-за наличия стерических затруднений. Наименьшая степень конверсии была достигнута при окислении бензотиофена, поскольку электронная плотность на атоме серы в этом соединении наименьшая, что и затрудняет процесс окисления [10].



**Рисунок 30.** Окисление различных классов сернистых соединений пероксидом водорода. Условия окисления:  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 4:1$  (мольн.), 0,5 мас. % катализатора,  $60^\circ\text{C}$ , 30 мин

Регенерацию катализатора 5% W/5% Al-SBA-15 проводили, промывая его ацетоном с последующей сушкой на воздухе. Даже после пяти циклов реакции катализатор продолжает работать, потеря активности составляет не более 1–1,5% за цикл (рис. 31).



**Рисунок 31.** Регенерация катализатора 5% W/5% Al-SBA-15. Условия окисления:  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 4:1$ , кат. 0,5 мас. %,  $60^\circ\text{C}$

В конце раздела по окислительному обессериванию модельной смеси приведен сравнительный анализ моно- и биметаллических катализаторов. Для подтверждения синергетического эффекта двух металлов был выбран

лучший катализатор и проанализирован в процессе окислительного обессеривания модельной смеси и была оценена его активность в сопоставимых условиях с монометаллическим аналогом и носителем Al-SBA-15 (табл. 10).

**Таблица 10.** Сравнение активности моно- и биметаллических катализаторов. Условия окисления:  $H_2O_2:S = 4:1$  (мольн.), 0,5 мас. % катализатора, 20 мин

Катализатор	Конверсия ДБТ, %
5% Al/SBA-15	5
5% W/SBA-15	71
5% W/5% Al-SBA-15	100

#### 4.4 Окислительное обессеривание реальных нефтяных фракций

В последнее время глубокое обессеривание реальных топлив становится актуальной задачей, поскольку значительное количество выбросов оксидов  $SO_x$ , возникающих при сжигании топлива, является одной из основных причин серьезного загрязнения окружающей среды и проблем со здоровьем человека [177]. Эффективность этого процесса во многом зависит от выбора метода извлечения окисленных сернистых соединений. Окисленные продукты представляют собой полярные сульфоны, которые могут быть легко удалены из топлива с помощью подходящего экстрагирующего растворителя или адсорбента. В настоящей работе при проведении окислительного обессеривания реальных нефтяных фракций – бензиновой и дизельной - были подобраны оптимальные условия очистки топлива от сернистых соединений.

#### 4.5 Окислительное обессеривание бензиновой фракции

В качестве реального сырья для исследования активности синтезированных каталитических окислительных систем была выбрана прямогонная бензиновая фракция с исходным содержанием серы 735 ppm.

В ходе исследования были применены монометаллические катализаторы для

окисления бензиновой фракции, так как известно, что в составе бензиновой фракции в основном содержатся легкоокисляемые соединения, такие как сульфиды и меркаптаны. Анализ результатов, представленных в табл. 11, показывает, что эти катализаторы обладают схожими свойствами с биметаллическими катализаторами в процессе окисления, что подтверждает их эффективность для удаления серы из бензина.

**Таблица 11.** Сравнение эффективности моно- и биметаллического катализатора при окислении бензиновой фракции. Условия окисления:  $H_2O_2:S=6:1$ ,  $T=60^\circ C$ , содержание катализатора 0,5 мас.%, исходное содержание серы 735 ppm

Катализатор	Степень обессеривания, %
7%Mo/SBA-15	90
7%Mo/1%Al-SBA-15	93

***Сравнение эффективности адсорбции и экстракции для извлечения окисленных серосодержащих соединений из бензиновой фракции***

Для сравнения адсорбции и экстракции при удалении окисленных сернистых соединений проводили полное окисление 10 мл бензиновой фракции действием избытка пероксида водорода в присутствии муравьиной кислоты. Для экстракции продуктов окисления использовали 10 мл диметилформамида, ацетонитрила или N-метилпирролидона, а для адсорбции — силикагель АСКГ (табл. 12) в количестве 1 и 2 г.

**Таблица 12.** Влияние метода извлечения окисленных сернистых соединений на степень обессеривания бензиновой фракции. Условия окисления:  $H_2O_2:S=20:1$ ,  $HCOOH:S=10:1$ ,  $T=60^\circ C$ , 360 мин, исходное содержание серы 735 ppm

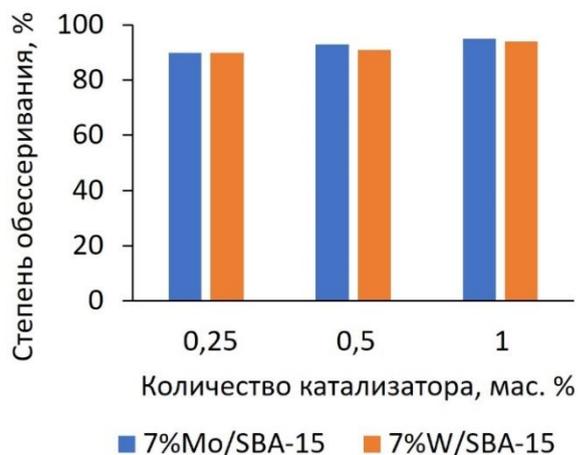
Метод извлечения окисленных сернистых соединений	Степень обессеривания, %
1г $SiO_2$	90
2г $SiO_2$	93
Ацетонитрил	90
Метилпирроллидон	86
ДМФА	82

Максимальное извлечение сернистых соединений происходит при адсорбции, но при этом наблюдаются большие потери топлива, до 20%. Исходя из этого, извлечение окисленных сернистых соединений из бензиновой фракции производилось экстракцией ацетонитрилом.

В рамках исследования факторов, определяющих эффективность окислительного обессеривания, была изучена роль природы и количества катализатора. В качестве катализаторов были выбраны системы на основе мезопористого материала SBA-15, модифицированного оксидами переходных металлов – молибдена и вольфрама. Поскольку количество катализатора является ключевым параметром, влияющим на глубину удаления сернистых соединений, особое внимание было уделено изучению зависимости степени обессеривания от содержания катализатора в реакционной смеси. Было установлено, что увеличение массового содержания катализатора в очищаемом сырье от 0,25 до 1% приводит лишь к незначительному росту степени обессеривания (рис. 32).

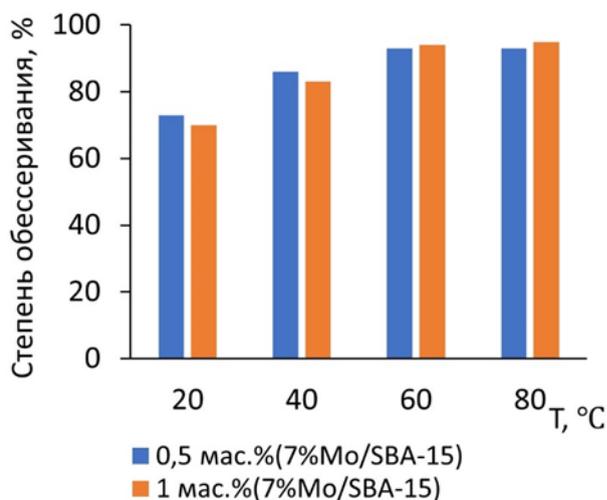
Дальнейшее повышение концентрации катализатора нецелесообразно, поскольку наблюдается нежелательный эффект – ускоренное разложение

пероксида водорода в присутствии высоких концентраций молибдена или вольфрама.



**Рисунок 32.** Влияние природы и количества катализатора на степень обессеривания бензиновой фракции. Условия окисления:  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}=6:1$ , 120 мин,  $T=60^\circ\text{C}$ , 0,25-1 мас.% кат., исходное содержание серы 735 ppm

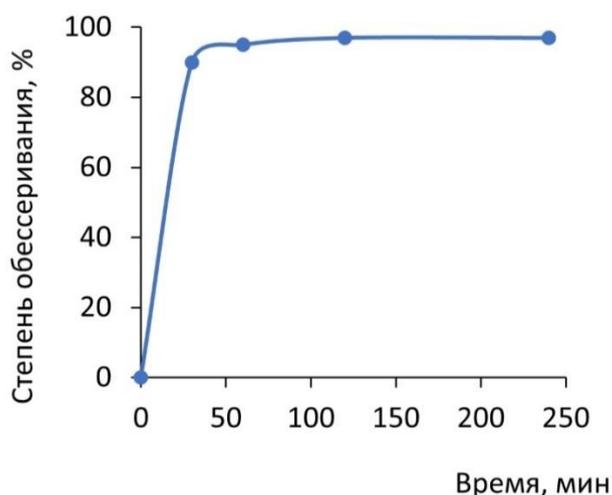
В связи с тем, что бензиновая фракция характеризуется присутствием легкоокисляемых сернистых соединений – сульфидов и меркаптанов, была исследована возможность проведения процесса обессеривания при температурах ниже  $60^\circ\text{C}$ , оптимальной температурой для окислительного обессеривания данной фракции является  $60^\circ\text{C}$  (рис. 33).



**Рисунок 33.** Влияние температуры реакции на остаточное содержание серы в бензиновой фракции. Условия окисления:  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}=6:1$ , 120 мин, 0,5-1 мас.% кат., исходное содержание серы 735 ppm

### ***Влияние продолжительности реакции на степень обессеривания бензиновой фракции***

Определение оптимального времени реакции окислительного обессеривания было проведено при 60°C и шестикратном избытке пероксида водорода. Результаты показали, что применение катализатора 7%Mo/SBA-15 позволяет достичь высокой степени обессеривания бензиновой фракции до 90%. На основании анализа данных, представленных на рис. 34, можно сделать вывод, что оптимальное время окисления составляет 2 ч.



**Рисунок 34.** Влияние продолжительности реакции на остаточное содержание серы в бензиновой фракции. Условия окисления:  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}=6:1$ ,  $T=60^\circ\text{C}$ , 0,5 мас.% кат. 7%Mo/SBA-15, исходное содержание серы 735 ppm

При определении ключевых параметров процесса окислительного обессеривания и их влияния на эффективность окисления было изучено влияние количества окислителя пероксида водорода на степень удаления серы из бензиновой фракции. Согласно полученным данным, максимальная степень конверсии сернистых соединений достигается при использовании шестикратного мольного избытка пероксида водорода по отношению к содержанию серы в сырье. Дальнейшее увеличение количества пероксида водорода нецелесообразно в связи с большим расходом окислителя по отношению к сырью (табл. 13).

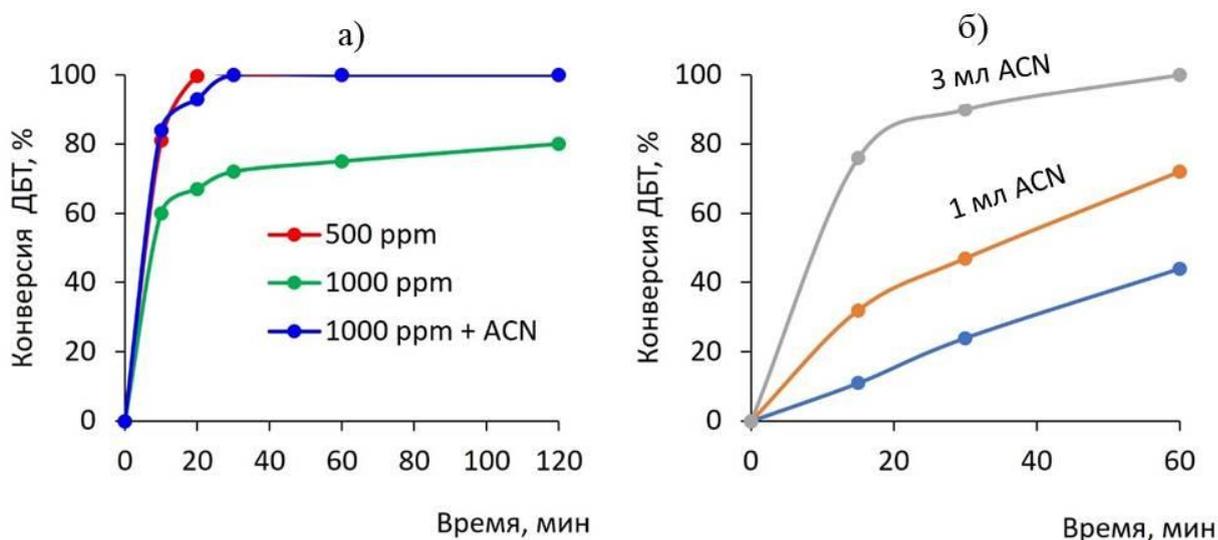
**Таблица 13.** Влияние количества пероксида водорода на остаточное содержание серы в бензиновой фракции. Условия окисления: кат. 7%Mo/SBA-15, T=60°C, 120 мин, 0,5 мас.% кат., исходное содержание серы 735 ppm

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :S (мольн.)	Конверсия ДБТ, %
2:1	82
4:1	87
6:1	93

#### 4.6 Окислительное обессеривание дизельной фракций

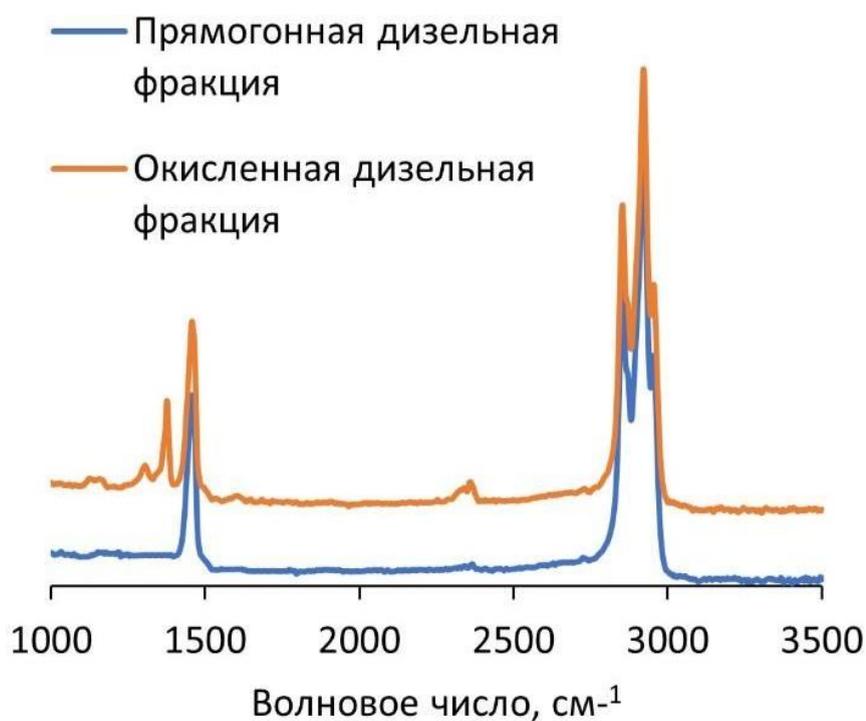
Сера в составе дизельной фракции присутствует в виде трудноокисляемых соединений, таких ДБТ и БТ их производные. В связи с этим для окисления дизельной фракции был выбран наиболее эффективный в окислительном обессеривании модельных смесей катализатор на основе вольфрама и алюминия 5%W/5%Al-SBA-15, он демонстрирует высокую активность в процессах окисления ДБТ, что позволяет эффективно снижать содержание серы в дизельном топливе. В реальных дизельных фракциях, не прошедших гидроочистку содержание серы составляет примерно 10000 ppm. В связи с этим мы постепенно увеличивали содержание серы в модельной смеси, начиная с 500 ppm и выше, чтобы изучить влияние этого параметра на процесс окисления. При содержании общей серы в модельной смеси до 500 ppm за 30 минут происходит полное окисление ДБТ (рис. 35а). При увеличении содержания серы с 500 до 1000 ppm наблюдается снижение конверсии ДБТ, а при содержании серы до 10000 ppm этот процесс существенно замедляется (рис. 35б), что связано с блокированием пор катализатора исходными и окисленными сернистыми соединениями (рис. 36). При росте содержания субстрата в смеси требуется большее количество окислителя по отношению к сере; при этом водная среда в составе окислителя, более полярная, чем ДБТ, затрудняет диффузию последнего в

поры катализатора. Поэтому для преодоления этой проблемы в реакционную смесь добавляли ацетонитрил, что позволило частично связать воду и удалить окисленные продукты с поверхности катализатора. Это привело к тому, что процессы экстракции и окисления происходят одновременно внутри системы, значительно увеличивая конверсию ДБТ при обессеривании модельного топлива. Максимальная конверсия ДБТ достигается при температуре 80°C, содержании катализатора 3 мас.% и использовании 3 мл ацетонитрила за 60 минут.



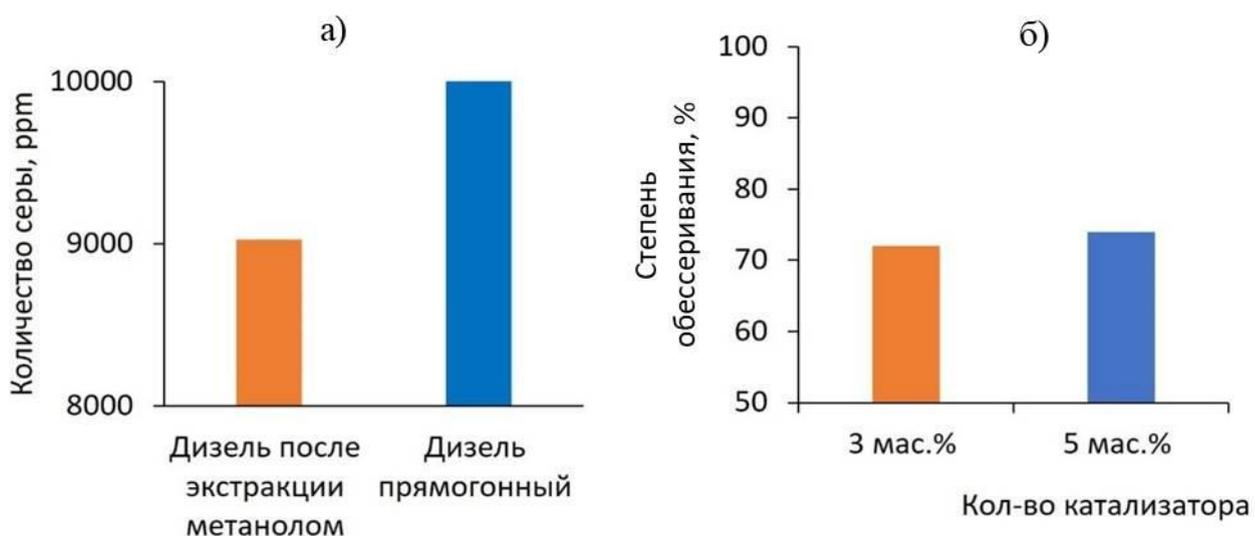
**Рисунок 35.** Зависимость окисления модельных смесей от добавления ацетонитрила: а) окисление модельных смесей с различным содержанием серы 500–5000 ppm ( $H_2O_2:S = 4:1$  (мольн.), 0,5 мас. % катализатора, 60°C); б) окисление модельной смеси на основе ДБТ в *n*-додекане с содержанием 10000 ppm общей серы ( $H_2O_2:S = 4:1$  (мольн.), кат. 0,5 мас. %, 80°C). ACN – ацетонитрил.

В процессе окисления ДБТ и его алкильные производные превращаются в соответствующие сульфоны. Подтверждением этого служат данные ИК спектроскопии, согласно которым в ИК-спектрах окисленной дизельной фракции были обнаружены полосы при 1166 и 1286  $cm^{-1}$ , соответствующие сульфонильной группе, которые отсутствуют в ИК-спектре исходной неокисленной дизельной фракции (рис. 36) [178].



**Рисунок 36.** ИК-спектр прямогонной и окисленной дизельной фракции

Для извлечения продуктов окисления сернистых соединений из дизельной фракции был применен метанол благодаря его высокой эффективности, сравнимой с действием ацетонитрила в процессе экстракции. В сочетании с ацетонитрилом метанол также может проявлять синергетическое действие, и такая смесь эффективно удаляет окисленные серосодержащие соединения, не влияя на ароматическую углеводородную составляющую фракции [179]. Для оценки экстрагирующей способности метанола был выполнен эксперимент по холостой экстракции без присутствия окислителя и катализатора (рис. 37а). При использовании соотношения метанола к модельной смеси 1:1 наблюдалось снижение количества серы в топливе.

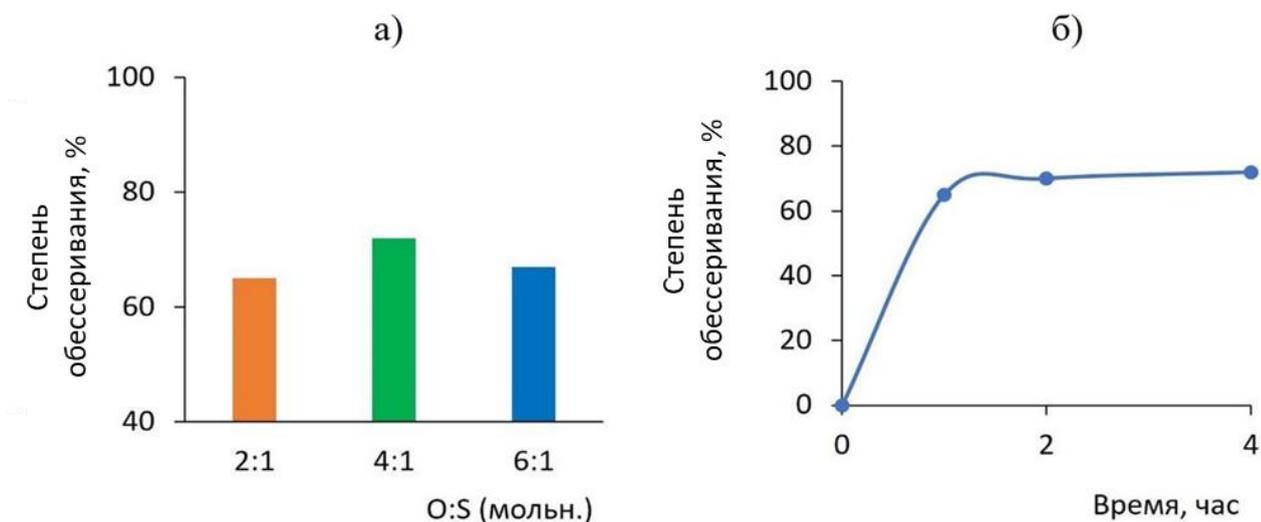


**Рисунок 37.** а) Экстракция метанолом дизельной фракции, метанол:дизель = 1:1; б) Влияние количества катализатора на степень обессеривания. Условия окисления:  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 4:1$  (мольн.), 3 мас. % кат. 5%W/5% Al-SBA-15, 80°C, 120 мин, ACN, метанол:дизельная фракция = 1:1

Учитывая, что количество катализатора является одним из главных факторов в окислительном обессеривании, была проведена оценка влияния количества катализатора на степень обессеривания дизельной фракции. Повышение содержания катализатора 5%W/5% Al-SBA-15 от 3 до 5 мас. % по отношению к сырью способствует лишь незначительному повышению степени обессеривания (рис. 37б), а дальнейшее повышение содержания катализатора нецелесообразно, поскольку в присутствии большего количества вольфрама начинается неконтролируемое разложение пероксида водорода [180].

При использовании четырехкратного избытка окислителя по отношению к сере общая конверсия сернистых соединений, входящих в состав дизельной фракции, составила 72% за два часа реакции (рис. 38а). При снижении содержания окислителя не все активные центры задействованы в процессе окисления для достижения такой же конверсии сернистых соединений, а увеличение избытка окислителя до шестикратного уменьшает конверсию до 67%. Это связано с тем, что водная среда, в которой растворен

окислитель, способствует слипанию частиц катализатора, что ограничивает доступ субстрата к активным центрам катализатора.

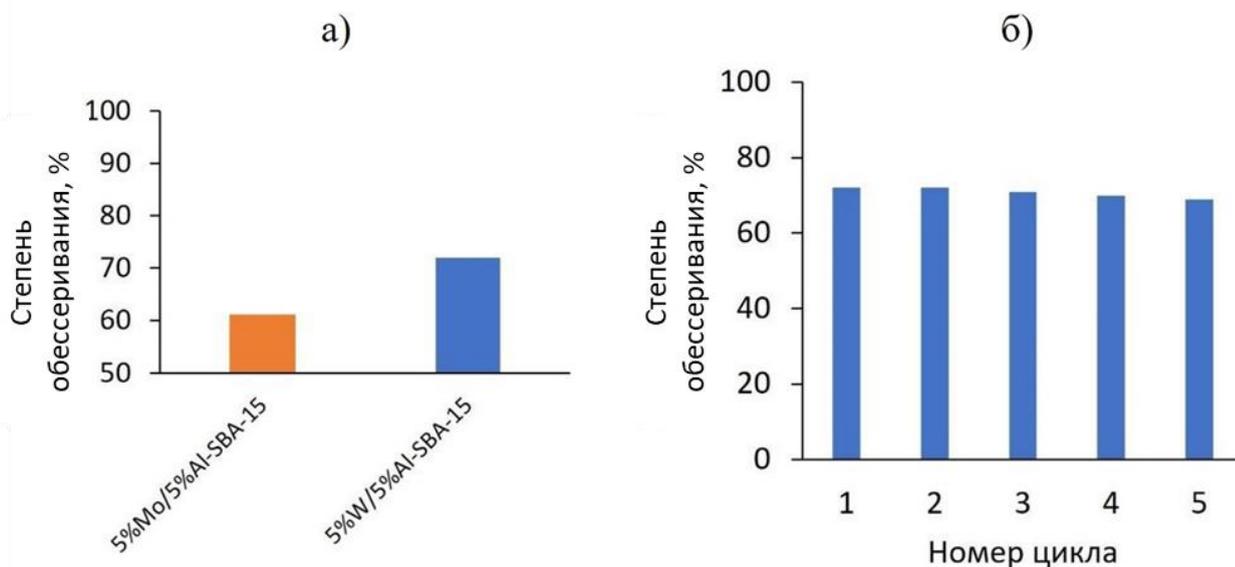


**Рисунок 38.** а) Влияние количества окислителя на степень обессеривания. Условия окисления: 3 мас. % кат. 5% W/5% Al-SBA-15, 80°C, 120 мин, 3 мл ACN, метанол:дизельная фракция = 1:1; Влияние продолжительности реакции на конверсию сернистых соединений дизельной фракции. Условия окисления:  $H_2O_2:S = 4:1$  (мольн.), 3 мас. % кат. 5% W/5% Al-SBA-15, 80°C, 3 мл ACN, метанол:дизельная фракция = 1:1.

В присутствии синтезированного катализатора 5% W/5% Al-SBA-15 при 4-х кратном избытке пероксида водорода при 80°C удается добиться степени обессеривания 72% (рис. 38б). Уже за 2 часа достигается максимально возможная в данных условия конверсия сернистых соединений дизельной фракции, так как в составе топлива имеются полиароматические соединения, малоактивные в окислении и блокирующие поры катализатора.

В оптимальных условиях окисления дизельной фракции было исследовано влияние типа переходного металла на конверсию сернистых соединений (рис. 39а). Из полученных данных видно, что алюмосиликат, содержащий оксид вольфрама, оказывает более эффективное воздействие на сернистые компоненты дизельной фракции, чем оксид молибдена, что еще раз подтверждает сделанные ранее выводы [180].

Регенерацию использованного гетерогенного катализатора 5% W/5% Al-SBA-15 проводили промыванием ацетоном с последующей сушкой катализатора на воздухе. После пяти циклов катализатор продолжает активно участвовать в окислении сернистых соединений дизельной фракции (рис. 39б), что указывает на возможность его многократного использования без заметного снижения активности – с 72 до 68% - в окислительном процессе.



**Рисунок 39.** а) Влияние типа оксида переходного металла на степень обессеривания соединений дизельной фракции. Условия окисления:  $H_2O_2:S = 4:1$  (мольн.), 3 мас. %,  $80^\circ C$ , 3 мл ACN, метанол:дизельная фракция = 1:1; б) Влияние количества циклов катализатора на конверсию сернистых соединений дизельной фракции.  $H_2O_2:S = 4:1$  (мольн.), 3 мас. %,  $80^\circ C$ , 3 мл ACN, метанол:дизельная фракция = 1:1

Элементный анализ свежесинтезированного 5% W/5% Al-SBA-15 и использованного в окислительном процессе катализатора после регенерации подтверждает стабильность активной фазы к вымыванию с поверхности носителя (табл. 14); снижение содержания вольфрама в катализаторе составляет не более 16%.

**Таблица 14.** Элементный метод анализа катализатора 5%W/5%Al-SBA-15

Катализатор	Теоретическое количество металла, мас. %	Экспериментальное количество металла, мас. %	Экспериментальное количество металла после регенерации, мас. %
5%W/5%Al-SBA-15	5	4,9	4,1

## 5. Заключение

В ходе исследования были разработаны эффективные биметаллические катализаторы на основе молибдена, вольфрама, железа и алюминия для окислительного обессеривания модельных смесей сернистых соединений и реальных углеводородных фракций. Синтезированные катализаторы продемонстрировали высокую активность и стабильность, что делает их перспективными для применения в промышленных процессах. Биметаллические катализаторы на основе оксидов железа и молибдена обеспечивают снижение расхода окислителя, сохраняя свою эффективность, что является важным шагом к более устойчивым процессам. Кроме того, синтезированный катализатор W/Al-SBA-15 показал положительное влияние кислой компоненты на конверсию сернистых соединений, что открывает новые возможности для улучшения процессов обессеривания углеводородных фракций. Найдены оптимальные условия окислительного обессеривания в присутствии разработанных катализаторов негидроочищенной дизельной фракции с содержанием серы не менее 10000 ppm. Результаты работы подчеркивают потенциал для дальнейших разработок в области катализа и оптимизации промышленных процессов.

## Основные результаты и выводы

1. Синтез молибденсодержащих катализаторов на основе SBA-15, методом соконденсации сохраняет структурные характеристики катализатора. Для достижения полного превращения ДБТ в сульфон при использовании катализатора 5%Mo-SBA-15 оптимальными являются условия: 80 °С, время реакции 5 минут, количество катализатора 0,5 мас.%, мольное соотношение  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$ . Катализатор 5%Mo-SBA-15 сохраняет активность в течение 4 циклов работы без значительной потери эффективности.
2. Впервые синтезированные биметаллические катализаторы на основе оксидов железа и молибдена позволили снизить количество используемого окислителя без потери эффективности в процессе окислительного обессеривания модельной смеси, содержащей ДБТ. Добавка железа в количестве 0,05 мас.% позволяет более эффективно использовать окислитель. Увеличение содержания железа в катализаторе приводит к образованию фазы  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , которая менее активна в процессе окислительного обессеривания. Оптимальное содержание железа в катализаторе составляет 0,05 мас. %, что обеспечивает полное превращение ДБТ в сульфон за 30 минут при использовании катализатора FeMo/SBA-15, мольном соотношении  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}=2:1$  и температуре 60 °С. Синтезированный катализатор сохраняет активность не менее чем в 5 циклах окисления-регенерации.
3. Разработан катализатор W/Al-SBA-15 с различным содержанием алюминия и вольфрама. Наличие алюминия в составе катализатора подтверждено методом ЯМР  $^{27}\text{Al}$ . Увеличение содержания алюминия от 1 до 5 мас. % в катализаторе способствует повышению конверсии дибензотиофена в модельной смеси, что указывает на положительное влияние кислой компоненты на процесс окислительного обессеривания. При содержании серы в смеси не более 500 ppm, катализатор 5%W/5%Al-SBA-15 позволяет достичь полного

превращения ДБТ в сульфон за 20 мин при 60 °С и четырехкратном избытке пероксида водорода. Для полного окисления модельной смеси на основе ДБТ с содержанием серы, близким к реальным дизельным фракциям (10000 ppm), оптимальными являются условия: 80 °С, время реакции 60 мин, и четырехкратный избыток пероксида водорода по отношению к сере.

4. Подтвержден синергетический эффект наличия двух металлов в составе биметаллического катализатора 5%W/5%Al-SBA-15, обладающего более высокой активностью в окислении сернистых соединений по сравнению с монометаллическим 5%W/SBA-15 и носителем 5%Al-SBA-15.
5. Впервые исследовано влияние условий окисления прямогонной негидроочищенной дизельной фракции с использованием вольфрамсодержащего катализатора W/Al-SBA-15. Показано, что совместное присутствие вольфрама и алюминия в катализаторе обеспечивает высокую степень обессеривания уже при четырехкратном избытке пероксида водорода. Для окисления негидроочищенной дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализатора 5%W/5%Al-SBA-15 оптимальными являются следующие условия: мольное соотношение  $H_2O_2 = 4:1$ , количество катализатора 3 мас. %, температура 80 °С, объем ацетонитрила 3 мл, соотношение метанол:дизельная фракция = 1:1.

## 6. Список сокращений

4,6-ДМДБТ – 4,6-диметилдобензотиофен

4-МДБТ – 4-метилдобензотиофен

Т – тиофен

ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия

АЗТ – атомно-зондовая томография

АСКГ – активированный силикагель крупнопористый гранулированный

АСО – атомно-слоевое осаждение

АСЭ-2 – анализатор серы рентгеновский энергодисперсионный

БТ – бензотиофен

БЭТ – теория физической адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера

ГЖХ – газо-жидкостная хроматография

ДБТ – дибензотиофен

ДМФА – диметилформамид

ИСП – индуктивно связанная плазма

КРС – комбинационного рассеяния света

ИК-Фурье спектроскопия – метод инфракрасной Фурье спектроскопии

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПОМ – полиоксометаллаты

ПЭМ – просвечивающая электронная спектроскопия

РСФА – рентгеноспектрального флуоресцентного анализа

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ТПД – термопрограммируемая десорбция

ТПР – термопрограммируемая поверхностная реакция

ТЭОС – тетраэтоксисилан

УФ-спектроскопия – ультрафиолетовая спектроскопия

ЭДС – энергетической дисперсионной спектроскопии

ЭЭСП – электронная энергетическая спектроскопия потерь

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

АСN – ацетонитрил

ВЕТ – теория физической адсорбции Брунауэра–Эммета–Тэллера

EDS – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

EDX – энергодисперсионного спектрометра

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – пероксид водорода

HMS – полый мезопористый кремнезем

ICP-OES – эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

MeSPh – метилфенилсульфид

MMS – магнитный мезопористый кремнезем

MOF – металлоорганический каркас

MS – мезопористый кремнезем

PAF – пористый полиароматический каркас

TOF – частота оборотов реакции

## 7. Список литературы

1. Mjalli, F.S., Ahmed, O.U., Al-Wahaibi, T., Al-Wahaibi, Y., Al-Nashef, I.M. Deep oxidative desulfurization of liquid fuels // *Reviews in Chemical Engineering*. – 2014. – Т. 30. – № 4. – С. 337-378.
2. Hossain, M.N., Park, H.C., Choi, H.S. A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil // *Catalysts*. – 2019. – Т. 9. – № 3. – С. 1– 12.
3. Desai, K., Dharaskar, S., Khalid, M., Gedam, V. Effectiveness of ionic liquids in extractive–oxidative desulfurization of liquid fuels: a review // *Chemical Papers*. – 2022. – Т. 76. – № 4. – С. 1989–2028.
4. Sikarwar P., Gosu V., Subbaramaiah V. An overview of conventional and alternative technologies for the production of ultra-low-sulfur fuels // *Reviews in Chemical Engineering*. – 2019. – Т. 35. – № 6. – С. 669-705.
5. Le Borgne S., Ayala M. Microorganisms utilizing sulfur-containing hydrocarbons // *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Berlin, Heidelberg, Germany: Springer, 2010. – С. 2129-2141.
6. Malani, R. S., Batghare, A. H., Bhasarkar, J. B., Moholkar, V. S. Kinetic modelling and process engineering aspects of biodesulfurization of liquid fuels: Review and analysis // *Bioresource Technology Reports*. – 2021. – Т. 14. – С. 100668.
7. Li, J., Yang, Z., Li, S., Jin, Q., Zhao, J. Review on oxidative desulfurization of fuel by supported heteropolyacid catalysts // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2020. – Т. 82. – С. 1–16.
8. Danmaliki G. I., Saleh T. A. Effects of bimetallic Ce/Fe nanoparticles on the desulfurization of thiophenes using activated carbon // *Chemical engineering journal*. – 2017. – Т. 307. – С. 914-927.
9. Shah, S. S., Ahmad, I., Ahmad, W., Ishaq, M., Khan, H. Deep desulphurization study of liquid fuels using acid treated activated charcoal as adsorbent // *Energy & Fuels*. – 2017. – Т. 31. – С. 7867–7873.

10. Houda, S., Lancelot, C., Blanchard, P., Poinel, L., Lamonier, C. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: A review // *Catalysts*. – 2018. – T. 8. – № 9. – C. 344.
11. Liu, F., Yu, J., Qazi, A. B., Zhang, L., Liu, X. Metal-based ionic liquids in oxidative desulfurization: a critical review // *Environmental Science & Technology*. – 2021. – T. 55. – № 3. – C. 1419-1435.
12. Yuan B., Li X., Sun Y. A short review of aerobic oxidative desulfurization of liquid fuels over porous materials // *Catalysts*. – 2022. – T. 12. – № 2. – C. 129.
13. Crucianelli, M., Bizzarri, B. M., Saladino, R. SBA-15 Anchored Metal Containing Catalysts in the Oxidative Desulfurization Process // *Catalysts*. – 2019. – T. 9. – № 12. – C. 984.
14. Xiong, J., Zhu, W., Ding, W., Yang, L., Zhang, M., Jiang, W., Zhao Z., Li, H. Hydrophobic mesoporous silica-supported heteropolyacid induced by ionic liquid as a high efficiency catalyst for the oxidative desulfurization of fuel // *RSC Advances*. – 2015. – T. 5. – № 22. – C. 16847-16855.
15. Mokhtar, W. N. A. W., Bakar, W. A. W. A., Ali, R., Kadir, A. A. A. Development of bimetallic and trimetallic oxides doped on molybdenum oxide-based material on oxidative desulfurization of diesel // *Arabian journal of chemistry*. – 2018. – T. 11. – № 8. – C. 1201–1208.
16. Saleh, T. A., Sulaiman, K. O., AL-Hammadi, S. A., Dafalla, H., Danmaliki, G. I. Adsorptive desulfurization of thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene over activated carbon manganese oxide nanocomposite: with column system evaluation // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – T. 154. – C. 401–412.
17. Hanif, M. A., Ibrahim, N., Abdul Jalil, A. Sulfur dioxide removal: An overview of regenerative flue gas desulfurization and factors affecting desulfurization capacity and sorbent regeneration // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – T. 27. – C. 27515–27540.

18. Kholod N., Evans M. Reducing black carbon emissions from diesel vehicles in Russia: An assessment and policy recommendations // *Environmental Science & Policy*. – 2016. – T. 56. – C. 1-8.
19. Wang, E., Yang, F., Song, M., Chen, G., Zhang, Q., Wang, F, Bing L., Wang G., Han, D. Recent advances in the unsupported catalysts for the hydrodesulfurization of fuel // *Fuel Processing Technology*. – 2022. – T. 235. – C. 107386.
20. Chu, L., Guo, J., Huang, Z., Yang, H., Yang, M., Wang, G. Excellent catalytic performance over acid-treated MOF-808 (Ce) for oxidative desulfurization of dibenzothiophene // *Fuel*. – 2023. – T. 332. – C. 126012.
21. Zhou, T., Wang, S., Zhang, C., Yao, Y., Chen, Y., Lu, S., Liao, X. Preparation of Ti-MOFs for efficient adsorptive desulfurization: Synthesis, characterization, and adsorption mechanisms // *Fuel*. – 2023. – T. 339. – C. 127396.
22. Zhang, Y., Pan, Y., Wang, W., Li, X., Xie, Q., Zhang, T. Oil extraction desulfurization based on ionic liquid: Back-extractant screening, experiment and process simulation // *Chemical Engineering Science*. – 2024. – T. 295. – C. 120110.
23. Mamuad R. Y., Choi A. E. S. Biodesulfurization processes for the removal of sulfur from diesel oil: a perspective report // *Energies*. – 2023. – T. 16. – № 6. – C. 2738.24.
24. Cui, T. Y., Rajendran, A., Fan, H. X., Feng, J., Li, W. Y. Review on hydrodesulfurization over zeolite-based catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2021. – T. 60. – № 8. – C. 3295-3323.
25. Weng X., Cao L., Zhang G., Chen F., Zhao L., Zhang Y., Gao J., Xu C. Ultradeep hydrodesulfurization of diesel: mechanisms, catalyst design strategies, and challenges // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – T. 59. – № 49. – C. 21261-21274.
26. Mendoza-Nieto J.A., Vera-Vallejo O., Escobar-Alarcón L., Solís-Casados D., Klimova T. Development of new trimetallic NiMoW catalysts

supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization // *Fuel*. – 2013. – № 110. – C. 268-277.

27. Ja'fari M., Ebrahimi S. L., Khosravi-Nikou M. R. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization and denitrogenation of liquid hydrocarbon fuels: A critical review // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2018. – T. 40. – C. 955-968.

28. Jumina, K., Kurniawan, Y.S., Purwono, B., Siswanta, D., Priastomo, Y., Winarno, A., Waluyo, J. Science and Technology Progress on the Desulfurization Process of Crude Oil // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2021. – T. 42. – № 8. – C. 1066–1081.

29. Saha, B., Vedachalam, S., Dalai, A. K. Review on recent advances in adsorptive desulfurization // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – T. 214. – C. 106685.

30. Alshandoudi, L.M., Alkindi, S.R., Alhatmi, T.Y., Hassan, Synthesis and characterization of nano zinc oxide/zinc chloride–activated carbon composite based on date palm fronds: adsorption of methylene blue // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2024. – T. 14. – № 15. – C. 17219-17233.

31. Zhang Z., Liu Y., Hu Y., Gu S., Wang J., Shen Y., Li P. Facile fabrication of efficient Cu (I)–Y zeolite adsorbent towards the adsorption desulfurization // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2023. – T. – 350. – C. 112450.

32. Bu J., Loh G., Gwie C. G., Dewiyanti S., Tasrif M., Borgna A. Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – T. 166. – № 1. – C. 207-217.

33. Kazeem, T.S., Lateef, S.A., Ganiyu, S.A., Qamaruddin, M., Tanimu, A., Sulaiman, K.O., Jillani, S.M.S., Alhooshani, K. Aluminium-modified activated carbon as efficient adsorbent for cleaning of cationic dye in wastewater // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – T. 205. – C. 303–312.

34. Shah, S.S., Ahmad, I., Ahmad, W. Adsorptive desulphurization study of liquid fuels using Tin (Sn) impregnated activated charcoal // *Journal of Hazardous Materials*. – 2016. – T. 304. – C. 205–213.
35. Thaligari, S.K., Srivastava, V.C., Prasad, B. Adsorptive desulfurization by zinc-impregnated activated carbon: characterization, kinetics, isotherms, and thermodynamic modeling // *Clean Technologies and Environmental Policy*. – 2016. – T. 18. – № 4. – C. 1021–1030.
36. Ganiyu S.A., Lateef S.A. Review of adsorptive desulfurization process: Overview of the non-carbonaceous materials, mechanism and synthesis strategies // *Fuel*. – 2021. – T. 294. – C. 120273.
37. Kalita, M., Chutia, M., Jha, D. K., Subrahmanyam, G. Mechanistic understanding of *Gordonia* sp. in biodesulfurization of organosulfur compounds // *Current Microbiology*. – 2022. – T. 79. – № 3. – C. 82.
38. Ibrahim, M. H., Hayyan, M., Hashim, M. A., Hayyan, A. Renewable and Sustainable Energy Reviews // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – T. 76. – C. 1534.
39. Abro, R., Abdeltawab, A.A., Al-Deyab, S.S., Yu, G., Qazi, A.B., Gao, S., Chen, X. A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids // *RSC Advances*. – 2014. – T. 4. – № 67. – C. 35302–35317.
40. Chandran, D., Khalid, M., Walvekar, R., Mubarak, N. M., Dharaskar, S., Wong, W.Y., Gupta, T. C. S. M. Deep eutectic solvents for extraction-desulphurization: A review // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – T. 275. – C. 312–322.
41. Li, C., Li, D., Zou, S., Li, Z., Yin, J., Wang, A., Zhao, Q. Extraction desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents // *Green Chemistry*. – 2013. – T. 15. – № 10. – C. 2793.
42. Li, J., Xiao, H., Tang, X., Zhou, M. Green Carboxylic Acid-Based Deep Eutectic Solvents as Solvents for Extractive Desulfurization // *Energy & Fuels*. – 2016. – T. 30. – № 7. – C. 5411–5418.

43. Chen, Y., Mu, T. Revisiting greenness of ionic liquids and deep eutectic solvents // *Green Chemical Engineering*. – 2021. – T. 2. – № 2. – C. 174–186.
44. Taghizadeh, M., Mehrvarz, E., Taghipour, A. Polyoxometalate as an effective catalyst for the oxidative desulfurization of liquid fuels: a critical review // *Reviews in Chemical Engineering*. – 2020. – T. 36. – № 7. – C. 831–858.
45. Fan, J., Khan, H. A., Wang, T., Ruiz-Martinez, J., Saxena, S., Emwas, A. H., Samaras, V. G., Roberts, W. L. Oxidative desulfurization of fuel oil and molecular characterization of the sulfone compound distribution in the different extractants // *Separation and Purification Technology*. – 2023. – T. 327. – C. 124902.
46. Shafiq, I., Shafique, S., Akhter, P., Ishaq, M., Yang, W., Hussain, M. Recent breakthroughs in deep aerobic oxidative desulfurization of petroleum refinery products // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – T. 294. – C. 125731.
47. Mohd Nazmi, N. A. S., Rosid, S. J. M., Mohd Shukri, N., Wan Abdullah, W. N. Catalytic oxidative desulfurization of model diesel using TBHP-DMF system // *Key Engineering Materials*. – 2022. – T. 908. – C. 355–360.
48. Zhang, W., Xie, G., Gong, Y., Zhou, D., Zhang, C., Ji, Q. Non-catalytic oxidative desulfurization of diesel oil using ozone in a biphasic oil/acetonitrile system // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. – 2020. – T. 53. – № 2. – C. 68–72.
49. Yang, C., Zhao, K., Cheng, Y., Zeng, G., Zhang, M., Shao, J., Lu, L. Catalytic oxidative desulfurization of BT and DBT from n-octane using cyclohexanone peroxide and catalyst of molybdenum supported on 4A molecular sieve // *Separation and Purification Technology*. – 2016. – T. 163. – C. 153–161.
50. Srivastava V. C. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels // *RSC Advances*. – 2012. – T. 2. – № 3. – C. 759–783.
51. Zhang, X., Zhang, Z., Zhang, B., Yang, X., Chang, X., Zhou, Z., Wang, D. H., Zhang, M. H., Bu, X. H. Synergistic effect of Zr-MOF on

phosphomolybdic acid promotes efficient oxidative desulfurization // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – T. 256. – C. 117804.

52. Akopyan, A. V., Kulikov, L. A., Polikarpova, P. D., Shlenova, A. O., Anisimov, A. V., Maximov, A. L., Karakhanov, E. A. Metal-free oxidative desulfurization catalysts based on porous aromatic frameworks // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2021. – T. 60. – № 25. – C. 9049–9058.

53. Tang W., Yao Y., Huang X. Hydrogen-assisted thermocatalysis over Titanium Nanotube for oxidative desulfurization // *Catalysts*. – 2021. – T. 12. – № 1. – C. 29.

54. Bai, J., Song, Y., Wang, C., Chen, H., Wei, D., Bai, L., Wang, W., Yang, L., Liang, Y., Yang, H. Engineering the electronic structure of Mo sites in Mn–Mo–O mixed-metal oxides for efficient aerobic oxidative desulfurization // *Energy & Fuels*. – 2021. – T. 35. – № 15. – C. 12310–12318.

55. Elwan, H. A., Zaky, M. T., Farag, A. S., Soliman, F. S., Hassan, M. E. D. Efficient pyridinium-based ionic liquid for deep oxidative desulfurization of model oil // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – T. 310. – C. 113146.

56. Liu, Z., Zhang, Y., Bai, J., Yang, H., Yang, L., Bai, L., Chen, H. MoO<sub>x</sub> nanoclusters decorated on spinel-type transition metal oxide porous nanosheets for aerobic oxidative desulfurization of fuels // *Fuel*. – 2023. – T. 334. – C. 126753.

57. Chen, L., Yuan, Z.Y. Design strategies of supported metal-based catalysts for efficient oxidative desulfurization of fuel // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2022. – T. 108. – C. 1–14.

58. García-Gutiérrez, J. L., Fuentes, G. A., Hernández-Terán, M. E., Murrieta, F., Navarrete, J., Jiménez-Cruz, F. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – T. 305. – № 1. – C. 15–20.

59. Guo, H., Lu, X., Zhang, W., Zhang, M., Zhao, L., Zhou, D., Xia, Q. Highly efficient oxidation of various thioethers with molecular oxygen catalyzed by bimetallic SnMo-MOF // *Molecular Catalysis*. – 2024. – T. 569. – C. 114555.
60. Albayrak A. T., Tavman A. Sono-oxidative desulfurization of fuels using heterogeneous and homogeneous catalysts: A comprehensive review // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2022. – T. 83. – C. 105845.
61. Duan, Z., Bian, H., Gao, Z., Zhu, L., Xia, D. Green Fuel Desulfurization with  $\beta$ -Cyclodextrin Aqueous Solution for Thiophenic Sulfides by Molecular Inclusion // *Energy & Fuels*. – 2019. – T. 33. – № 10. – C. 9690–9701.
62. Liang, B., Zhu, P., Gu, J., Yuan, W., Xiao, B., Hu, H., Rao, M. Advancing adsorption and separation with modified SBA-15: a comprehensive review and future perspectives // *Molecules*. – 2024. – T. 29. – № 15. – C. 3543.
63. Truong, T. H., Vu, D. C., Mỏ, P. P. X. N. Đ. Direct synthesis of Cu-TiO<sub>2</sub>-SBA-16 photocatalysts and its application for the oxidative desulfurization of fuel oil model // *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*. – 2024. – T. 13. – № 3. – C. 36–41.
64. Moghadasi Z., Baghernia J. Preparation and Identification of MCM-41 Catalyst and its Application in the Oxidation Reaction of Sulfide to Sulfoxide // *Nanomaterials Chemistry*. – 2024. – T. 2. – № 1. – C. 38-50.
65. Wang, F., Xiao, K., Shi, L., Bing, L., Han, D., Wang, G. Catalytic oxidative desulfurization of model fuel utilizing functionalized HMS catalysts: characterization, catalytic activity and mechanistic studies // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2021. – T. 6. – № 2. – C. 289–296.
66. Ding, Y., Wang, J., Liao, M., Li, J., Zhang, L., Guo, J., Wu, H. Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene by novel POM-based IL immobilized on well-ordered KIT-6 // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – T. 418. – C. 129470.
67. Nurwita A., Stawicka K., Trejda M. SBA-15 Type Mesoporous Silica Modified with Vanadium as a Catalyst for Oxidative and Extractive Oxidative Desulfurization Processes // *Materials*. – 2024. – T. 17. – № 16. – C. 4041.

68. Zou, J., Lin, Y., Wu, S., Wu, M., Yang, C. Construction of bifunctional 3-D ordered mesoporous catalyst for oxidative desulfurization // Separation and Purification Technology. – 2021. – T. 264. – C. 118434.
69. Nawaf A. T., Abdulmajeed B. A. Design of oscillatory helical baffled reactor and dual functional mesoporous catalyst for oxidative desulfurization of real diesel fuel // Chemical Engineering Research and Design. – 2024. – T. 209. – C. 193-209.
70. Lu, Y., Yue, C., Liu, B., Zhang, M., Li, Y., Yang, W., Lin, Y., Pan, Y., Sun, D., Liu, Y. The encapsulation of POM clusters into MIL-101(Cr) at molecular level:  $\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}@MIL-101(\text{Cr})$ , an efficient catalyst for oxidative desulfurization // Microporous and Mesoporous Materials. – 2021. – T. 311. – C. 110694.
71. Wei, S., He, H., Cheng, Y., Yang, C., Zeng, G., Kang, L., Qian, H., Zhu, C. Preparation, characterization, and catalytic performances of cobalt catalysts supported on KIT-6 silicas in oxidative desulfurization of dibenzothiophene // Fuel. – 2017. – T. 200. – C. 11–21.
72. Ahmadian M., Anbia M. Highly efficient oxidative desulfurization catalyzed by copper-based materials using hydrogen peroxide as oxidant // Fuel. – 2022. – T. 324. – C. 124471.
73. Wang, Ch., Chen, Z., Yao, X., Jiang, W., Zhang, M., Li, H., Liu, H., Zhu, W., Li, H. One-pot extraction and aerobic oxidative desulfurization with highly dispersed  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SBA-15}$  catalyst in ionic liquids // RSC Advances. – 2017. – T. 7. – № 62. – C. 39383-39390.
74. Jiang, W., Gao, X., Dong, L., Xiao, J., Zhu, L. H., Chen, G. Y., Xun, S. H., Peng, C., Zhu, W. S., Li, H. M. Aerobic oxidative desulfurization via magnetic mesoporous silica-supported tungsten oxide catalysts // Petroleum Science. – 2020. – T. 17. – C. 1422–1431.
75. Yang, F., Wang, R., Zhou, S., Wang, X., Kong, Y., Gao, S. Mesopore-encaged V-Mn oxides: Progressive insertion approach triggering reconstructed

active sites to enhance catalytic oxidative desulfurization // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2022. – T. 45. – C. 182–193.

76. Liu, S., Zhao, F., Sun, H., Liu, X., Cui, B. Iron promotion of V-HMS mesoporous catalysts for ultra-deep oxidative desulfurization // Applied Organometallic Chemistry. – 2017. – T. 32. – № 2. – C. e4082.

77. Aslam, S., Subhan, F., Yan, Z., Yaseen, M. Facile fabrication of confined spaces with molybdenum atoms for fast oxidative desulfurization of fuel oil // Separation and Purification Technology. – 2024. – T. 344. – C. 127301.

78. Haghghi, M., Gooneh-Farahani, S. Oxidative desulfurization of dibenzothiophenes over metallic and bimetallic supported ZSM-11 catalysts: xLa/yMo-ZSM-11 as an efficient bimetallic catalyst // Inorganic Chemistry Communications. – 2019. – T. 106. – C. 61–69.

79. Jamali, N., Ramezani, N., Mousazadeh, M. H. Modified Mesoporous HMS Supported V/W for Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene // Physical Chemistry Research. – 2021. – T. 9. – № 4. – C. 637–649.

80. Bakar, W. A. W. A., Ali, R., Kadir, A. A. A., Mokhtar, W. N. A. W. Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel // Fuel processing technology. – 2012. – T. 101. – C. 78-84.

81. Alvarez-Amparán, M. A., Cedeno-Caero, L. MoO<sub>x</sub>-VO<sub>x</sub> based catalysts for the oxidative desulfurization of refractory compounds: Influence of MoO<sub>x</sub>-VO<sub>x</sub> interaction on the catalytic performance // Catalysis Today. – 2017. – T. 282. – C. 133–139.

82. Zhang, Q., Zhang, J., Yang, H., Dong, Y., Liu, Y., Yang, L., Chen, H. Efficient aerobic oxidative desulfurization over Co–Mo–O bimetallic oxide catalysts // Catalysis Science & Technology. – 2019. – T. 9. – № 11. – C. 2915–2922.

83. Ramos, J.M., Wang, J.A., Chen, L.F., Arellano, U., Ramírez, S.P., Sotelo, R., Schachat, P. Synthesis and catalytic evaluation of CoMo/SBA-15 catalysts for oxidative removal of dibenzothiophene from a model diesel // Catalysis Communications. – 2015. – T. 72. – C. 57–62.

84. Yan, X.M., Mei, Z., Mei, P., Yang, Q. Self-assembled HPW/silica–alumina mesoporous nanocomposite as catalysts for oxidative desulfurization of fuel oil // *Journal of Porous Materials*. – 2014. – T. 21. – C. 729–737.
85. Chen, L., Ren, J.T., Yuan, Z.Y. Increasing the utilization of SiBeta support to anchor dual active sites of transition metal and heteropolyacids for efficient oxidative desulfurization of fuel // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2022. – T. 305. – C. 121044.
86. Zhu, Z., Ma, H., Liao, W., Lü, H. Insight into tri-coordinated aluminum dependent catalytic properties of dealuminated Y zeolites in oxidative desulfurization // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2021. – T. 288. – C. 120022.
87. Li Y., Zhang W., Zhang L., Yang Q., Wei Z., Feng Z., Li C. Direct synthesis of Al– SBA-15 mesoporous materials via hydrolysis-controlled approach // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2004. – T. 108. – № 28. – C. 9739–9744.
88. Mouli, K.C., Soni, K., Dalai, A., Adjaye, J. Effect of pore diameter of Ni–Mo/Al-SBA-15 catalysts on the hydrotreating of heavy gas oil // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – T. 404. – C. 21–29.
89. Gajardo, J., Colmenares-Zerpa, J., Peixoto, A.F., Chimentão, R.J. Revealing the effects of high Al loading incorporation in the SBA-15 silica mesoporous material // *Journal of Porous Materials*. – 2023. – T. 30. – № 5. – C. 1687–1707.
90. Ashirov, R., Kimball, M. R., O'Brien, M., Bhuvanesh, N., Blümel, J. Aluminum trichloride adducts of phosphine oxides: Structures, Solid-State NMR, and application // *Inorganica Chimica Acta*. – 2024. – T. 564. – C. 121952.
91. Pham X.N., Nguyen M.B., Doan H. V. Direct synthesis of highly ordered Ti-containing Al-SBA-15 mesostructured catalysts from natural halloysite and its photocatalytic activity for oxidative desulfurization of dibenzothiophene // *Advanced Powder Technology* – 2020. – T. 31. – № 8. – C. 3351–3360.
92. Rivoira, L. P., Valles, V. A., Martínez, M. L., Sa-ngasaeng, Y., Jongpatiwut, S., Beltramone, A. R. Catalytic oxidation of sulfur compounds over

Ce-SBA-15 and Ce-Zr-SBA-15 // *Catalysis Today*. – 2021. – T. 360. – C. 116–128.

93. Todorova, S., Kolev, H., Karakirova, Y., Caballero, A. Preferential CO oxidation in hydrogen-rich gases over Ag catalysts supported on different supports // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2022. – T. 135. – № 3. – C. 1405–1422.

94. Okutan, C., Arbag, H., Yasyerli, N., Yasyerli, S. Catalytic activity of SBA-15 supported Ni catalyst in CH<sub>4</sub> dry reforming: effect of Al, Zr, and Ti co-impregnation and Al incorporation to SBA-15 // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – T. 45. – № 27. – C. 13911–13928.

95. Feng, S.J., Yue, B., Wang, Y., Ye, L., He, H.Y. Hydroxylation of benzene over V-HMS catalysts with the addition of Fe as the second metal component // *Acta Physico-Chimica Sinica*. – 2011. – T. 27. – № 12. – C. 2881–2886.

96. Ramos, J.M., Wang, J.A., Flores, S.O., Chen, L.F., Nava, N., Navarrete, J., Domínguez, J.M., Szpunar, J.A. Ultrasound-assisted synthesis and catalytic activity of mesostructured FeO<sub>x</sub>/SBA-15 and FeO<sub>x</sub>/Zr-SBA-15 catalysts for the oxidative desulfurization of model diesel // *Catalysis Today*. – 2020. – T. 349. – C. 198–209.

97. Ramos, J.M., Wang, J.A., Flores, S.O., Chen, L., Arellano, U., Noreña, L.E., González, J., Navarrete, J. Ultrasound-assisted hydrothermal synthesis of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Zr-SBA-15 catalysts for production of ultralow sulfur fuel // *Catalysts*. – 2021. – T. 11. – № 4. – C. 408.

98. Rivoira, L., Martínez, M. L., Anunziata, O., Beltramone, A. Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 modified with Al and Ga as a highly active catalyst in the ODS of DBT // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – T. 254. – C. 96–113.

99. Zhang, X., Zhu, Y., Huang, P., Zhu, M. Phosphotungstic acid on zirconia-modified silica as catalyst for oxidative desulfurization // *RSC Advances*. – 2016. – T. 6. – № 73. – C. 69357–69364.

100. Yuzbashi, S., Mousazadeh, M. H., Ramezani, N., Sid Kalal, H., Sabour, B. Mesoporous zirconium–silica nanocomposite modified with heteropoly tungstophosphoric acid catalyst for ultra-deep oxidative desulfurization // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2020. – Т. 34. – № 2. – С. e5326.

101. Naseri, H., Mazloom, G., Akbari, A., Banisharif, F. Investigation of Ni, Co, and Zn promoters on Mo/HY modified zeolite for developing an efficient bimetallic catalyst for oxidative desulfurization of dibenzothiophene // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2021. – Т. 325. – С. 111341.

102. Гуль О.О., Поликарпова П.Д., Акопян А.В., Анисимов А.В. Биметаллические гетерогенные катализаторы для окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода // *Кинетика и катализ*. – 2023. – Т. 64. – № 5. – С. 609-617.

Переводная версия: Gul O. O., Polikarpova P. D., Akopyan A. V., Anisimov A. V. Bimetallic heterogeneous catalysts for the oxidation of sulfur-containing compounds with hydrogen peroxide // *Kinetics and Catalysis*. – 2023. – Т. 64. – № 5. – С. 627-634.

103. Гуль, О. О., Домашкина, П. Д., Акопян, А. В., Сенявин, В. М., Анисимов, А. В. Катализаторы на основе оксида вольфрама и Al-SBA-15 для окисления сернистых соединений нефтяного происхождения // *Нефтехимия*. – 2021. – Т. 64. – № 2. – С. 163–174.

104. Akopyan, A., Polikarpova, P., Gul, O., Anisimov, A., Karakhanov, E. Catalysts based on acidic SBA-15 for deep oxidative desulfurization of model fuels // *Energy & Fuels*. – 2020. – Т. 34. – № 11. – С. 14611–14619.

105. Otaghsaraei, S. S., Kazemeini, M., Hasannia, S., Ekramipooya, A. Deep oxidative desulfurization via rGO-immobilized tin oxide nanocatalyst: Experimental and theoretical perspectives // *Advanced Powder Technology*. – 2022. – Т. 33. – № 3. – С. 103499.

106. Chen, X., Luo, J., Khan, S., Shi, R., Li, P., Shi, S., Shi, F. Thick pore walls mesoporous silicon composites based on phosphomolybdic acid: An efficient

catalyst for oxidation desulfurization reaction // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2023. – T. 173. – C. 111118.

107. Said S., Abdelrahman A. A. Atomic layer deposition of MoO<sub>3</sub> on mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by sol–gel method as efficient catalyst for oxidative desulfurization of refractory dibenzothiophene compound // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2020. – T. 95. – C. 308-320.

108. Boshagh, F., Rahmani, M., Rostami, K., Yousefifar, M. Key factors affecting the development of oxidative desulfurization of liquid fuels: a critical review // *Energy & Fuels*. – 2021. – T. 36. – № 1. – C. 98–132.

109. Yu, L., Cui, W. G., Zhang, Q., Li, Z. F., Shen, Y., Hu, T. L. Atomic layer deposition of nano-scale molybdenum sulfide within a metal–organic framework for highly efficient hydrodesulfurization // *Materials Advances*. – 2021. – T. 2. – № 4. – C. 1294–1301.

110. Akbari A., Chamack M., Omidkhah M. Reverse microemulsion synthesis of polyoxometalate-based heterogeneous hybrid catalysts for oxidative desulfurization // *Journal of Materials Science*. – 2020. – T. 55. – № 15. – C. 6513-6524.

111. Khan Z., Ali S. Oxidative desulphurization followed by catalytic adsorption method // *South African Journal of Chemical Engineering*. – 2013. – T. 18. – № 2. – C. 14-28.

112. Oyewemi, A., Abdulkareem, A. S., Tijani, J. O., Bankole, M. T., Abubakre, O. K., Afolabi, A. S., Roos, W. D. Controlled syntheses of multi-walled carbon nanotubes from bimetallic Fe–Co catalyst supported on kaolin by chemical vapour deposition method // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2019. – T. 44. – C. 5411–5432.

113. Yu, W., Porosoff, M. D., Chen, J. G. Review of Pt-based bimetallic catalysis: from model surfaces to supported catalysts // *Chemical reviews*. – 2012. – T. 112. – № 11. – C. 5780–5817.

114. Munnik, P., De Jongh, P. E., De Jong, K. P. Recent developments in the synthesis of supported catalysts // *Chemical reviews*. – 2015. – T. 115. – № 14. – C. 6687–6718.
115. Pérez-Pastenes, H., Núñez-Correa, S., Pérez-López, G., Ricardez-Sandoval, L., Viveros-García, T. 2-Propanol dehydration and dehydrogenation on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts // *Revista Mexicana De Ingeniería Química*. – 2021. – T. 20. – № 2. – C. 1047–1058.
116. Yang, J., Zuo, T., Lu, J. Effect of preparation methods on the hydrocracking performance of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2021. – T. 32. – C. 224–230.
117. Hu, Y., Zhang, J., Huo, H., Wang, Z., Xu, X., Yang, Y., Lin, K., Fan, R. One-pot synthesis of bimetallic metal–organic frameworks (MOFs) as acid–base bifunctional catalysts for tandem reaction // *Catalysis Science & Technology*. – 2020. – T. 10. – № 2. – C. 315–322.
118. Nasresfahani, Z., Kassaei, M. Z. Nickel-Copper bimetallic mesoporous nanoparticles: As an efficient heterogeneous catalyst for N-alkylation of amines with alcohols // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2021. – T. 35. – № 1. – C. e603.
119. Rex, A., Dos Santos, J. H. Z. The use of Sol–Gel processes in the development of supported catalysts // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2023. – T. 105. – № 1. – C.30–49.
120. Zhang, J., Chen, T., Jiao, Y., Cheng, M., Wang, L.-L., Wang, J.-L., Li, X.-Y., Chen, Y.-Q. Improved activity of Ni–Mo/SiO<sub>2</sub> bimetallic catalyst synthesized via sol-gel method for methylcyclohexane cracking // *Petroleum Science*. – 2021. – T. 18. – № 5. – C. 1530–1542.
121. Dongare, S., Singh, N., Bhunia, H., Bajpai, P. K. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> using oxide-based Cu and Zn bimetallic catalyst // *Electrochimica Acta*. – 2021. – T. 392. – C. 138988.

122. Rudresha, K., Zahir Hussain, A., Ravikumar, C. R. Bimetallic CuO–ZnO Hybrid Nanocomposite Materials for Efficient Remediation of Environmental Pollutants // *ChemistrySelect*. – 2023. – T. 8. – № 29. – C. e202300583.

123. Guan, S., Yu, R., Guo, F., Fang, Y., Ji, L. Facile synthesis of ultra-fine nanoporous Pt co-catalyst decorated on P25 and its highly efficient photocatalytic activity // *Ionics*. – 2021. – T. 27. – C. 1633–1643.

124. Lu, J. A perspective on new opportunities in atom-by-atom synthesis of heterogeneous catalysts using atomic layer deposition // *Catalysis Letters*. – 2021. – T. 151. – C. 1535–1545.

125. Zhang, J., Zheng, X., Yu, W., Feng, X., Qin, Y Unravelling the synergy in platinum-nickel bimetal catalysts designed by atomic layer deposition for efficient hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2022. – T. 306. – C. 121116.

126. Labbe, M., Clark, M. P., Cadien, K., Ivey, D. G. Bifunctional Mn-Fe Oxide Catalysts for Zn-Air Battery Air Electrodes Fabricated Through Atomic Layer Deposition // *Batteries & Supercaps*. – 2024. – T. 7. – № 9. – C. e202400133.

127. Khalaf, Y.H., Sherhan, B.Y., Shakor, Z.M., Al-Sheikh, F. Bimetallic Catalysts for Isomerization of Alkanes (A Review) // *Petroleum Chemistry*. – 2023. – T. 63. – № 7. – C. 829–843.

128. Zhou, J., Zhao, J., Zhang, J., Zhang, T., Ye, M., Liu, Z. Regeneration of catalysts deactivated by coke deposition: A review // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2020. – T. 41. – № 7. – C. 1048–1061.

129. Zhao, J., Huffman, G.P., Davis, B.H. XAFS study of the state of platinum in a sulfated zirconia catalyst // *Catalysis Letters*. – 1994. – T. 24. – C. 385–389.

130. Blomsma, E., Martens, I., Jacobs, P.A. Isomerization and hydrocracking of heptane over bimetallic bifunctional PtPd/H-beta and PtPd/USY zeolite catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1997. – T. 165. – № 2. – C. 241–248.

131. Corma, A., Navas, J., Sabater, M.J. Advances in one-pot synthesis through borrowing hydrogen catalysis // *Chemical Reviews*. – 2018. – T. 118. – № 4. – C. 1410–1459.
132. Tomer, A., Yan, Z., Ponchel, A., Pera-Titus, M. Mixed oxides supported low-nickel formulations for the direct amination of aliphatic alcohols with ammonia // *Journal of Catalysis*. – 2017. – T. 356. – C. 133–146.
133. Ruiz, D., Aho, A., Mäki-Arvela, P., Kumar, N., Oliva, H., Murzin, D. Y. Direct amination of dodecanol over noble and transition metal supported silica catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2017. – T. 56. – № 45. – C. 12878–12887.
134. Tomer, A., Kusema, B.T., Paul, J.F., Ponchel, A. Cyclodextrin-assisted low- metal Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetallic catalysts for the direct amination of aliphatic alcohols // *Journal of Catalysis*. – 2018. – T. 368. – C. 172–189.
135. Liu L., Corma A. Bimetallic sites for catalysis: from binuclear metal sites to bimetallic nanoclusters and nanoparticles // *Chemical Reviews*. – 2023. – T. 123. – № 8. – C. 4855-4933.
136. Ball, M.R., Rivera-Dones, K.R., Gilcher, E.B., Dumesic, J.A. AgPd and CuPd catalysts for selective hydrogenation of acetylene // *ACS Catalysis*. – 2020. – T. 10. – № 15. – C. 8567–8581.
137. Sanchis, I., Diaz, E., Pizarro, A.H., Rodriguez, J.J., Mohedano, A.F. Nitrate reduction with bimetallic catalysts. A stability-addressed overview // *Separation and Purification Technology*. – 2022. – T. 290. – C. 120750.
138. Lima, T.M., de Macedo, V., Silva, D.S., Urquieta-González, E.A. Molybdenum-promoted cobalt supported on SBA-15: Steam and sulfur dioxide stable catalyst for CO oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. – T. 277. – C. 119248.
139. Mangesha V. L., Govindarajan M., Chekuri R. B. R., Perumal T., Rajendran K., Chandrasekaran K., Siva Kumar N., Basivi P. K., Alreshaid S. B., Al-Fatesh A. S. Ni–Fe bimetallic catalysts with high dispersion supported by SBA-

15 evaluated for the selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde // RSC Advances. – 2024. – T 14. – № 4. – C. 2300-2310.

140. Wu Z., Zhang L., Guan Q., Fu M., Ye D., Wu T. Catalytic oxidation of toluene over Au–Co supported on SBA-15 // Materials Research Bulletin. – 2015. – T. 70. – C. 567–572.

141. Akti F., Balci S., Dogu T. Role of synthesis media on properties of tin and copper incorporated SBA-15 catalysts and their activity in selective oxidation of ethanol // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – T. 223. – C. 249-259.

142. Lee J. S., Han G. B., Kang M. Low temperature steam reforming of ethanol for carbon monoxide-free hydrogen production over mesoporous Sn-incorporated SBA-15 catalysts // Energy. – 2012. – T. 44. – № 1. – C. 248-256.

143. Tran, X.Q., Aso, K., Yamamoto, T., Matsumura, S. Quantitative Characterization of the Thermally Driven Alloying State in Ternary Ir-Pd-Ru Nanoparticles // ACS Nano. – 2022. – T. 16. – C. 1612–1624.

144. Felfer, P., Benndorf, P., Masters, A., Maschmeyer, T., Cairney, J.M. Revealing the Distribution of the Atoms within Individual Bimetallic Catalyst Nanoparticles // Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – T. 53. – C. 11190–11193.

145. Nguyen, L., Tao, F.F., Tang, Y., Dou, J., Bao, X.J. Understanding Catalyst Surfaces during Catalysis through Near Ambient Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy // Chemical Reviews. – 2019. – T. 119. – C. 6822–6905.

146. Kim, K., Hirata, K., Nakamura, K., Tsukuda, T. Elucidating the Doping Effect on the Electronic Structure of Thiolate-Protected Silver Superatoms by Photoelectron Spectroscopy // Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – T. 58. – C. 11637–11641.

147. Ito, S., Tasaka, Y., Nakamura, K., Tsukuda, T. Electron Affinities of Ligated Icosahedral M<sub>13</sub> Superatoms Revisited by Gas-Phase Anion Photoelectron Spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2022. – T. 13. – C. 5049–5055.

148. Kuzma, A., Weis, M., Daricek, M., Donoval, D. Plasmonic Properties of Au- Ag Nanoparticles: Distinctiveness of Metal Arrangements by Optical Study // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – T. 115. – C. 053517.
149. Ricciardulli, T., Gorthy, S., Adams, J.S., Thompson, C., Karim, A.M., Neurock, M., Flaherty, D.W. Effect of Pd coordination and isolation on the catalytic reduction of O<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over PdAu bimetallic nanoparticles // *Journal of the American Chemical Society*. – 2021. – T. 143. – № 14. – C. 5445–5464.
150. Wanjala, B.N., Luo, J., Fang, B., Mott, D., Zhong, C.-J. Gold-Platinum Nanoparticles: Alloying and Phase Segregation // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – T. 21. – C. 4012–4020.
151. Zulkefli, M. S., Abdullah, W. N. W., Nazmi, N. A. S. M., Razak, F. I. A. Preparation and computational study of bimetallic cobalt-iron supported on alumina catalyst in catalytic oxidative desulfurization // *Malaysian Journal of Analytical Sciences*. – 2023. – T. 27. – № 6. – C. 1288–1299.
152. Lewen, N., Soumeillant, M., Qiu, J., Selekman, J., Wood, S., Zhu, K. Use of a field-portable XRF instrument to facilitate metal catalyst scavenger screening // *Organic Process Research & Development*. – 2015. – T. 19. – № 12. – C. 2039–2044.
153. Jehng, J.M., Wachs, I.E., Patience, G.S., Dai, Y.M. Experimental Methods in Chemical Engineering: Temperature Programmed Surface Reaction Spectroscopy TPSR // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2021. – T. 99. – C. 423–434.
154. Montemore, M.M., van Spronsen, M.A., Madix, R.J., Friend, C.M. O<sub>2</sub> Activation by Metal Surfaces: Implications for Bonding and Reactivity on Heterogeneous Catalysts // *Chemical Reviews*. – 2018. – T. 118. – C. 2816–2862.
155. Chaudhary V., Sharma S. An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions // *Journal of Porous Materials*. – 2017. – T. 24. – C. 741-749.

156. Li Q., Wu Z., Tu B., Park S.S., Ha C., Zhao D. Highly hydrothermal stability of ordered mesoporous aluminosilicates Al-SBA-15 with high Si/Al ratio // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2010. – Т. 135. – № 1. – С. 95-104

157. Гуль О.О., Поликарпова П.Д., Акопян А.В., Анисимов А.В. Новые молибденсодержащие мезопористые катализаторы для быстрого окисления серосодержащих субстратов // *Кинетика и катализ*. – 2023. – Т. 64. – № 1. – С. 22-30.

Переводная версия: Gul O.O., Polikarpova P.D., Akopyan A.V., Anisimov A.V. New mesoporous molybdenum-containing catalysts for fast oxidation of sulfur-containing substrates // *Kinetics and Catalysis*. 2023. Т. 64. – № 1. С. 17-24.

158. Melero, J. A., Iglesias, J., Arsuaga, J. M., Sainz-Pardo, J., De Frutos, P., Blázquez, S. Synthesis, characterization and catalytic activity of highly dispersed Mo-SBA-15 // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Т. 331. – С. 84–94.

159. Anirudhan, T. S., Varghese, S., Manjusha, V. Hyaluronic acid coated Pluronic F127/Pluronic P123 mixed micelle for targeted delivery of Paclitaxel and Curcumin // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2021. – Т. 192. – С. 950–957.

160. Xing, S., Lv, P., Fu, J., Wang, J., Fan, P., Yang, L., Yuan, Z. Direct synthesis and characterization of pore-broadened Al-SBA-15 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – Т. 239. – С. 316–327.

161. Wang, B., Li, X., Chen, P., Zhu, B. Effect of Mo addition on the microstructure and catalytic performance of Fe-Mo catalyst // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Т. 786. – С. 440–448.

162. Qin, S., Zhang, C., Xu, J., Yang, Y., Xiang, H., Li, Y. Fe–Mo interactions and their influence on Fischer–Tropsch synthesis performance // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – Т. 392. – № 1-2. – С. 118–126.

163. Zhou, Q., Fu, S., Zou, M., He, Y., Wu, Y., Wu, T. Deep oxidative desulfurization of model oil catalyzed by magnetic MoO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> // *RSC Advances*. – 2015. – Т. 5. – № 85. – С. 69388–69393.

164. Wang, C., Miao, Q., Huang, X., Li, J., Duan, Y., Yan, L., Jiang, Y., Lu, S. Fabrication of various morphological forms of a gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-supported MoO<sub>3</sub> catalyst for the oxidative desulfurization of dibenzothiophene // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – T. 44. – № 43. – C. 18745–18755.
165. Li H., Zhu W., Wang Y., Zhang J., Lu J., Yan Y. Deep oxidative desulfurization of fuels in redox ionic liquids based on iron chloride // *Green Chem*. – 2009. – T. 11. – № 6. – C. 810.
166. Khayyat, S., Roselin, L. S. Photocatalytic degradation of benzothiophene and dibenzothiophene using supported gold nanoparticle // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2017. – T. 21. – № 3. – C. 349–357.
167. Chamack, M., Mahjoub, A. R., Aghayan, H. Catalytic performance of vanadium-substituted molybdophosphoric acid supported on zirconium modified mesoporous silica in oxidative desulfurization // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2015. – T. 94. – C. 565–572.
168. Cao, Y., Wang, H., Ding, R., Wang, L., Liu, Z., Lv, B. Highly efficient oxidative desulfurization of dibenzothiophene using Ni modified MoO<sub>3</sub> catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2020. – T. 589. – C. 117308.
169. Rakngam, I., Osakoo, N., Wittayakun, J., Chanlek, N., Pongsawang, A., Sosa, N., Butburee, T., Faungnawakij, K., Khemthong, P. Properties of mesoporous Al-SBA-15 from one-pot hydrothermal synthesis with different aluminium precursors and catalytic performances in xylose conversion to furfural // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2021. – T. 317. – ID 110999.
170. Eseva, E. A., Lukashov, M. O., Cherednichenko, K. A., Levin, I. S., Akopyan, A. V. Heterogeneous catalysts containing an Anderson-type polyoxometalate for the aerobic oxidation of sulfur-containing compounds // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2021. – T. 60. – № 39. – C. 14154–14165.
171. Ma, J., Qiang, L. S., Wang, J. F., Tang, X. B., Tang, D. Y. Effect of different synthesis methods on the structural and catalytic performance of SBA-15

modified by aluminum // *Journal of Porous Materials*. – 2011. – T. 18. – C. 607–614.

172. Tan, G. L., Tang, D., Dastan, D., Jafari, A., Shi, Z., Chu, Q. Q., Silva, J. P. B., Yin, X. T. Structures, morphological control, and antibacterial performance of tungsten oxide thin films // *Ceramics International*. – 2021. – T. 47. – № 12. – C. 17153–17160.

173. Zhang, M., Zhu, W., Li, H., Li, M., Yin, S., Li, Y., Wei, Y., Li, H. Facile fabrication of molybdenum-containing ordered mesoporous silica induced deep desulfurization in fuel // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – T. 504. – C. 174–181.

174. Kumaravel, S., Thiripuranthagan, S., Durai, M., Erusappan, E., Vembuli, T. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over Sn/Al–SBA-15 catalysts // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – T. 44. – № 20. – C. 8209–8222.

175. Li, Z., Li, C., Park, S. B., Hong, G. H., Park, J. S., Song, B. J., Lee, C. W., Kim, J. M. Highly efficient mesoporous  $WO_x$ /KIT-6 catalysts for oxidative desulfurization of dibenzothiophene with hydrogen peroxide // *Research on Chemical Intermediates*. – 2018. – T. 44. – C. 3687–3695.

176. Scheithauer, M., Grasselli, R. K., Knözinger, H. Genesis and structure of  $WO_x/ZrO_2$  solid acid catalysts // *Langmuir*. – 1998. – T. 14. – № 11. – C. 3019–3029.

177. Jiang, W., Zhu, K., Li, H., Zhu, L., Hua, M., Xiao, J., Dai, S. Synergistic effect of dual Brønsted acidic deep eutectic solvents for oxidative desulfurization of diesel fuel // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – T. 394. – C. 124831.

178. Wang, J., Yang, B., Peng, X., Ding, Y., Yu, S., Zhang, F., Zhang, L., Wu, H., Guo, J. Design and preparation of polyoxometalate-based catalyst  $MIMPS_3PMo_6W_6O_{40}$  and its application in deep oxidative desulfurization with excellent recycle performance and low molar O/S ratio // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – T. 429. – C. 32446.

179. Tian, Y., Yao, Y., Zhi, Y., Yan, L., Lu, S. Combined extraction–oxidation system for oxidative desulfurization (ODS) of a model fuel // *Energy & Fuels*. – 2015. – Т. 29. – № 2. – С. 618-625.

180. Гуль О.О., Домашкина П.Д., Акопян А.В., Борисов Р.С., Анисимов А.В. Окислительное обессеривание дизельной фракции с использованием катализаторов на основе оксидов переходных металлов, алюминия и SBA-15 // *Химическая технология*. – 2024. – Т. 25. – № 9. – С. 333-342.