

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Арзяева Нина Валерьевна

**Гетерогенные катализаторы с гидрофобными свойствами
в окислении серо- и азотсодержащих соединений**

1.4.12. Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Акопян Аргам Виликович

Москва – 2026

Оглавление

1.	Введение	3
2.	Обзор литературы.....	9
2.1.	Безводородные методы очистки нефтяного сырья от серо- и азотсодержащих соединений	9
2.2.	Катализаторы для окисления серо- и азотсодержащих соединений пероксидом водорода	20
2.3.	Катализаторы с гидрофобными свойствами в пероксидном окислении серо- и азотсодержащих субстратов	33
2.4.	Выводы из литературного обзора	37
3.	Экспериментальная часть	39
3.1.	Аналитическое оборудование	39
3.2.	Реактивы и углеводородное сырье	42
3.3.	Методики синтеза носителей и катализаторов	42
3.4.	Методика окисления модельных и реальных топлив	44
4.	Обсуждение результатов	48
4.1.	Окисление гетероатомных субстратов в присутствии катализаторов на основе гидрофобного носителя PAF-20-SO ₃ H	49
4.2.	Окислительное обессеривание в присутствии катализаторов с гидрофобными свойствами C ₈ -Hal-Mo	59
4.3.	Ускоренное окисление серосодержащих соединений в присутствии катализаторов на основе оксида алюминия S/Mo/Al ₂ O ₃	70
4.4.	Окисление гетероатомных субстратов в присутствии катализаторов с гидрофобными свойствами на основе оксида алюминия 10oct/5Mo/S.....	82
5.	Заключение.....	95
6.	Список сокращений.....	96
7.	Список литературы.....	97

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время подавляющее большинство транспортных средств используют топлива нефтяного происхождения: бензин, дизельное топливо, авиационный керосин и судовое топливо. Ежегодный рост объемов пассажирских и грузовых перевозок приводит к увеличению потребления топлива и, как следствие, к увеличению объемов добычи ископаемых углеводородов, прежде всего сырой нефти. Вместе с тем интенсификация нефтедобычи приводит к истощению традиционных запасов и требует освоения месторождений тяжелой нефти, что влечет за собой возрастание нагрузки на действующие нефтеперерабатывающие заводы. Это происходит вследствие повышенного содержания гетероатомных соединений в тяжелой нефти, преимущественно серо- и азотсодержащих субстратов, содержание которых достигает нескольких процентов в сырой нефти. Высокое содержание указанных гетероатомных соединений оказывает существенное негативное воздействие на большинство технологических процессов нефтепереработки.

На сегодняшний день ко всем типам моторных топлив предъявляются строгие требования по общему содержанию серы вследствие негативного воздействия сероорганических соединений на каталитические процессы нефтепереработки, а также на окружающую среду продуктов сгорания топлива. Азоторганические соединения также оказывают негативное влияние на качество конечных нефтепродуктов и вызывают отравление катализаторов процессов нефтепереработки. В случае переработки нефтяного сырья с высоким содержанием азота может снижаться эффективность сероочистки за счет конкуренции за активные центры катализатора, что требует в некоторых случаях предварительной стадии очистки от азотсодержащих соединений. Несмотря на отсутствие прямых нормативных требований к содержанию азота в моторных топливах и нефтепродуктах, их присутствие косвенно регулируется посредством контроля таких эксплуатационных характеристик, как содержание смолистых веществ, термоокислительная стабильность и стойкость при длительном хранении и транспортировке.

В связи с этим возрастает актуальность разработки процессов, направленных на снижение содержания серо- и азотсодержащих субстратов в нефтяных фракциях. При этом интерес представляет как оптимизация существующих процессов гидроочистки, так и поиск альтернативных безводородных способов удаления гетероатомных соединений, среди которых окислительные методы представляют наибольший интерес благодаря высокой степени очистки.

Ключевую роль в процессе окислительной очистки играет катализатор, определяющий механизм реакции, а также условия и селективность процесса. Большинство современных каталитических систем демонстрируют высокую эффективность в окислении модельных смесей, содержащих индивидуальные серо- или азотсодержащие соединения. При этом зачастую отсутствуют сведения о применимости указанных каталитических систем для окисления смесей

указанных гетероатомных соединений. Следует отметить, что важным аспектом при разработке катализаторов является селективность окисления гетероатомных субстратов в конкурентной углеводородной среде. В связи с этим актуальной задачей является разработка катализаторов, позволяющих проводить эффективную окислительную очистку нефтяных фракций от смесей серо- и азотсодержащих субстратов в мягких условиях, позволяющих минимизировать побочные процессы окисления углеводородных компонентов.

Степень разработанности темы исследования. В современной литературе подробно описано применение высокоактивных каталитических систем для окисления индивидуальных серо- и азотсодержащих соединений. При этом зачастую отсутствуют сведения об эффективности окисления смесей серо- и азотсодержащих соединений. Также следует отметить, что в большинстве работ для окисления инертных гетероароматических производных процессы проводят при повышенных температурах, что может приводить к протеканию побочных реакций и ухудшению качеств очищаемого сырья.

В литературе известен подход к получению катализаторов окисления серосодержащих соединений, основанный на использовании материалов с гидрофобными свойствами. Такой подход позволяет минимизировать фазовые ограничения, возникающие при контакте водных растворов пероксида водорода с неполярной фазой топлива. Из литературных данных известно, что катализаторы с гидрофобными свойствами позволяют проводить окисления серосодержащих субстратов уже при комнатной температуре, что практически исключает возможность протекания побочных процессов. Вместе с тем следует отметить, что такие катализаторы с гидрофобными свойствами зачастую требуют длительного времени проведения процесса порядка нескольких часов и испытаны в окислении только модельных смесей индивидуальных серосодержащих соединений.

Таким образом, степень разработанности тематики в литературе характеризуется известными данными о возможности применения катализаторов с гидрофобными свойствами для окисления только индивидуальных серосодержащих соединений с длительной продолжительностью процесса. Это обуславливает необходимость исследований, направленных на разработку высокоэффективных гидрофобных катализаторов окислительной очистки от серо- и азотсодержащих соединений, позволяющих проводить процесс в мягких условиях и за короткий промежуток времени.

Цели и задачи диссертационной работы. Цель работы заключается в разработке эффективных гидрофобных гетерогенных катализаторов для окисления серо- и азотсодержащих соединений и определении оптимальных условий очистки модельных топлив и реальных нефтяных фракций.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Получить катализаторы на основе пористых ароматических каркасов, содержащих кислотные активные центры и оценить их каталитическую активность в окислении как индивидуальных серо- и азотсодержащих соединений, так и их смесей.
2. Разработать молибденсодержащие катализаторы на основе гидрофобизированного природного алюмосиликата галлуазита и исследовать влияние гидрофобности на закономерность окисления сернистых соединений в мягких условиях.
3. Разработать катализаторы на основе оксида алюминия, содержащие два типа активной фазы – кислотные и молибденсодержащие активные центры и изучить влияние комбинации двух типов активных центров на эффективность окисления гетероатомных серо- и азотсодержащих соединений в составе модельных и реальных углеводородных смесей.
4. Изучить применение гидрофобных катализаторов на основе сульфатированного оксида алюминия с оксидом молибдена в окислении как индивидуальных серо- и азотсодержащих соединений, так и их смесей.

Объект и предмет исследования. Объект исследования – гетерогенные катализаторы с гидрофобными свойствами на основе пористого ароматического каркаса, природного алюмосиликата галлуазита и оксида алюминия. Предмет исследования – процесс окисления серо- и азотсодержащих соединений пероксидом водорода в присутствии синтезированных катализаторов.

Научная новизна:

1. Впервые показана возможность использования катализаторов на основе пористых ароматических каркасов, содержащих сульфогруппы, для окисления различных азотсодержащих субстратов, в том числе в смесях с серосодержащими соединениями. В присутствии наиболее активного катализатора PAF-SO₃H 500 впервые удалось окислить карбазол на 95% за 10 минут при 80°C.
2. Впервые показано, что увеличение краевого угла смачивания гидрофобизированных молибденсодержащих катализаторов на основе галлуазита позволяет смягчить условия окисления серосодержащих соединений и достичь 100% конверсии дибензотиофена уже при 40°C за 30 мин в присутствии катализатора C₈-Hal-Mo.
3. Впервые показано, что комбинированные молибденсодержащие катализаторы на основе сульфатированного оксида алюминия позволяют существенно повысить эффективность окисления гетероатомных серо- и азотсодержащих соединений, а также достичь снижения содержания серы в реальном образце дизельной фракции с 10100 ppm до 8 ppm.
4. Впервые показано, что гидрофобизация каталитических систем на основе сульфатированного оксида алюминия с оксидом молибдена позволяет смягчить условия

окисления как для серо-, так и для азотсодержащих соединений. В оптимизированных условиях в присутствии катализатора 10oct/5Mo/S дибензотиофен может быть полностью окислен за 15 мин при комнатной температуре. Впервые продемонстрирована возможность снижения содержания серы на 78% в реальной дизельной фракции путем окислительной очистки при комнатной температуре.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость заключается в разработке новых составов каталитических систем с использованием двух различных активных центров и установление взаимосвязи между составом, структурой, гидрофобными свойствами катализаторов и их активностью в реакциях окислительной очистки от серо- и азотсодержащих субстратов.

Практическая значимость состоит в решении задач, актуальных для нефтепереработки и нефтехимической промышленности: предложенные в работе подходы позволяют существенно повысить эффективность окислительной очистки в присутствии экологически чистого пероксида водорода. Оптимизация условий процесса очистки, в том числе снижение температуры процесса до комнатной температуры и эффективное расходование окислителя за счет повышения селективности процесса, делает метод окислительной очистки наиболее полезным при окислении широкого спектра нефтяных фракций и компонентов топлив, где важную роль играют целевой расход окислителя и минимизация массовых потерь. Результаты исследования могут быть использованы при разработке селективных катализаторов проточных систем в промышленности и внедрения окислительной очистки от серо- и азотсодержащих соединений с целью получения экологически чистых моторных топлив.

Методология и методы исследования. Для изучения полученных катализаторов применялся набор современных физико-химических методов:

- низкотемпературная адсорбция/десорбция азота – для определения текстурных свойств;
- инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье и рентгенофлуоресцентный анализ – для подтверждения структуры и элементного состава катализаторов;
- рентгеновский фазовый анализ – для исследования фазового состава образцов;
- сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия с элементным картированием – для визуализации структуры и распределения элементов;
- метод сидячей капли и измерение краевого угла смачивания водой в додекане – для оценки гидрофобных характеристик поверхности.

Анализ продуктов окислительной очистки модельных смесей от серо- и азотсодержащих соединений осуществлялся методом газовой хроматографии. Определение остаточного содержания общей серы после стадий окисления и экстракционного выделения образующихся

сульфонов проводилось с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализатора серы в нефтепродуктах АСЭ-2.

Положения, выносимые на защиту:

1. Применение гидрофобных пористых ароматических каркасов с сульфогруппами в качестве кислотных центров Бренстеда обеспечивает эффективное окисление как индивидуальных серо- и азотсодержащих соединений, так и их смесей пероксидом водорода.
2. Модификация алюмосиликатного минерала галлуазита с помощью алкилсиланов приводит к формированию гидрофобной поверхности, что позволяет полностью окислить дибензотиофен в мягких условиях (менее чем за час в интервале температур 40-60°C).
3. Синергетический эффект от сочетания сернокислотного фрагмента и оксида молибдена на поверхности оксида алюминия позволяет существенно повысить эффективность окисления серо- и азотсодержащих субстратов и снизить содержание общей серы в прямогонной высокосернистой (>1% серы) дизельной фракции до менее 10 ppm.
4. Катализатор, полученный путем гидрофобизации сульфатированного оксида алюминия, содержащего оксид молибдена, позволяет окислять серо- и азотсодержащие соединения пероксидом водорода при комнатной температуре.

Личный вклад автора включает анализ научной литературы, обработку, проведение эксперимента и интерпретацию полученных данных, а также подготовку материалов к публикации. В исследовании [1] реализована методика синтеза молибденсодержащих катализаторов на гидрофобизированном галлуазите и установлена взаимосвязь между гидрофобностью и каталитической активностью. В работе [2] разработаны гидрофобизированные комбинированные катализаторы на основе сульфатированного оксида алюминия с оксидом молибдена, их наиболее эффективные прекурсоры исследованы в работе [3] и проведена оценка их эффективности на модельных и реальных фракциях. В работе [4] исследованы катализаторы на основе пористых ароматических каркасов с сульфогруппами в окислении серо- и азотсодержащих соединений. В опубликованных работах автором самостоятельно проведены физико-химическая характеристика синтезированных катализаторов и каталитические испытания в реакциях окислительной очистки. Автором предложены методики получения гидрофобных гетерогенных катализаторов для глубокой окислительной очистки нефтепродуктов. Арзеева Нина Валерьевна подготовила материалы для публикации и сами публикации, доклады на научных конференциях. Во всех опубликованных в соавторстве работах по теме диссертационной работы вклад автора является основополагающим.

Публикации. По материалам диссертационного исследования опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на XXX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (г. Москва, 10-21 апреля 2023 г.), XXXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024» (г. Москва, 12-26 апреля 2025 г.), XII Международной конференции «Механизмы каталитических реакций» (г. Владимир, 17-21 июня 2024 г.) и XXXII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025» (г. Москва, 11-25 апреля 2025 г.).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка сокращений и списка литературы. Работа изложена на 116 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунков и 16 таблиц. Список литературы включает 210 наименований.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Акопяну Аргаму Виликовичу за чуткое руководство, помощь в обсуждении и представлении результатов, а также коллективу лаборатории гетероатомных соединений, а именно к.х.н. Есевой Е.А., Мустакимову Р.Э., Николаевичу Г.В., Гришиной В.П. и Сукманову М.Д. за поддержку при выполнении научной работы; к.х.н. Глотову А.П., к.х.н. Куликову Л.А., к.х.н. Чередниченко К.А. за содействие при проведении физико-химических исследований катализаторов и углеводородного сырья, всем коллегам – сотрудникам кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ¹

2.1. Безводородные методы очистки нефтяного сырья от серо- и азотсодержащих соединений

В настоящее время удаление серо- и азотсодержащих соединений из углеводородного сырья остается одним из ключевых направлений исследований [5]. Строгие экологические нормы направлены на снижение отрицательного воздействия топлива на окружающую среду и здоровье человека [6]. Традиционные гидрогенизационные процессы применяются на крупнотоннажных нефтеперерабатывающих заводах [7], но их применение на небольших нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) ограничено из-за жестких условий проведения процесса и низкой эффективности при одновременном удалении азот- и серосодержащих соединений.

В настоящее время добываемая сырая нефть содержит значительное количество серо- и азотсодержащих соединений [8]. Так как серо- и азотсодержащие соединения конкурируют за активные центры катализаторов в процессах переработки, необходимы подходы, одновременно обеспечивающие обессеривание и денитрогенизацию. В литературе процессы зачастую рассматриваются отдельно, ниже приведены основные методы удаления серо- и азотсодержащих соединений [9].

2.1.1. Основные методы удаления серо- и азотсодержащих соединений

В литературе выделяют несколько безводородных процессов очистки нефтяных фракций от серо- и азотсодержащих соединений: адсорбцию, экстракцию, алкилирование и окислительную очистку.

¹ При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В.Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. **Arzyaeva N.V.**, Mustakimov R.E., Nikolaevich G.V., Salnikov K.S., Novikov A.A., Vutolkina A.V., Akopyan A.V. Room temperature oxidative desulfurization in the presence of new hydrophobic catalysts based on sulfated alumina // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2026. – Vol. 153. – P. 759-772. – EDN OSZMSG. Импакт-фактор **6,0 (JIF)**. 1.62 п.л., доля вклада 70%.

2. **Arzyaeva N.V.**, Akopyan A.V., Zasypalov G.O., Klimovsky V.A., Poliakov M.V., Glotov A.P. Hydrophobic molybdenum catalysts supported on halloysite nanotubes for highly efficient oxidative desulfurization of fuels in mild conditions // *Applied Clay Science*. – 2025. – Vol. 276. – P. 107930. – EDN TTEELZ. Импакт-фактор **5,8 (JIF)**. 1.42 п.л., доля вклада 70%.

3. Akopyan A.V., **Arzyaeva N.V.**, Mustakimov R.E., Vutolkina A.V. New Approach to Ultrafast Oxidative Desulfurization in the Presence of Sulfated Alumina-Based Catalysts // *Energy and Fuels*. – 2024. – Vol. 38, № 9. – P. 8021–8034. – EDN NOUYSY. Импакт-фактор **5,3 (JIF)**. 1.82 п.л., доля вклада 60%.

4. Akopyan A.V., Kulikov L.A., Bazhenova M.A., **Arzyaeva N.V.**, Maximov A.L., Karakhanov E.A. Bronsted Acidic Catalysts Based on the Porous Aromatic Framework for Effective Oxidative Denitrogenation // *Energy and Fuels*. – 2023. – Vol. 37, № 17. – P. 13250–13259. – EDN NVZGQM. Импакт-фактор **5,3 (JIF)**. 1.073 п.л., доля вклада 50%.

Экстракционное обессеривание и экстракционная денитрогенизация обеспечивают получение топлива с низким содержанием серы и азота соответственно [10]. Методы не требуют водорода и катализаторов и проводятся при невысокой температуре и атмосферном давлении [11–13]. Кроме того, эти методы не влияют на химическую структуру и качество конечного топлива. С помощью экстракции можно извлечь ароматические серо- и азотсодержащие соединения, которые могут быть дополнительно переработаны в ценные нефтепродукты [14]. Экстракция заключается в смешении сырья с растворителем (экстрагентом), в результате которого серо- и азотсодержащие соединения переходят в экстрагент за счет полярности [11]. По завершении контакта между сырьем и экстрагентом, несмешивающийся экстрагент легко отделяют от сырья. Экстрагент регенерируют дистилляцией и повторно используют в нескольких циклах.

Выбор подходящего экстрагента играет важную роль в повышении эффективности этого метода. Растворитель для одновременного обессеривания и денитрогенизации должен обладать высоким коэффициентом распределения соединений серы и/или азота, низкой растворимостью в топливе, высокой термической и химической стабильностью, а также являться нетоксичным и иметь относительно низкую стоимость. В качестве экстрагентов чаще всего используют ионные жидкости [15–17]. Однако, они обладают рядом недостатков, таких как токсичность [18], взрывоопасность [19], могут вызывать коррозию оборудования дальнейших процессов нефтепереработки [20]. Кроме того, синтез ионных жидкостей совсем не экологичен и чаще всего является дорогостоящим ввиду использования большого количества сложных реагентов.

Адсорбционное обессеривание и адсорбционная денитрогенизация проводятся с помощью твердых адсорбентов. Повышение эффективности процесса рассматривается исследователями с точки зрения улучшения физико-химических характеристик твердых адсорбентов. Требования, которые применяются к адсорбентам – это высокая площадь поверхности, оптимальный размер и объем пор, высокая структурная прочность и стабильность, легкая регенерация для повторного использования [21]. Преимущество процесса адсорбции заключается в отсутствии каких-либо химических реакций. В связи с этим, отсутствуют побочные процессы, нежелательные продукты и не происходит изменения физико-химических свойств очищенного топлива.

Адсорбция серо- и азотсодержащих соединений происходит за счет ряда процессов, таких как Ван-дер-ваальсовы взаимодействия [22], кислотно-основные взаимодействия Льюиса [23] и π -комплексобразование [24]. Кроме того, азотсодержащие соединения могут адсорбироваться за счет образования водородных связей с соответствующими функциональными группами на поверхности адсорбента [25]. Последние исследования в области разработки высокоэффективных адсорбентов для одновременной очистки от серо- и

азотсодержащих органических соединений были сосредоточены на материалах на основе активированного угля [26,27], полимерных сорбентах [28], цеолитах [29], мезопористом диоксиде кремния [30], металлоорганических каркасных структурах [31,32] и оксидов металлов [33,34].

Для того, чтобы адсорбция прошла с максимальной эффективностью, необходимо несколько часов. Этот метод требует значительно больше времени, чем для экстракции, окислительного катализа, окислительного фотокатализа или процессов с использованием ультразвука. Длительное время очистки – основное препятствие для промышленного применения данного процесса.

Обессеривание с помощью алкилирования впервые было использовано компанией British Petroleum Company еще в 1999 году для сокращения использования водорода [35,36]. Алкилирование осуществляется с помощью кислотных катализаторов, механизм реакции состоит во взаимодействии тиофеновых соединений и их производных с олефинами в углеводородных фракциях [37]. После алкилирования температура кипения сернистых соединений изменяется в сторону более высоких температур, после чего серосодержащие соединения легко отделить от нефти с помощью перегонки [38]. Реакция между ароматическими сернистыми соединениями и олефинами проводится в мягких условиях, вследствие чего требует меньших капитальных затрат на оборудование по сравнению с гидроочисткой [39]. Однако, этот процесс не подходит для обессеривания тяжелой сырой нефти, побочные продукты олигомеризации олефинов приводят к образованию значительного количества кокса на катализаторе и сокращают срок его службы [40].

Существующие процессы обладают существенными недостатками для широкого применения в целях удаления серо- и азотсодержащих соединений из нефтяных фракций. При этом основным недостатком является низкая степень очистки, что не позволяет получать продукты с требуемыми значениями по содержанию серы или азота. В связи с этим, наиболее перспективным методом очистки от гетероатомных соединений является окислительная очистка, позволяющая достигать степеней очистки, сопоставимых с существующими промышленными процессами.

2.1.2. Окислительная очистка углеводородного сырья от серо- и азотсодержащих соединений

Окислительная очистка представляет собой двухстадийный процесс. На первом этапе происходит окисление гетероатомного субстрата в более полярное соединение. Атомы кислорода селективно присоединяются к атомам серы или азота в органическом субстрате. Как следствие, дипольный момент у молекулы субстрата увеличивается и повышается полярность.

На втором этапе происходит извлечение продукта экстрагентом или адсорбентом, а в некоторых случаях используется извлечение с помощью дистилляции для глубокой очистки топлива.

Самое главное преимущество окислительной очистки – возможность проведения процесса при относительно низкой температуре и атмосферном давлении. В этом процессе органические продукты со связью S-O и N-O имеют более высокую растворимость в воде и полярных растворителях, чем исходные гетероатомные субстраты, а значит могут быть легко удалены с помощью экстракции и адсорбции. Механизм окислительной очистки подробно описан в литературе [41,42]. Далее рассмотрены процессы каталитического обессеривания и денитрогенизации по отдельности с учетом особенностей окисления субстратов.

Окислительная очистка от серосодержащих соединений.

Окислительная очистка от серосодержащих соединений стала перспективным методом для использования в промышленности благодаря более мягким условиям реакции и высокой эффективности удаления стойких соединений серы [43,44]. Процесс окислительной очистки от серосодержащих соединений основан на активации катализатора окислителем, что приводит к превращению сернистых соединений в сульфоны и сульфоксиды (Рисунок 1). Кинетика этого процесса соответствует модели псевдопервого порядка. Скорость образования сульфоксида на поверхности катализатора определяет скорость процесса.

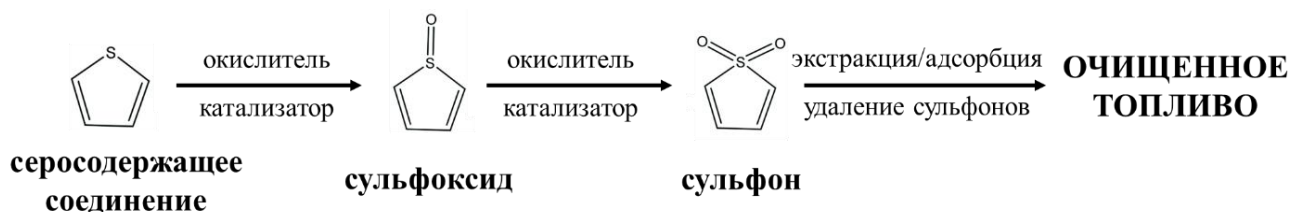


Рисунок 1. Схема окислительной очистки на примере тиофена

В литературе существует множество работ на тему окислительной очистки от серосодержащих соединений на примере модельных и реальных топлив с различным содержанием исходной серы. Например, в работе [45] исследовали очистку коммерческого малазийского дизельного топлива (2189 ppm исходное содержание серы) с использованием активированного угля в качестве катализатора и окислителя пероксида водорода. Активированный уголь, полученный из шелухи масличной пальмы, активировали фосфорной кислотой при температуре 700°C в течение часа. Эффективность обессеривания составила около 91% при наилучших условиях: 50°C, 1 атм, 0,5 г активированного угля, [O]/S (мольн.) = 3, уксусная кислота/S (мольн.) = 2, 3 цикла окисления по 1 часу каждый с использованием ацетонитрила в качестве экстрагента.

Авторы в работе [46] исследовали окислительную очистку на модельном дизельном топливе (бензотиофен в *n*-октане) с использованием пероксида водорода в качестве окислителя

в присутствии катализатора основе активированного угля с оксидом железа (Fe/AC), активированного HNO_3 , а затем прокаленного при 400°C . Согласно полученным результатам, удаление общей серы составило 95% при условиях: 60°C , атмосферное давление, 0,15 г Fe/AC.

В другой работе [47] авторы исследовали очистку модельного топлива на основе тиафена, дибензотиафена и 4,6-диметилдибензотиафена в присутствии катализатора оксида молибдена. В данной работе изучено влияние ключевых параметров процесса на эффективность удаления серосодержащих соединений. Варьировалось несколько параметров – концентрация молибдена, влияние активного металла (вольфрам, титан и ванадий) и температуры прокаливания катализаторов (500, 700, 1000°C). На основе полученных результатов были получены конверсии серосодержащих соединений – 92% тиафена, 100% ДБТ и 100% 4,6-ДМДБТ соответственно за 30 мин при 60°C и атмосферном давлении.

В работе [48] авторы изучили инновационный композит на основе имидазолат цинка (ZIF-8), обладающий эффективными окислительными каталитическими свойствами. На поверхность ZIF-8 были нанесены наночастицы TiO_2 и Fe_3O_4 . Катализатор был исследован в процессе очистки модельного топлива (500 ppm ДБТ) и реальных топлив (бензин, дизельное топливо) с использованием трет-бутилгидропероксида в качестве окислителя. Полная очистка от серосодержащих соединений модельного топлива была достигнута через 6 часов при мольном соотношении $[\text{O}]/\text{S}$ (мольн.) = 3 при 80°C .

На основе изученных литературных данных был собран сводный анализ влияния параметров реакции на процесс окислительной очистки на примере модельных и реальных топлив (Таблица 1).

Таблица 1. Влияние параметров реакции на процесс окислительного обессеривания на примере модельных и реальных топлив

Субстрат/ сырье	Окислитель	Катализатор	T, $^\circ\text{C}$	η , t	Ссылка
Дизельное топливо 7361 ppm	O_2	Fe/AC	110	91% за 90 мин	[49]
ДБТ	O_2	WO_3/ZO_2	90	100%	[50]
БТ, ДБТ, 4,6- ДМДБТ	O_2	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, $\text{C}_3\text{H}_6(\text{COOH})_2$	80– 110	100% при 110°C за 120 мин	[51]
Дизельное топливо	O_2	CoMo-FMs	80– 110	93% при 110°C за 120 мин	[52]
Дизельное топливо 8104 ppm	H_2O_2	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$	95– 120	за 110 мин при 95°C	[53]

Продолжение Таблицы 1

Субстрат/ сырье	Окислитель	Катализатор	T, °C	η , t	Ссылка
ДБТ	H ₂ O ₂	(NH ₂ -MOF) & (PTA)	35–95	100% за 120 мин при 95°C	[54]
ДБТ	H ₂ O ₂	ZnO-AC	95	93% за 120 мин	[52]
ДБТ 500 ppm	t-BuOOH	Fe ₃ O ₄ /ZIF-8/TiO ₂	80	100% за 360 мин	[48]
БТ 700 ppm	H ₂ O ₂	Fe/AC	60	95,66%	[55]
ДБТ, 4-МДБТ, 4,6- ДМДБТ 200 ppm	O ₂ воздуха	[(C ₈ H ₁₇) ₃ NCH ₃] ₃ H ₃ V ₁₀ O ₂₈ / 3D-g-C ₃ N ₄	120	100% за 360 мин	[56]
ДБТ 500 ppm	t-BuOOH	MoO ₂ /g-C ₃ N ₄	80	100% за 120 мин	[57]
ДБТ	O ₂	FePc(NO ₂) ₃ -CF	130	100% ДБТ 100 ppm 60% ДБТ 2000 ppm	[58]
ДБТ, 4-МДБТ, 4,6- ДМДБТ 200 ppm	O ₂	MoO _x /MC	120	100% за 360 мин	[59]
Дизельное топливо 2189 ppm	H ₂ O ₂	Акт. уголь	50	92% за 60 мин	[60]
Дизельное топливо 1200 ppm	H ₂ O ₂	Акт. уголь	60	92% за 90 мин	[61]

Из таблицы видно, что в литературе есть данные об окислении модельных и реальных топлив с содержанием общей серы от 0,1 до 0,8 масс. %, используются различные типы окислителей и катализаторов. Важно отметить, что 100% окисление идет при относительно высоких температурах, высокие конверсии достигаются после часа окисления, а каталитические системы зачастую представляют собой сложные материалы, что затрудняет их масштабирование и промышленное применение.

Окислительная очистка от азотсодержащих соединений.

Исследований окислительной очистки от азотсодержащих соединений гораздо меньше, чем работ по окислительному обессериванию, возможно, из-за сложного процесса окисления азотсодержащих соединений. Азотсодержащее соединение редко может окисляться до оксидов азота в топливе, тогда как серосодержащий субстрат может легко окисляться до сульфона или сульфоксида. Более того, в процессе денитрогенизации катализаторы могут быть дезактивированы, особенно очень реакционноспособными азотсодержащими соединениями (особенно с основными свойствами). Такие соединения могут очень легко реагировать с

катализаторами на основе металлов. В связи с этим, особенно сложно подобрать подходящие катализаторы для метода окислительной очистки от азота. В литературе известно до сих пор лишь несколько исследований на тему денитрогенизации.

В настоящее время механизм реакции денитрогенизации практически не изучен. Химические свойства и реакционная способность меньшего по радиусу атома N в гетероциклических азотсодержащих соединениях отличаются от свойств атома S. Следовательно, механизмы реакции денитрогенизации могут отличаться от механизмов реакции обессеривания, изучение которых требует особого внимания.

В этом разделе представлены результаты исследований окислительной очистки от азота (Таблица 2) с использованием различных типов катализаторов.

Таблица 2. Каталитические системы в процессе окислительной денитрогенизации

Кат. система	N-соединение	Окислитель, O/N мольн. соотношение	T, °C	Время реакции, мин	η , %	Ссылка
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	Индол Хинолин Акридин Карбазол	трет- бутилгидропер оксид, 15			80 68 66 45	[62]
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	Карбазол	трет- бутилгидропер оксид, 5	90	420	74,3	[63]
	Хинолин	CH ₃ COOH + H ₂ O ₂	Ультразву ковая обработка	9	97	[64]
PMo	Смесь N- соединений	H ₂ O ₂	40	30	75,2	[65]
VO(sal- HBPD)	Хинолин	H ₂ O ₂ , 7	50		~100	[66]
V ₂ O ₅ /SiO ₂	Хинолин	трет- бутилгидропер оксид, 7	70	720	80	[67]
g-C ₃ N ₄ /MIL- 100-Fe	Пиридин	O ₂	Хе-лампа	360	~68	[68]
MDC-C	Пиридин Индол 1-метилиндол 2-метилиндол 3-метилиндол Карбазол	H ₂ O ₂ , 10	50	120	44 92 73 89 76 14	[69]

Авторы в работе [69] изучали окислительное удаление индола (и нескольких производных, таких как 1-метилиндол, 2-метилиндол и 3-метилиндол), пиридин, карбазол (как азотсодержащих соединений с неосновными свойствами) и хинолин (как азотсодержащего соединения с основными свойствами). В этом исследовании в качестве катализатора, окислителя и экстрагента использовались MDC-C, H_2O_2 и CH_3COOH соответственно. MDC-C представлял собой катализатор на основе углерода с TiO_2 , полученный на основе композитного MOF ($ZIF-8-Zn@H_2N-MIL-125-Ti$). Учитывая наблюдаемую эффективность денитрогенизации с точки зрения конверсии и кинетики (в порядке индол > 2-метилиндол > 3-метилиндол > 1-метилиндол > пиридин > карбазол), можно было предположить, что окислительная активность азотсодержащих соединений различается и зависит от их химических свойств. Для понимания механизма процесса была оценена электронная плотность атома азота на исследуемых азотсодержащих соединениях с помощью анализа заселенности орбиталей по Малликену. Исходя из электронной плотности, было высказано предположение, что активность в целом увеличивается с увеличением электронной плотности на атоме азота исследуемых азотсодержащих соединений (за исключением карбазола), что очень схоже с процессом окислительной очистки серосодержащих соединений [70]. Следовательно, механизм денитрогенизации также может быть аналогичен окислительному обессериванию [71,72].

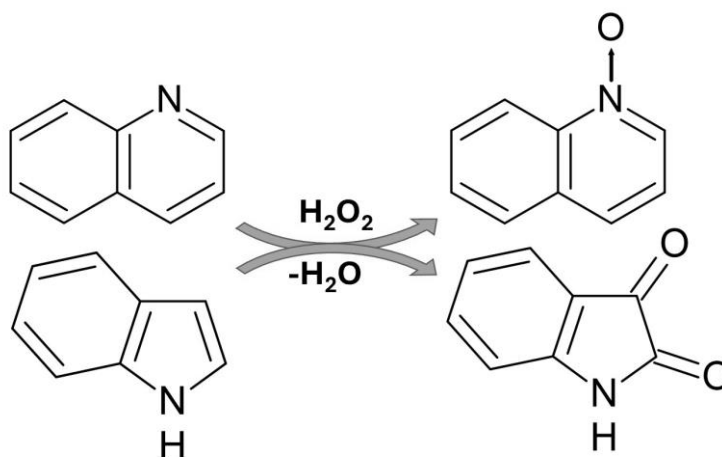


Рисунок 2. Возможные продукты реакции в окислении хинолина и индола

Однако, следует отметить, что исходные окислительные способности (в денитрогенизации и обессеривании) существенно отличаются друг от друга. Например, денитрогенизации происходит у атома углерода (C2 или C3) азотсодержащих соединений, тогда как атом S самостоятельно окисляется до сульфона (или сульфоксида) в обессеривании. Важно, что более крупный атом S в серосодержащих соединениях может эффективно вместить максимум два атома кислорода во время процесса окисления. Как следствие, окисление может происходить по атому S и приводить к соответствующим сульфонам в качестве стабильного

конечного продукта. Напротив, меньший атом N (который может принять только один атом кислорода) в азотсодержащих соединениях может быть окислен до формы N-O (или оксида N-O). Полученный кислородсодержащий субстрат может трансформироваться в более стабильные формы и может привести к смещению атома O на соседние атомы углерода кольца (Рисунок 2). Более того, в зависимости от свойств азотсодержащих соединений и условий реакции, иногда конечный продукт может представлять собой смесь обычного окисленного продукта и продукта разрыва кольца или только продукт разрыва (кислородсодержащие азотсодержащие соединения), сопровождающегося разрывом связей C-N гетероциклического кольца азотсодержащих соединений [69,73].

2.1.3. Выбор окислителя для проведения процесса окислительной очистки

Выбор окислителя является важнейшим аспектом в процессе окислительной очистки. Главная задача окислителя передать активный атом кислорода серо- и азотсодержащему соединению для получения более полярных продуктов реакции. При выборе окислителя важно учитывать селективность по отношению к серо- и азотсодержащим соединениям, влияние побочных продуктов на качество топлива, а важными характеристиками окислителя являются низкая стоимость, устойчивость на воздухе, коммерческая доступность и количество активного кислорода (Таблица 3).

Таблица 3. Содержание активного кислорода в различных широко используемых окислителях

Окислитель	Продукт	Процент активного кислорода, %
H ₂ O ₂	H ₂ O	47,1
HNO ₃	NO _x , N ₂ O, N ₂	25,0
NaClO ₂	NaCl	35,6
t-BuOOH	t-BuOH	17,8
KHSO ₅	KHSO ₄	10,5
NaClO	NaCl	21,6
N ₂ O	N ₂	36,4
NaBrO	NaBr	13,4
C ₅ H ₁₁ NO ₂	C ₅ H ₁₁ NO	13,7
NaIO ₄	NaI	29,9
PhIO	PhI	7,3

В реакциях окислительной очистки обычно используются такие окислители, как молекулярный кислород и озон, кислород воздуха [74], органические пероксиды [75], гипохлорит натрия, и H₂O₂ [76].

Молекулярный кислород и озон

Молекулярный кислород является легкодоступным, однако он требует высоких затрат на активацию [77] и аккуратного обращения в связи с высокой взрывоопасностью в смесях с углеводородами [78]. Например, в литературе авторы [79] использовали молекулярный кислород в присутствии альдегида. На первой стадии образуется ацильный радикал, который далее под действием кислорода превращается в пероксильный радикал, а далее другой альдегид используется для образования перокси кислоты. Использование альдегида увеличивает стоимость процесса, что затрудняет его коммерческое использование и возможность масштабирования. Кроме того, это может привести к загрязнению конечного жидкого топлива побочными продуктами окисления [80].

В качестве альтернативы, озон также признан высокоэффективным окислителем в окислительной очистке от серосодержащих соединений. Однако, для получения озона из воздуха или чистого кислорода требуется специальное оборудование. Для использования озона в качестве газообразного окислителя в процессе обессеривания, генератор озона должен быть включен в установку как отдельный блок [81]. Следует отметить, что, являясь очень сильным окислителем, окисление озоном протекает с низкой селективностью, что в свою очередь приводит к интенсивному окислению ценных углеводородных компонентов.

Кислород воздуха

Аэробное окислительное обессеривание – это альтернативный термин для окислительной очистки, в котором в качестве окислителя используется кислород воздуха. Кислород воздуха доступен, удобен в использовании и экологичен [82]. В литературе показано, что процесс окисления кислородом воздуха носит радикальный характер [83]. На первой стадии процесса кислород превращается в высокореакционноспособную форму радикал $O_2^{\bullet-}$ за счет взаимодействия с активными центрами используемых катализаторов. Далее либо образовавшийся радикал напрямую атакует атом серы ДБТ, либо окисление протекает через образование алкилпероксидов, субстрат окисляется с образованием нестабильного ДБТО, который в конечном итоге окисляется до стабильного ДБТО₂.

Однако, как и в случае с молекулярным кислородом, активировать кислород воздуха в мягких условиях сложнее, чем органические пероксиды и пероксид водорода. В результате, для инициирования каталитического процесса необходимы более высокие температуры, что снижает селективность процесса. Именно протекание побочных продуктов является одним из основных ограничивающих факторов для широкого применения кислорода воздуха.

Органические пероксиды

Для каталитической окислительной очистки жидкого топлива в относительно мягких условиях широкое распространение получили органические пероксиды. В литературе известны примеры использования трет-бутилгидропероксида [84] и циклогексанонпероксида [85], кумилгидропероксида [86]. Важно отметить, что органические пероксиды позволяют достигать высоких степеней очистки в присутствии катализаторов. Однако продукты восстановления, образующиеся после реакции, остаются в топливе и влияют на качество конечного продукта. Кроме того, органические пероксиды имеют высокую стоимость, что делает процесс очистки дорогостоящим.

Гипохлорит натрия

Гипохлорит натрия NaClO является одним из самых сильных неорганических окислителей, кроме того, обладает важным преимуществом – простота регенерации за счет электрохимических процессов [87]. Таким образом, может быть реализован циклический процесс окислительной очистки топлива [88]. Гипохлорит натрия обычно используется для эффективного окисления многих химических веществ [89] и может быть использован для окисления органических серосодержащих соединений [90].

Кроме того, NaClO может быть электролитически получен непосредственно перед реакцией из водного раствора хлорида натрия [91]. Гипохлорит натрия применяется для очистки от серосодержащих соединений модельных топлив в присутствии катализатора $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ [90] и иллинойского угля при комнатной температуре [89]. В настоящее время в литературе не изучен механизм реакции окислительного обессеривания в присутствии гипохлорита натрия. Недостатком использования такого окислителя является возможность образования хлорорганических побочных продуктов, а также низкая стабильность известных катализаторов в высокощелочной среде.

Пероксид водорода

В литературе показано, что пероксид водорода является наиболее коммерчески доступным окислителем среди различных окислителей. Кроме того, H_2O_2 имеет самый высокий процент активного кислорода (**Таблица 3**) и обладает всеми необходимыми характеристиками – доступность, селективность, побочный продукт реакции – вода [92], широко используется в окислительной очистке благодаря своей эффективности [93].

Несмотря на то, что H_2O_2 является одним из наиболее изученных и перспективных из всех доступных окислителей по многим показателям, его использование в качестве индивидуального окислителя без катализатора в реакциях окислительного обессеривания имеет ограничения – низкая скорость реакции из-за ограничений массопереноса в двухфазной системе. В связи с этим

возникает вопрос о создании высокоэффективных каталитических систем для окислительной очистки с помощью пероксида водорода, где активный центр катализатора будет непосредственно участвовать в окислении гетероатомных субстратов.

2.2. Катализаторы для окисления серо- и азотсодержащих соединений пероксидом водорода

Наиболее эффективным подходом в окислительной очистке является использование окислителя в паре с каталитической системой [94]. Среди окислителей пероксид водорода является наиболее предпочтительным для глубокой очистки топлив благодаря высокому проценту активного кислорода и образованию воды как единственного побочного продукта. Поэтому ключевой задачей в окислительной очистке является разработка каталитической системы, которая способна селективно активировать H_2O_2 с формированием пероксокомплексов или надкислот с направленным переносом активного кислорода к центрам серо- и азотсодержащих соединений. В разделе 2.2.1. рассмотрены различные классы каталитических систем и их применение в пероксидной очистке от серо- и азотсодержащих соединений.

2.2.1. Основные классы катализаторов для проведения пероксидной очистки от серо- и азотсодержащих субстратов

Для проведения окисления необходимы каталитические системы, которые одновременно повышают скорость реакции и оптимизируют расход окислителя за счет селективного окисления целевых субстратов [41]. Кроме того, важно подобрать каталитические системы, которые могут работать при относительно низких температурах реакции [95].

В литературе изучены различные классы каталитических систем, среди них оксиды металлов (в том числе смешанные оксиды), полиоксометаллаты, металлоорганические каркасы, металлокомплексные органические соединения и кислоты.

Оксиды металлов

Оксиды металлов являются одними из наиболее широко используемых гетерогенных катализаторов благодаря своей высокой каталитической активности и химической стабильности [96]. Оксиды металлов, в том числе смешанные оксиды, получили широкое применение в окислительной очистке. Под действием окислителя оксиды металлов могут генерировать активные радикалы или образовывать пероксокомплексы.

Среди распространенных примеров в окислительной очистке известны оксиды железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), марганца (MnO_2), титана (TiO_2), а наибольшее распространение получили оксиды переходных металлов молибдена (MoO_3), вольфрама (WO_3), ванадия (V_2O_5). В работе [97] показана активность оксида марганца в процессе окислительного обессеривания ДБТ при 50°C: за 90 мин степень удаления серы составила 97,7% при мольном отношении $H_2O_2/S = 4$,

экстрагентом выступал ацетонитрил. В работе [98] использовались нанотрубки на основе оксида титана в процессе окисления ДБТ пероксидом водорода: при 60°C за 60 минут содержание удалось снизить на 99%. В работе [99] показана активность оксида молибдена на силикагеле MoO₃/SG в процессе окислительного обессеривания реального дизельного топлива с исходным содержанием серы 590 ppm. За 90 минут при 45°C удалось удалить до 99% серы.

В литературе предложен следующий механизм для реакции окислительной очистки с использованием оксидов переходных металлов на примере окислительного обессеривания с оксидом молибдена (Рисунок 3): на первом этапе пероксид водорода образует комплекс с атомом молибдена, затем отщепляется молекула воды, а на атоме молибдена образуется пероксокомплекс, который непосредственно участвует в окислении субстрата.

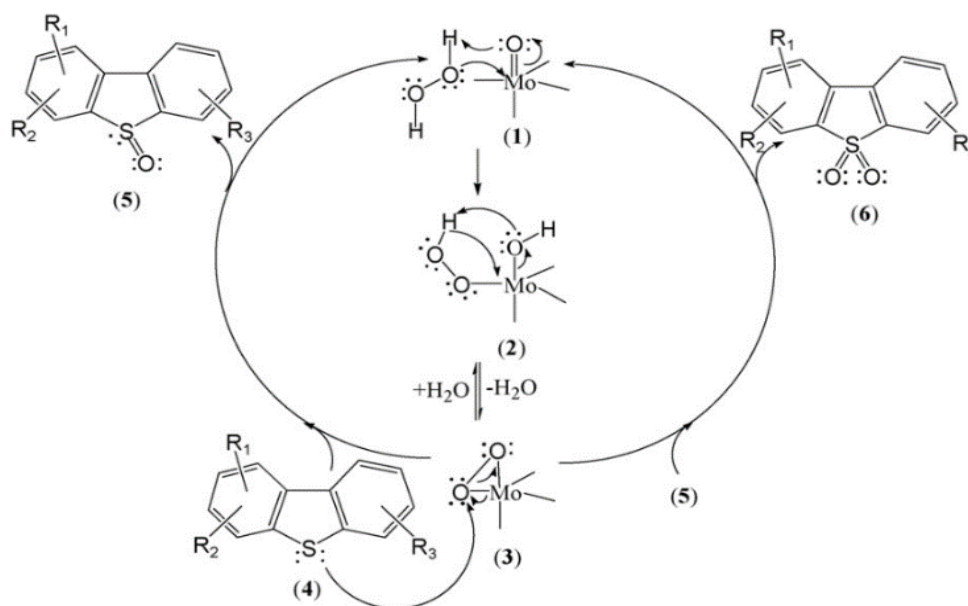


Рисунок 3. Механизм окислительной очистки в присутствии оксида молибдена [100].

Оксиды металлов чаще всего используются в качестве монометаллической каталитической системы, однако в литературе также описано применение смешанных оксидов. Такие системы в свою очередь можно разделить на два основных типа.

Первый тип относится к одинаковому механизму металлов взаимодействия с окислителем – под его воздействием оба металла образуют пероксокомплексы. Авторы в работе [101] показали процесс окисления ДБТ в присутствии биметаллического оксида MoO₃/V₂O₅, закрепленного на мезопористом силикате MCM-41. При 70°C за 75 мин содержание сернистого соединения удалось снизить на 99%. В работе [102] показана активность биметаллического оксида Ce/MoO₃ на SiO₂ в процессе окислительного обессеривания ДБТ, 4,6-ДМДБТ и БТ при 60°C есть возможность удалить до 95% серосодержащих соединений за 30 мин.

Второй тип представляет собой разный тип активных частиц, участвующих в окислении: одни оксиды участвуют в образовании пероксокомплекса, а другие – в образовании радикалов,

чаще всего вторым компонентом выступает оксид железа. В работе [103] показана активность каталитической системы $\text{MoWFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, при 60°C удастся снизить содержание серы на 98% за 90 мин в модельном топливе с ДБТ, МеДБТ и 4,6-ДМДБТ и исходным содержанием серы 609 ppm. В работе [104] показана активность каталитической системы смешанных оксидов железа и молибдена $\text{Fe}/\text{Mo}-\text{AlPILC}$ при 25°C : содержание серы удастся снизить на 94% за 300 мин в модельном топливе с ДБТ в н-октане.

Полиоксометаллаты

Полиоксометаллаты (ПОМ) привлекают все большее внимание исследователей в качестве каталитической системы в реакциях окислительной очистки с пероксидом водорода. ПОМ представляют собой молекулярные соединения, образующиеся при конденсации анионов оксидов переходных металлов в кислых средах. Структура ПОМ представляет собой структурно разнообразные анионные металл-кислородные кластеры. Полиоксометаллаты можно классифицировать на структурные типы, такие как Андерсон, Кеггин и Доусон [105]. В окислительной очистке получили наибольшее распространение структурные типы Андерсона и Кеггина. Преимущество таких систем заключается в легкости модификации органическими катионами (например, солями четвертичного аммония), что в последствии повышает дисперсность и активность такой системы. Кроме того, в литературе широко изучены ПОМ в составе ионных жидкостей в реакциях окислительной очистки.

В работе [106] показана возможность окисления в присутствии полиоксомолибдат-ионных жидкостей (ПОМ-IL, анион $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ и его ванадий и вольфрам-замещенные аналоги) в процессе окисления ДБТ. При 70°C за 60 мин окисляется 100% ДБТ, а для реальной дизельной фракции с исходным содержанием серы 2050 ppm конверсия составила 92% за 60 минут. В работе [107] показана активность гексавольфрамового полиоксометаллата $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$. Гексавольфраматы растворяли в гидрофобной 1-октил-3-метилимидазолийгексафторфосфорной ($[\text{Omim}]\text{PF}_6$) ионной жидкости. В присутствии такой каталитической системы за 60 мин и при 50°C достигается полная очистка от серосодержащих соединений в модельном топливе ДБТ, а при 60°C достигается 70% конверсия БТ в модельном топливе.

Несмотря на высокую эффективность применения ионных жидкостей с ПОМ, такие системы представляют собой гомогенные катализаторы, что становится препятствием для их повторного использования. В этом случае, разрабатываются методы закрепления ПОМ на твердых носителях путем химической пришивки на поверхность или включения ионов металлов в металлоорганические каркасы [108]. Авторы в работе [109] в присутствии композита с бутилметилимидазолий фосфомолибдатом и имидазолатом цинка $[\text{BMIM}]\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ на

основе ПОМ проводили окисление смеси серо- и азотсодержащих соединений. При 65°C за 120 мин удаляется до 80% гетероатомных соединений.

В работе [110] создали функционализированные композитные катализаторы на основе кремния (POM/RPN-SiO₂) путем иммобилизации ПОМ на алкиламинофосфонитрил (RPN). За 3 часа в присутствии каталитической системы было удалено 100% ДБТ при 60 °C, а также была показана стабильная активность в 3 циклах окисление/регенерация. В работе [111] показана активность композита Tris-LDH-LaW₁₀ (слоистые двойные гидроксиды, модифицированные трис(гидроксиметил)аминометаном Tris с включением ПОМ) в системе H₂O₂/1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторбората ([BMIM]BF₄) при 65°C за 60 мин содержание серо- и азотсодержащих соединений в модельном топливе снижено с 1000 ppm и 100 ppm до 10 ppm и 1 ppm соответственно.

Металлоорганические каркасные материалы

Металлоорганические каркасные материалы (в пер. с англ. metal-organic frameworks, сокращенно MOF), также называемые пористыми координационными полимерами, представляют собой кристаллические материалы, содержащие двумерные или трехмерные поры [112]. Они синтезируются из катионных солей или кластеров металлов и полидентатных органических лигандов координационного типа. Металлоорганические каркасы и материалы, полученные на их основе, являются высокоэффективными многофазными катализаторами. Они состоят из металлических узлов, координированных с органическими лигандами, причем металлические центры равномерно распределены по всему каркасу. MOF обладают богатым разнообразием геометрий, размеров и функциональных возможностей. Кристаллические структуры часто имеют чрезвычайно высокую площадь поверхности и регулируемые размеры пор, что делает их привлекательными для исследователей [113]. В литературе описано более 20 000 структур MOF, при этом некоторые MOF и их производные уже нашли применение в промышленных процессах [114]. Модифицированные соединения MOF применяются в качестве каталитических систем в области окислительной очистки от серо- и азотсодержащих соединений [42].

Каталитическая система UiO-66-(COOH)₂ на основе MOF была протестирована на модельных топливах с ДБТ, БТ и 4,6-ДМДБТ [115]. Удаление 4,6-ДМДБТ достигает 99,8% за 120 мин, а конверсия БТ достигает 78,2% за 120 мин, из-за низкой электронной плотности на атоме серы. В данной работе показан другой механизм окисления – через образование радикалов (Рисунок 4).

В процессе ДБТ сначала экстрагируется в ацетонитрильную фазу, а пероксид водорода расщепляется на свободные радикалы под действием открытого центра Zr (IV). Затем часть

радикала $\text{O}_2^{\cdot-}$ непосредственно окисляет ДБТ до ДБТО₂. В то же время, группа $-\text{COOH}$ в UiO-66-(COOH)₂ с помощью радикала может быть превращена в надкислоту $-\text{COOOH}$. В этом случае, под действием надкислоты, ДБТ окисляется до сульфоксида и сульфона. Авторы показывают синергетическое взаимодействие открытого центра Zr(IV) и $-\text{COOH}$, что позволяет достигать высокой каталитической активности и минимизирует расход пероксида водорода.

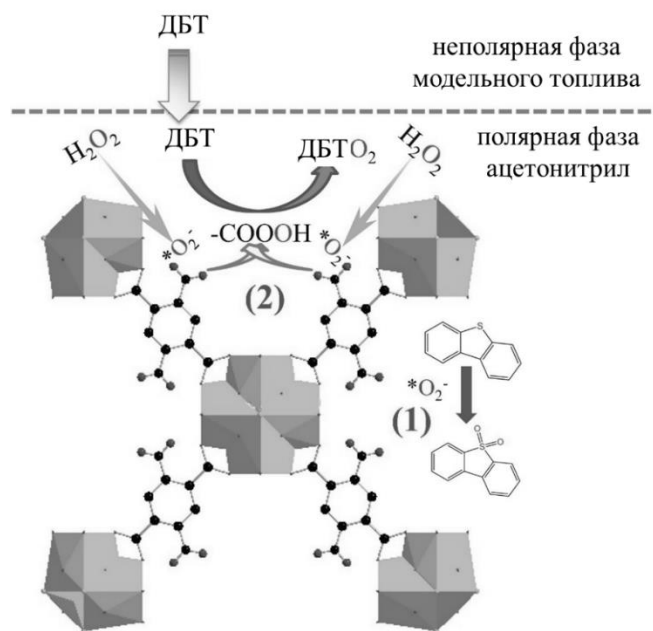


Рисунок 4. Синергетический каталитический механизм между $-\text{COOH}$ и Zr(IV) в UiO-66-(COOH)₂ на основе MOF

В работе [116] показана окислительная очистка при 60°C в присутствии гидрофобного MOF-808 с ионной жидкостью: 100% конверсия ДБТ достигается за 40 минут. В работе [117] показана активность три-гибридного катализатора на основе ПОМ, MOF и мезопористого силиката: за 60 мин в присутствии $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}@\text{SBA-15}$ при 60°C достигается 100% конверсия ДБТ. Одновременное окисление и извлечение сульфидов из модельного топлива с использованием водного раствора пероксида водорода проводилось с применением катализатора на основе MOF – NU-1000 с цирконием и 1,3,6,8-тетракис(п-бензойной кислоты)пиреном [118]. В работе [119] авторы показали активность Co-MOF, NH₂-TMU-53 в окислительной очистке от серосодержащих соединений. При 60°C за 120 минут в присутствии пероксида водорода удаляется 81% ДБТ.

Металлокомплексные системы

Металлокомплексные соединения синтезируются путем взаимодействия солей переходных металлов с органическими лигандами, содержащими электронодонорные функциональные группы. Переходные металлы обладают уникальной способностью существовать в разных окислительных состояниях, что делает их перспективными компонентами

для создания каталитических систем окислительной очистки. Важный фактор использования металлокомплексов в катализе – активность чистых солей металлов значительно ниже по эффективности. Органические лиганды в составе комплексов способны стабилизировать различные степени окисления центрального иона металла. В связи с этим, металлокомплексы широко используются в гетерогенном катализе [95]. В качестве лигандов используются фталоцианины, порфирины и кислородсодержащие ароматические соединения. Варьирование и выбор лигандов позволяет существенно улучшить эффективность окисления серо- и азотсодержащих соединений с помощью кислорода воздуха и водного раствора пероксида водорода.

В литературе в основном известны реакции окисления в присутствии кислорода воздуха, например в работе [120] окисляли ДБТ в присутствии катализатора тетранитрофтalloцианина железа ($\text{FePc}(\text{NO}_2)_4$). При 100°C и начальном давлении 0,3 МПа, конверсия ДБТ за 120 мин составила 98,7%. Однако, для активирования кислорода воздуха необходимы высокие температуры и давление, в связи с этим также широко изучено пероксидное окисление на порфириновых комплексах. В присутствии катализатора $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPP}(\text{PF}_6)$ можно при 60°C достичь 99% конверсии ДБТ в октане за 4 часа [121]. Также в литературе [122] показаны схожие металлокомплексы с марганцем $[\text{Mn}(\text{TDCPP})\text{Cl}]$, конверсия БТ достигает 99% за 90 мин, конверсия ДБТ достигает 99% за 120 мин реакции. Также в литературе описана окислительная очистка [123] в присутствии катализатора $\text{VO}(\text{acac})_2$ при 30°C удастся достичь 99% конверсии ДБТ в октане за 5 часов.

Кислоты

В качестве катализаторов в присутствии пероксида водорода могут также выступать кислоты разной природы – как органические, так и минеральные. В работе [124] показана активность концентрированной H_2SO_4 в процессе окисления тιοфена и дибутилсульфида при 25°C за 60 минут. Содержание удалось снизить на 95% в первом случае и на 97% во втором за 5 минут. Кроме того, ионные жидкости, содержащие сернокислотные фрагменты: $[\text{Bmim}][\text{HSO}_4]$ и $[\text{C}_4\text{Py}][\text{HSO}_4]$ могут быть использованы в окислительной очистке топлив [125].

Органические кислоты HCOOH и CH_3COOH могут применяться в качестве вспомогательного компонента для сероочистки в модельных и реальных углеводородных фракциях. С помощью окислителя H_2O_2 и муравьиной кислоты, удастся снизить содержание серы с 18000 ppm до 2000 ppm [126]. В присутствии уксусной кислоты в работе [127] было показано окисление тιοанизола пероксидом водорода. Образованная пероксидом водорода активная надкислота вступает в реакцию окисления (Рисунок 5).

Кислоты могут использоваться как в качестве индивидуального компонента, так и в смеси. Например, смесь HCOOH и H_2SO_4 позволяет достичь полного окисления дибензотиофена за 56 минут при температуре 65°C [128]. В работе [129] показано, что добавление раствора H_2SO_4 в каталитическую смесь $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$, позволяет увеличить скорость реакции в полтора раза. Этот эффект связан с более быстрым образованием надкислоты в присутствии серной кислоты.

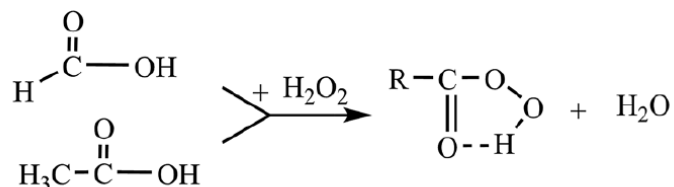


Рисунок 5. Образование молекулы надкислоты на примере органических кислот [130]

В литературе также продемонстрирована перспективность катализаторов с кислотами в качестве активных центров. С одной стороны, такие центры могут образовывать надкислоты для участия в реакции окисления, а с другой стороны предотвращают вымывание активной фазы металла. В литературе известен ряд работ, где кислотные остатки увеличивают стабильность катализаторов. В литературе [131] изучен аморфный материал на основе титанизофталевой кислоты (Ti-IPA). Каталитическая система продемонстрировала высокую эффективность в окислительном обессеривании, было получено очищенное модельное топливо с исходным содержанием серы 1000 ppm в течение 12 мин при 40°C .

Важно отметить, что кислотные фрагменты могут выполнять и вторую функцию – связывание серо- и азотсодержащих субстратов. В работе [132] каталитическая система на основе мезопористого силиката типа SBA-15 с фрагментом никотиновой кислоты и фосфорномолибденовой кислоты демонстрирует высокую эффективность в очистке от серосодержащего ДБТ. Авторы показывают, что карбоксильная группа выполняет двойную функцию: обеспечивает связывание серосодержащих субстратов и участвует в формировании надкислоты. В присутствии SBA-15 полное окисление происходит за 5 минут при температуре 80°C .

Тем не менее, несмотря на высокую эффективность катализаторов с кислотными фрагментами для окисления серосодержащих соединений, их практическое применение ограничено низкой скоростью образования надкислот и ростом количества побочных реакций. Кроме того, все рассмотренные системы достигают высоких конверсий на модельных смесях и за длительный период окисления, что осложняет переход к реальным топливам и применение таких каталитических систем на практике. В связи с этим, актуальной становится проблема создания эффективной каталитической системы, которая с одной стороны будет селективно

окислять серосодержащие соединения, а с другой стороны – позволять проводить реакции окисления за короткое время.

В разделе 2.2.2 рассмотрены каталитические системы, позволяющие проводить реакции окисления серо- и азотсодержащих субстратов за короткое время окисления вплоть до нескольких минут.

2.2.2. Катализаторы для ультрабыстрого окисления серо- и азотсодержащих субстратов

Вышеперечисленные классы катализаторов обладают высокой эффективностью в процессе окислительной очистки, однако, процесс окисления длится от часа и более. Особое внимание в последние годы уделяется проблеме скорости окисления: медленный характер окислительных превращений является одним из основных факторов, препятствующих практическому внедрению окислительной очистки углеводородных фракций от серо- и азотсодержащих соединений [81].

В связи с этим, возрастает интерес к разработке катализаторов сверхбыстрого действия, способных обеспечивать полное окисление серо- и азотсодержащих субстратов в течение 15 минут или менее. Это рассматривается как существенный шаг вперед в контексте традиционно длительных процессов, требующих значительного времени окисления. При этом, процесс окисления должен быть протестирован не только на модельных топливах с заранее известным субстратом, но и на реальных углеводородных фракциях, где присутствие азотсодержащих соединений, смолистых компонентов и следовых количеств металлов существенно влияет на степень удаления серосодержащих соединений [133]. На основании литературных данных был собран сравнительный анализ различных классов катализаторов сверхбыстрой окислительной очистки со временем реакции менее 15 мин (Таблица 4).

Одним из подходов к ускорению реакции является подбор оптимального содержания переходного металла в каталитической системе. В работе [134] авторы показывают активность оксида вольфрама на мезопористом силикате типа SBA-15, в присутствии каталитической системы 25%WO₃/SBA-15 при 60°C удастся достичь 99% конверсии серосодержащего 4,6-ДМДБТ за 15 минут. В работе [135] показано, что молибденсодержащие каталитические системы на MOF с имидазолом в качестве лигандов, позволяют окислять 99,4% ДБТ за 12 минут, а 100% МДБТ и 4,6-ДМДБТ за 16 минут при 60 °C. В работе [136] авторы показывают эффективность ванадийсодержащих V_x/SBA-15, модифицированных Al или Ga, в пероксидном окислении ДБТ с экстракцией ацетонитрилом. В присутствии оптимального образца VO_x-Ga-SBA-15 (V/Si=1/30) достигается полное окисление ДБТ при 60°C за 10 мин.

Таблица 4. Сравнение каталитических систем для сверхбыстрого окисления от серосодержащих соединений

Катализатор	Субстрат	Условия реакции	Время, мин	η , %	Ссылка
25%WO ₃ /SBA-15	4,6-ДМДБТ, 300 ppm	60°C , 30 мг кат. O/S = 10, H ₂ O ₂ /HCOOH (мольн.) = 1,5, экстрагент CH ₃ CN	15	99	[134]
Mo-MOF-PI	ДБТ, 200 ppm	60°C , 10 мг кат. H ₂ O ₂ /S = 3, экстрагент [O _{mim}]PF ₆	12	99,4	[135]
Mo ₈ -UiO-66(Zr)	ДБТ	60°C , 20 мг кат., H ₂ O ₂ /S = 4,	10	100	[137]
VO _x -Ga-SBA-15	ДБТ, 550 ppm	60°C , 10 мг кат. H ₂ O ₂ /S = 12	10	100	[136]
Ca/MoO ₃ /Al ₂ O ₃	ДБТ, 400 ppm	55°C , кат. / модельное топливо = 0,56 масс. %, H ₂ O ₂ /S = 5	8	100	[138]
MoWO-0.4@CNTs	ДБТ 200 ppm	60°C , 0,3 масс. % кат., H ₂ O ₂ /S = 7,5	7,5	100	[139]
Al ₂ O ₃ -P ₂ W ₁₅ -C ₁₈	ДБТ, 1000 ppm	60°C , кат. / модельное топливо (масс.) = 26:1, H ₂ O ₂ /S = 3:1	6	100	[140]
HPMo/NA-SBA-15	ДБТ, 500 ppm	80°C , 0,5 масс. % кат. H ₂ O ₂ /S = 6	5	100	[132]
MOF-808-Zr	ДБТ, 1000 ppm	50°C , 1,13 масс. % кат., H ₂ O ₂ /S = 5	5	100	[141]
TiO ₂ на пористом стекле	ДБТ, 150 ppm	60°C , 3 масс. % кат., H ₂ O ₂ /S = 10	2	100	[142]
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	хинолин, 150 ppm	80°C , Ультразвуковое излучение (20 кГц 750 В, 40%), CH ₃ COOH+H ₂ O ₂	9	97	[143]

Использование системы смешанных оксидов также ускоряет реакцию окисления в связи с образованием большего количества пероксокомплексов. В работе [138] авторы показали активность биметаллического оксида Ca/MoO₃ нанесенного на мезопористый γ - Al₂O₃ в процессе пероксидной окислительной очистки от 4,6-ДМДБТ, ДБТ и БТ при 55°C: почти 100% удаление достигалось за 10, 8 и 16 мин соответственно.

Другой подход основан на использовании разного типа носителей, в этом случае каталитические системы могут работать не только быстро, но и сохранять свою активность в течение 5-10 циклов окисления/регенерации. В работе [139] разработан катализатор на основе оксида вольфрама и углеродных нанотрубок (MWCNT), в присутствии такой каталитической системы возможно удаление 100% ДБТ за 7,5 мин. Недостатком такой каталитической системы является сложность синтеза и возможные проблемы масштабирования: покрытие WO_3 нанотрубками требует сложного синтеза, что ограничивает промышленное внедрение. В работе [142] показана активность TiO_2 , иммобилизованного на пористом стекле, в процессе окислительного обессеривания ДБТ и 4,6-ДМДБТ при 60°C: полная конверсия ДБТ достигнута за 2 мин, а 4,6-ДМДБТ – за 5 мин. Авторы в работе [141] показывают активность металлоорганических каркасных материалов с цирконием, за 5 минут можно достичь 100% конверсии ДБТ при 50°C.

При переходе к более доступным носителям, авторы предложили катализаторы на основе $\gamma-Al_2O_3$, модифицированные полиоксометалатами [140]. В присутствии такой каталитической системы за 6 мин при 60°C можно достичь 100% очистки от ДБТ в модельном топливе. В литературе также широко изучены ионные жидкости, нанесенные на гетерогенные носители, позволяющие проводить окисление за короткое время. Например, авторы в работе [132] показывают эффективность иммобилизованных многофункциональных ионных жидкостей на SBA-15, $HPMo/NA-SBA-15$ за 5 минут при 80°C позволяет окислить 100% ДБТ.

Недостатком вышеперечисленных работ является узость модельных испытаний: катализатор исследовался преимущественно на примере ДБТ и производных в однокомпонентной системе, без проверки на сложных смесях сероорганических соединений, имитирующих реальное топливо. Это снижает практическую значимость выводов и делает все каталитические системы неприменимыми для масштабирования в промышленности.

В отличие от сероорганических соединений, удаление которых из топливных фракций в последние десятилетия изучено особенно подробно, проблема снижения содержания азотсодержащих компонентов остается менее проработанной. Наибольшие трудности связаны с инертностью азотсодержащих ароматических соединений, таких как карбазол и хинолин, которые характеризуются высокой электронной плотностью и устойчивой π -системой [9]. В литературе отсутствуют сведения об окислении азотсодержащих субстратов пероксидом водорода менее чем за 60 мин. В исследовании [143] показано, что ультразвук значительно ускоряет процесс окисления ДБТ и других тиофенов, однако присутствие органического азота сильно ингибирует реакцию, снижая степень удаления серы. Несмотря на это, в присутствии каталитической системы MoO_3/Al_2O_3 , удастся достичь 97% удаления хинолина за 9 мин реакции.

В то время как ключевой задачей остается повышение скорости, необходимо также обратить внимание и на селективность окисления. Селективность позволяет оптимизировать расход окислителя, что позволяет сократить количество побочных процессов и сохранить ценные углеводородные компоненты. Кроме того, селективность позволяет оптимизировать стадии удаления продуктов окисления. Основным подходом к повышению селективности является снижение температуры реакции, что позволит избирательно окислять гетероатомные субстраты без побочного окисления углеводов.

2.2.3. Катализаторы для мягкого окисления серо- и азотсодержащих субстратов

Мягкие условия процесса окислительной очистки характеризуются зачастую пониженной температурой проведения реакции окисления, чаще всего в диапазоне от 25°C до 40°C. Исследования последних лет демонстрируют, что процесс окислительной очистки от серо- и азотсодержащих соединений может протекать с высокой степенью конверсии при мягких условиях. Среди основных подходов к дизайну катализаторов, проявляющих высокую активность при пониженных подходах, следует выделить применение гидрофобизирующих агентов или амфифильных катализаторов, что позволяет минимизировать диффузионные ограничения, связанные с тем, что субстрат находится в органической фазе, а окислитель – в водной. Среди многочисленных примеров наиболее эффективными являются катализаторы на основе металлоорганических каркасов и нанокмпозитов переходных металлов, которые позволяют достичь почти полной окислительной очистки от серосодержащих соединений (Таблица 5).

Авторы в работе [144] показали, что в присутствии каталитической системы на основе ионной жидкости на силикагеле с ПОМ SiO_2 (50 нм)- $\text{BiIL-CO}_2\text{H-PW}$ удается окислить до 100% ДБТ, МДБТ, 4,6-ДМДБТ за 40 минут, а трудноокисляемый БТ за 120 мин при 40°C. В работе [145] снижение температуры реакции было достигнуто при помощи создания гидрофобизированной системы на основе галлуазита. В качестве основы использовались галлуазитные нанотрубки с содержанием WO_3 0,48 масс. %. Модификация алкилсиланом придала носителю гидрофобные свойства, способствующие улучшению массопереноса при сниженных температурах. Полученный катализатор W/HNT/M при 40°C обеспечивал удаление 74% ДБТ за 120 минут без экстрагента, тогда как немодифицированный гидрофобными фрагментами образец при тех же условиях показывал лишь 40% конверсии. В работе [146] был разработан гидрофобный катализатор $\text{W}_2\text{C/N-rGO}$ с наночастицами карбида вольфрама 3–5 нм, равномерно распределенных на N-допированном графене. За 40 минут реакции при 30°C удастся снизить содержание ДБТ на 97,7%.

Таблица 5. Сравнение известных катализаторов для окислительной очистки от серо- и азотсодержащих соединений в мягких условиях

Катализатор	Субстрат	Условия окисления	T, °C	η , %	Ссылка
SiO ₂ (50 нм)-BiIL-CO ₂ H-PW(Кеггин)	БТ, 250 ppm	120 мин , 30 мг кат., H ₂ O ₂ /S = 4, экстрагент метанол	40	100	[144]
Гидрофобный 30W/HMT/M	ДБТ, 500 ppm	120 мин , 60 мг кат., H ₂ O ₂ /S = 4	40	74	[145]
(gly) ₃ H[SiW ₁₂ O ₄₀] CoFe ₂ O ₄	ДБТ, 500 ppm	60 мин , 100 мг кат., 3 мл H ₂ O ₂ /НОАс (1:1 об.), экстрагент MeCN	35	98	[147]
(TBA) ₄ PW ₁₁ Fe@ TiO ₂ @PVA	ДБТ, 500 ppm	120 мин , 100 мг кат., 6 мл H ₂ O ₂ /НОАс (1:1 об.), экстрагент MeCN	30	60	[148]
Метил- β - циклодекстрин/3- муравьиная кислота	ДБТ, 500 ppm	240 мин , 0,7 масс. % кат., H ₂ O ₂ /S = 3	30	99,6	[149]
W ₂ C/N-rGO	ДБТ 4000 ppm	40 мин , 30 мг кат., O/S = 2, экстрагент MeCN	30	97,7	[146]
TPA@PAN@CH	ДБТ, 500 ppm	60 мин , 0,1 г кат., 3 мл H ₂ O ₂ /НОАс (2:1 об.), экстрагент MeCN	25	70	[150]
C ₁₆ VW ₁₂	ДБТ, 500 ppm	50 мин , 0,3 масс. % кат., O/S = 6	25	100	[151]
TiO ₂ /SiO ₂ наногибрид	ДБТ, 500 ppm	20 мин , 30 мг кат., H ₂ O ₂ /S = 10	25	99,4	[152]
m-UiO-0.1APPW	ДБТ, 1000 ppm	20 мин , 1,5 масс. % кат., H ₂ O ₂ /S = 5	25	100	[153]
VO (sal-HBPD)	хинолин, 200 ppm	180 мин , H ₂ O ₂ /N = 7, 0.000167 моль ванадия, экстрагент 1- бутил-3-метилимидазолия хлорид	50	96	[154]
MDC-C (TiO ₂ - carbon catalyst)	индол	120 мин , 0,25 г/л кат., H ₂ O ₂ /N = 10	30	90	[155]
Hf-содержащий UiO-66	хинолин / индол по 200 ppm	720 мин , 5 мг кат.	25	58	[156]

При дальнейшем снижении температуры реакции вплоть до комнатной температуры, каталитические системы становятся сложнее в синтезе и чаще всего содержат несколько компонентов: активные центры, которые ответственны за образование устойчивых пероксокомплексов, гидрофобные фрагменты или ионные жидкости, ответственные за

координацию субстрата или массоперенос. Авторы в работе [150] использовали новый наногибридный катализатор (TPA@PAN@CH) путем иммобилизации вольфрамфосфорной кислоты (TPA) на поверхности полимеров полианилина (PAN) и хитозана (CH). В присутствии такой каталитической системы за 60 мин удалось снизить содержание ДБТ на 70% при 25°C. В работе [152] показана активность нанесенного TiO_2 на SiO_2 при 25°C: степень удаления серы достигала 99,4% за 20 мин. В работе [151] использовался ряд амфифильных катализаторов $[\text{C}_n\text{mim}]_5\text{VW}_{12}\text{O}_{40}\text{Br}$ (C_nVW_{12} , 1-алкил-3-метилимидазолий бромид вольфрамованадат, где $n = 4, 8, 16$). В присутствии наиболее эффективной каталитической системы $\text{C}_{16}\text{VW}_{12}$ за 50 минут удается полностью окислить ДБТ при комнатной температуре.

Стоит отметить, что также разработаны смешанные системы, в присутствии которых исследователи достигают и короткого времени реакции, и комнатной температуры. Авторам в работе [153] удалось достичь 100% конверсии ДБТ при комнатной температуре в присутствии каталитической системы m-UiO-0.1APPW за рекордные 20 минут. В работе показано, что каталитический эффект достигается путем синергии между MOF типа UiO-66 и ПОМ на основе $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PW). UiO-66, богатый дефектами, способствует разложению пероксида водорода на радикалы, а PW может соединяться с радикалами, образуя более стабильные активные пероксидные промежуточные соединения. Это позволяет проводить окисление при комнатной температуре. Однако, такие каталитические системы ввиду сложного синтеза ограничены в применении и масштабировании.

Проблема снижения содержания азотсодержащих соединений остается и усугубляется при проведении процесса при комнатной температуре. Поэтому зачастую в литературе для окисления азотсодержащих субстратов при комнатной температуре используют другие окислители такие, как гипохлорит натрия [157] и третбутилпероксид [158]. Пероксидное окисление не так широко изучено при сниженной температуре, однако в литературе представлены работы по очистке от хинолина, индола и их смеси. В работе [154] снижена температура только до 50°C, при ней в присутствии синтезированного ванадий-координированного катализатора $[\text{VO}(\text{sal-HBPD})]$ удастся окислить 96% хинолина за 180 мин. В качестве экстрагента используется ионная жидкость после проведения реакции окисления. Авторы в работе [155] использовали MDC-C (TiO_2 - углеродный катализатор), в присутствии которого азотсодержащий индол окисляется на 90% при 30°C за 120 мин. В работе [156] использованы мягкие условия окисления при 25°C в присутствии каталитической системы Hf-содержащий на основе металлоорганического каркаса UiO-66. Модельное топливо с хинолином и индолом окисляется на 58% за 720 мин.

Основной недостаток вышеперечисленных систем для окислительной очистки в мягких условиях заключается в необходимости применения двухфазной экстракционной системы с

ацетонитрилом или метанолом. Такой подход значительно ограничивает возможности масштабирования из-за сложности обращения с большими объемами растворителя. Следует отметить, что в большинстве случаев для смягчения условий окисления используются катализаторы с гидрофобными свойствами. Такой подход позволяет не только повысить селективность процесса, но и минимизировать адсорбцию продуктов окисления с увеличением срока службы катализатора. В следующем разделе более подробно освещены примеры применения катализаторов с гидрофобными свойствами в процессе окислительной очистки от гетероатомных соединений.

2.3. Катализаторы с гидрофобными свойствами в пероксидном окислении серо- и азотсодержащих субстратов

В пероксидной очистке при работе в мягких условиях основным препятствием становится перенос неполярного субстрата и полярного окислителя, находящихся в разных фазах, к активным центрам катализатора. Для устранения этих ограничений в том числе, используются катализаторы с гидрофобными свойствами. В литературе используется два основных подхода к созданию каталитических систем с гидрофобными свойствами. С одной стороны, используются гидрофобные носители, на которые наносится активная фаза для проведения процесса окисления. С другой – используются каталитические системы с активной фазой на полярном носителе, которые модифицируются алкильными фрагментами для придания гидрофобных свойств. Далее рассмотрены примеры различных гидрофобных носителей и способы гидрофобизации уже известных каталитических систем в окислительной очистке.

2.3.1. Катализаторы на основе носителей с гидрофобными свойствами

В литературе исследователи предлагают различные пути нанесения и закрепления активного компонента на гидрофобные материалы. В том числе, одним из подходов является использование в качестве носителей материалов с развитой площадью поверхности. Нанесение активной фазы может происходить путем функционализации поверхности, куда затем иммобилизуется переходный металл, ПОМ или ионная жидкость. В литературе носителями для таких каталитических систем могут выступать пористые ароматические каркасы [159], металлоорганические каркасные материалы [160,161], соединения углерода, такие как оксид графена [162,163] углеродные нанотрубки [164] и графитовый нитрид углерода [165].

В работе [166] авторы использовали фосфорновольфрамную кислоту, нанесенную на активированный уголь. В присутствии HPW/AC удалось снизить содержание тиофена на 90% в реальной бензиновой фракции при 90°C за 120 мин. В присутствии композита на основе гидроксипатита и активированного угля, пропитанного цинком Zn/HA-AC [167] при 45°C удается удалить за 60 мин до 93% ДБТ. В работе [168] авторы показали закрепление ПОМ (HPW)

на активированном угле (АС), в присутствии наиболее эффективной системы HPW/АС при температуре 60 °С за 20 мин удастся удалить до 100% ДБТ. Однако, зачастую соединения углерода трудно поддаются селективной химической модификации, что снижает воспроизводимость каталитических свойств и стабильность при повторном использовании.

Особый интерес для исследователей представляют гидрофобные носители, которые обладают высокой удельной площадью поверхности и оптимальными размерами пор, а также легко поддаются функционализации поверхности. Такими материалами могут выступать пористые ароматические каркасы (РАФ). Ароматический каркас обуславливает их высокое сродство к органическим соединениям, включая соединения серы и азота, из-за чего представляют перспективное направление в развитии окислительной очистки. Кроме того, благодаря прочной пористой структуре, образованной ковалентно связанными ароматическими строительными блоками, РАФ обладают высокой химической и термической стабильностью. В работе [169] показан гибридный материал из кластеров молибденсодержащего полиоксометаллата нанесенного на РАФ-1. В присутствии каталитической системы POM-РАФ-1 за 30 мин в мягких условиях при 30°C удастся удалить 98,5% ДБТ. Кроме того, такие системы устойчивы к вымыванию активной фазы и показывают возможность многократного использования. В работе [159] соединения РАФ-30 были модифицированы различным содержанием сульфогрупп, в присутствии наиболее эффективной системы РАФ-30-SO₃H (10.0) при 70°C за 60 мин удастся полностью окислить ДБТ. Такая система сохраняет свою активность на протяжении 5 циклов.

Кроме того, в пероксидном окислении используются различные композиты на основе полимеров, которые легче всего модифицировать активными центрами переходных металлов. В работе [170] разработан органо-неорганический нанокомпозит с использованием La-замещенного ПОМ типа Кеггина (PWLa), гидрофобного оксида графена (GO) и аминополисахарида хитозана (CS). Каталитическая система PWLa@GO(gly)@CS (PGC) позволяет при 35°C за 60 минут окислить до 99% ДБТ и 98% БТ, кроме того, такая каталитическая система сохраняет свою активность в течение 5 циклов. Авторы в работе [171] показали активность полиоксометаллатов (ПОМ) на полимерном носителе, который представлял собой сшитую полиионную жидкость с использованием хлорида N,N-диметилдодецил(4-винилбензил)аммония и дивинилбензола в качестве сомономеров. В присутствии такой каталитической системы за 40 минут при 50°C удастся окислить до 100% ДБТ и БТ, а также полностью очистить реальную дизельную фракцию с исходным содержанием серы 559 ppm за 60 мин. Авторы показывают, что такая каталитическая система сохраняет свою активность в течение 8 циклов без значительной потери активности, конверсия уменьшается на 2%. Однако композиты представляют собой сложную систему, состоящую из нескольких компонентов, что

усложняет получение такой каталитической системы. Трудоемкая процедура синтеза катализатора может являться ограничивающим фактором при масштабировании процесса окислительной очистки для практического применения.

Вышеперечисленные материалы с развитой поверхностью широко применяются в процессах окислительной очистки благодаря большой площади поверхности и регулируемому размеру пор. Однако, при переходе к практическому применению, условия их приготовления относительно жесткие, а в качестве носителей катализаторов они по-прежнему сталкиваются с такими проблемами, как сложность синтеза, а также сложность нанесения активной фазы. В этом случае исследователи используют иной подход к созданию гидрофобных каталитических систем – гидрофобизация поверхности более доступных носителей с помощью алкилсиланов.

2.3.2. Катализаторы с гидрофобными свойствами, модифицированные алкилсиланами

Каталитические системы с гидрофобными свойствами могут быть созданы до или после нанесения активной фазы для проведения процесса окислительной очистки. Чаще всего в качестве гидрофобизирующих агентов используют алкилсиланы – кремнийорганические соединения, в которых водород замещен углеводородными (алкильными) радикалами. Алкилсиланы взаимодействуют с гидроксильными группами поверхности носителя, что обеспечивает формирование амфифильной оболочки, которая улучшает перенос серо- и азоторганических соединений к активным центрам.

В литературе представлено несколько способов модификации алкилсиланом поверхностей более доступных носителей для каталитических систем. Их можно разделить на три основные группы:

1. Модификация *in situ*, характерная для кремний-содержащих материалов.
2. Предварительная модификация поверхности алкилсиланом перед нанесением активной фазы.
3. Модификация силаном прокаленного катализатора после нанесения активной фазы.

В работе [172] авторы показывают модификацию *in situ* с помощью тетраэтоксисилана и метилтриэтоксисилана и создание органо-неорганических гибридных Ti-содержащих мезопористых силикатных материалов. В присутствии каталитическая система C₁-HMS при 60°C за 30 мин позволяет удалить 100% ДБТ. Варьирование параметров в модификации *in situ* ограничено из-за невозможности полностью проконтролировать направленный процесс, в связи с чем возникает проблема воспроизводимости синтеза таких каталитических систем и дальнейшее их применение.

Предварительная и пост-модификация открывает возможности контролируемого варьирования количества активной фазы и степени гидрофобизации. В работе [116] металлоорганический каркасный материал T-MOF-808 был сначала гидрофобизирован с помощью тетраэтилортосилана и хлортриметилсилана, а затем была нанесена активная фаза гетерополиокислотной ионной жидкости с молибденом. В присутствии наиболее эффективной каталитической системы $[C_{12}Py]_3(NH_4)_3Mo_7O_{24}/T-MOF-808-15\%(s)$ возможно окислить 100% ДБТ за 40 мин при 60°C, а удаление общей серы в реальной дизельной фракции составило 85,76%. Важно отметить, что катализатор не продемонстрировал заметного снижения каталитической активности после 14 циклов. В работе [173] MOF на основе Zr (NNU-28) был модифицирован с помощью силанов с различной длиной алкильных фрагментов. Наиболее эффективный OTES-NNU-28 за 50 мин при 60°C удаляет до 85% ДБТ в течение 12 циклов окисления/регенерация.

Наиболее распространена именно пост-синтетическая обработка носителя, который уже содержит активную фазу переходного металла. Например, авторы в работе [145] используют природный алюмосиликат в форме нанотрубок – галлуазит. На нанотрубки галлуазита сначала наносят оксид вольфрама, затем прокаливают при 500°C с последующей модификацией гексадецилтриметоксисиланом. В присутствии наиболее эффективной каталитической системы W/HNT/M при 60°C полное удаление ДБТ достигается за 60 минут. При аналогичных условиях аналогичная каталитическая система Mo/HNT/S обеспечивает глубокое обессеривание при 60°C за 15 минут [174].

В литературе также изучены мезопористые силикаты типа MCM-41 и SBA-15, которые обладают высокой удельной поверхностью и упорядоченной структурой пор. Кроме того, такие материалы легко модифицировать алкилсиланами за счет реакционноспособных гидроксильных групп на поверхности. Например, в присутствии катализатора POM-SiMe₃-Chol-SBA-15 при 40 °C за 45 минут можно достичь 93,1% удаления сернистых соединений [175]. Ванадий-содержащие катализаторы на основе SBA-15 позволяют достичь 100 % удаления сернистых соединений за 20 минут при 60°C [176]. Системы на основе мезопористых силикатов сочетают легкость модификации, воспроизводимость свойств и высокую стабильность при работе в многократных циклах.

Важно отметить, что в литературе в процессах окислительной очистки с помощью пероксида водорода используется более доступный носитель $\gamma-Al_2O_3$, он обладает относительно высокой площадью поверхности, а также относительно доступен для модификации за счет гидроксильных групп на поверхности. В литературе изучены различные способы модификации поверхности оксида алюминия с помощью алкилсиланов [177,178] и введения их в различные процессы, такие как гидрирование нитрита [179], где оксид алюминия модифицирован перфторированным октилтрихлорсиланом, и синтез Фишера-Тропша [180], где оксид алюминия

модифицирован метоксидиметилоктилсиланом и трихлороктилсиланом. Однако, в литературе отсутствуют данные о введении гидрофобизированных катализаторов на основе оксида алюминия в реакции окислительной очистки.

Гидрофобизация уже существующих каталитических систем может открыть новые возможности для варьирования свойств катализатора (содержание металла, длина алкилсилана на поверхности, степень гидрофобизации поверхности). В связи с этим, модификация поверхности каталитических систем алкилсиланами представляет наиболее эффективное направление для развития процессов низкотемпературной окислительной очистки от серо- и азотсодержащих соединений.

2.4. Выводы из литературного обзора

Анализ литературных данных показал, что безводородные методы удаления серо- и азотсодержащих соединений постепенно становятся ключевым звеном в стратегии получения экологически чистых топлив. Среди безводородных методов особый интерес представляют окислительные методы удаления серо- и азотсодержащих соединений. Окислительная очистка состоит из двух этапов, окисление неполярных субстратов и экстракция полярных продуктов. В литературе известен ряд окислителей, которые применяются в процессе окисления. Наибольший интерес представляет водный раствор пероксида водорода ввиду доступности, экологичности и эффективности. Пероксид водорода в качестве самостоятельного окислителя позволяет окислить ограниченный ряд серо- и азотсодержащих соединений. Наибольшей эффективности пероксида водорода можно достичь в присутствии каталитической системы. Пероксид водорода взаимодействует с активными центрами катализатора, образуя пероксокомплексы и надкислоты, которые непосредственно участвуют в реакции окисления.

Среди доступных каталитических систем наибольший интерес в литературе представляют каталитические системы, которые не только позволяют быстро окислять серо- и азотсодержащие соединения, но и позволяют проводить эффективную очистку от таких соединений при комнатной температуре. Несмотря на то, что известны катализаторы, позволяющие полностью окислять серосодержащие соединения за 15 минут или менее, их применение на практике зачастую ограничено из-за сложности синтеза и невозможности повторного введения в реакцию окисления. Более того, в присутствии таких каталитических систем окисление пероксидом водорода происходит при повышенной температуре, что ускоряет все процессы, в том числе побочные реакции. Вследствие этого, происходит потеря ценных углеводородных компонентов. Достичь высокой селективности по серо- и азотсодержащим соединениям можно при снижении температуры до комнатной. Известны каталитические системы, которые позволяют проводить эффективное окисление при пониженных температурах 40°C и ниже. Однако в присутствии

таких каталитических систем полного окисления серо- и азотсодержащих соединений удастся достичь только за длительное время окисления – несколько часов. Преодолеть этот разрыв между эффективным быстрым окислением и селективным, но длительным окислением можно благодаря использованию гидрофобных катализаторов, которые позволяют существенно улучшить массоперенос в двухфазной системе и обеспечивают эффективное окисление гетероатомных субстратов в мягких условиях.

Существует два принципиальных пути создания гидрофобных каталитических систем. Первый путь заключается в использовании гидрофобных носителей, такие как пористые ароматические каркасы, соединения углерода и металлоорганические каркасные материалы. Такие носители функционализируют с помощью соединений переходных металлов и кислотных фрагментов. Второй способ заключается в гидрофобизации уже известных катализаторов на основе полярных носителей.

Сочетание гидрофобных свойств каталитических систем с высокоэффективными активными центрами позволит проводить селективную очистку и сократить время протекания реакции. Более того, подобные результаты могут неоднократно воспроизводиться не только для модельных смесей, но и для реальных фракций. В случае же азотсодержащих соединений, более устойчивых к окислению, гидрофобные материалы также могут демонстрировать эффективную очистку, хотя систематические исследования на этот счет отсутствуют. Важно, что гидрофобные системы могут уменьшить ингибирующее действие азотистых субстратов на окисление сернистых соединений, именно это открывает перспективу их комплексного применения. Таким образом, детальное изучение применения гидрофобных каталитических систем в окислительной очистке позволит сделать новый шаг в развитии этого процесса.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ²

3.1. Аналитическое оборудование

3.1.1. Элементный анализ

Определение элементного состава синтезированных катализаторов проводили на приборах Thermo ARL Perform'x Sequential XFR и Thermo Flash 2000. Для проведения рентгенофлуоресцентного анализа катализаторы прессовали в таблетки с борной кислотой в качестве подложки. Состав по элементам определяли с помощью метода UniQuant, метод не предполагал использования стандарта.

3.1.2. Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота

Для определения площади поверхности, диаметра и объема пор проводили низкотемпературная адсорбция-десорбция азота. Перед проведением анализа, образцы взвешивали и помещали в ампулы из кварца. Затем вакуумировали в температурном диапазоне от 40 до 120°C, при температуре 120°C образцы выдерживали в течение 12 ч при 0,003 Па.

Изотермы адсорбции и десорбции регистрировали с помощью анализатора Микрометрикс Гемини VII 2390 (V 1.02t) при температуре 77 К. Основные текстурные характеристики рассчитывали с использованием стандартного программного обеспечения. Модель Брунауэра–Эммета–Теллера использовали для расчета удельной площади поверхности ($P/P_0 = 0,20$), а модель Барретта–Джойнера–Халенды использовали для расчета общего объема пор ($P/P_0 = 0,95$).

3.1.3. ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье

Для качественного определения колебаний связей в синтезированных веществах использовали метод ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье по методу многократно нарушенного полного внутреннего отражения. ИК-спектры регистрировали на приборе Nicolet

² При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В.Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. **Arzyaeva N.V.**, Mustakimov R.E., Nikolaevich G.V., Salnikov K.S., Novikov A.A., Vutolkina A.V., Akopyan A.V. Room temperature oxidative desulfurization in the presence of new hydrophobic catalysts based on sulfated alumina // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2026. – Vol. 153. – P. 759-772. – EDN OSZMSG. Импакт-фактор **6,0 (JIF)**. 1.62 п.л., доля вклада 70%.
2. **Arzyaeva N. V.**, Akopyan A. V., Zasyalov G.O., Klimovsky V.A., Poliakov M.V., Glotov A.P. Hydrophobic molybdenum catalysts supported on halloysite nanotubes for highly efficient oxidative desulfurization of fuels in mild conditions // *Applied Clay Science*. – 2025. – Vol. 276. – P. 107930. – EDN TTEELZ. Импакт-фактор **5,8 (JIF)**. 1.42 п.л., доля вклада 70%.
3. Akopyan A. V., **Arzyaeva N. V.**, Mustakimov R.E., Vutolkina A. V. New Approach to Ultrafast Oxidative Desulfurization in the Presence of Sulfated Alumina-Based Catalysts // *Energy and Fuels*. – 2024. – Vol. 38, № 9. – P. 8021–8034. – EDN NOUYSY. Импакт-фактор **5,3 (JIF)**. 1.82 п.л., доля вклада 60%.
4. Akopyan A. V., Kulikov L.A., Bazhenova M.A., **Arzyaeva N. V.**, Maximov A.L., Karakhanov E.A. Bronsted Acidic Catalysts Based on the Porous Aromatic Framework for Effective Oxidative Denitrogenation // *Energy and Fuels*. – 2023. – Vol. 37, № 17. – P. 13250–13259. – EDN NVZGQM. Импакт-фактор **5,3 (JIF)**. 1.073 п.л., доля вклада 50%.

IS5 FTIR (Термо Сайнтифик) в диапазоне от 4000 до 500 см⁻¹. Специальной пробоподготовки не проводили, анализируемое вещество помещали на приставку iD7 ATR с алмазом.

3.1.4. Термопрограммируемая десорбция NH₃

Для определения количества кислотных центров в катализаторе использовали метод термопрограммируемой десорбции (ТПД) NH₃. Перед проведением анализа образец взвешивали, помещали в апмалу из кварца, нагревали до 300°C в токе азота в течение 60 мин. Далее в течение 30 мин проводили насыщение поверхности NH₃ при нагревании образца до 100°C. Удаление остатков NH₃ проводили в токе азота со скоростью продувки гелия 50 мл/мин. Далее с помощью прибора Micromeritics AutoChem HP2950 регистрировали объем десорбированного NH₃ с поверхности. Образец нагревали со скоростью 10°C/мин до 700°C. Полученные характеристики рассчитывали с использованием стандартного программного обеспечения.

3.1.5. Рентгеновская дифракционная спектроскопия

Структура носителей и катализаторов исследовали методом рентгеновской дифракционной спектроскопии на дифрактометре Rigaku SmartLab. Результаты интерпретировали с использованием программного обеспечения и базы данных Rigaku PDXL.

3.1.6. Термогравиметрический анализ

Образец перед проведением анализа помещали в открытый тигель, далее в потоке синтетического воздуха со скоростью 20 мл в мин регистрировали изменение массы образца каждые 10°C в диапазоне нагрева от 30 до 800°C. Измерение проводили с помощью прибора NETZSCH TG 209 F1 (термовесы). Полученные данные в ходе эксперимента обрабатывали с помощью стандартной программы NETZSCH Proteus в соответствии со стандартом ISO/CD 11358.

3.1.7. Сканирующая электронная микроскопия

Проводили на универсальной многофункциональной установке на базе двухлучевого сканирующего электронно-ионного микроскопа FEI Quanta 3D FEG. Образцы высыпали на углеродную проводящую клейкую ленту и затем сдували потоком воздуха, чтобы предотвратить попадание незафиксированных образцов на объектив и другие части прибора. Для обеспечения правильной работы электронной оптики FEI и получения микрофотографий, использовали высоковакуумный режим, а ускоряющее напряжение варьировали в диапазоне от 5 до 20 кВ.

3.1.8. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), элементное картирование

Перед проведением анализа образцы диспергировали в этиловом спирте с помощью ультразвука, затем осаждали на медную сетку с углеродным покрытием. Микрофотографии получили с помощью прибора JEOL JEM-2100Plus (Япония).

Химический состав и элементное распределение в образцах исследовали методом энергодисперсионного рентгеновского анализа с помощью установки Supra 50 VP LEO с системой микроанализа INCA Energy+ Oxford (LEO Carl Zeiss SMT Ltd, Германия). Для получения наилучшего разрешения изображения, сигналы излучения элементов регистрировали во вторичных электронах с использованием детектора Эверхарта-Торнли.

3.1.9. Измерение угла смачивания

Измерения краевых углов смачивания проводили методом сидячей капли с помощью системы анализа формы капли DSA100 (Крусс, Германия). Прибор оснащен видеокамерой, которая позволяет получать изображение капли и передавать его на компьютер, после чего оно обрабатывается с помощью программного обеспечения ADVANCE. Прибор также оснащен большим прямоугольным источником света, который уменьшает блики и улучшает качество изображения.

Образец прессовали в таблетку (под давлением около 100 бар) и помещали в кювету, оснащенную водяной рубашкой. В методе сидячей капли измеряли угол между твердой поверхностью и жидкостью в точке контакта трех фаз. Образец хранили на воздухе при температуре 20°C. Для проведения измерений на образец с помощью ручного дозатора помещали каплю дистиллированной воды, поверхностное натяжение которой известно заранее, объемом около 1 мкл и измеряли краевые углы смачивания в течение 30 секунд.

3.1.10. Оборудование для анализа модельных и реальных топлив.

Пробы модельного топлива анализировали с помощью газового хроматографа модели Кристалл-2000 М. Использовали пламенно-ионизационный детектор, длина колонки Zebron 300 см, диаметр 0,32 мм. В хроматографе использовали жидкую фазу ZB-1 с программированием температуры, в работе использовали диапазон от 150 до 250°C. В работе использовали времена удерживания субстратов.

Общее содержание серы в реальной дизельной фракции определяли до и после окисления с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора серы в нефти АСЭ-2. Прибор позволяет определять содержание серы в диапазоне от 7 до 50 000 ppm. Погрешность измерения прибора не превышали 5%.

3.2. Реактивы и углеводородное сырье

В качестве носителей для катализаторов использовали следующие реагенты: минерал галлуазит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Сигма Олдрич), гамма-оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, бемит, Сигма Олдрич).

Для модификации поверхности использовали следующие реагенты: н-пропилтриметоксисилан (ПТМС, 98 масс. %, Сигма Олдрич), н-октилтриэтоксисилан (ОТЭС, 96 масс. %, Сигма Олдрич), (3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС, 97 масс. %) (Сигма Олдрич), соляная кислота HCl (Сигма Тех), хлорсульфоновая кислота (Реактив-Экспресс), серная кислота H_2SO_4 (98 масс. %, ЭКОС-1). В качестве источника молибдена использовали гептамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Прайм Кемикалс Групп).

Для приготовления модельных топлив в качестве источника серо- и азотсодержащих соединений использовали: дибензотиофен (ДБТ, 98 масс. %, Сигма Олдрич), бензотиофен (БТ, 98 масс. %, Сигма Олдрич), 3-метилбензотиофен (3-МБТ, 97 масс. %, Сигма Олдрич), 4-метилдибензотиофен (МДБТ, 96 масс. %, Сигма Олдрич), 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-ДМДБТ, 95 масс. %, Сигма Олдрич), карбазол (96 масс. %, Акрос Органик), хинолин (98 масс. %, Кемикал Лайн), пиридин (98 масс. %, ЭКОС-1).

В качестве растворителей для приготовления модельных топлив использовались: додекан (99 масс. %, Сигма Олдрич), декалин (99 масс. %, Эвоник). Для проведения реакций окисления с конкурентными субстратами использовали н-гексан (98 масс. %, ЭКОС-1), толуол (99 масс. %, Хим Мед, Россия), циклогексан (99,7 масс. %, ЭКОС-1), ксилол (99 масс. %, ЭКОС-1), гексадекан (98 масс. %, ЭКОС-1).

В качестве реального топлива использовали прямогонную дизельную фракцию нефти Московского НПЗ, $\rho = 0,86 \text{ г/см}^3$, общее содержание серы во фракции составило 10100 ppm.

В качестве окислителя для реакций с модельными и реальными топливами использовали перекись водорода H_2O_2 (50 масс. %, Прайм Кемикалс Групп).

Растворители и иные реагенты для проведения синтеза катализаторов: дистиллированная вода, ацетонитрил CH_3CN (99 масс. %, ЭКОС-1), четыреххлористый углерод CCl_4 (99 масс. %, ЭКОС-1), метиловый спирт CH_3OH (99 масс. %, ЭКОС-1), этиловый спирт (99 масс. %, ЭКОС-1).

3.3. Методики синтеза носителей и катализаторов

3.3.1. Синтез катализаторов на основе пористого полиароматического каркаса

Для проведения реакций окислительной очистки брали готовый пористый полиароматический каркас PAF-20, который синтезировали по методу, описанному ранее в литературе [181,182]. Сульфатирование проводили в условиях, аналогичных сульфатированию

описанному для носителя PAF-30 в литературе [159]. Образцы назвали в соответствии с количеством хлорсульфоновой кислоты ClSO_3H , израсходованным на сульфатирование образца PAF-20 массой 500 мг. Таким образом, для синтеза PAF-20- SO_3H -200 использовали 200 мкл ClSO_3H , для синтеза PAF-20- SO_3H -300 – 300 мкл ClSO_3H , а для синтеза PAF-20- SO_3H -500 – 500 мкл ClSO_3H .

3.3.2. Синтез катализаторов на основе природного минерала галлуазита.

Подготовку природного материала галлуазита проводили следующим образом [1]: 10 г галлуазита кипятили с H_2O_2 в течение 120 мин для удаления адсорбированных примесей. Далее диспергировали с помощью ультразвука в сухом толуоле в течение 30 мин. В реакционную систему добавляли 10% от общей массы минерала галлуазита алкилсилана, перемешивали при 25°C в течение 18 ч. Галлуазит, модифицированный ПТМС назвали $\text{C}_3\text{-Hal}$, а ОТЭС – $\text{C}_8\text{-Hal}$, что указывает на длину алкильных цепей органосилана. После перемешивания смесь центрифугировали, промывали толуолом и этанолом, высушивали твердый остаток при 60°C в течение 12 ч.

Далее высушенные по 3 г образцов помещали и диспергировали в 80 мл сухого толуола. Нагревали до $95\text{--}100^\circ\text{C}$ и кипятили с обратным холодильником при в течение 15 ч. После перемешивания смесь центрифугировали, промывали дважды по 15 мл CCl_4 , помещали в круглодонную колбу и высушивали при пониженном давлении при нагревании до 80°C . Полученный твердый осадок переносили в фарфоровый тигель и сушили в диапазоне температур от 80 до 110°C , повышая температуру на 10°C каждые 4 ч. Такую процедуру высушивания катализатора повторяли на всех этапах синтеза.

Полученные материалы помещали рассчитанное количество $0,05\text{M}$ раствора HCl и перемешивали в течение 4 ч. Полученную смесь центрифугировали, промывали дистиллированной водой до получения нейтрального значения pH. Образцы назвали соответствующим образом $\text{C}_3\text{-Hal-prNH}_2$ и $\text{C}_8\text{-Hal-prNH}_2$.

Для нанесения 10 масс. % молибдена, полученные $\text{C}_3\text{-Hal-prNH}_2$ и $\text{C}_8\text{-Hal-prNH}_2$ помещали в водный раствор гептамолибдата аммония. Раствор нагревали до 60°C и перемешивали в течение 24 ч. Полученные катализаторы отфильтровывали при пониженном давлении на стеклянном фильтра, дважды промывали 15 мл CCl_4 и высушивали сначала при комнатной температуре [1], а затем в сушильном шкафу. Образцы получили названия $\text{C}_3\text{-Hal-Mo}$ и $\text{C}_8\text{-Hal-Mo}$.

3.3.3. Синтез катализаторов на основе гамма-оксида алюминия.

Активная фаза состояла из двух компонентов – сульфогруппы и оксид молибдена. Нанесение активных фаз происходило в разном порядке. Для получения катализатора с 5 масс. % серы, необходимое количество концентрированной серной кислоты было растворено в

дистиллированной воде. 1,5 г оксида алюминия диспергировали в 30 мл раствора кислоты, перемешивали в течение 20 ч при 25°C. Затем твердый остаток центрифугировали, промывали дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре, а затем в диапазоне от 80 до 110°C с подъемом температуры на 10°C каждые 4 часа [3]. Затем высушенный катализатор прокаливали в течение 8 ч в муфельной печи при 550°C. Такой этап высушивание-прокаливание использовали для всех стадий нанесения активной фазы на поверхность катализатора. Промежуточный материал называли S/Al₂O₃. После нанесения молибдена, название дополнили и изменили на Mo/S/Al₂O₃.

Нанесение молибдена проводили методом пропитки [3]. Для нанесения 10 масс. % молибдена, рассчитанное количество гептамолибдата аммония растворяли в дистиллированной воде, добавляли твердый носитель и перемешивали в течение 120 мин при комнатной температуре. Затем смесь помещали в круглодонную колбу и медленно упаривали под вакуумом. Твердый порошок затем высушивали и прокаливали по схеме, описанной выше. Однокомпонентный промежуточный материал называли Mo/Al₂O₃. После сульфатирования название дополнили и изменили на S/Mo/Al₂O₃.

3.3.4. Синтез гидрофобизированных катализаторов на основе гамма-оксида алюминия.

Катализаторы для гидрофобизации получали по методикам, описанным в подразделе 3.3.3. На этом этапе в названиях прекурсоров гидрофобизированных материалов добавили обозначение количества масс. % молибдена: S/5Mo/Al₂O₃ (5 масс. %) и xMo/S/Al₂O₃ (где x=2,5,10 масс. %). Сокращенные названия катализаторов сохранили порядок нанесения и количество молибдена на поверхности катализаторов – S/5Mo, 2Mo/S, 5Mo/S, 10Mo/S.

Перед нанесением 10 масс. % алкилсиланов, прекурсоры высушивали в токе воздуха при 300°C. Рассчитанное количество ОТЭС и ПТМС помещали в 100 кратный избыток н-гексана по объему. Добавляли 1 г прекурсора и перемешивали в течение 20 ч при нагревании до 50°C. Конечные катализаторы отделяли центрифугированием, промывали дважды 15 мл н-гексана, высушивали [2] в диапазоне от 80 до 110°C с повышением температуры на 10°C каждые 4 ч.

Катализаторы называли согласно порядку их получения справа налево: первая часть названия содержала количество и тип алкилсилана, вторая и третья части содержала массовое содержание в % металла молибдена и порядок нанесения сульфогрупп и молибдена.

3.4. Методика окисления модельных и реальных топлив

3.4.1. Приготовление серо- и азотсодержащих модельных топлив

Для приготовления модельного топлива с серо- и азотсодержащим субстратом (из расчета 500 ppm серы или азота) брали рассчитанное количество и растворяли при перемешивании при комнатной температуре в 100 мл растворителя. Растворителем для серосодержащих соединений

(БТ, 3-МБТ, ДБТ, 4-МДБТ, 4,6-ДМДБТ) являлся высококипящий додекан, для азотсодержащих соединений (карбазол, хинолин, пиридин) – тетралин. Для сравнения эффективности окисления ДБТ и карбазола как в качестве индивидуальных субстратов, так и в смеси – использовался тетралин. В качестве конкурентных окисляемых топливных компонентов использовали толуол, ксилол, декалин, циклогексан.

3.4.2. Проведение окислительной очистки от серо- и азотсодержащих субстратов

В 3-10 мл модельного топлива добавляли 0,0023-0,1875 г (от 0,1 до 5,0 масс. %) гетерогенного катализатора и 4-130 мкл от 10 до 50 масс. % водного раствора H_2O_2 (исходя из мольного соотношения окислитель/субстрат от 2:1 до 20:1). Окисление проводили в течение 2-120 мин при температуре 25-80°C в термостатируемом стеклянном реакторе объемом 10 мл (точность 0,1°C, от 500 до 1200 об/мин). Образцы объемом около 100 мкл отбирали через различные промежутки времени и анализировали методом газовой хроматографии.

Для исследования селективности процесса, модельное топливо с конкурирующими углеводородными компонентами готовили аналогичным образом: растворяли дибензотиофен, циклогексан, декалин, толуол и ксилол в додекане с гексадеканом в качестве внутреннего стандарта. Конечное содержание каждого из углеводородных компонентов составляло 500 ppm, содержание ДБТ поддерживалось как в стандартных экспериментах. Таким образом, такие модельные топлива содержали растворитель, субстрат, конкурирующий углеводород и внутренний стандарт.

Концентрацию субстратов определяли по изменению скорректированной площади относительно гексадекана. Конверсии субстратов рассчитывали по следующим уравнениям (Формула 1, Формула 2). Обозначения представлены в таблице (Таблица 6).

Таблица 6. Обозначения и расшифровки для формул

Обозначение	Расшифровка
η	конверсия
$C_{исх}$	начальная концентрация субстрата в модельном топливе
C_t	концентрация субстрата, полученная в момент времени t
$C_{исп}$	исправленная концентрация субстрата, полученная в момент времени t
$S_{\%}$	процент площади пика субстрата в образце
$S_{0,\%}$	исходное значение субстрата в модельном топливе
S_i	начальное содержание общего количества серосодержащих соединений
S_t	Конечное содержание общего количества серосодержащих соединений

Формула 1. Уравнение для расчета конверсии субстратов

$$\eta = \left(1 - \frac{C_{\text{исх}}}{C_{\text{исп}}}\right) \times 100\%$$

Формула 2. Уравнение для расчета исправленной концентрации субстрата

$$C_{\text{исп}} = \left(C_t - \frac{C_t(\text{гексадекан})}{C_{\text{исх}}(\text{гексадекан})}\right) \times 100\%$$

3.4.3. Проведение анализа состава модельного топлива после реакции

Пробы анализировали методом газовой хроматографии. Экспериментальные данные статистически анализировали с помощью дисперсионного анализа по наименьшему значимому различию. Каждый эксперимент повторяли не менее трех раз, ошибка эксперимента составила менее 5%.

Конверсию субстрата рассчитывали по следующему уравнению (Формула 3).

Формула 3. Расчет конверсии субстрата методом газовой хроматографии

$$\eta = \left(1 - \frac{S_{\%}}{S_{0,\%}}\right) \times 100\%$$

3.4.4. Проведение окисления реальных углеводородных фракций и экстракция после реакции

Прямогонную дизельную фракцию использовали в процессе окисления для исследования активности катализаторов в обессеривании реальных образцов топлива. Дизельная фракция с московского НПЗ содержала серу в количестве 10100 ppm. 5 мл топлива смешивали с 1 мл CH_3CN в термостатируемом стеклянном реакторе. Температура проведения процесса была от 25 до 50°C. Затем добавляли 86-215 мг (2-5 масс. %) катализатора и водный раствор 50 масс. % H_2O_2 (молярное соотношение окислитель/общая сера варьировали от 2:1 до 10:1). Процесс останавливали через 10, 30, 60 и 120 мин. Сульфоны, полученные при окислении реального топлива, дважды экстрагировали метанолом (объемное соотношение 1:1).

3.4.5. Проведение анализа состава реального топлива после экстракции

После проведения экстракции измеряли общее содержание серы в реальном топливе после окисления. Степень обессеривания рассчитывалась по формуле (Формула 4).

Формула 4. Расчет конверсии содержания общей серы в реальном топливе

$$\eta = \left(1 - \frac{S_t}{S_i}\right) \times 100\%$$

3.4.6. Регенерация каталитической системы для повторного введения в процесс окислительной очистки

После проведения реакции окисления, смесь центрифугировали, катализатор отделяли от реакционной смеси и промывали ацетоном. Далее высушивали на воздухе для удаления остатков ацетона, и высушивали в сушильном шкафу в диапазоне от 80 до 110°C, повышая температуру на 10°C каждые 120 мин.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ³

Согласно литературным данным, наибольший интерес с точки зрения снижения температуры окислительной очистки и высокой селективности по гетероатомным соединениям представляют каталитические системы с гидрофобными свойствами. В данной работе одной из ключевых задач являлось создание гидрофобных каталитических систем, в присутствии которых есть возможность очищать модельные и реальные топлива от серо- и азотсодержащих соединений. Исходя из литературных данных, существует два принципиальных способа создания катализаторов с гидрофобными свойствами. Один заключается в использовании гидрофобного носителя и его дальнейшей функционализации, а другой способ включает в себя гидрофобизацию уже известных каталитических систем.

На первом этапе в качестве катализатора использовали модифицированные сульфогруппами пористые ароматические каркасы. Выбор пористых ароматических каркасов обусловлен их гидрофобной природой, высокой удельной площадью поверхности, а также мезопористым строением, обеспечивающим транспорт окислителя и субстрата к активным центра катализатора. Полученные катализаторы, содержащие различное количество активной фазы в виде сульфогрупп, изучали в окислении модельных топлив, содержащих как индивидуальные серо- и азотсодержащие субстраты, так и их смеси.

На втором этапе работы проводили исследование окислительной очистки с использованием гидрофобизированных катализаторов. В качестве носителя использовали доступный природный материал – галлуазит, являющий примером мезопористого алюмосиликата. Поверхность галлуазита сначала модифицировали гидрофобными группами путем нанесения алкилсиланов разной длины, потом иммобилизовывали на поверхность гептамолибдат-анион.

³ При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В.Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. **Arzyaeva N.V.**, Mustakimov R.E., Nikolaevich G.V., Salnikov K.S., Novikov A.A., Vutolkina A.V., Akopyan A.V. Room temperature oxidative desulfurization in the presence of new hydrophobic catalysts based on sulfated alumina // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2026. – Vol. 153. – P. 759-772. – EDN OSZMSG. Импакт-фактор **6,0 (JIF)**. 1.62 п.л., доля вклада 70%.
2. **Arzyaeva N. V.**, Akopyan A. V., Zasypalov G.O., Klimovsky V.A., Poliakov M.V., Glotov A.P. Hydrophobic molybdenum catalysts supported on halloysite nanotubes for highly efficient oxidative desulfurization of fuels in mild conditions // *Applied Clay Science*. – 2025. – Vol. 276. – P. 107930. – EDN TTEELZ. Импакт-фактор **5,8 (JIF)**. 1.42 п.л., доля вклада 70%.
3. Akopyan A. V., **Arzyaeva N. V.**, Mustakimov R.E., Vutolkina A. V. New Approach to Ultrafast Oxidative Desulfurization in the Presence of Sulfated Alumina-Based Catalysts // *Energy and Fuels*. – 2024. – Vol. 38, № 9. – P. 8021–8034. – EDN NOUYSY. Импакт-фактор **5,3 (JIF)**. 1.82 п.л., доля вклада 60%.
4. Akopyan A. V., Kulikov L.A., Bazhenova M.A., **Arzyaeva N. V.**, Maximov A.L., Karakhanov E.A. Bronsted Acidic Catalysts Based on the Porous Aromatic Framework for Effective Oxidative Denitrogenation // *Energy and Fuels*. – 2023. – Vol. 37, № 17. – P. 13250–13259. – EDN NVZGQM. Импакт-фактор **5,3 (JIF)**. 1.073 п.л., доля вклада 50%.

На заключительном этапе в качестве носителя использовали наиболее распространенный оксид алюминия, поверхность которого модифицировали двумя типами активных фаз – сульфогруппами и соединением молибдена. Для выбранного оптимального состава катализатора проводили гидрофобизацию поверхности алкилсиланами.

4.1. Окисление гетероатомных субстратов в присутствии катализаторов на основе гидрофобного носителя PAF-20-SO₃H

На первом этапе работ брали готовый пористый ароматический каркас (PAF), который, как следует из литературных данных, представляет собой гидрофобную полимерную сетку. Далее PAF был функционализирован с помощью сульфогрупп, которые под действием пероксида водорода способны образовывать активные надкислоты, непосредственно участвующие в окислении серо- и азотсодержащих субстратов.

4.1.1. Синтез и физико-химическая характеристика полученных катализаторов

Носитель PAF-20 представляет собой пористый полимер с жесткой 3D-структурой, состоящий из ароматических элементарных ячеек (Рисунок 6). Сульфатирование PAF-20 проводили с использованием раствора хлорсульфоновой кислоты в дихлорметане. Образцы называли в соответствии с количеством ClSO₃H, использованным для сульфатирования 500 мг PAF-20.

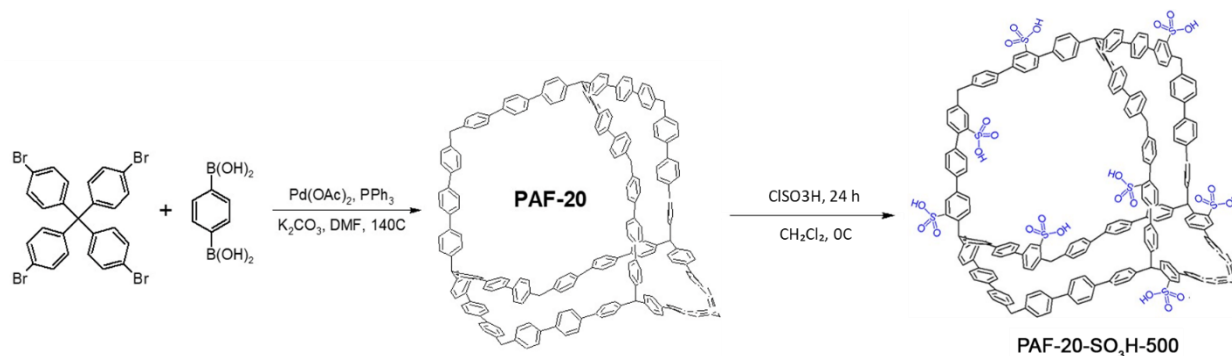


Рисунок 6. Схема синтеза исходного PAF-20 на основе литературных данных [159], и катализаторов

На изотермах низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (Рисунок 7А) наблюдали резкое поглощение азота в области низкого давления и петлю гистерезиса между кривыми адсорбции и десорбции, что характерно для материалов PAF [183,184]. Исходя из полученных расчетных данных видно, что площадь поверхности уменьшилась с 579 м²/г для PAF-20 до 359 м²/г для PAF-20-SO₃H-500, объем пор – с 0,32 до 0,08 см³/г соответственно (Таблица 7). Изотермы адсорбции можно отнести к смешанному типу Ib и типу IV с выраженной петлей гистерезиса, что характерно для такого типа материалов [185].

Согласно CHNS-анализу (Таблица 7), с увеличением концентрации хлорсульфоновой кислоты содержание серы в полученных материалах увеличивается, что свидетельствует о более полном сульфировании поверхности носителя при увеличении количества хлорсульфоновой кислоты. ИК-Фурье спектры содержат полосы поглощения 1370, 1135-1221, 1034 см^{-1} , характерные для сульфогрупп (Рисунок 7Б). Стоит отметить, что интенсивность полос в спектре коррелирует с концентрацией $-\text{SO}_3\text{H}$ групп в материалах [159]. Кислотность материалов, определенная кислотно-основным титрованием, также увеличивалась от 0 для PAF-20 до 2,18 ммоль/г для PAF-20- SO_3H -500, что свидетельствует о нанесении сульфогрупп на поверхность гидрофобного PAF.

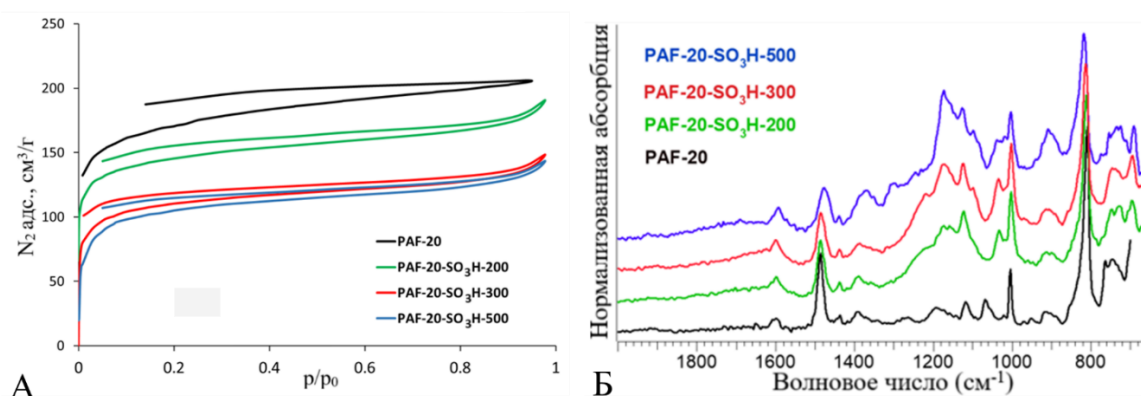


Рисунок 7. А. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцов. Б. ИК-спектры образцов

Таблица 7. Текстуальные характеристики, элементное содержание серы и кислотность образцов

Образец	Общая площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	S, % масс.	Кислотность, ммоль/г
PAF-20	579	0,32	0,0	0,00
PAF-20- SO_3H -200	490	0,15	3,1	1,10
PAF-20- SO_3H -300	374	0,09	6,0	1,92
PAF-20- SO_3H -500	360	0,08	7,5	2,18

По данным СЭМ и ПЭМ (Рисунок 8), пористые ароматические каркасы (на примере PAF-20 и PAF-20- SO_3H -500) состоят из сфер размером от 400 до 700 нм, объединенных в агломераты, что характерно для данного класса материалов [186,187].

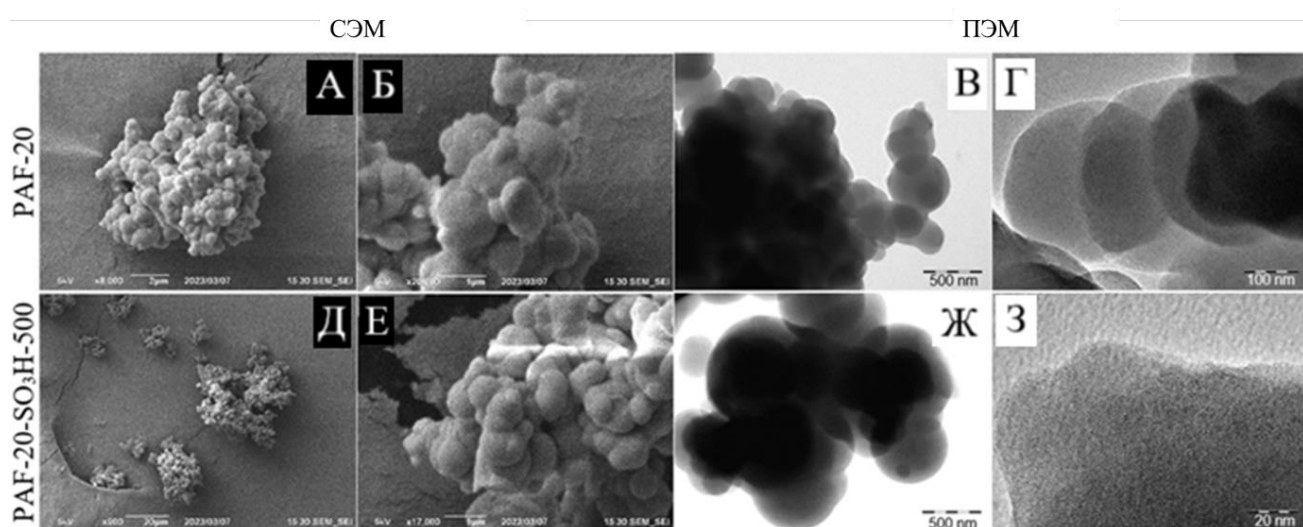


Рисунок 8. СЭМ-изображения (А, Б) и ПЭМ-изображения (В, Г) образца PAF-20, СЭМ-изображения (Д, Е) и ПЭМ-изображения (Ж, З) образца PAF-20-SO₃H-500

Важно отметить, что сульфатирование не влияет на форму и размер частиц, что еще раз свидетельствует о высокой химической стабильности этих материалов. Материалы обладают высокой пористостью, что отчетливо видно на изображениях, полученных с помощью ПЭМ [188]. Кроме того, согласно результатам элементного картирования, сульфогруппы равномерно распределены по всему материалу (Рисунок 9).

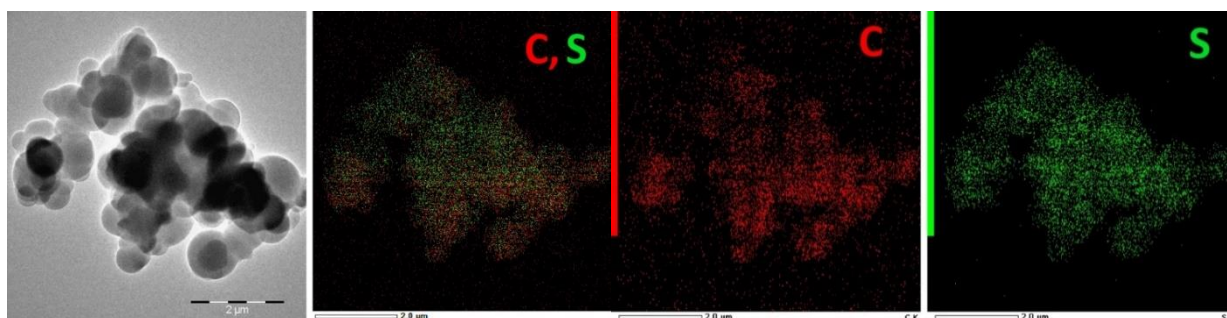


Рисунок 9. ПЭМ-изображение и элементного картирования образца PAF-20-SO₃H-500

Таким образом, для исследования каталитических систем с гидрофобными свойствами в процессе окислительной очистки, взяли ряд пористых ароматических каркасов с нанесенными сульфогруппами в качестве активной фазы. Каталитические системы исследованы на модельных топливах, содержащих сероорганические соединения в качестве субстрата, для поиска оптимальных условий проведения очистки, а затем — были исследованы в процессе окислительной очистки от азотсодержащих соединений. Важно отметить, что серо- и азотсодержащие соединения конкурируют между собой за активные центры катализатора, поэтому также изучали возможность окисления смеси серо- и азотсодержащих соединений.

4.1.2. Окисление модельных топлив серосодержащих субстратов

На первом этапе ряд каталитических систем изучали на модельных топливах с содержанием серы 500 ppm. Изучали активность полученных катализаторов в процессе окисления ДБТ (Рисунок 10А). Показано, что увеличение количества сульфогрупп в катализаторе приводит к увеличению конверсии ДБТ, для катализатора PAF-20-SO₃H-500 конверсия ДБТ составила 100% за 30 мин окисления.

Влияние температуры на конверсию ДБТ изучали для наилучшего катализатора PAF-20-SO₃H-500. Согласно полученным данным (Рисунок 10Б) при 50 и 60°C конверсия ДБТ не достигала даже 35%. Дальнейшее повышение температуры до 70°C приводит к значительному увеличению конверсии до 83%, а увеличение температуры до 80°C позволяло полностью окислить ДБТ уже за 30 минут. Этот эффект связан с увеличением скорости образования надкислоты в процессе реакции окисления.

Далее варьировали дозировку катализатора в системе. Согласно полученным данным, 2 масс. % катализатора PAF-20-SO₃H-500 – это достаточное количество для оптимального окисления 500 ppm ДБТ (Рисунок 10В). Дальнейшее увеличение количества катализатора не приводило к более эффективной очистке модельного топлива от ДБТ, а уменьшение количества катализатора приводило к значительному снижению конверсии ДБТ, что, по-видимому, связано с низкой концентрацией образующихся надкислот и замедлением реакции.

При выбранном оптимальном количестве катализатора изучали влияние количества окислителя пероксида водорода на конверсию ДБТ. Молярное соотношение окислителя к серосодержащему соединению варьировали от 2:1 до 20:1 (Рисунок 10Г). Для полного окисления ДБТ требуется двухкратный избыток окислителя. При увеличении дозировки окислителя реакция может протекать быстрее, однако вместе с этим при большом избытке окислителя вода адсорбируется на активных центрах катализатора, а это в свою очередь может приводить к снижению скорости образования надкислоты. Поэтому для каждого типа катализаторов требуется определение оптимальной дозировки окислителя. Соотношение H₂O₂/S равное 4:1 является оптимальной дозировкой для сульфатированного PAF. Важно отметить, что дальнейшее увеличение количества пероксида водорода до 10- и 20-кратного избытка приводит к снижению конверсии ДБТ, что может быть связано с адсорбцией избытка водной фазы на активных центрах катализатора.

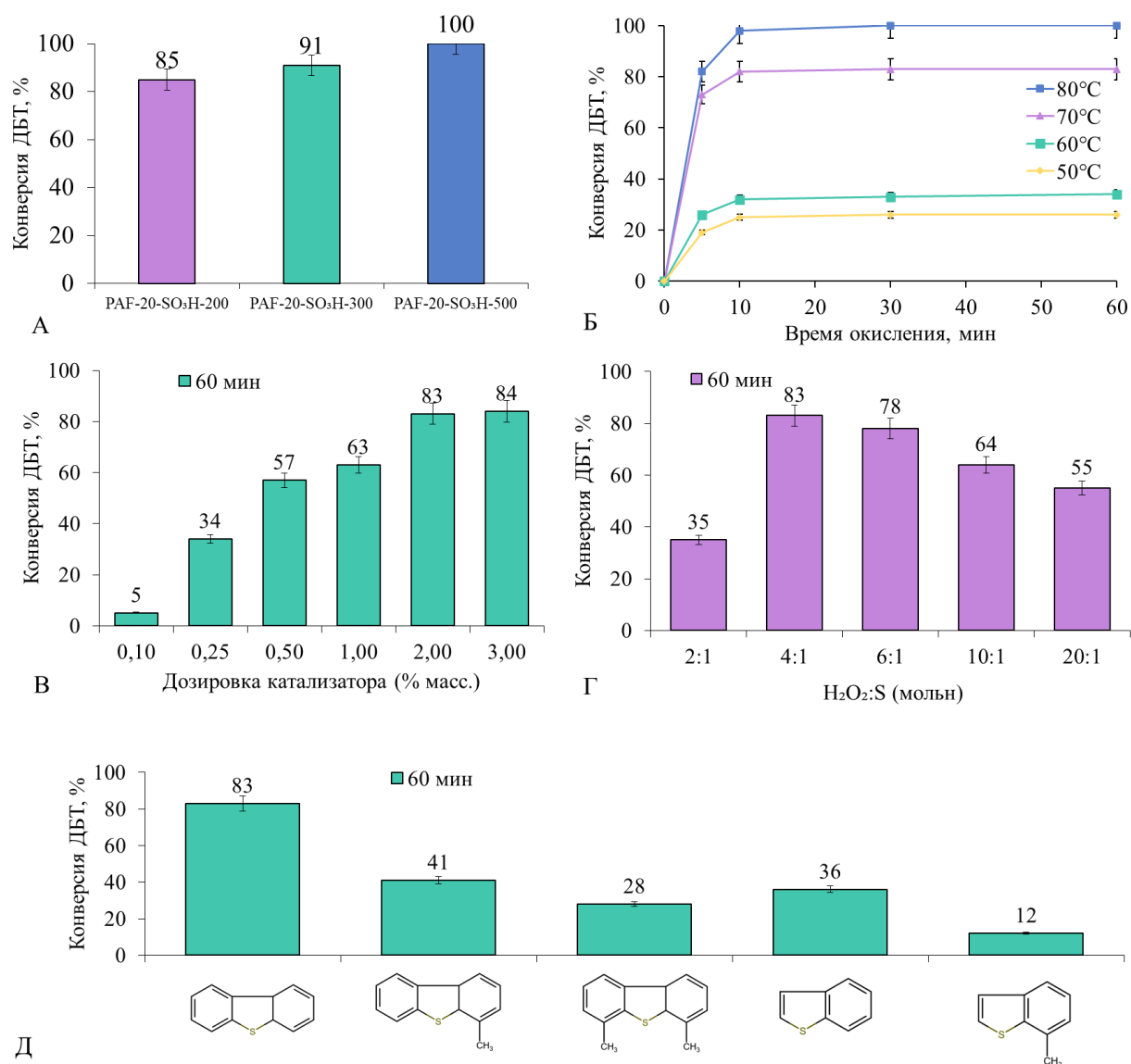


Рисунок 10. А. Влияние количества сульфогрупп в образце на конверсию ДБТ, условия окисления: 2,0 масс. % катализатора, H₂O₂:S 4:1 (мольн.), 80°C, 30 мин. Б. Влияние температуры на конверсию ДБТ, условия окисления: 2,0 масс. % катализатора PAF-20-SO₃H-500, H₂O₂:S 4:1 (мольн.). В. Влияние дозировки катализатора на конверсию ДБТ, условия окисления: катализатор PAF-20-SO₃H-500, H₂O₂:S 4:1 (мольн.), 70°C, 60 мин. Г. Влияние количества окислителя на конверсию ДБТ, условия окисления: 2,0 масс. % катализатора PAF-20-SO₃H-500, 70°C, 60 мин. Д. Окисление модельных топлив с различными серосодержащими субстратами, условия окисления: 2,0 масс. % катализатора PAF-20-SO₃H-500, H₂O₂:S 4:1 (мольн.), 70°C, 60 мин

В реальных нефтепродуктах содержатся серосодержащие соединения различных классов, поэтому каталитические системы тестировали в процессе окислительной очистки от серосодержащих соединений различного строения (Рисунок 10Д). Наличие метильных групп в молекуле приводило к снижению конверсии и было связано со стерическими затруднениями. Конверсия бензотиофена и метил-бензотиофена была значительно ниже конверсии ДБТ, что связано с меньшей электронной плотностью на атоме серы в молекуле бензотиофена [189].

4.1.3. Окисление модельных топлив азотсодержащих субстратов

Исследование активности синтезированных катализаторов проводили на модельной смеси, представляющей собой раствор карбазола в толуоле с содержанием азота 500 ppm. Это позволило в дальнейшем провести сравнение реакционной способности серо- и азотсодержащих субстратов в присутствии полученных каталитических систем. Замена растворителя с додекана на толуол обусловлена низкой растворимостью карбазола в додекане.

На первом этапе сравнивали активность катализаторов с различным содержанием сульфогрупп в окислении карбазола (Рисунок 11А). При анализе полученных результатов, наблюдали тот же эффект, что и в случае использования модельного топлива с ДБТ. Чем больше сульфогрупп, тем больше образовывалось надкислот в реакции, и тем быстрее протекал процесс окисления.

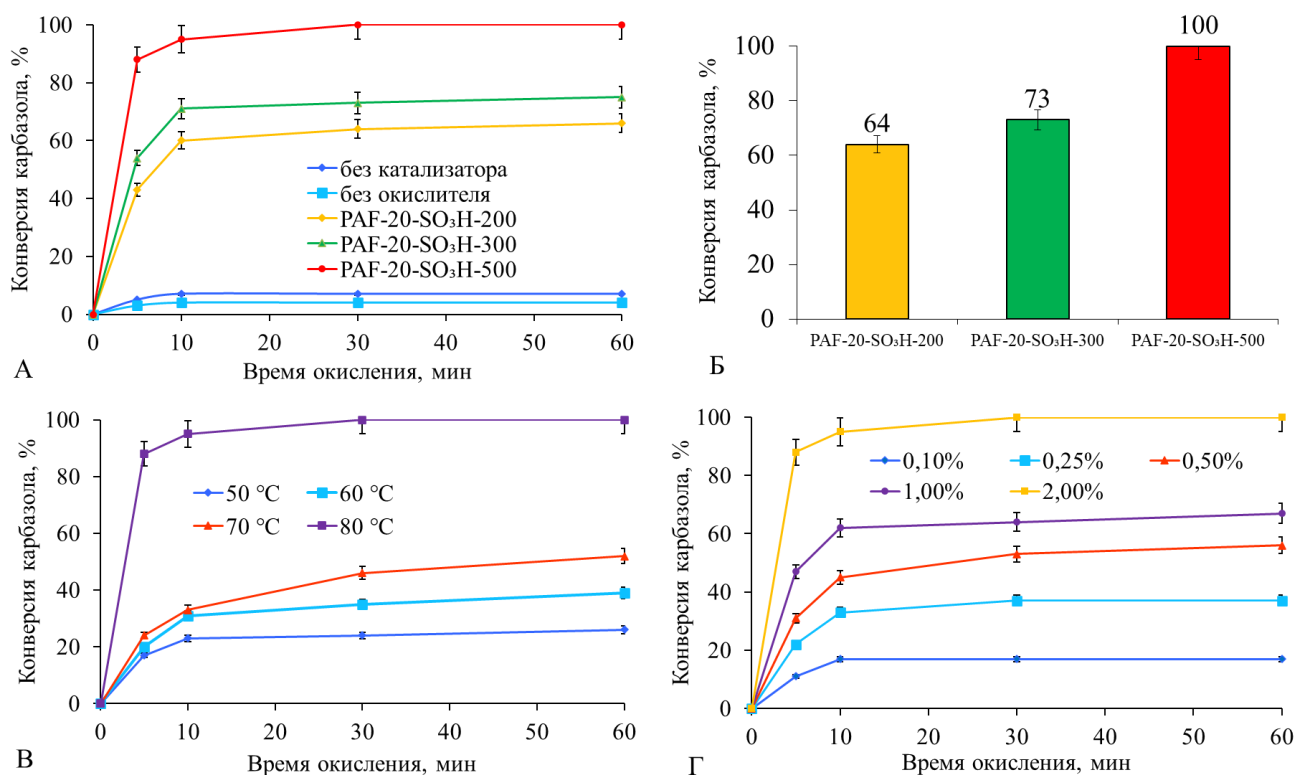


Рисунок 11. А. Влияние количества сульфогрупп в образце на конверсию карбазола, условия окисления: 2,0 масс. % катализатора, H₂O₂:N 4:1 (мольн.), 80°C. Б. Влияние количества сульфогрупп в образце на конверсию карбазола, условия окисления: 2,0 масс. % катализатора, H₂O₂:N 4:1 (мольн.), 80°C, 30 мин. В. Влияние температуры на конверсию карбазола, условия окисления: 2,0 масс. % катализатора PAF-20-SO₃H-500, H₂O₂:N 4:1 (мольн.). Г. Влияние дозировки катализатора на конверсию карбазола, условия окисления: катализатор PAF-20-SO₃H-500, H₂O₂:N 4:1 (мольн.), 80°C, 60 мин

Следует отметить, что в присутствии всех катализаторов, основное количество карбазола окислялось в течение первых 10 минут реакции, после чего скорость реакции замедлялась. Это может быть следствием как снижения концентрации окислителя пероксида водорода, так и

адсорбции полярных продуктов окисления на сульфогруппах за счет образования водородной связи, что затрудняет диффузию менее полярного субстрата к активным центрам катализатора.

Также следует отметить, что в опытах без добавления катализатора и в присутствии только окислителя пероксида водорода, конверсия карбазола составляла менее 5%. Кроме того, стоит обратить внимание на химические свойства субстрата и катализатора. Карбазол является основанием Льюиса, а катализатор содержит бренстедовские кислотные центры, поэтому изучена конверсия карбазола в присутствии PAF-20-SO₃H-500 без добавления пероксида водорода. После 30 мин реакции наблюдали незначительную конверсию 7%, которая обусловлена адсорбцией субстрата в порах катализатора.

Влияние температуры реакции на конверсию карбазола изучали в присутствии катализатора PAF-20-SO₃H-500 (Рисунок 11В), который показал наилучшие результаты в сравнении активности катализаторов между собой. Повышение температуры от 50 до 70°C приводит к увеличению конверсии на 15% за 60 мин. При этом следует отметить существенное увеличение конверсии карбазола при температуре 80°C, что принципиально отличалось от ранее полученных результатов по окислению дибензотиофена, где конверсия при этой температуре снижалась. По-видимому, резкое увеличение скорости окисления карбазола при 80°C обусловлено его большей инертностью к окислению, что обуславливает необходимость использования повышенных температур для протекания окисления.

При температуре 80°C изучали влияние количества катализатора на конверсию карбазола (Рисунок 11Г). Увеличение дозировки каталитической системы приводило к монотонному росту скорости окисления карбазола. При дозировке 2,0 масс. % катализатора конверсия карбазола составляет 88% за 5 мин, а полного окисления удастся достичь через 30 мин. С увеличением дозировки катализатора в единицу времени образуется больше активных надкислот, что приводит к увеличению скорости окисления карбазола.

Далее изучали влияние количества окислителя на конверсию карбазола (Рисунок 12А), оптимальное мольное соотношение пероксид водорода : карбазол составляло 4:1. При уменьшении соотношения до 2:1 – конверсия карбазола резко сокращалась, что может быть связано с замедлением реакции окисления. При увеличении соотношения от 6:1 до 20:1, конверсия карбазола также снижалась. Этот эффект, по-видимому, связан с высокой гидрофильностью сульфогрупп: в присутствии избытка водной фазы, молекулы воды адсорбируются на сульфогруппах, что затрудняет диффузию неполярного субстрата.

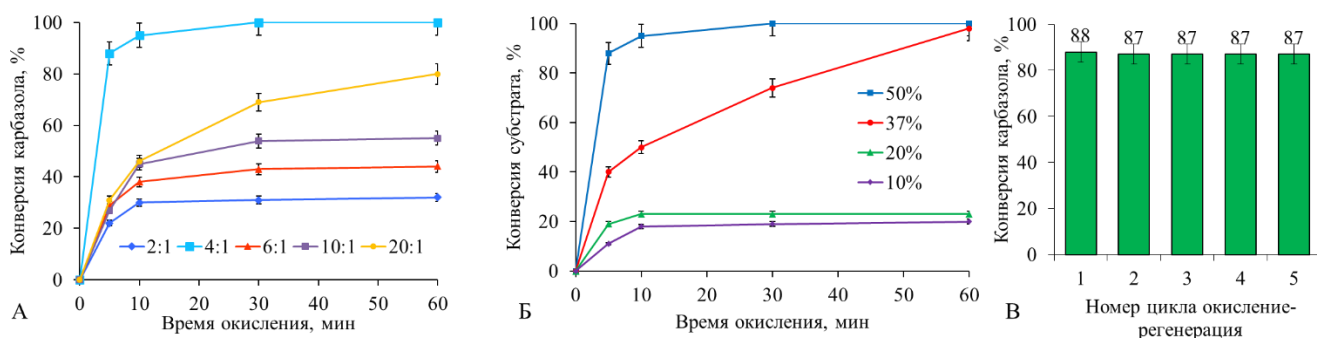


Рисунок 12. А. Влияние количества окислителя на конверсию карбазола, условия окисления: 2,0 масс. % катализатора PAF-20-SO₃H-500, 80°C, 60 мин. Б. Влияние концентрации окислителя в водном растворе на конверсию карбазола, условия окисления: 2,0 масс. % катализатора PAF-20-SO₃H-500, H₂O₂:N 4:1 (мольн.), 80°C, 60 мин. В. Повторное использование катализатора в 5 циклах, условия окисления: 2,0 масс. % катализатор PAF-20-SO₃H-500, H₂O₂:N 4:1 (мольн.), 80°C, 60 мин

Для проверки данного предположения изучали влияние концентрации пероксида водорода на конверсию карбазола при фиксированном мольном соотношении 4:1 (Рисунок 12Б). Согласно полученным результатам, предположение было верным, процесс окисления в присутствии выбранной каталитической системы чувствителен к концентрации пероксида водорода и количеству водной фазы. При снижении концентрации пероксида водорода с 50 масс. % до 37 масс. % конверсия карбазола сокращалась почти в 2 раза за 10 мин окисления. Дальнейшее снижение концентрации пероксида водорода до 20 масс. % и 10 масс. % приводило к еще более резкому снижению конверсии до 30% за 60 мин окисления. Важно отметить, что исходное количество окислителя не меняли, изменяли лишь его концентрацию, а значит, общее количество воды в системе увеличивали.

Для определения возможности повторного использования катализатора, его отделяли после реакции от реакционной смеси центрифугированием, промывали от продуктов окисления ацетоном, высушивали при пониженном давлении и температуре 80°C и использовали для окисления новой порции модельной смеси карбазола в аналогичных условиях (Рисунок 12В). Следует отметить, что благодаря прочной химической связи сульфогрупп с каркасом носителя PAF удалось избежать вымывания активной фазы в процессе окисления, что обеспечивало стабильную работу катализатора не менее 5 циклов окисление-регенерация.

В выбранных оптимальных условиях изучали окисление азотсодержащих соединений различной природы (Рисунок 13). Согласно полученным результатам, в присутствии каталитической системы PAF-20-SO₃H-500 и пероксида водорода за 10 мин окисляется 100% хинолина. В аналогичных условиях 95% конверсия карбазола достигается за 10 мин. В целом следует отметить, что среди азотсодержащих соединений хинолин окисляется достаточно

быстро, при этом другие азотсодержащие субстраты более инертны к окислению по сравнению с серосодержащими аналогами, что согласуется с литературными данными [69].

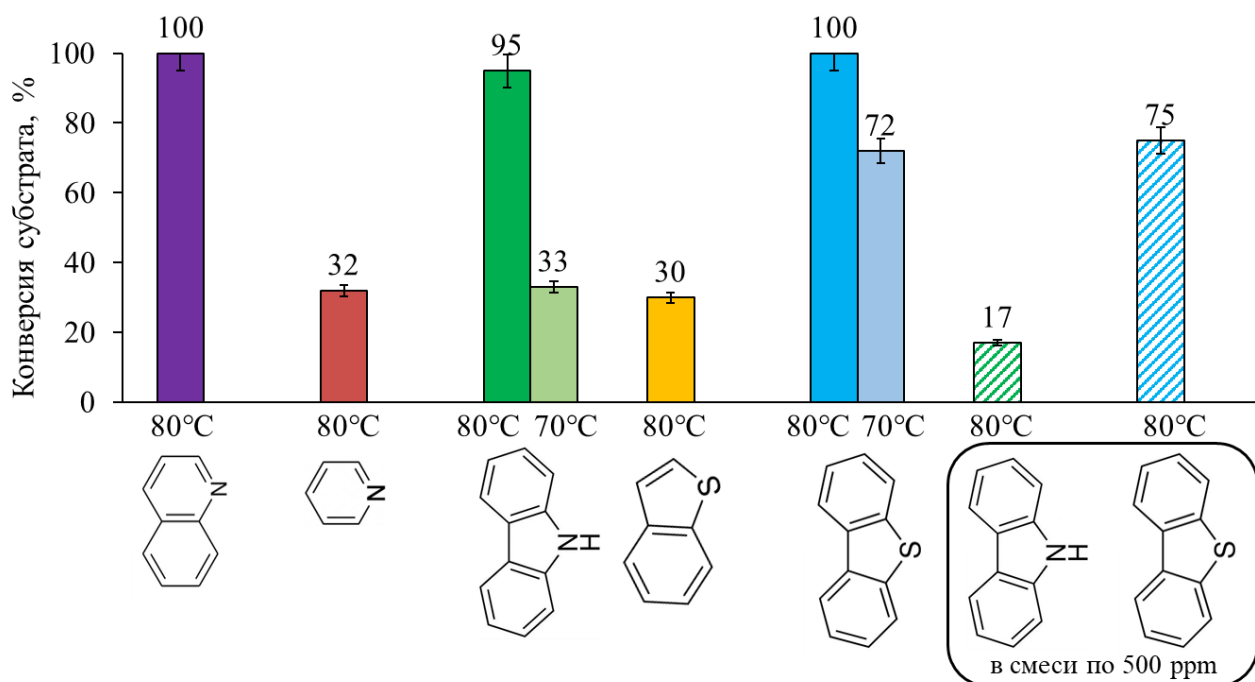


Рисунок 13. Окисление модельных топлив с различными азот- и серосодержащими субстратами, в том числе модельной смеси ДБТ и карбазола, условия окисления: 2,0 масс. % катализатора PAF-20-SO₃H-500, H₂O₂ : субстрат по 4:1 (мольн.)

Из литературы известно, что серо- и азотсодержащие соединения конкурируют за активные центры каталитических систем. Поэтому в данной работе необходимо было изучить окислительную очистку модельного топлива, содержащего ДБТ и карбазол в смеси (Рисунок 13). В этом случае конверсия ДБТ достигает 75% за 10 мин, однако конверсия карбазола резко снижается в несколько раз и составляет 17%. Важно отметить, что в данном случае количество пероксида водорода по отношению к каждому из субстратов было по 4:1, то есть больше, чем при оптимальных условиях окисления индивидуальных субстратов. При резком увеличении количества пероксида водорода в системе конверсия карбазола в модельной смеси резко снижается, что коррелирует с полученными ранее данными по варьированию количества окислителя в системе (Рисунок 12А). Полученные результаты коррелируют с данными по окислению индивидуальных субстратов – конверсия дибензотиофена выше, чем у карбазола в одинаковых условиях окисления.

На основе литературных данных [190,191], предложили следующий механизм окисления (Рисунок 14). На первой стадии под действием пероксида водорода сульфогруппы образуют соответствующую надкислоту. Далее карбазол (или другой азот- или серосодержащий субстрат) координируется на активных центрах катализатора, содержащих брэнстедовские кислотные

центры. На следующей стадии надкислота окисляет субстрат с образованием продукта реакции и регенерацией сульфогруппы.

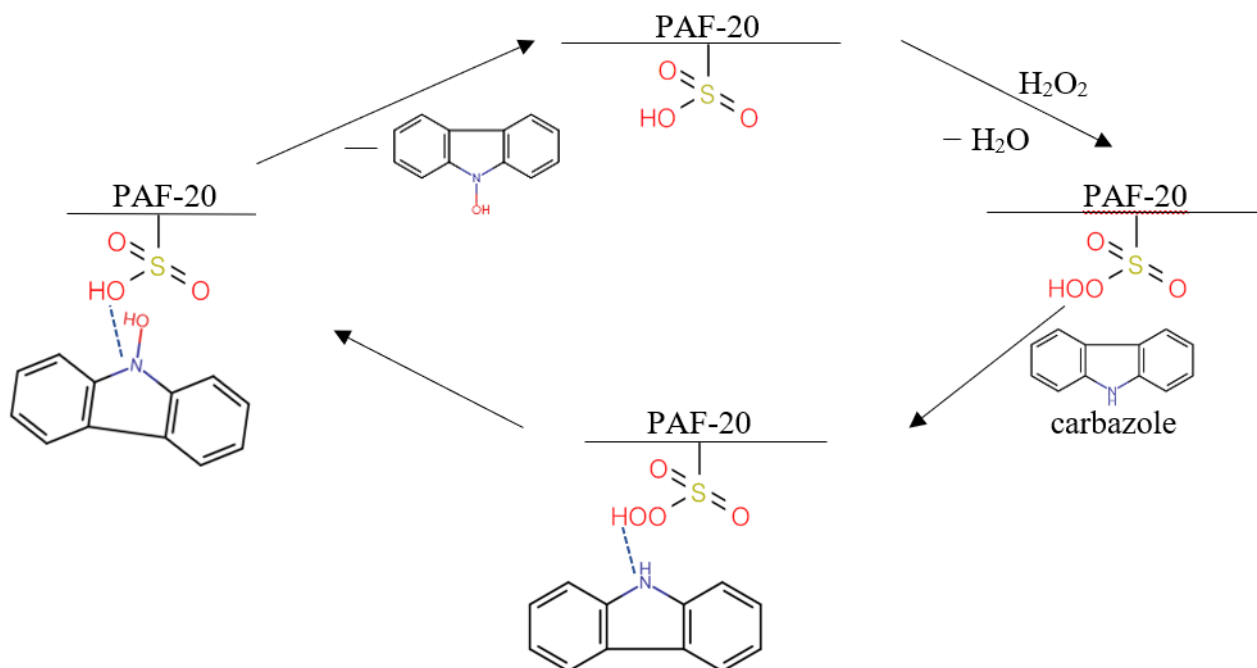


Рисунок 14. Возможная схема реакции окисления с образованием надкислоты

Таким образом, было показано, что гидрофобные носители на примере пористых ароматических каркасов с активными центрами в виде сульфогрупп позволяют эффективно окислять не только серосодержащие соединения, но и эффективно использоваться в окислительной очистке от азотсодержащих соединений. Предложенный в данном разделе подход может быть использован для разработки гетерогенных катализаторов с кислотными центрами для эффективного окисления азотсодержащих соединений, а также для проведения процессов окислительной очистки от серо- и азотсодержащих соединений одновременно.

4.2. Окислительное обессеривание в присутствии катализаторов с гидрофобными свойствами C₈-Hal-Mo

Несмотря на то, что в предыдущем разделе для синтеза катализаторов использовались носители с гидрофобными свойствами, тем не менее согласно полученным результатам реакции окисления начинают интенсивно протекать лишь при повышенных температурах более 70°C, что может приводить к побочным процессам окисления при переходе к реальным углеводородным фракциям.

Поэтому на втором этапе работы использовали другой подход для получения катализаторов с гидрофобными свойствами, заключающийся в гидрофобизации полярного носителя алкилсиланами. В качестве носителя использовали природный алюмосиликат галлуазит, обладающий развитой поверхностью и оптимальными размерами пор, достаточными для диффузии молекул серо- и азотсодержащих субстратов. Для синтеза катализаторов предварительно проводили гидрофобизацию исходного галлуазита алкилсиланами с разной длиной алкильного фрагмента, далее проводили модификацию поверхности аминопропилтриэтоксисиланом, а потом путем ионного обмена иммобилизовали гептамолибдат-анионы на поверхности материала.

Такой подход позволит изучить влияние длины алкильного фрагмента на активность каталитической системы в процессе окислительной очистки от серосодержащих соединений и установить возможность смягчения условий проведения процесса для гидрофобизированных образцов.

4.2.1. Синтез и физико-химическая характеристика разработанных катализаторов

Гидрофобизированные катализаторы синтезировали в несколько стадий (Рисунок 15). На первой стадии обрабатывали поверхность исходного галлуазита пероксидом водорода с целью активации поверхности и образования силанольных групп [192]. На второй стадии гидрофобизировали поверхность галлуазита *n*-октилтриэтоксисиланом (ОТЭС) и *n*-пропилтриметоксисиланом (ПТМС). Катализаторы были названы в соответствии с длиной алкильных гидрофобных фрагментов C₃-Hal и C₈-Hal соответственно. Полученные гидрофобизированные катализаторы обрабатывали аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС) для иммобилизации на поверхности аминогрупп. Дальнейшая обработка соляной кислотой с последующим ионным обменом приводила образованию химически связанного с поверхностью катиона аммония и гептамолибдат-аниона. Конечные катализаторы были названы C₃-Hal-Mo и C₈-Hal-Mo соответственно.

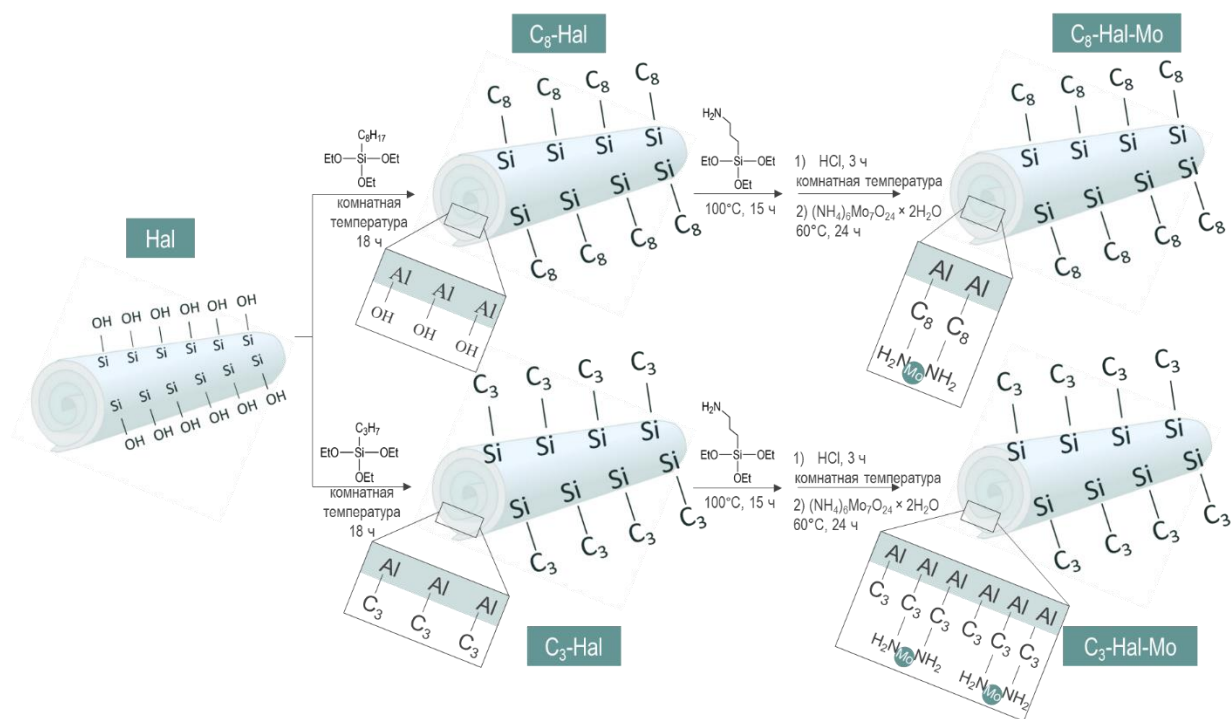


Рисунок 15. Схема многостадийной модификации поверхности галлуазита, условия модификации алкилсиланами и схема иммобилизации молибдена на поверхность галлуазита

Согласно результатам ИК-спектроскопии (Рисунок 16А), в спектрах образцов C_3 -Hal и C_8 -Hal содержатся полосы при 2930 и 2853 см^{-1} , что согласно литературным данным [193] может соответствовать валентным колебаниям CH_2 групп. Важно отметить, что в исходном галлуазите их нет, поэтому такие полосы могут качественно подтвердить предположение об успешном нанесении алкил-силанов на поверхность галлуазита.

Кроме того, для всех образцов наблюдали полосы колебаний O-H групп внутренней поверхности при 3620 см^{-1} , колебания O-H групп межслоевой воды при 3550 см^{-1} и колебания растяжения O-H групп внутренней поверхности при 3694 см^{-1} [194]. Важно отметить, что в области $1210\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы у всех образцов, кроме исходного галлуазита. Эти полосы можно отнести к колебаниям связей в RSi-O-Si и RSi-O-Al , что может дополнительно свидетельствовать о присутствии алкилсиланов на поверхности нанотрубок галлуазита [195].

Согласно результатам рентгенофазового анализа образцов исходного галлуазита и конечного катализатора C_8 -Hal-Mo (Рисунок 16Б), фазовый состав до и после модификации не изменился. Это позволяет предположить, что отсутствуют молибденсодержащие агломераты, а гептамолибдат-анион иммобилизован на поверхность галлуазита за счет связывания с катионом аммония. На рентгенограммах есть небольшой сдвиг рефлекса 001 с $11,9^\circ$ до $12,2^\circ$, что согласно литературным данным связано с удалением межслоевой воды при высушивании образца [196,197].

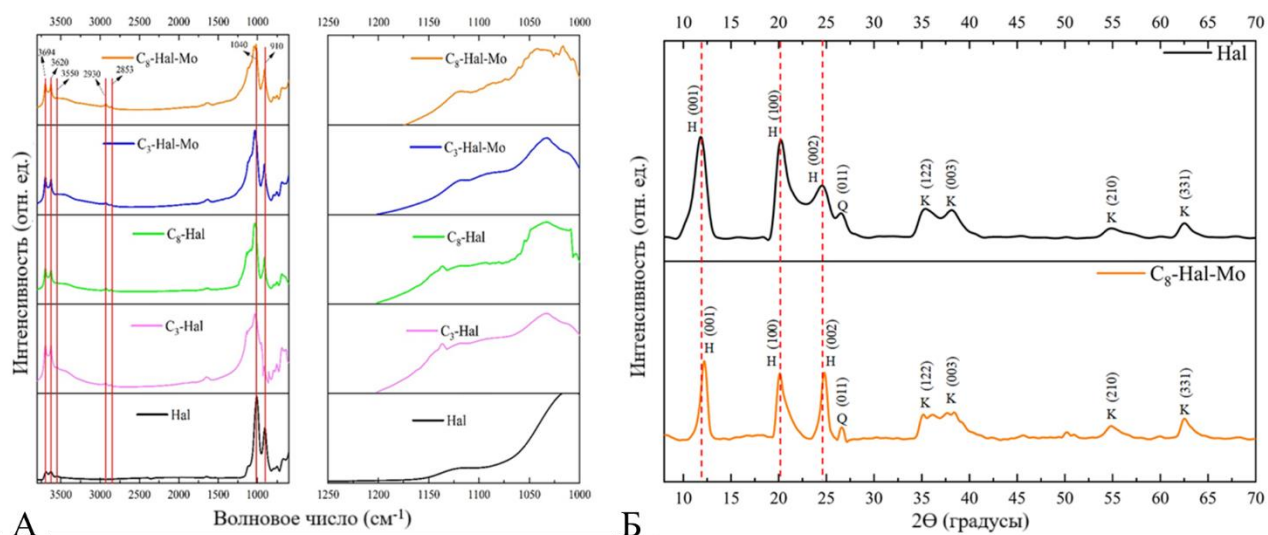


Рисунок 16. А. Данные полученные с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье для синтезированных материалов и конечных катализаторов. Б. Рентгеновские дифрактограммы исходных нанотрубок галлуазита Hal и конечного катализатора C₈-Hal-Mo

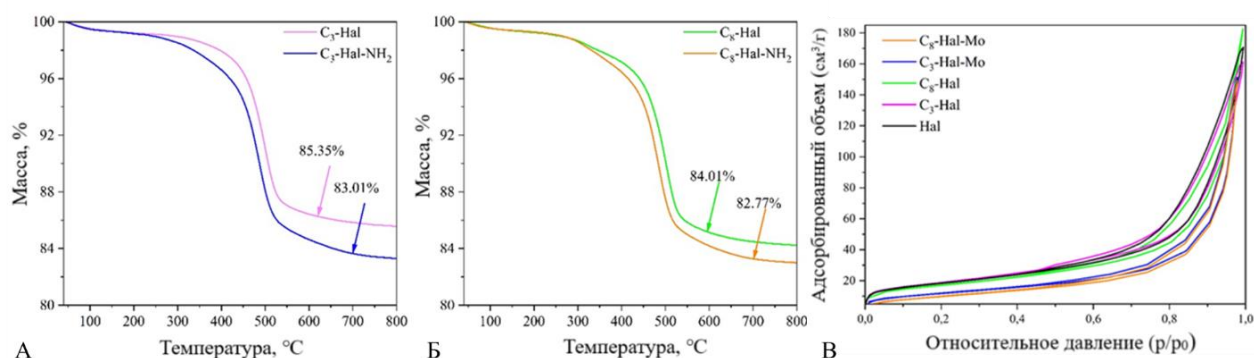


Рисунок 17. А, Б. Результаты термогравиметрического анализа образцов C₃-Hal, C₈-Hal и модифицированных АПТЭС (C₃-Hal-NH₂ и C₈-Hal-NH₂). В. Изотермы, полученные с помощью метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для исходного галлуазита и полученных катализаторов

Согласно данным термогравиметрического анализа (Рисунок 17А-Б), у образца C₃-Hal наблюдается потеря массы до 14 масс. %, а у образца C₈-Hal до 17 масс. %. При этом, после модификации образцов с помощью АПТЭС, дополнительная потеря массы составила от 1,5 до 2,0 масс. %. Это может подтвердить пришивку АПТЭС на поверхность за счет протекания реакции с ОН-группами носителя.

Согласно данным, полученным методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (Рисунок 17В), общий вид изотерм для всех образцов сохраняется неизменным. Изотермы можно отнести к IV типу с петлей гистерезиса в области относительного давления близкой к 1. При этом, с нанесением на поверхность носителя алкилсиланов и гептамолибдат-аниона, удельная площадь поверхности, объем и диаметр пор снижаются (Таблица 8). Эти данные также могут

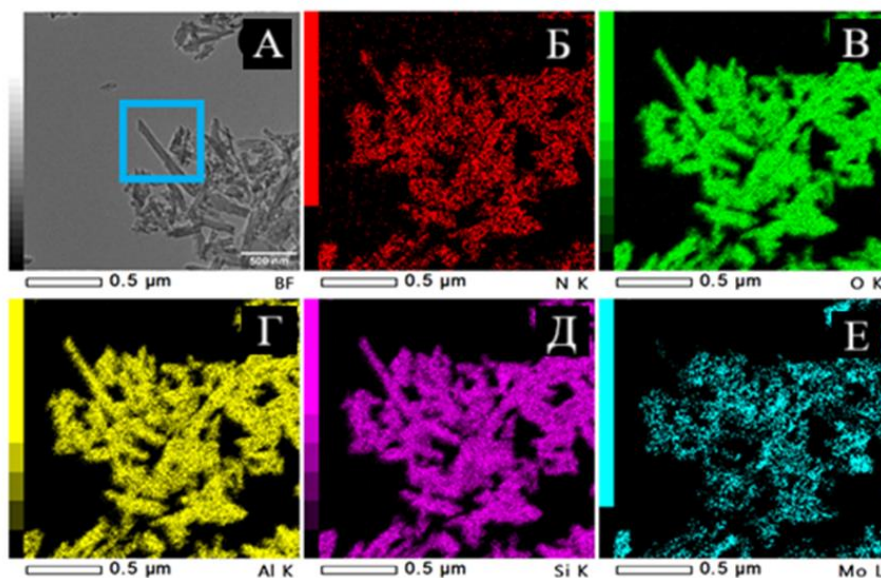


Рисунок 19. Элементное картирование атомов O, N, Al, Si, Mo для катализатора C₈-Hal-Mo, полученного с помощью ПЭМ

Согласно элементному картированию катализатора C₈-Hal-Mo фиксируется наличие молибдена на поверхности носителя (Рисунок 19Е). На полученных изображениях видно, что атомы азота и атомы молибдена распределены на поверхности равномерно, что также подтверждает отсутствие агломератов молибдена на поверхности галлуазита.

Анализ смачиваемости поверхности методом измерения краевого угла продемонстрировал существенное влияние модификации на гидрофобные свойства материалов на каждом этапе (Рисунок 20). Согласно полученным фотографиям видно, что при нанесении ОТЭС и ПТМС на поверхность исходного галлуазита – гидрофобность поверхности увеличивается. После обработки промежуточных образцов C_x-Hal, смачиваемость поверхности увеличивается, краевой угол снижается незначительно в случае C₃-Hal-prNH₂ и значительно в случае C₈-Hal-prNH₂. Данный эффект объясняется введением полярных аминогрупп, которые способствуют более эффективному взаимодействию поверхности с молекулами воды за счет образования водородных связей. При дальнейшей модификации поверхности с помощью проведения процесса анионного обмена видно, что смачиваемость поверхности увеличивается и далее, образец становится менее гидрофобным, чем его предыдущая стадия. Однако, стоит отметить, что гидрофобность конечных образцов выше, чем исходный галлуазит. Краевой угол смачивания для катализатора C₃-Hal-Mo составил 47,9°, а для образца C₈-Hal-Mo – 59,1°.

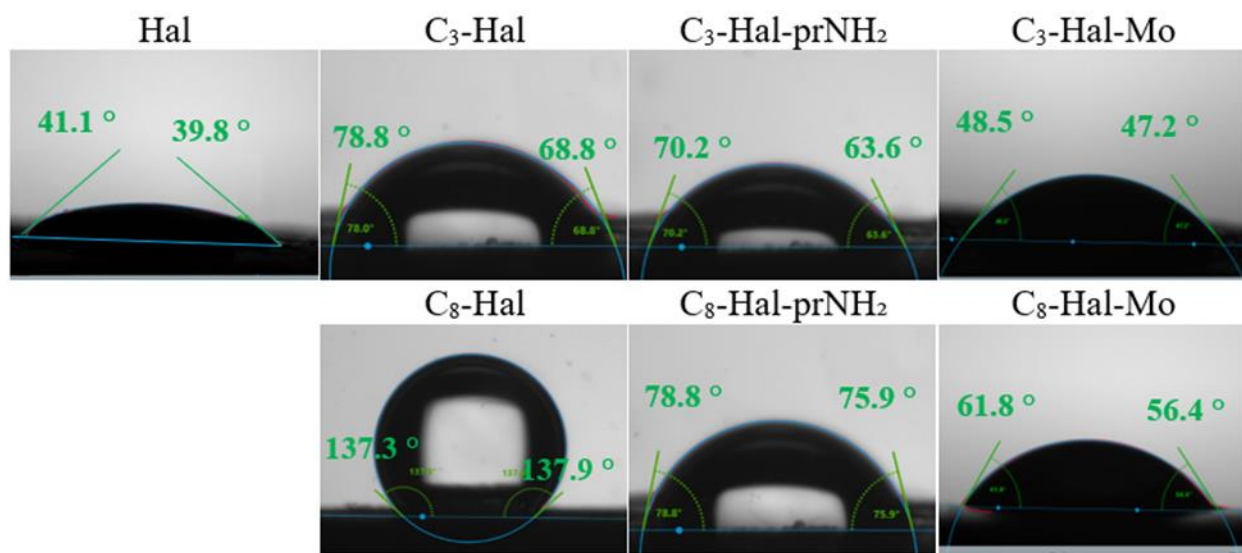


Рисунок 20. Краевые углы смачивания поверхности для полученных образцов

Таким образом, синтезированные образцы были исследованы рядом физико-химических методов. Согласно полученным результатам, любой из этапов модификации значительно не влияет на структуру мезопористого алюмосиликата галлуазита. Кроме того, с помощью измерения краевого угла смачивания поверхности, было показано, что образец C₈-Hal-Mo с большей длиной алкильного фрагмента имеет более гидрофобную поверхность, чем у его аналога C₃-Hal-Mo. Гидрофобные свойства катализатора могут значительно влиять на процесс окислительной очистки при сниженных температурах. Для этого была проведена серия экспериментов по исследованию активности синтезированных катализаторов в окислительной очистке от серосодержащих соединений.

4.2.2. Окисление модельных топлив серосодержащих субстратов

При снижении температуры реакции, катализатор с гидрофобными свойствами может проявлять большую каталитическую активность, ввиду его устойчивости к агломерации в избытке водной фазы окислителя. Исходя из этого, в данном разделе в первую очередь было исследовано влияние температуры на активность катализаторов (Рисунок 21). При повышенных температурах при 60 и 80°C, оба катализатора демонстрировали сопоставимый уровень активности. Однако более детальный анализ показал наибольшее преимущество катализатора C₈-Hal-Mo, за 30 мин проведения реакции при 60°C конверсия ДБТ достигает 78%, а при 80°C достигается полная конверсия субстрата.

При снижении температуры реакции до 40°C, наблюдается резкое падение активности образца C₃-Hal-Mo, конверсия ДБТ составляет всего 7% за 60 минут. В контрасте с этим, более гидрофобный катализатор C₈-Hal-Mo демонстрирует устойчивость к понижению температуры и сохраняет свою активность, позволяя достигать конверсии ДБТ на уровне 70% за 60 мин

проведения реакции окисления. Важно отметить, что при комнатной температуре реакция окисления практически не идет, конверсия ДБТ не превышает 9%.

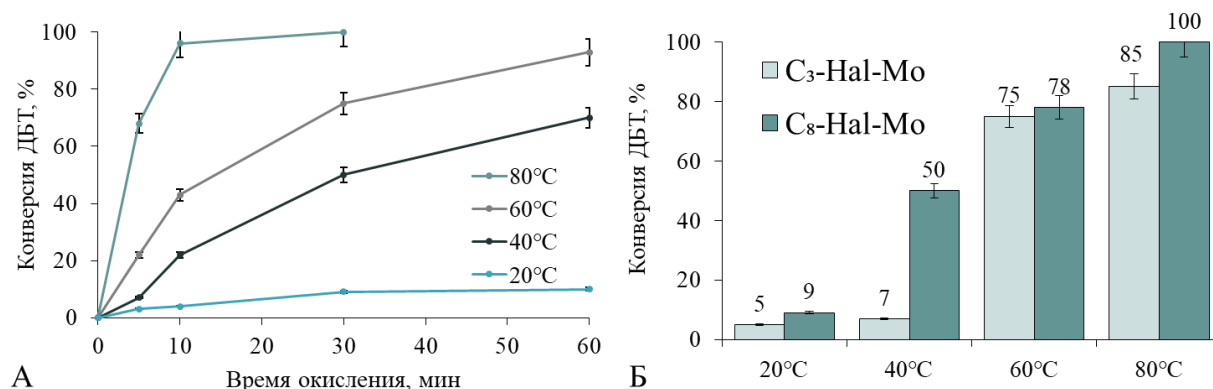


Рисунок 21. Варьирование температуры в реакции окисления модельного топлива с серосодержащим ДБТ, условия окисления 0,5 масс. % катализатора, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}$ 4:1 (мольн.). А. кинетические кривые. Б. срез на 30 мин

Стоит отметить, что при 20°C и при 40°C для катализатора C₃-Hal-Mo происходит видимая агрегация частиц катализатора, связанная с адсорбцией воды и пероксида водорода на поверхности катализатора (Рисунок 22).

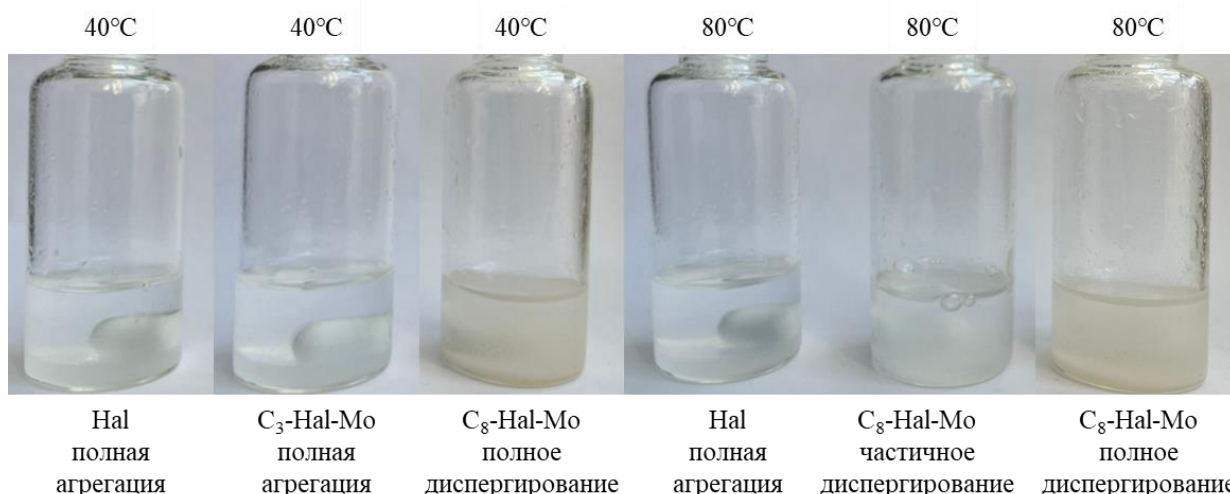


Рисунок 22. Фотографии реакционных смесей после процесса окисления при различных температурах: варьирование температуры и ее влияние на агрегацию катализаторов в водной фазе, условия окисления 0,5 масс. % катализатора, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}$ 4:1 (мольн.)

При 40°C можно наблюдать полную агрегацию частиц катализатора C₃-Hal-Mo в водной фазе окислителя. В случае C₈-Hal-Mo при данной температуре этого не происходит ввиду большей его гидрофобности. Частицы катализатора полностью диспергированы в системе и равномерно распределены в полном объеме модельного топлива. При 80°C оба катализатора полностью распределены в объеме реакции, что визуально подтверждалось помутнением реакционной смеси. В этом случае стоит отметить, что гидрофобные свойства действительно влияют на активность катализатора при более низких температурах. Гидрофобные катализаторы,

которые равномерно диспергированы во всем объеме смеси, обеспечивают оптимальный контакт реагентов с активными центрами, что способствует эффективному протеканию процесса окислительной очистки. Ранее в литературе в присутствии каталитических систем на основе силиката SBA-15 был показан тот же эффект, где более гидрофобные образцы также характеризовались равномерным распределением в реакционной среде благодаря снижению адсорбции молекул воды на поверхности катализатора [199].

Важно отметить, 100% окисление ДБТ при 40°C за относительно непродолжительное время – 30 мин окисления было получено впервые. В литературе [182] при 40°C в присутствии системы $\text{Mo}(\text{CO})_6$ на PAF-30 удастся достичь 100% конверсии ДБТ за 120 мин, что в 4 раза больше времени, предложенного в данной работе. Кроме того, как отмечалось ранее, синтез полимера типа пористого ароматического каркаса является дорогостоящим и более трудоемким, чем носитель в данном разделе – природный минерал галлузит.

Дополнительное подтверждение предположения о меньшей чувствительности гидрофобных катализаторов к избытку водной фазы окислителя получено при исследовании влияния мольного соотношения окислителя к сере на конверсию ДБТ (Рисунок 23А). Увеличение мольного соотношения окислителя к сере до соотношения $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}$ 4:1 приводит к значительному ускорению процесса окисления, повышая конверсию субстрата. Однако, при дальнейшем увеличении количества окислителя и, как следствие, избытка водной фазы в реакционной системе, происходит агрегация частиц катализатора, что сопровождается снижением конверсии ДБТ.

При увеличении дозировки катализатора в системе, конверсия ДБТ увеличивается (Рисунок 23Б). Данная корреляция согласуется с литературными данными [199], и объясняется тем, что повышение массы катализатора приводит к увеличению активных центров катализатора, как следствие, тем больше образуется пероксокомплексов в единицу времени, что обеспечивает увеличение конверсии ДБТ.

Катализаторы были также исследованы на модельных топливах с различными серосодержащими субстратами (Рисунок 23В). В соответствии с полученными данными, введение метильных заместителей в молекулу субстрата приводит к снижению его конверсии по сравнению с ДБТ, ввиду возможных стерических затруднений. Это подтверждает предположение о том, что каталитический процесс чувствителен к структурным особенностям органических субстратов, что в целом затрудняет переход процесса окислительной очистки от модельных топлив к реальным. Кроме того, стоит отметить, что ряд производных дибензотиофена окислялся лучше, чем ряд производных бензотиофенов ввиду уменьшения плотности на атоме серы. Такие закономерности в активности катализатора служат

подтверждением того, что эффективность окислительного обессеривания зависит не только от структурных особенностей катализатора, но и от природы органических субстратов.

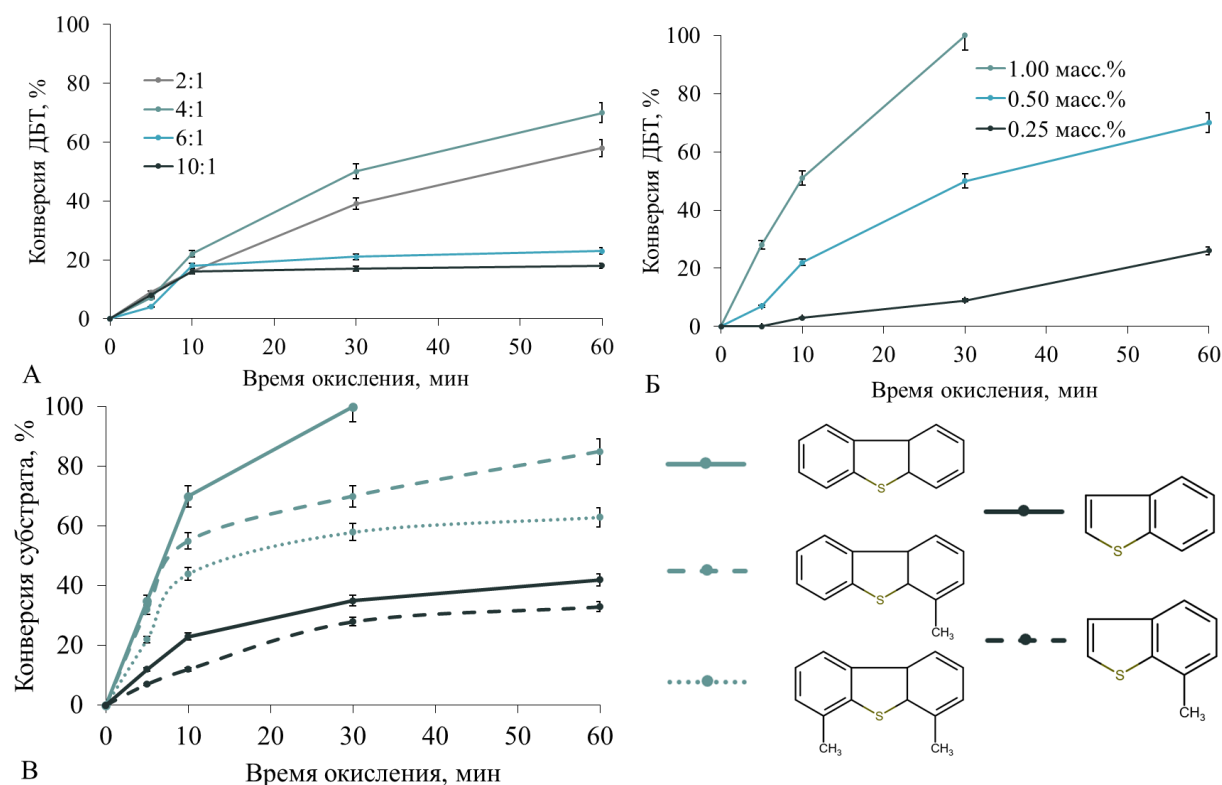


Рисунок 23. А. Влияние времени реакции при варьировании дозировки окислителя и ее влияние на конверсию серосодержащего ДБТ, условия окисления: 0,5 масс. % $C_8\text{-Hal-Mo}$, 40°C). Б. Влияние времени реакции при изменении загрузки катализатора $C_8\text{-Hal-Mo}$ и ее влияние на конверсию ДБТ, условия окисления: $H_2O_2:S$ 4:1 (мольн.), 40°C, 30 мин. В. Влияние времени реакции при окислении различных классов серосодержащих соединений, условия окисления: 1,0 масс. % $C_8\text{-Hal-Mo}$, $H_2O_2:S$ 4:1 (мольн.), 40°C

Катализаторы были регенерированы и повторно введены в реакцию окисления серосодержащего субстрата ДБТ (Таблица 9).

Таблица 9. Значения конверсий ДБТ после проведения регенерации катализатора, условия окисления: 1,0 масс. % $C_8\text{-Hal-Mo}$, $H_2O_2:S$ 4:1 (мольн.), 40°C, 30 мин

Образец	Номер цикла окисление-регенерация				
	1	2	3	4	5
$C_3\text{-Hal-Mo}$	50	25	25	24	24
$C_8\text{-Hal-Mo}$	100	73	44	43	43

Согласно полученным результатам, с каждым новым циклом наблюдается снижение конверсии ДБТ. Стоит отметить, что после третьего цикла конверсия ДБТ практически не изменяется. Это, по-видимому, может быть связано с частичным вымыванием гептамолибдат-аниона с поверхности катализатора при первых двух циклах окисления-регенерации, что приводит к потере части активных центров. Однако стабилизация активности после 3 цикла

может свидетельствовать о том, что оставшиеся гептамолибдат-анионы прочно закреплены на поверхности галлуазита и устойчивы к условиям многократного использования.

Для оценки влияния регенерации на каталитическую систему, катализаторы после 1 и 5 цикла были исследованы с помощью элементного анализа и рассчитаны текстурные характеристики (Таблица 10).

Таблица 10. Текстурные характеристики по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, данные элементного анализа для полученных конечных каталитических систем и систем после 1 и 5 цикла окисление-регенерация

Образец	Элементное содержание, масс. %					
	Si	Al	Mo	Cl	C	N
C ₃ -Hal-Mo	16,7	17,4	9,5	0,02	7,0	2,4
C ₃ -Hal-Mo (после 1 цикла)	17,6	18,3	4,9	-	7,0	2,4
C ₃ -Hal-Mo (после 5 цикла)	17,6	18,3	4,9	-	6,6	2,4
C ₈ -Hal-Mo	16,6	17,2	9,8	0,07	7,1	2,2
C ₈ -Hal-Mo (после 1 цикла)	17,1	17,7	7,6	-	6,5	2,1
C ₈ -Hal-Mo (после 5 цикла)	17,6	18,3	4,9	-	6,4	2,1

Согласно данным элементного анализа, подтверждается гипотеза о частичном вымывании молибдена с поверхности катализатора. После 5 цикла окисление/регенерация на поверхности катализатора остается 4,9 масс. % молибдена для C₃-Hal-Mo и C₈-Hal-Mo. Это же и объясняет результаты, полученные в результате рецикла и значения конверсий ДБТ. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что данное количество привитых аммонийных групп является оптимальным для удержания на поверхности до 5 масс. % молибдена.

В данной работе была предложена схема проведения процесса окисления за счет гептамолибдат-анионов на поверхности минерала галлуазита (Рисунок 24). В присутствии пероксида водорода, гептамолибдат-анион превращается в пероксокомплекс, который затем участвует в окислении серосодержащего субстрата. Далее молекула ДБТ взаимодействует с пероксокомплексом, превращаясь в сульфоксид. Из литературы известно, что сульфоксид является активным соединением и в присутствии пероксокомплекса мгновенно окисляется до сульфона.

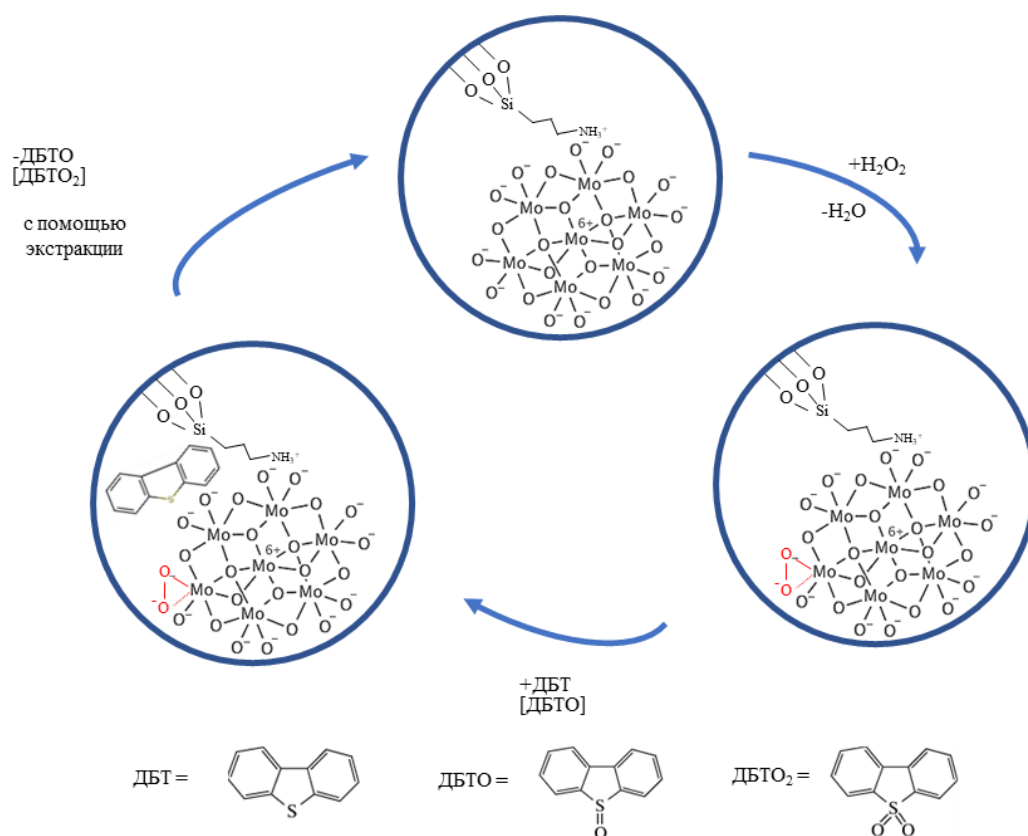


Рисунок 24. Схема окисления ДБТ в присутствии иммобилизованного гептамолибдат-аниона на поверхности нанотрубок галлуазита

Таким образом, в данном разделе было показано, что различия в длине гидрофобных алкилсодержащих компонентов, привитых к поверхности алюмосиликата, могут значительно повлиять на эффективность процесса окисления при сниженных температурах. Кроме того, эффективность напрямую зависит от гидрофобности поверхности, гидрофобность позволяет предотвратить агрегацию частиц катализатора. Более гидрофобная система менее чувствительна к снижению температуры, а катализатор такого типа может быть использован повторно после регенерации. Стабильность катализатора в сочетании с высокой эффективностью позволяет сделать значительный шаг в развитии селективных каталитических систем окислительной очистки реальных топлив.

4.3. Ускоренное окисление серосодержащих соединений в присутствии катализаторов на основе оксида алюминия S/Mo/Al₂O₃

В предыдущем разделе впервые продемонстрирована возможность снижения температуры процесса окислительной очистки за счет придания катализатору гидрофобных свойств. Однако, время реакции, необходимое для достижения 100% конверсии ДБТ составляет не менее 30 минут, что является относительно длительной реакцией и требует дальнейшей оптимизации процесса. Длительное время окисления является одним из препятствий для практической реализации процесса. С другой стороны, для возможности масштабирования целесообразно использовать более распространенные и промышленно доступные носители, такие, например, как оксид алюминия. В качестве активных центров катализатора было предложено исследовать сочетание двух разных по природе активных центров – кислотные группы, и оксид молибдена. Такой подход, связанный с сочетанием двух типов активных фаз в составе одного катализатора, направлен на увеличение его активности и ускорении процесса окисления. Дополнительно проводили исследования влияния последовательности нанесения активных фаз на структурные и каталитические свойства синтезированных образцов, что в свою очередь позволит определить оптимальный подход к получению наиболее активного катализатора.

4.3.1. Синтез и физико-химическая характеристика разработанных катализаторов

В исследуемых катализаторах сочетается два типа активных центра: оксид молибдена, ответственный за образование пероксокомплексов, и кислотные сульфогруппы, образующие надкислоты под действием пероксида водорода.

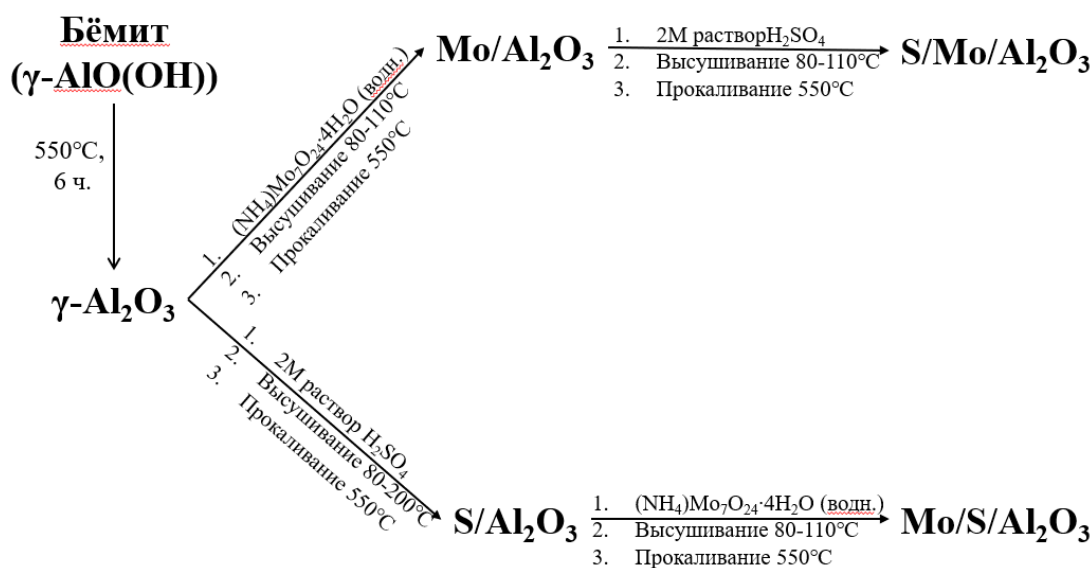


Рисунок 25. Схема синтеза катализаторов на основе оксида алюминия

Активные компоненты наносили на поверхность оксида алюминия последовательно, при этом варьировали очередность модификации с получением двух типов катализаторов (Рисунок 25) с целью изучения влияния последовательности модификации на свойства полученного образца.

В первом варианте получили катализатор, обозначенный как S/Mo/Al₂O₃, в котором на оксид алюминия сначала наносили оксид молибдена путем пропитки водным раствором гептамолибдата аммония с последующим прокаливанием, а затем сульфатировали. Катализатор Mo/S/Al₂O₃ получали путем предварительного сульфатирования оксида алюминия с последующим нанесением оксида молибдена.

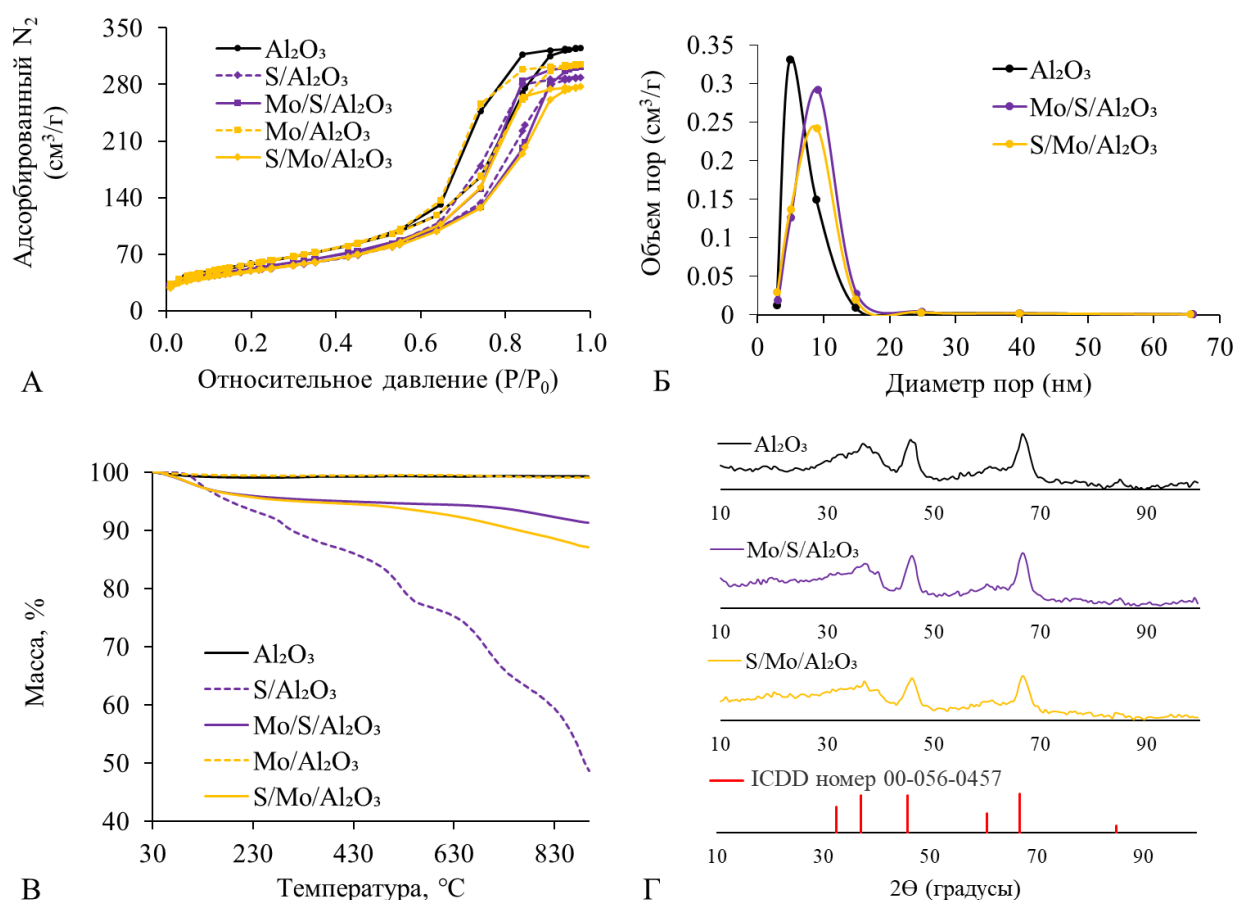


Рисунок 26. А. Результаты низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для оксида алюминия, промежуточных материалов и конечных катализаторов. Б. Распределение размеров пор образцов катализаторов, рассчитанный по методу ВЛН. В. Данные термогравиметрического анализа для оксида алюминия, промежуточных материалов и конечных катализаторов. Г. Рентгенограммы для исходного оксида алюминия, конечных катализаторов и характерные пики для чистого оксида алюминия согласно Международному центру дифракционных данных (International Centre for Diffraction Data – ICDD)

Анализ изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (Рисунок 26А) свидетельствует о том, что последовательная модификация носителя оксидом молибдена и сульфогруппами приводит к небольшому снижению удельной площади поверхности (Таблица 11). Вместе с тем следует отметить, что в целом, все образцы имеют схожие текстурные

характеристики – промежуточные материалы и конечные катализаторы сохраняют развитую пористую структуру, характерную для исходного носителя оксида алюминия. При этом, важно отметить, что больше всего сокращается площадь поверхности именно после сульфатирования образцов, что коррелирует с известными ранее данными. Так из литературных данных известно, что при обработке оксида алюминия серной кислотой более высоких концентраций, площадь поверхности может сокращаться до 2 раз [200].

Таблица 11. Текстуальные характеристики и данные элементного анализа носителя, промежуточных образцов и конечных катализаторов

Образец	Элементное содержание, масс. %			Текстуальные характеристики	
	Al	S	Mo	$S_{уд}, м^2/г$	$V_{пор}, нм$
Al_2O_3	52,1	-	-	208	9,6
S/Al_2O_3	45,2	5,8	-	174	10,2
$Mo/S/Al_2O_3$	48,4	0,6	3,8	172	10,0
Mo/Al_2O_3	44,1	-	11,0	206	9,7
$S/Mo/Al_2O_3$	49,3	1,3	1,8	176	10,1

Согласно элементному анализу, содержание серы в образце S/Al_2O_3 составляет 5,8 масс. % и сокращается при нанесении оксида молибдена до 0,6 масс. %. То есть сульфогруппы частично вымываются с поверхности при модификации оксидом молибдена. Такая же зависимость наблюдается не только для сульфогрупп, но и для молибдена – при синтезе образца $S/Mo/Al_2O_3$, содержание молибдена у промежуточного образца Mo/Al_2O_3 составляет 11,0 масс. %, тогда как для конечного образца – 1,8 масс. %.

Термогравиметрический анализ выявил существенные различия в термической стабильности катализаторов, полученных разной последовательностью модификации (Рисунок 26В). При исследовании потери массы образцов с помощью термогравиметрического анализа, наблюдали частичное разрушение сульфогрупп, когда они были нанесены на последней стадии обработки носителя. Для образца S/Al_2O_3 зафиксирована значительная потеря массы в широком температурном интервале от 150 до 850°C, что можно интерпретировать как частичное разрушение сульфогрупп на поверхности носителя оксида алюминия. Для образца $S/Mo/Al_2O_3$ наблюдается разрушение только после достижения температуры в 600°C. Следует отметить, что оба катализатора проявляют высокую термическую стабильность при температурах до 500°C, что значительно выше температуры процесса окислительной очистки.

Важным аспектом при синтезе катализатора являлось сохранение фазового состава оксида алюминия, поскольку согласно литературными данным, обработка серной кислотой может инициировать процессы разрушения структуры носителя за счет образования сульфата [201]. Для

этого был проведен рентгенофазовый анализ всех конечных катализаторов (Рисунок 26Г). Анализ дифрактограмм подтвердил отсутствие новых фаз, в частности сульфата алюминия, что свидетельствует о корректно подобранных условиях сульфатирования, позволяющих сохранить структуру исходного оксида алюминия. Все полученные профили содержат характерные дифракционные максимумы при значениях 2θ равных 39° , 45° и 66° , которые соответствуют плоскостям (222), (400) и (440) кубической сингонии оксида алюминия.

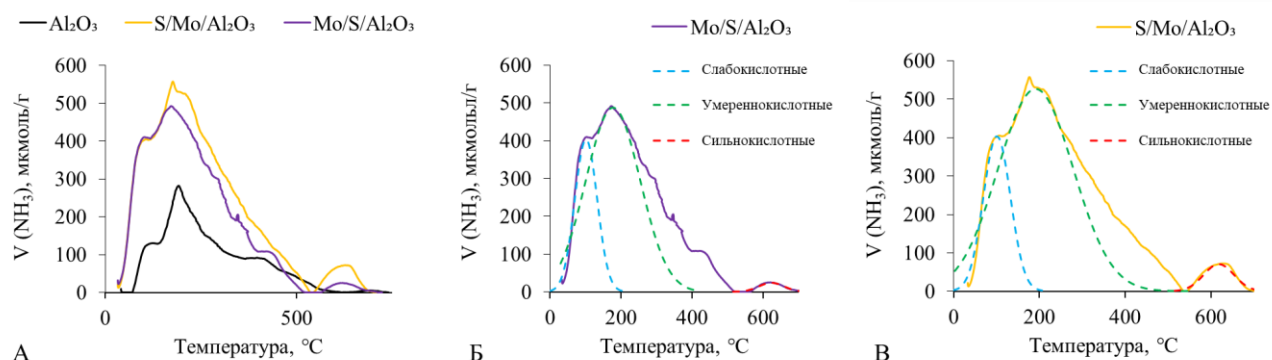


Рисунок 27. Профили термoproграммируемой десорбции аммиака для (А) всех образцов, (Б) конечного катализатора $\text{Mo/S/Al}_2\text{O}_3$ и (В) конечного катализатора $\text{S/Mo/Al}_2\text{O}_3$

Для изучения кислотных свойств катализатора, образцы исходного оксида алюминия, $\text{Mo/S/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{S/Mo/Al}_2\text{O}_3$ исследовали с помощью температурно-программируемой десорбции аммиака (Рисунок 27). Сравнение полученных графиков показывает, что пост-обработка серной кислотой позволяет получить катализатор с большей общей кислотностью (Таблица 12), что сходится также с данными из литературы для аналогичных соединений [202].

Таблица 12. Кислотность носителя и катализаторов по данным ТПД аммиака

Образец	Слабокислотные центры (100–150°C)		Умереннокислотные центры (150–450°C)		Общая кислотность
	Т, °C	Количество NH_3 мкмоль/г	Т, °C	Количество NH_3 мкмоль/г	Количество NH_3 мкмоль/г
Al_2O_3	132	107	211	123	230
$\text{Mo/S/Al}_2\text{O}_3$	107	431	174	478	909
$\text{S/Mo/Al}_2\text{O}_3$	107	431	196	588	1020

Анализ поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 28) показал, что как исходный носитель, так и синтезированные катализаторы представляют собой частицы неправильной геометрической формы. Важно отметить, что процесс модификации не привел к существенным изменениям текстуры поверхности, а также размер частицы практически не изменился.

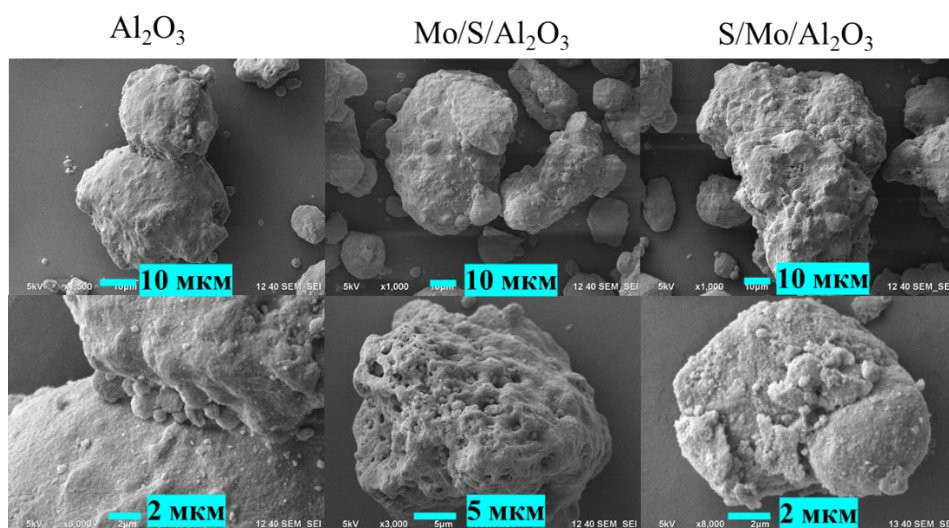


Рисунок 28. СЭМ-изображения для γ - Al_2O_3 и катализаторов $\text{Mo/S/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{S/Mo/Al}_2\text{O}_3$

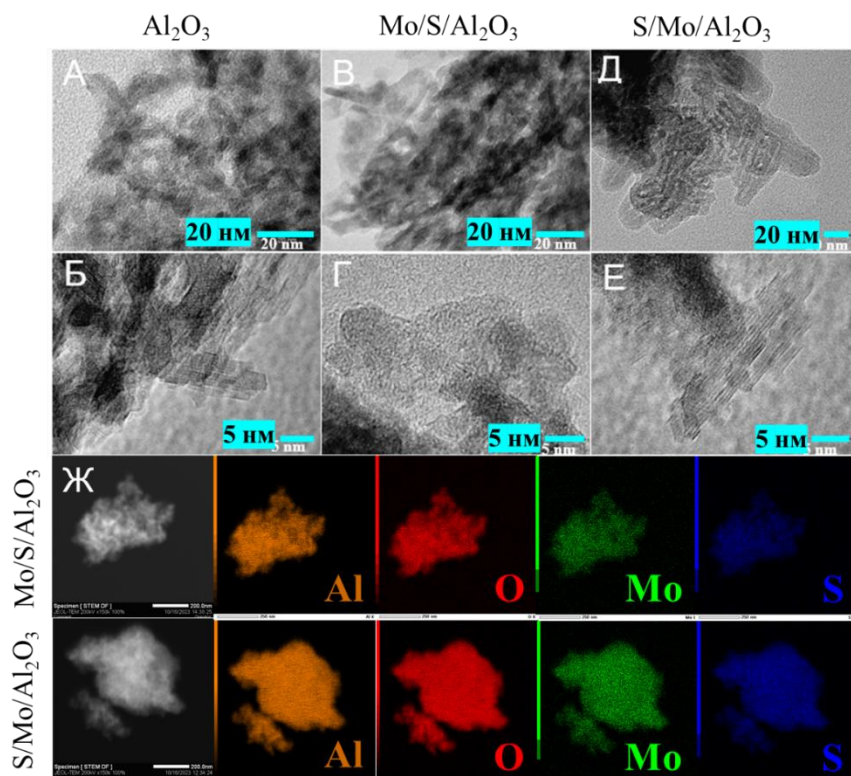


Рисунок 29. А.-Е. ПЭМ-изображения исходного алюминия и конечных катализаторов. Ж. Элементное картирование, полученное с помощью ПЭМ для конечных катализаторов

Согласно данным, полученным с помощью просвечивающей электронной микроскопии, на снимках отчетливо видна одинаковая слоистая структура с системой параллельных каналов для исходного оксида алюминия и модифицированных образцов (Рисунок 29А-Е). С помощью изображений элементного картирования можно увидеть, что атомы молибдена и серы распределены по всей поверхности равномерно (Рисунок 29Ж). Важно отметить, что по результатам СЭМ и ПЭМ, структура исходного оксида алюминия не изменилась, пропитка

раствором гептамолибдата аммония и обработка серной кислотой значительно не влияет на структуру носителя вне зависимости от последовательности нанесения.

Таким образом, согласно данным ряда физико-химических исследований, оксид алюминия при варьировании последовательности нанесения сульфогрупп и оксида молибдена не претерпевает существенных структурных и морфологических изменений. Во всех случаях сохраняется фаза оксида алюминия, а введение сульфогрупп приводит к росту кислотности обоих образцов. Вместе с тем анализ кислотных свойств выявил различия в распределении кислотных центров, концентрация слабых центров в обоих образцах сопоставима, тогда как доля умереннокислотных центров выше для катализатора S/Mo/Al₂O₃. Элементное картирование подтверждает равномерное распределение серы и молибдена на поверхности материалов, при этом массовая доля оксида молибдена в образце S/Mo/Al₂O₃ значительно ниже, чем для образца Mo/S/Al₂O₃.

4.3.2. Окисление модельных смесей серосодержащих соединений

Синтезированные катализаторы и промежуточные однокомпонентные образцы только с оксидом молибдена и только с сульфогруппами были исследованы в реакции окислительной очистки модельного смеси ДБТ в додекане с содержанием серы 500 ppm.

Исходный немодифицированный оксид алюминия частично адсорбирует ДБТ за первые 10 минут реакции за счет развитой площади поверхности, после чего конверсия ДБТ выходит на плато (Рисунок 30А). Сравнительный анализ однокомпонентных систем показал, что в присутствии катализатора S/Al₂O₃ процесс окисления идет быстрее, однако в присутствии образца Mo/Al₂O₃ эффективность катализатора выше на более длительном интервале до 60 мин проведения реакции, конверсия ДБТ достигает 80%.

Важно отметить, что при переходе к двухкомпонентным системам Mo/S/Al₂O₃ и S/Mo/Al₂O₃, конверсия ДБТ значительно возрастает, то есть сочетание двух типов активных центров позволяет достигать более высоких конверсий субстрата. Наилучшие результаты получены в присутствии катализатора S/Mo/Al₂O₃ с большим содержанием кислотных центров - 100% конверсия ДБТ достигается уже за 10 минут проведения реакции.

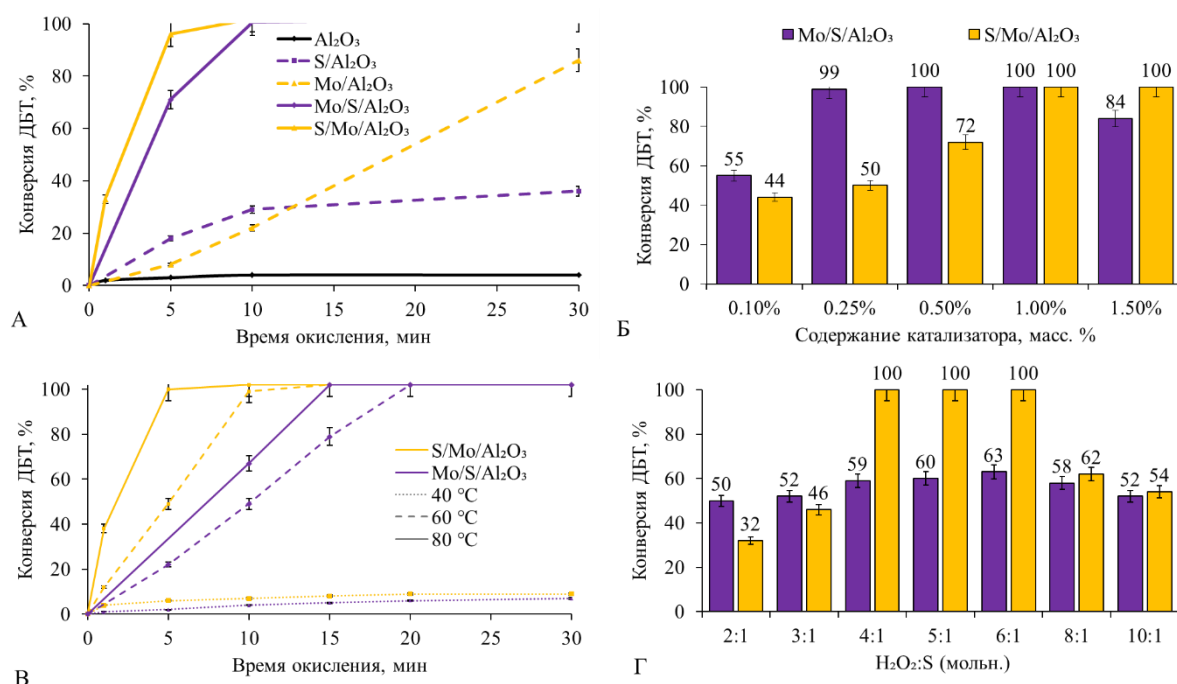


Рисунок 30. А. Окислительная очистка от ДБТ в присутствии синтезированных каталитических систем, условия окисления: 1 масс. % катализатора, H₂O₂:S 4:1 (мольн.), 80°C. Б. Влияние количества катализатора на эффективность окисления ДБТ, условия окисления: 80°C, H₂O₂:S 4:1 (мольн.), 10 мин. В. Варьирование температуры проведения процесса окислительной очистки, условия окисления: 1 масс. % катализаторов Mo/S/Al₂O₃, S/Mo/Al₂O₃, H₂O₂:S 6:1 (мольн.). Г. Варьирование мольного соотношения окислитель : ДБТ, условия окисления: 80°C, 1 масс. % катализатора, 10 мин

При варьировании количества катализатора, можно наблюдать рост конверсии ДБТ при увеличении загрузки катализатора до 1,5 масс. % в случае S/Mo/Al₂O₃ за счет более высокой концентрации надкислот и пероксокомплексов в реакционной смеси (Рисунок 30Б). В присутствии катализатора Mo/S/Al₂O₃ можно наблюдать снижение конверсии ДБТ при переходе от 1 до 1,5 масс. %. Можно предположить, что при высоких концентрациях молибдена скорость разложения пероксида водорода при температуре 80°C больше, чем скорость образования активных пероксокомплексов молибдена. Это приводит к быстрому расходованию окислителя и снижению конверсии ДБТ.

При варьировании температур, можно было наблюдать существенные различия между каталитическими системами. При 40°C процесс окисления протекает неэффективно, конверсия ДБТ не достигала 10% для обоих типов катализаторов. Данный эффект обусловлен совокупностью кинетических и физико-химических факторов. Во-первых, согласно литературным данным [203], генерация активных надкислот требует преодоления определенного энергетического барьера, достижимого лишь при повышенных температурах. Во-вторых, ключевую роль играет гидрофильная природа сульфогрупп поверхности катализатора. Поэтому при пониженных температурах происходит агрегация частиц катализатора в водной фазе

окислителя, что вызывает диффузионные ограничения, вследствие чего процесс окисления практически не протекает.

Повышение температуры реакции до 60 и 80°C ускоряет массоперенос, идет более быстрая десорбция воды с поверхности катализатора, что облегчает диффузию молекул ДБТ к активным центрам катализатора. Уже за 20 минут в присутствии обоих катализаторов при 60°C можно получить 100% конверсию ДБТ.

При варьировании мольного соотношения окислитель/ДБТ наблюдается экстремум в случае обеих каталитических систем. При значительном избытке окислителя и как следствие, увеличении объема водной фазы, можно зафиксировать снижение конверсии ДБТ. Этот эффект связан с адсорбцией молекул воды на полярных сульфогруппах катализаторов. При этом конверсия ДБТ в присутствии S/Mo/Al₂O₃ изменяется значительно, вследствие более высокой концентрации сульфогрупп, данная система демонстрирует повышенную чувствительность к избытку воды, что согласуется с литературными данными [204]. В присутствии катализатора Mo/S/Al₂O₃ сохраняется стабильная конверсия ДБТ вне зависимости от количества окислителя и водной фазы в системе. С другой стороны, недостаток окислителя приводит к снижению эффективности процесса для всех систем, лимитируя скорость генерации активных пероксокомплексов молибдена. Таким образом, S/Mo/Al₂O₃ более чувствителен к избытку водной фазы, что также наблюдалось в случае варьирования количества катализатора.

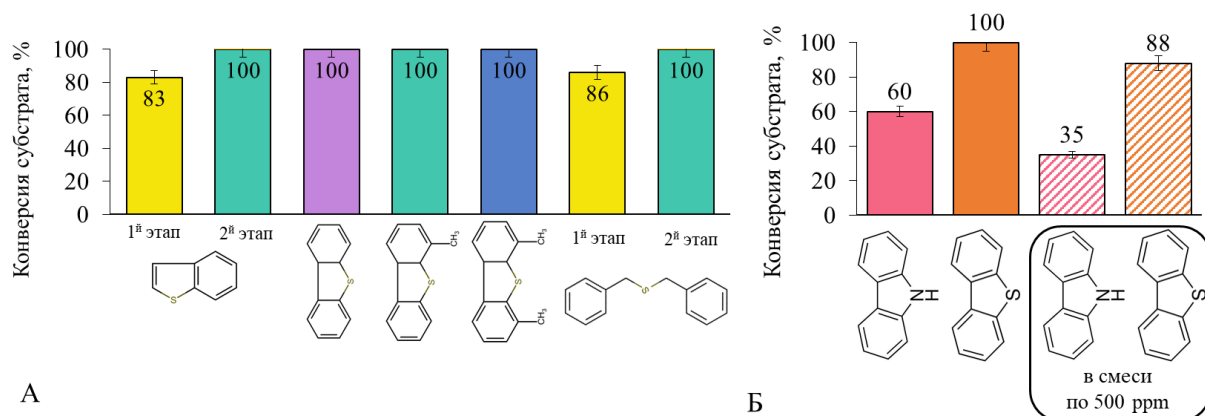


Рисунок 31. А. Проведение процесса окислительной очистки от серосодержащих соединений различных классов, условия окисления: 1 масс. % катализатора S/Mo/Al₂O₃, первая порция H₂O₂ (O/S = 6:1 мольн.), через 10 мин добавляли вторую порцию H₂O₂ (O/S = 6:1 мольн.), 80°C. Б. Окисление смеси ДБТ и карбазола, условия окисления: 1,0 масс. % катализатора S/Mo/Al₂O₃, H₂O₂ : субстрат по 6:1 (мольн.)

На следующем этапе исследований в оптимизированных условиях в присутствии наиболее эффективного катализатора S/Mo/Al₂O₃ была проведена окислительная очистка модельных топлив с различными серосодержащими соединениями (Рисунок 31А). Для всех субстратов с алкильными заместителями полная конверсия была достигнута за одну стадию проведения процесса окисления. Исключением являлся химически более инертный бензотиофен

[199] и дибензилсульфид, для полного окисления которых необходимо проведение двух последовательных стадий окисления. Большее количество окислителя не было введено в реакцию ввиду большей чувствительности к избытку водной фазы катализатора $S/Mo/Al_2O_3$.

Для выбранного наиболее эффективного катализатора $S/Mo/Al_2O_3$ изучали окисление инертного азотсодержащего субстрата – карбазола как в индивидуальном виде, так и в составе смеси с дибензотиофеном (Рисунок 31Б). За 10 минут окисления конверсия карбазола составила 60% в присутствии $S/Mo/Al_2O_3$. Ранее были получены результаты, где конверсия карбазола достигает лишь 40% за 60 мин окисления в присутствии гидрофобного PAF-20- SO_3H -500 и мольном соотношении $H_2O_2:N = 6:1$ (Рисунок 12А), то есть в присутствии катализатора PAF-20- SO_3H -500 конверсия карбазола резко снижалась при избытке окислителя, вследствие чего при окислении смеси серо- и азотсодержащего субстрата конверсия карбазола составляла менее 20% (Рисунок 12В). При этом в случае комбинированного катализатора удастся достичь более высокой конверсии карбазола (35%) в смеси и серосодержащим субстратом, что, по-видимому, может быть связано с более эффективной адсорбцией азотсодержащего субстрата на активных центрах катализатора.

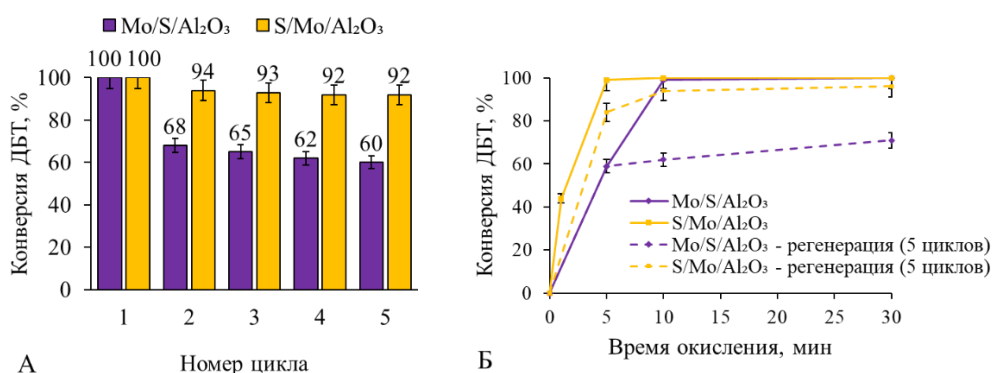


Рисунок 32. Конверсия ДБТ в зависимости от количества циклов после регенерации катализатора, условия окисления: 1 масс. % катализатора $S/Mo/Al_2O_3$, $H_2O_2:S$ 4:1 (мольн.), 10 мин)

При разработке практически применимой каталитической системы важным параметром является оценка стабильности в условиях многократного использования катализатора. Для проверки ресурса синтезированных катализаторов, оба образца были регенерированы и повторно введены в реакцию окисления (Рисунок 32). Согласно полученным данным, в присутствии катализатора $Mo/S/Al_2O_3$ конверсия ДБТ сокращается на 40% уже после первого цикла окисление/регенерация. Напротив, в присутствии $S/Mo/Al_2O_3$ конверсия ДБТ сокращается в пределах 8% за 5 циклов окисление/регенерация. Такая большая разница связана со стабильностью катализатора и вымыванием оксида молибдена с поверхности оксида алюминия в процессе реакции окисления. Для проверки этого тезиса образцы были исследованы с помощью элементного анализа (Таблица 13). Согласно полученным данным, в случае $Mo/S/Al_2O_3$ молибден

вымывается на 50% с поверхности катализатора, тогда как у $S/Mo/Al_2O_3$ активная фаза молибдена стабильно держится на поверхности. Эти данные хорошо коррелируют с данными, полученными в результате каталитических циклов окисления/регенерации. Таким образом, можно сделать вывод, что обработка серной кислотой позволяет не только повысить кислотность катализатора, но и увеличить стабильность в реакции окислительной очистки путем связывания оксида молибдена на поверхности носителя за счет водородных связей.

Таблица 13. Данные элементного анализа исходных образцов и регенерированных катализаторов

Образец	Al, масс. %	S, масс. %	Mo, масс. %
Mo/S/Al ₂ O ₃	48,4	0,6	3,8
Mo/S/Al ₂ O ₃ (после 1 цикла)	48,9	0,5	1,9
S/Mo/Al ₂ O ₃	49,3	1,3	1,8
S/Mo/Al ₂ O ₃ (после 1 цикла)	49,8	1,2	1,7

После исследования катализаторов в окислении модельных топлив с различными серосодержащими соединениям и проверки ресурса каталитической системы – последовательным шагом было перейти к окислению реальной прямогонной дизельной фракции. Для окисления реальной фракции была применена технология двухстадийного окисления, которая обеспечивала максимальную эффективность при работе с модельными смесями. Исходная дизельная фракция характеризовалась высоким содержанием общей серы 10100 ppm (Рисунок 33).

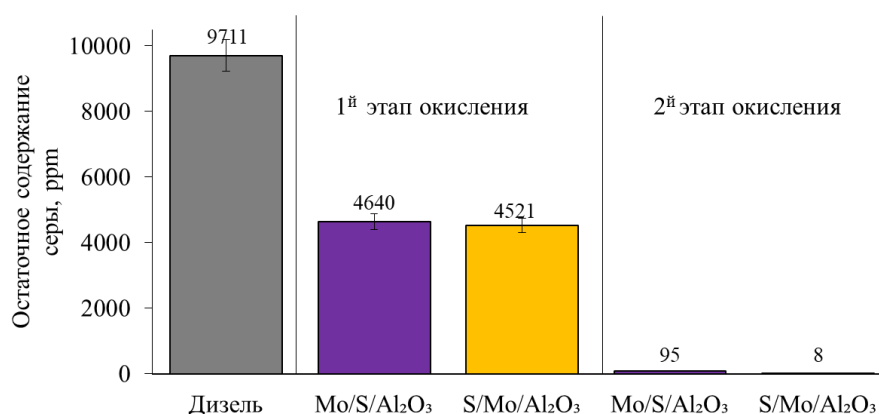


Рисунок 33. Окислительная очистка (окисление + экстракция) прямогонной дизельной фракции, условия окисления: по 5 масс. % катализаторов, $H_2O_2:S$ 2:1 (мольн.), 80°C, 1 этап – 30 мин, 2 этап – 30 мин)

В данной фракции содержание общей серы в 20 раз больше, чем в модельных смесях. Исходя из предыдущих наблюдений, один из катализаторов более чувствителен к избытку водной фазы, поэтому для данного окисления было принято решение брать соотношение окислителя к сере стехиометрическим 2:1. Такой подход позволяет минимизировать адсорбцию

воды на гидрофильных сульфогруппах катализатора, одновременно обеспечивая достаточное количество пероксида водорода для полного окисления серосодержащих соединений в образце.

Анализ дизельной фракции после первого этапа окисления и экстракции выявил снижение общего содержания серы на 50% для обоих катализаторов за первые 30 минут окисления. Предположительно, полное окисление за 1 этап труднодостижимо вследствие присутствия химически инертных производных бензотиофена. В случае модельных топлив с бензотиофеном было проведено второе окисление, такой же подход был использован и в этом эксперименте. После второго цикла окисления и экстракции общее содержание серы были снижено до 8 ppm в присутствии S/Mo/Al₂O₃. В присутствии Mo/S/Al₂O₃, общее остаточное содержание серы составило 95 ppm. Полученная разница в эффективности прямо коррелирует с различиями в кислотных свойствах образцов. Катализатор S/Mo/Al₂O₃, обладающий повышенной концентрацией кислотных центров, обеспечивает более эффективное проведение процесса окислительной очистки и координацию серосодержащих молекул. Таким образом, предложенный подход к окислительной очистке с применением двух активных каталитических центров показывает высокий потенциал для масштабирования процесса окислительного обессеривания.

На основании полученных результатов и ранее проведенных исследований предложена схема процесса окисления (Рисунок 34). Учитывая, что пероксокомплексы молибдена образуются очень быстро в присутствии пероксида водорода, можно предположить, что на первой стадии при добавлении окислителя, образуются именно пероксокомплексы молибдена. На второй стадии кислотные центры катализатора координируют серосодержащий субстрат, являющийся слабым основанием Льюиса. Далее серосодержащие соединения окисляются сначала до сульфоксида, а затем до сульфона. Учитывая низкую устойчивость сульфоксидов к окислению, стадия окисления до сульфона протекает достаточно быстро, поэтому сульфоксид не обнаруживается в продуктах реакции.

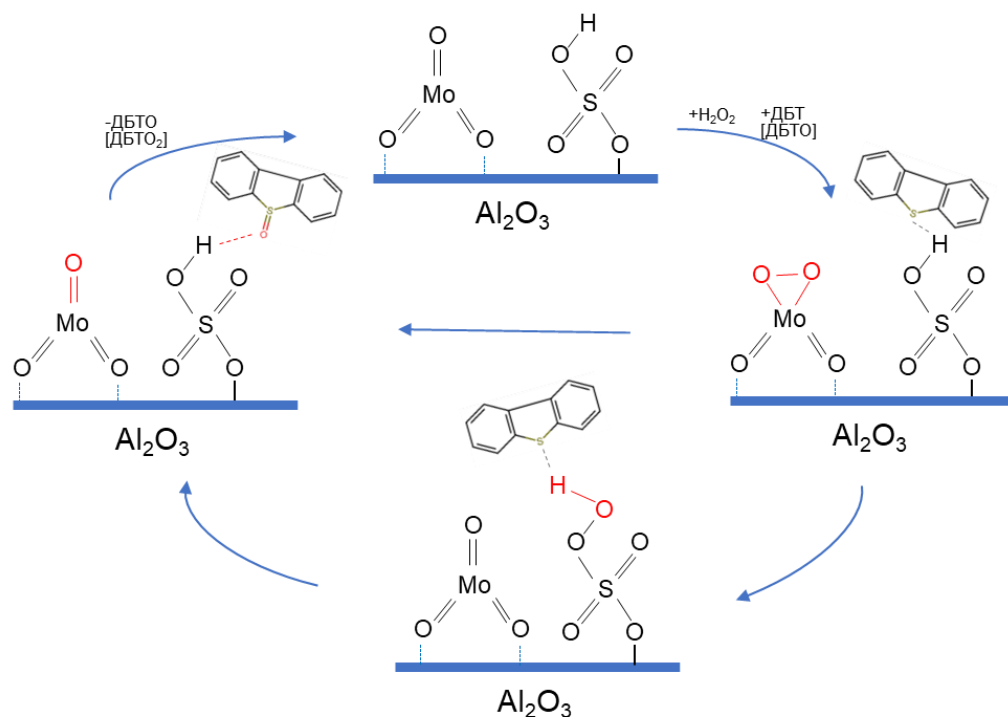


Рисунок 34. Возможная схема окисления для данного типа катализаторов с двумя активными центрами

Таким образом, в данном разделе была разработана серия каталитических систем, синтезированных с варьированием последовательности нанесения различных функциональных групп на промышленно доступный оксид алюминия. Установлено, что последовательность нанесения компонентов значительно влияет на структурные и кислотные характеристики материала, а также на эффективность проведения процесса окислительной очистки в присутствии таких систем. В частности, доказано предположение о возможном синергетическом эффекте от сочетания двух типов активных центров. Установлено, что катализаторы обладают высокой химической стабильностью и сохраняют эффективность на протяжении нескольких циклов окислительной очистки после регенерации катализатора. Комбинация факторов – простота синтеза катализаторов с использованием доступного носителя, высокая эффективность в окислении различных классов серосодержащих соединений, включая реальную прямогонную дизельную фракцию, а также долговечность в условиях многократного использования – открывают новые перспективы для дальнейшего развития процесса окислительной очистки различных нефтяных фракций.

4.4. Окисление гетероатомных субстратов в присутствии катализаторов с гидрофобными свойствами на основе оксида алюминия 10oct/5Mo/S

Сочетание двух типов активных центров позволило существенно сократить время окисления сернистых субстратов. Однако повышение температуры приводит к ускорению протекания побочных процессов, что ведет к снижению селективности и влияет на расход окислителя. Побочные реакции, в свою очередь, приводят к потере ценных углеводородных компонентов.

Опираясь на проведенные исследования, представленные в разделе 4.2, и результаты литературного обзора, снижение температуры может быть достигнуто за счет использования гидрофобных катализаторов. В данном разделе исследовали процесс гидрофобизации полученных на предыдущем этапе высокоэффективных катализаторов на основе оксида алюминия. Такой подход должен помочь снизить температуру реакции за счет снижения агрегации частиц катализатора в избытке водной фазы.

4.4.1. Синтез и физико-химическая характеристика гидрофобизированных катализаторов

Катализаторы синтезировали в нескольких стадий: сначала наносили сульфогруппы и оксид молибдена на поверхность для получения исходного катализатора, описанного в предыдущем разделе. Затем полученные катализаторы с различным содержанием оксида молибдена гидрофобизировали с помощью н-октилтриэтоксисилана (ОТЭС) и н-пропилтриметоксисилана (ПТМС). Конечные катализаторы также содержали разное количество гидрофобизирующего агента (Рисунок 35).

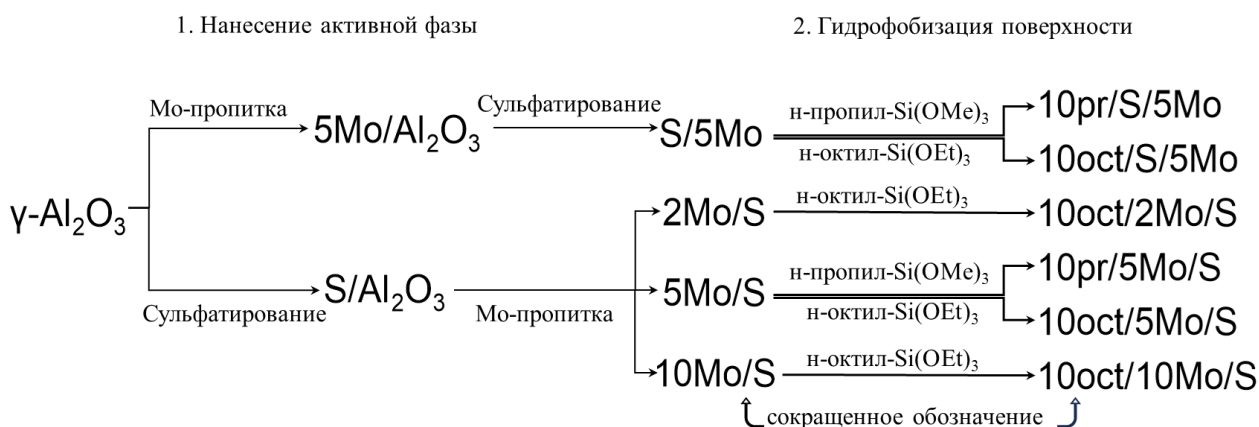


Рисунок 35. Стадии нанесения активных центров катализатора и последующая гидрофобизация поверхности катализаторов

Все полученные образцы были исследованы с помощью комплекса физико-химических методов. Согласно данным элементного анализа (Таблица 14), при нанесении второго компонента активной фазы, первый компонент незначительно вымывался с поверхности оксида алюминия. Кроме того, при гидрофобизации поверхности катализатора, содержание активных

фаз изменялось незначительно, что позволяет предположить, что полярные сульфогруппы не препятствуют нанесению алкилсиланов на поверхность носителя. Важно отметить, что полученные экспериментальные данные по содержанию элементов хорошо согласуются с рассчитанными значениями.

Таблица 14. Данные элементного анализа и текстурные характеристики для образцов носителя и катализаторов

Образец	Элементное содержание, масс. %				
	Al	S	Mo	C	H
γ -Al ₂ O ₃	52,1	-	-	-	-
S/5Mo	48,7	4,2	3,6	-	-
5Mo/S	48,3	2,1	4,9	-	-
10oct/5Mo/S	45,0	1,4	4,6	7,1	1,8
10pr/5Mo/S	45,3	1,3	4,5	6,2	1,3
10oct/S/5Mo	45,0	1,2	4,0	6,7	1,7
10pr/S/5Mo	42,5	1,1	3,8	5,5	1,1
10oct/2Mo/S	44,3	0,9	1,6	7,3	2,0
10oct/10Mo/S	40,3	1,1	7,2	6,7	1,6

На кривых ТГА видно (Рисунок 36А), что после 100°C происходит разрушение как сульфогрупп на поверхности катализатора, так и алкилсиланов. Потеря массы у конечных катализаторов близка к рассчитанной, что также может подтвердить успешность нанесения алкилсиланов на поверхность катализатора. Важно отметить, что качественный анализ с помощью ИК спектроскопии (Рисунок 36Б) также позволяет предположить успешность нанесения алкилсиланов на поверхность. В области волновых чисел от 1209 до 1155 см⁻¹ можно увидеть характерные полосы колебаний, которые могут быть отнесены к алкилсилановым группам, привитым к атому кремния на поверхности катализатора [205]. Также отчетливо видны полосы антисимметричных колебаний групп CH₃ при 2962 см⁻¹, антисимметричных колебаний групп CH₂ при 2925 см⁻¹ и симметричных колебаний CH₂ групп 2855 см⁻¹ [206]. Исходя из полученных данных методом CHNS-анализа, ИК-спектроскопии и ТГА, можно предположить успешное нанесение на поверхность катализатора гидрофобизирующих агентов.

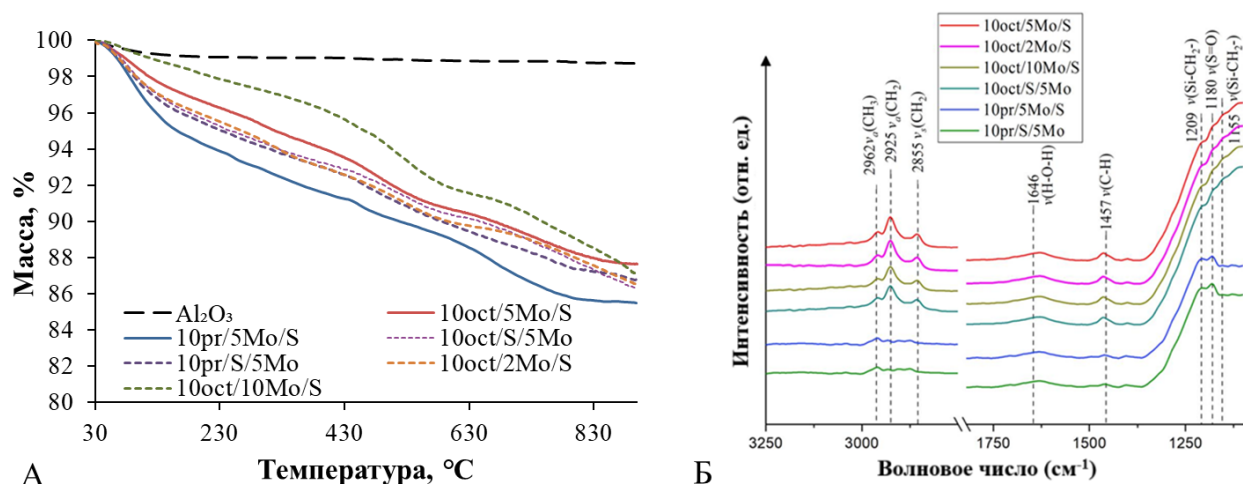


Рисунок 36. А. Результаты термогравиметрического анализа синтезированных образцов. Б. ИК-спектры синтезированных образцов

Согласно результатам низкотемпературной адсорбции-десорбции аммиака по мере модификации носителя активными фазами и гидрофобизирующими алкилсиланами, общая площадь поверхности образца уменьшается (Таблица 15), что может свидетельствовать об успешном нанесении алкилсиланов на поверхность катализатора. В целом, сохраняется развитая пористая структура, а объем и диаметр пор практически не изменяются. Важно отметить, что полученные данные для исходного оксида алюминия хорошо согласуются с данными литературных источников [207].

Таблица 15. Рассчитанные данные для удельной площади поверхности, объема пор и диаметра пор для ряда синтезированных образцов до модификации, а также конечных катализаторов

Образец	Текстурные характеристики		
	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}$, нм
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	201	0,49	10,0
S/5Mo	182	0,48	9,9
5Mo/S	172	0,47	10,0
10oct/5Mo/S	142	0,37	10,1
10pr/5Mo/S	141	0,41	11,7
10oct/S/5Mo	134	0,35	8,6
10pr/S/5Mo	130	0,31	7,8
10oct/2Mo/S	133	0,37	11,3
10oct/10Mo/S	135	0,36	10,9

На СЭМ-изображениях (Рисунок 37А) видны частицы округлой формы, после нанесения активных фаз и гидрофобизирующих алкилсиланов, форма частиц практически не изменилась, а размер частиц стал несколько меньше [208]. Согласно ПЭМ-изображению (Рисунок 37Б),

катализатора 10oct/5Mo/S, межплоскостное расстояние составляет 0,45 нм, что соответствует плоскости (111) исходного оксида алюминия и свидетельствует о сохранении фазы носителя [209].

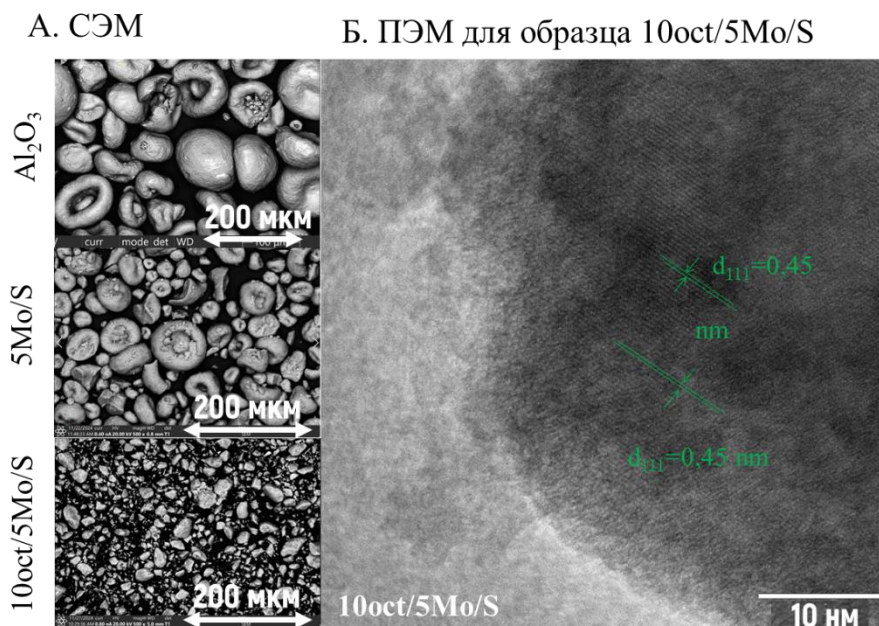


Рисунок 37. А. СЭМ-изображения для исходного γ - Al_2O_3 , промежуточного 5Mo/S и конечного катализатора 10oct/5Mo/S. Б. ПЭМ-изображение для конечного катализатора 10oct/5Mo/S

Согласно элементному картированию (Рисунок 38) по элементам Al, O, C, S, Mo, возможно сравнить образцы исходного оксида алюминия, промежуточного образца с активной фазой и конечного гидрофобного образца после всех стадий модификации.

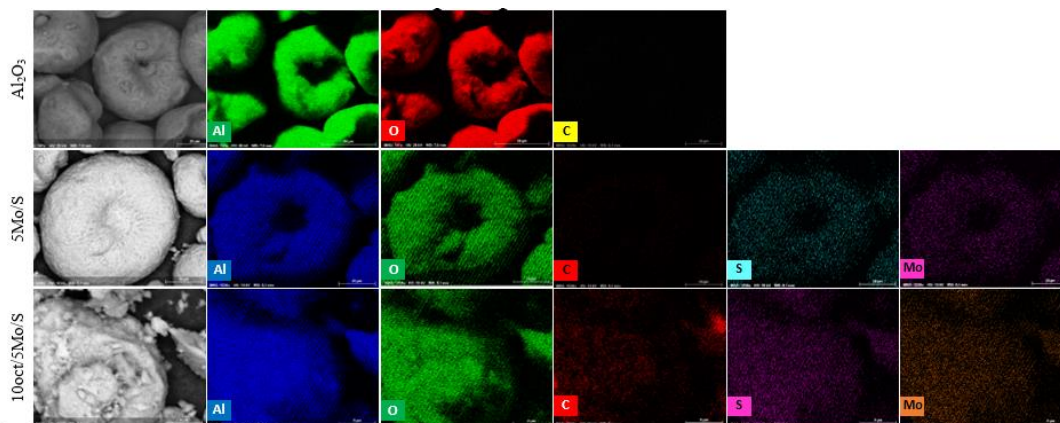


Рисунок 38. Элементное картирование, полученное с помощью СЭМ, для исходного γ - Al_2O_3 , промежуточного 5Mo/S и конечного катализатора 10oct/5Mo/S, представлены элементы Al, O, C, S, Mo

Все образцы содержат равномерно распределенные элементы алюминия и кислорода. Промежуточный 5Mo/S и конечный образец 10oct/5Mo/S содержат равномерно распределенные серу и молибден, что дополнительно подтверждает отсутствие вымывания активной фазы с

поверхности после модификации. Конечный катализатор 10oct/5Mo/S содержит также равномерно распределенный углерод, который не был обнаружен в других образцах.

Гидрофобные свойства промежуточных катализаторов и гидрофобизированных систем изучали путем измерения краевого угла смачивания с каплей воды в додекане (Рисунок 39).

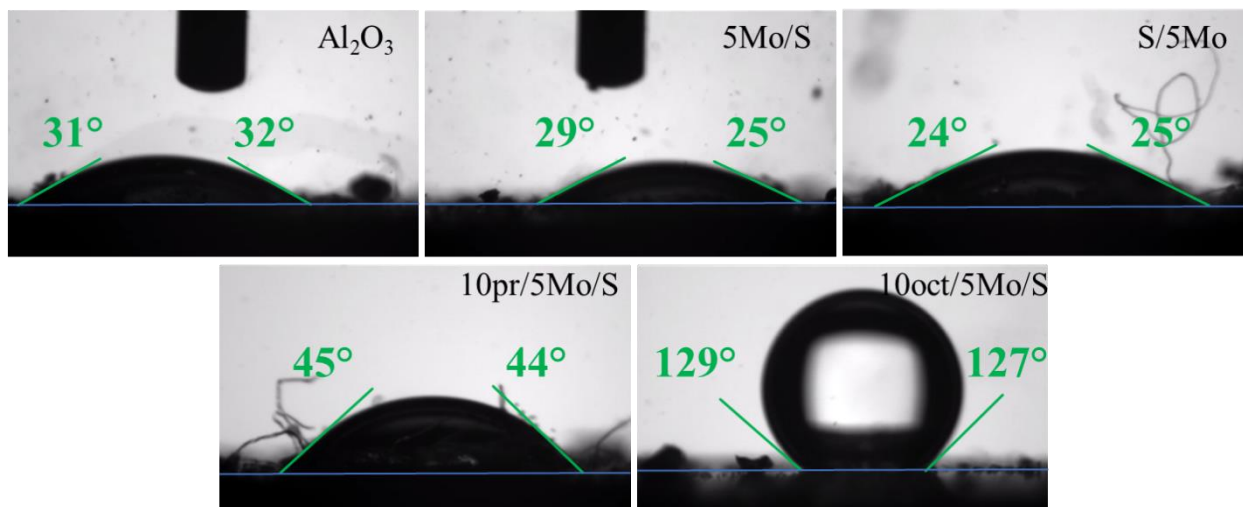


Рисунок 39. Краевые углы смачивания синтезированных образцов

При нанесении полярных активных фаз – сульфогрупп и оксида молибдена, угол смачивания уменьшается относительно исходного оксида алюминия. Важно отметить, что при нанесении пропилсилана и октилсилана, поверхность становится более гидрофобной, и угол смачивания поверхности возрастает. При этом становится видна разница в гидрофобности в зависимости от длины алкилсилана: у образца 10pr/5Mo/S поверхность более гидрофобна, чем поверхность исходного оксида алюминия. Однако, угол смачивания у образца с более длинной алкильной цепочкой 10oct/5Mo/S в 4 раза больше и составляет 128,0°. Как показано в разделе 4.2 для гидрофобизированного галлуазита, можно предположить различные конверсии ДБТ при использовании каталитических систем с разными гидрофобными свойствами.

Таким образом, было проведено комплексное исследование физико-химических свойств синтезированных катализаторов. Было выявлено, что данная методика синтеза позволяет сохранить развитую пористую структуру исходного оксида алюминия и его текстурные характеристики, позволяет равномерно нанести активные фазы и гидрофобизировать поверхность алкилсиланами различной длины цепи. Установлена разница в гидрофобности образцов и зависимость между длиной алкильной цепи модификатора и гидрофобностью поверхности. Для оценки эффективности разработанных материалов на практике, было проведено исследование окисления модельных топлив в присутствии полученных катализаторов.

4.4.2. Окисление модельных смесей серосодержащих соединений

Выбранные каталитические системы были исследованы в реакции окислительной отщипки модельной смеси ДБТ в додекане с исходным содержанием серы 500 ppm (Рисунок 40).

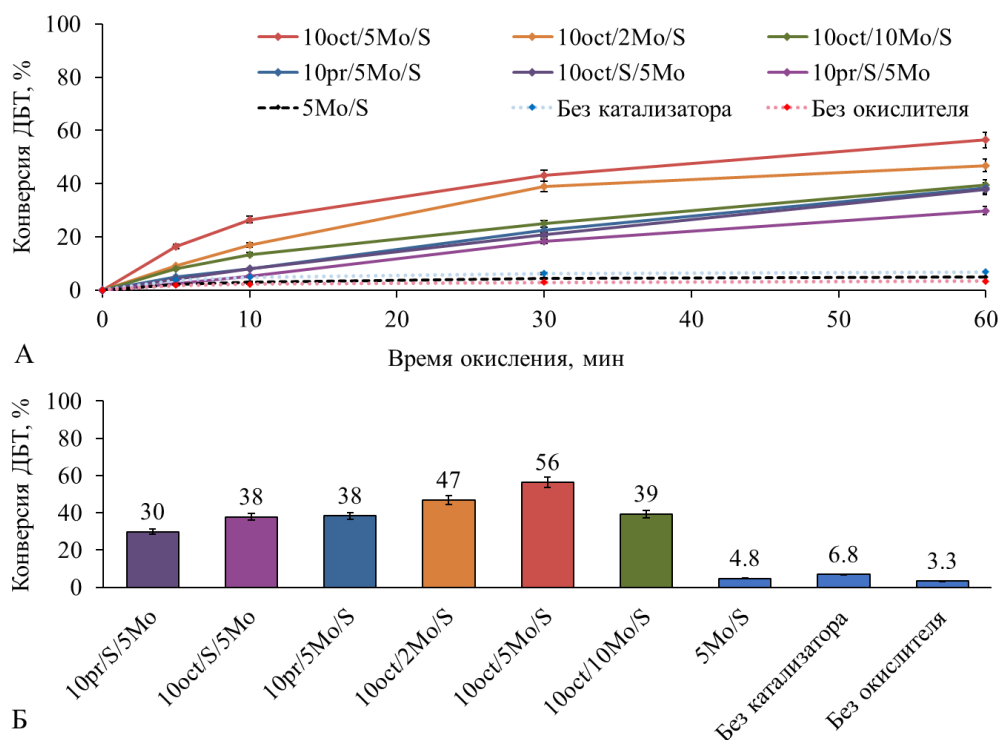


Рисунок 40. А. Варьирование различных каталитических систем и зависимость конверсии ДБТ от выбранного катализатора, условия окисления: 1,0 масс. % катализатора, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}$ 4:1 (мольн.), 25°C). Б. Конверсии ДБТ за 60 мин, условия окисления: 1,0 масс. % катализатора, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}$ 4:1 (мольн.), 25°C)

Температура в данном исследовании гидрофобных каталитических систем была выбрана комнатная. Основываясь на ранее полученных в рамках данной работы результатах для модифицированного галлуазита, предполагалось, что увеличение гидрофобных свойств поверхности будет способствовать повышению устойчивости каталитической системы к агрегации при снижении температуры реакции. Экспериментальные данные подтвердили это предположение: в присутствии гидрофобных образцов уже при 25°C наблюдался существенный рост активности – конверсия ДБТ за 60 мин окисления превышала 30% (Рисунок 40А). В то же время для немодифицированной системы, конверсия ДБТ в аналогичных условиях составила лишь 5%, что фактически соответствует уровню физической адсорбции субстрата в порах катализатора.

Особого внимания заслуживает выявленная зависимость каталитической активности от последовательности нанесения компонентов активной фазы (Рисунок 40Б). Гидрофобизированные системы, синтезированные на основе более полярного S/5Mo, продемонстрировали меньшую эффективность в реакции окисления ДБТ по сравнению с

аналогами, полученными на основе 5Mo/S. Это, по-видимому, обусловлено различиями в полярности поверхности до гидрофобизации, зависящими от порядка модификации. Кроме того, установлено, что содержание молибдена также влияет на конверсию ДБТ. Сравнительный анализ показал, что 10oct/5Mo/S с содержанием молибдена 5 масс. % является оптимальным по сравнению с аналогами 2 и 10 масс. % молибдена.

Независимо от типа используемого прекурсора или содержания молибдена, прослеживается четкая закономерность: образцы, модифицированные алкилсиланами с более длинной углеводородной цепью, обеспечивают существенно более высокую конверсию ДБТ по сравнению с аналогами на основе пропилсилана. Таким образом, повышение гидрофобности поверхности препятствует агрегации частиц катализатора и адсорбции избытка водной фазы, что позволяет улучшить массоперенос неполярного субстрата к активным центрам катализатора и проводить процесс окисления ДБТ уже при комнатной температуре.

При повышении температуры фиксируется заметный рост конверсии ДБТ для обоих типов гидрофобизированных катализаторов (Рисунок 41А). Увеличение температуры до 50°C позволяет достичь полной конверсии субстрата всего за 10 мин реакции. Важно отметить, что негидрофобизированный образец 5Mo/S не работает при сниженных температурах 25 и 40°C, а при нагревании до 50°C конверсия ДБТ за 60 мин достигает лишь значения в 40%. Такой контраст в конверсиях дополнительно позволяет предположить важную роль гидрофобизации поверхности катализатора в обеспечении каталитической активности при пониженных температурах.

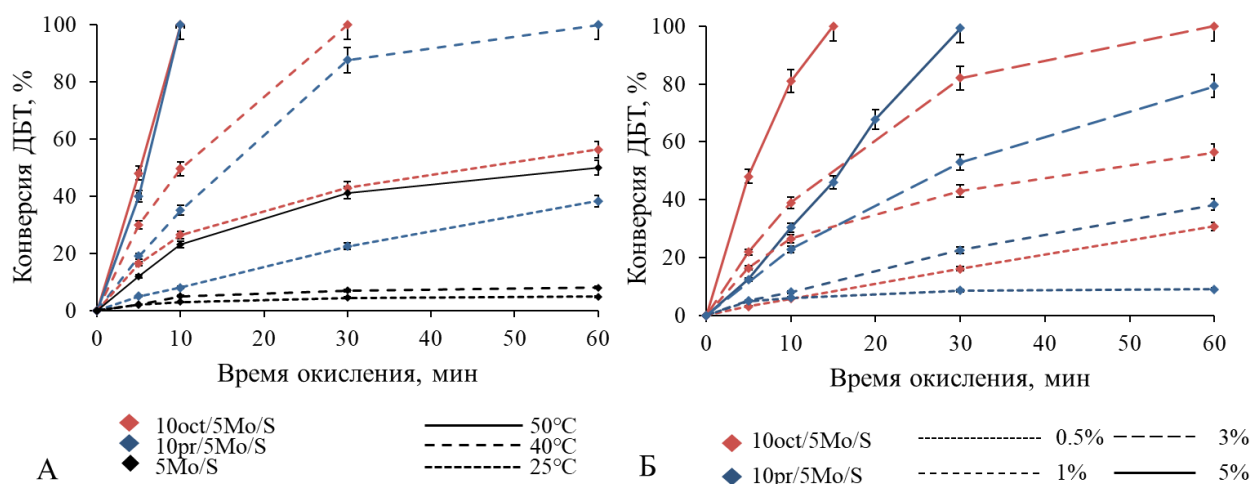


Рисунок 41. А. Влияние температуры реакции на конверсию ДБТ, условия окисления: 1,0 масс. % катализатора, H_2O_2 :S 4:1 (мольн.). Б. Исследование зависимости конверсии ДБТ от загрузки катализатора, диапазон дозировки катализатора от 0,5 до 3 масс. %, условия окисления: H_2O_2 :S 4:1 (мольн.), 25°C)

Несмотря на то, что в настоящей работе впервые продемонстрирована возможность эффективного окисления ДБТ при комнатной температуре в присутствии катализаторов на

основе оксида алюминия, для оптимизации процесса необходимо детально изучить влияние ключевых параметров реакции на конверсию дибензотиофена. Результаты варьирования количества катализатора (Рисунок 41Б) выявили прямую зависимость конверсии ДБТ от загрузки катализатора: чем больше содержание катализатора в реакционной системе, тем больше образуется пероксокомплексов в единицу времени, тем выше конверсия ДБТ. Установлено, что в присутствии 5 масс. % катализатора 10oct/5Mo/S полная конверсия субстрата достигается уже через 15 мин проведения процесса.

В предыдущих разделах данной работы уже отмечалась корреляция между степенью гидрофобности катализатора и его устойчивостью к избытку водной фазы окислителя. По результатам варьирования количества окислителя (Рисунок 42), можно увидеть ту же закономерность: что более гидрофобный образец 10oct/5Mo/S продемонстрировал меньшую чувствительность к увеличению объема водной фазы: при повышении мольного соотношения окислитель/субстрат до 16:1 конверсия не только не снижалась, но и показала прирост на 12%. Напротив, в присутствии образца 10pr/5Mo/S, при увеличении количества окислителя, конверсия ДБТ постепенно снижается, что может быть связано с адсорбцией полярной воды на активных центрах катализатора при проведении окислительной очистки при комнатной температуре. Вероятной причиной этого эффекта является конкурентная адсорбция молекул воды на активных центрах катализатора, что вызывает агрегацию частиц в водной фазе и как следствие, замедление реакции. Таким образом, в этом разделе дополнительно можно подтвердить зависимость степени гидрофобности и чувствительности к водной фазе в реакции окислительной очистки в присутствии водной фазы пероксида водорода в качестве окислителя.

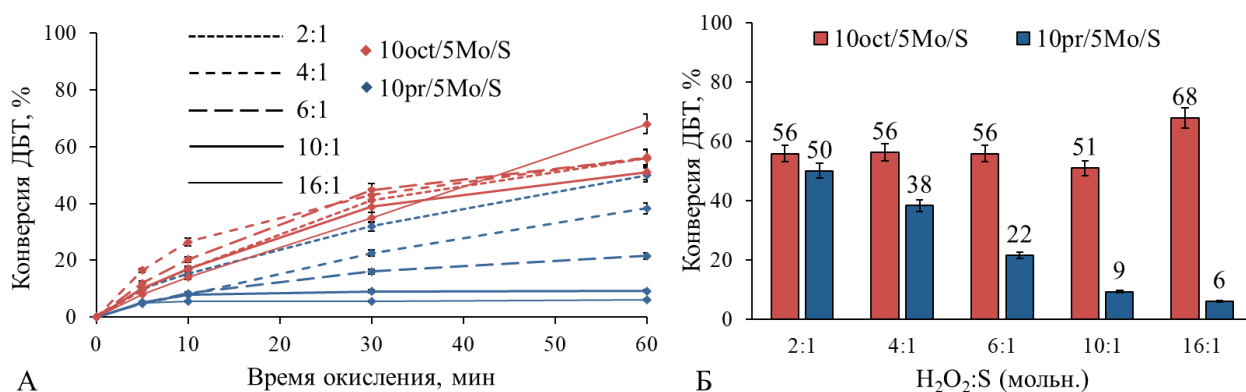


Рисунок 42. А. Исследование чувствительности гидрофобизированных катализаторов при комнатной температуре 25°C к избытку водной фазы окислителя на примере катализаторов 10oct/5Mo/S и 10pr/5Mo/S, 1,0 масс. % катализатора. Б. Конверсии ДБТ после проведения окислительной очистки в течение 60 мин

При окислении ряда серосодержащих соединений, которые могут содержаться в реальной топливной фракции, было показано, что наличие метильных заместителей в ДБТ снижает конверсию этого субстрата (Рисунок 43А). При окислении ряда азотсодержащих соединений,

было показано, в присутствии 10oct/5Mo/S за 30 мин окисляется 53% хинолина, 34% карбазола и 18% пиридина (Рисунок 43Б). Вместе с тем, принципиальная новизна полученных результатов заключается в успешном осуществлении процесса при комнатной температуре 25°C. В литературе практически отсутствуют сведения об окислении химически более инертных соединений, таких как бензотиофены и стерически затрудненные метилзамещенные дибензотиофены, а также азотсодержащие соединения в мягких условиях. В присутствии наиболее эффективного катализатора 10oct/5Mo/S удается достичь значимых показателей окисления трудноокисляемых серо- и азотсодержащих субстратов: конверсии за 60 мин реакции превышают значения в 20%. Таким образом, впервые показана возможность окисления ряда различных серо- и азотсодержащих соединений, которые могут присутствовать в реальной нефтяной фракции при 25°C.

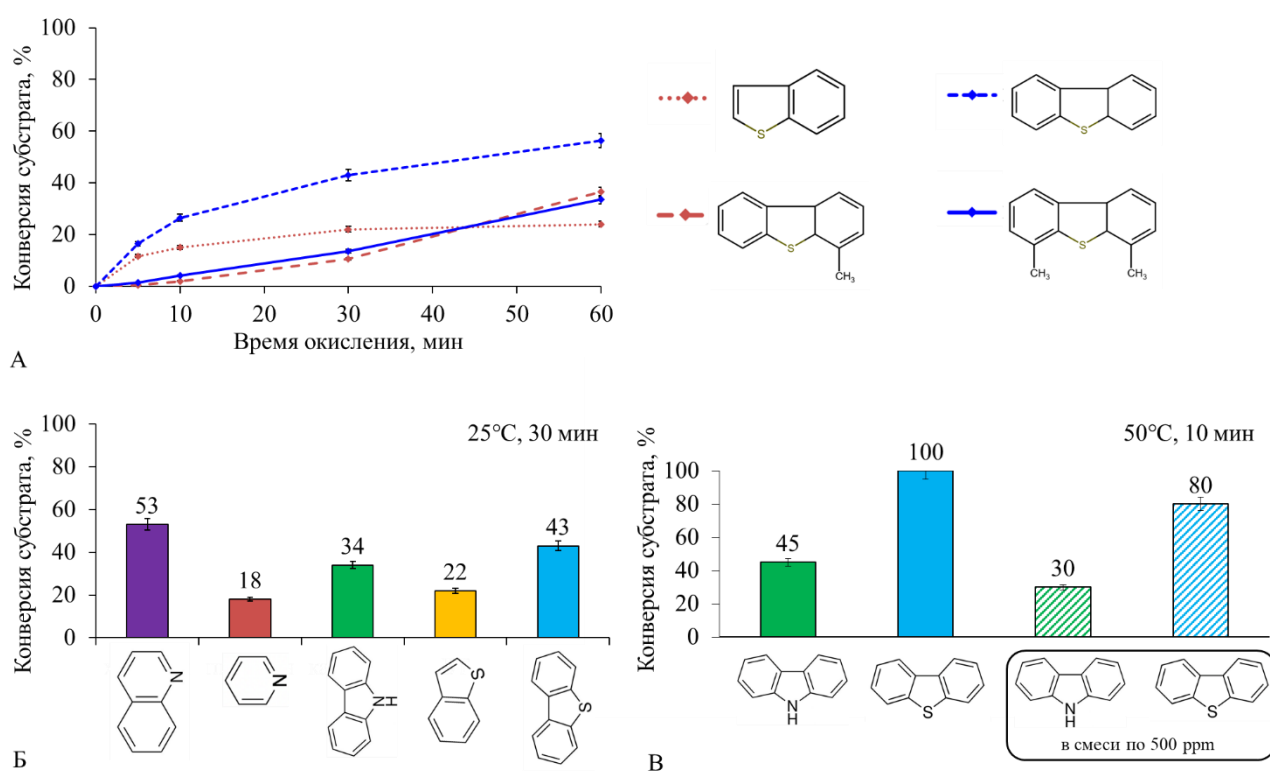


Рисунок 43. А. Окисление при 25°C трудноокисляемых серосодержащих субстратов, моделирующих реальное топливо, условия окисления: 1,0 масс. % катализатора 10oct/5Mo/S, H₂O₂:S 4:1 (мольн.). Б. Окисление модельных топлив с различными азот- и серосодержащими субстратами, 25°C, H₂O₂:субстрат 4:1 мольн., 1,0 масс. % 10oct/5Mo/S, 30 мин. В. Окисление смеси ДБТ и карбазола, условия окисления: 1,0 масс. % катализатора 10oct/5Mo/S, 50°C, H₂O₂ : субстрат по 4:1 (мольн.)

При повышении температуры окисления до 50°C, конверсия карбазола увеличивается до 45% за 10 мин окисления (Рисунок 43В). Такие результаты были получены впервые в присутствии гидрофобизированного катализатора 10oct/5Mo/S, ранее при 50°C в присутствии PAF-20-SO₃H-500 конверсия карбазола достигала 25% за 60 мин окисления.

Катализатор 10oct/5Mo/S был исследован в окислительной очистке смеси азотсодержащего карбазола и серосодержащего ДБТ. Следует отметить, что применение гидрофобизированного катализатора позволяет уменьшить разницу в конверсии карбазола при окислении индивидуального субстрата и в составе смеси и дибензотиофеном, что возможно связано с уменьшением конкурентной адсорбции полярных молекул окислителя. Так, в смеси конверсия карбазола достигает 30% при температуре 50°C уже за 10 мин, что является лучшим результатом среди изученных катализаторов. Таким образом, применение гидрофобизированных катализаторов позволяет смягчить условия окисления (температура, время реакции) для серо- и азотсодержащих субстратов в качестве индивидуальных компонентов и в смеси.

При переходе от модельных систем к окислению реальных нефтяных фракций, ключевым параметром является селективность окисления. На основании литературного обзора, можно предположить, что снижение температуры процесса приводит к снижению побочных реакций, тем самым повышая селективность по серосодержащим соединениям. Для проверки этого предположения в данной работе проводили окисление модельных смесей, содержащих ДБТ и конкурирующий углеводородный субстрат, который может содержаться в реальном топливе.

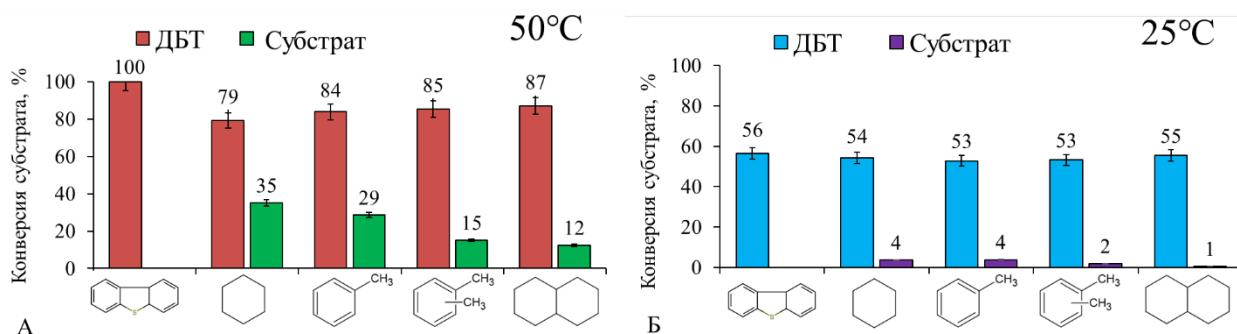


Рисунок 44. Окислительная очистка в течение 60 мин модельных топлив с конкурирующими субстратами, которые могут выступать компонентами реальных топлив, условия окисления: 1,0 масс. % катализатора 10oct/5Mo/S, H₂O₂:S 4:1 (мольн.), 50°C (Б), 25°C (В)

Результаты подтверждают значительное влияние температуры на проведение процесса. При 50°C (Рисунок 44Б) наблюдается активное окисление конкурирующих компонентов, что приводит к снижению конверсии ДБТ на более чем 15%. В противоположность к этому при проведении процесса при 25°C (Рисунок 44В), конверсия углеводородных субстратов не превышала более 5%, что может быть связано с физической адсорбцией субстрата в порах, тогда как эффективность окисления ДБТ сохранялась на высоком уровне. Таким образом, установлено, что мягкое окисление при комнатной температуре позволяет эффективно удалять серосодержащие соединения без разрушения ценных углеводородных компонентов топлива.

При проведении окислительной очистки дизельной фракции в присутствии наиболее эффективной каталитической системы 10oct/5Mo/S, были получены следующие результаты (Рисунок 45).

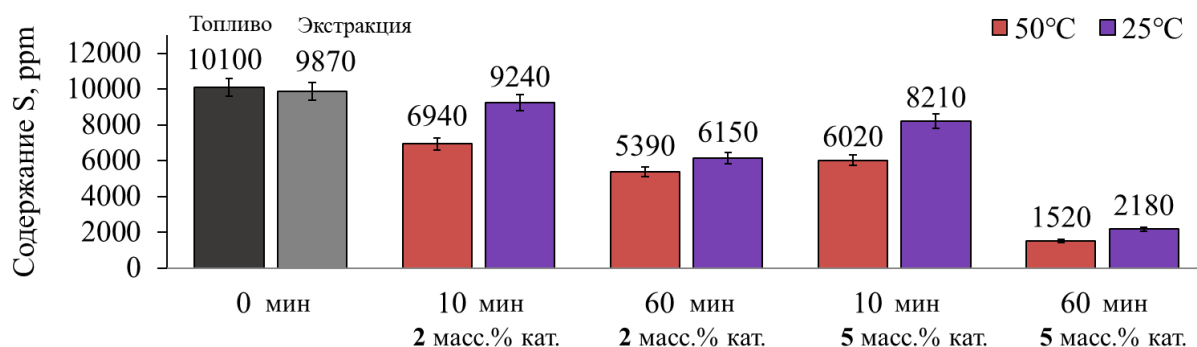


Рисунок 45. Влияние загрузки катализатора на остаточное содержание серы при окислительной очистке прямогонной дизельной фракции, условия окисления: 2,0 или 5,0 масс. % катализатора 10oct/5Mo/S, H_2O_2 :S 4:1 (мольн.), 1 мл CH_3CN добавляли к 5 мл топлива

Уже в течение первых 10 мин реакции при загрузке катализатора 2 масс. % окисляется большая часть серосодержащих соединений. Увеличение длительности проведения процесса до 60 мин окисления, способствует росту конверсии и снижению остаточного содержания серы, однако общая эффективность окислительной очистки при обеих температурах достигала лишь 40-50%. Такое ограничение, по-видимому, связано со сложным составом и наличием стерически затрудненных серосодержащих соединений, которые более инертны к окислению в выбранных условиях.

Как было замечено ранее, увеличение количества катализатора позволяет повысить конверсию серосодержащих соединений, так как в единицу времени в реакции образуется больше пероксокомплексов для окисления субстратов. Увеличение количества катализатора до 5 масс. % приводит к закономерному росту конверсии и снижению содержания серы, глубина обессеривания достигала 78%.

Повторное использование катализатора 10oct/5Mo/S в процессе окислительной очистки модельной смеси (Рисунок 46А) выявило изменение в эффективности окисления: конверсия ДБТ после второго цикла снижается на 10%, а после третьего цикла еще на 3%, после чего система выходит на плато и сохраняет стабильные значения конверсии в течение последующих трех циклов окисления-регенерации. Аналогичная тенденция прослеживается и при работе с реальной дизельной фракцией, наблюдается постепенное снижение степени обессеривания (Рисунок 46Б).

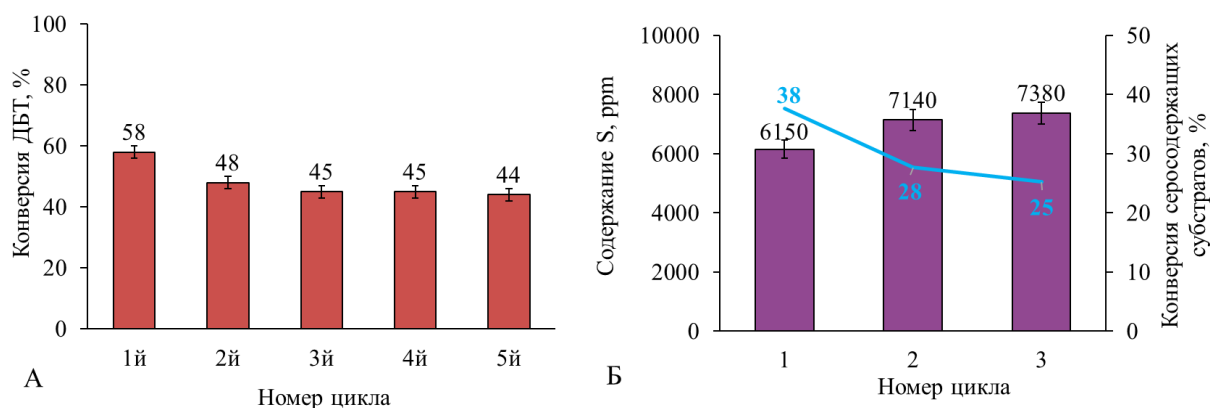


Рисунок 46. Оценка устойчивости гидрофобного катализатора 10oct/5Mo/S в многократном процессе окисление-регенерация при 25°C, H₂O₂:S 4:1 (мольн.), 60 мин. А. ДБТ в додекане, 1,0 масс. % катализатора. Б. реальная дизельная фракция, 2,0 масс. % катализатора

Наблюдаемое снижение конверсии, по-видимому, может быть связано с вымыванием части активного компонента, однако последующая стабилизация свидетельствует о том, что оставшаяся активная фаза в виде оксид молибдена более прочно связана с поверхностью носителя, вероятно за счет образования водородных связей с сульфогруппами.

Таблица 16. Данные элементного анализа и текстурные характеристики для исходного катализатора 10oct/5Mo/S и после 1 и 5 цикла окисления

Образец 10oct/5Mo/S	Элементное содержание, масс. %				
	Al	S	Mo	C	H
Исходный	45,0	1,4	4,6	7,1	1,8
После 1 цикла	45,1	1,3	3,9	7,5	2,2
После 5 цикла	45,3	1,3	3,8	7,4	2,3

Для выяснения причины наблюдаемого снижения конверсии, катализатор после 1 и 5 цикла был повторно исследован с помощью элементного анализа (Таблица 16). Согласно полученным данным, после первой регенерации содержание молибдена сокращается до 3,9 масс. %, так как предположительно, молибден частично может вымываться с поверхности катализатора. Однако в последующих циклах конверсия ДБТ оставалась неизменной, а содержание молибдена изменилось незначительно.

В данной работе была предположена возможная схема окислительной очистки в присутствии каталитической системы с двумя компонентами и гидрофобизированной поверхностью (Рисунок 47).

На первом этапе образуются пероксокомплексы молибдена [210] после взаимодействия с окислителем пероксидом водорода. Затем кислотные центры сульфогрупп координируют серосодержащий субстрат. Серосодержащие субстраты окисляются до соответствующего сульфоксида, а затем очень быстро до сульфона и десорбируются с поверхности катализатора.

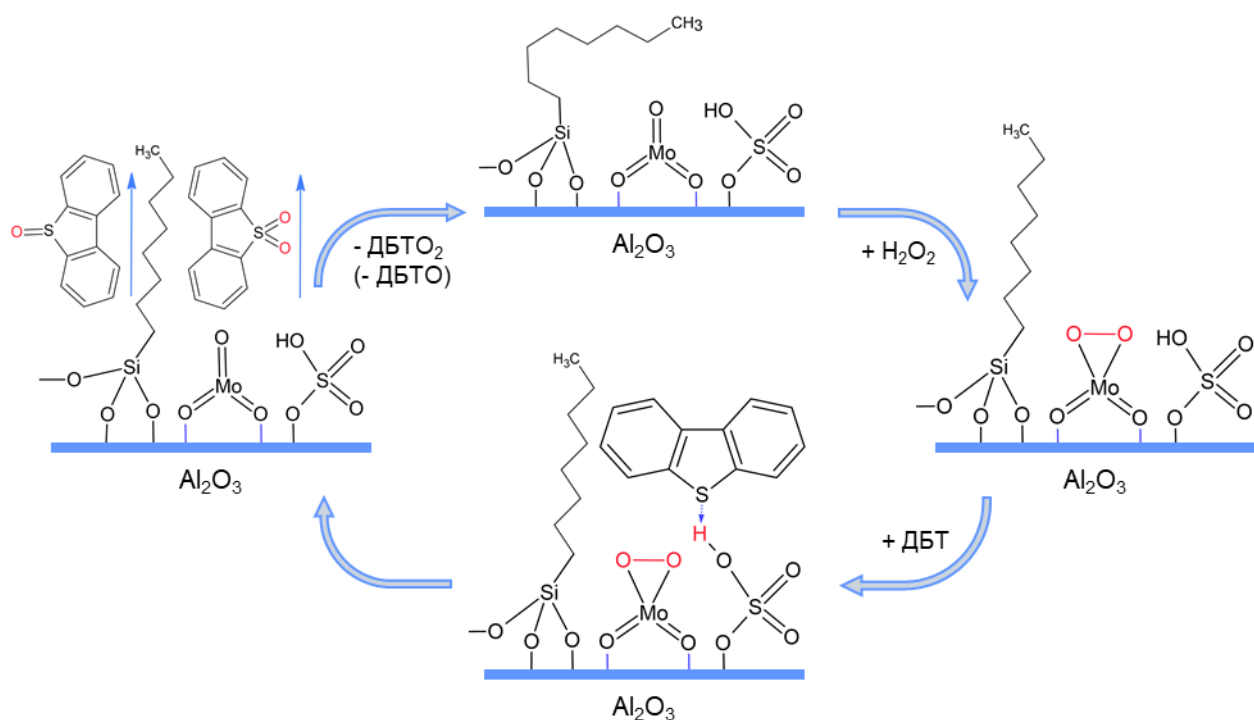


Рисунок 47. Возможная схема окислительной очистки модельного топлива от ДБТ с в присутствии каталитической системы на основе Al_2O_3

Исследование гидрофобизированных каталитических систем на основе оксида алюминия продемонстрировало важную роль гидрофобности поверхности в достижении эффективных процессов при пониженных температурах. Увеличение гидрофобных свойств путем варьирования длины алкильных цепей алкилсиланов и оптимизации содержания молибдена позволило разработать высокоэффективный катализатор, в присутствии которого появилась возможность проводить окислительную очистку при комнатной температуре.

При исследовании каталитической системы в окислительной очистке реальной дизельной фракции, была показана возможность снижения остаточного содержания серы до 78%. Катализатор устойчив в течение 5 циклов окисления-регенерация, а предложенные подходы могут впоследствии быть использованы для разработки промышленных образцов высокоэффективных катализаторов для проведения глубокой очистки углеводородного сырья.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Разработаны каталитические системы на основе пористых ароматических каркасов, содержащих сульфогруппы в качестве активных центров, для окисления как индивидуальных серо- и азотсодержащих соединений, так и их смесей. Установлено, что катализатор PAF-20-SO₃H 500 обеспечивает 95% конверсию наиболее инертного карбазола за 10 минут при 80°C и эффективно катализирует окисление смесей серо- и азотсодержащих субстратов.
- Синтезированы молибденсодержащие катализаторы на основе природного алюмосиликата галлуазита, гидрофобизированного алкилсиланами с различной длиной углеродной цепи, для окисления серосодержащих соединений в мягких условиях. Установлено, что увеличение длины алкильного компонента повышает гидрофобность поверхности и краевой угол смачивания до 137,6 °, что предотвращает агрегацию частиц катализатора и улучшает доступность активных центров. Достигнута полная конверсия дибензотиофена при сниженной температуре 40°C за 30 минут в присутствии катализатора C₈-Hal-Mo.
- Разработаны катализаторы на основе сульфатированного оксида алюминия с оксидом молибдена путем последовательной модификации носителя. Установлен синергетический эффект от сочетания двух типов активных центров, обеспечивающий ускоренное окисление гетероатомных субстратов. Оптимизированный катализатор S/Mo/Al₂O₃ позволяет достичь 100% конверсии дибензотиофена в модельном топливе за 5 минут при 80°C и снизить содержание общей серы в реальном топливе с 10100 ppm до 8 ppm.
- Установлено, что гидрофобизация поверхности каталитических систем на основе сульфатированного оксида алюминия с оксидом молибдена позволяет проводить эффективное окисление индивидуальных серо- и азотсодержащих соединений и их смесей в мягких условиях. Разработанный катализатор 10oct/5Mo/S проявляет высокую активность уже при комнатной температуре, обеспечивая полную конверсию дибензотиофена за 15 минут и снижение содержания общей серы в реальной дизельной фракции на 78% за 60 мин.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки связаны с расширением ряда объектов исследования с высоким содержанием серы, включая керосиновые фракции и вакуумный газойль, проведением экспериментов окислительной очистки в проточной системе с анализом остаточного содержания как серы, так и азота, разработка эффективных подходов к извлечению продуктов реакции для последующего масштабирования процесса в промышленных условиях.

6. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

3-МБТ – 3-метилбензотиофен

4,6-ДМДБТ – 4,6-диметилдibenзотиофен

4-МДБТ – 4-метилдibenзотиофен

ВЕТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера, согласно теории физической адсорбции

ВЈН – Метод Barrett-Joyner-Halenda расчета распределения пор по размерам

МСМ-41 – Mobil Composition of Matter №41 (мезопористый силикат)

MOF – metal-organic frameworks (металлоорганические каркасные материалы)

РАF – пористый ароматический каркас

ppm – parts per million (миллионные доли)

SBA-15 – Santa Barbara Amorphous-15 (мезопористый силикат)

t-BuOOH – трет-бутилгидропероксид

UiO-66 – цирконийсодержащий металлоорганический каркас

ZIF-8 – Zeolitic Imidazolate Framework-8 (имидазолат цинка)

АПТЭС – 3-аминопропилтриэтоксисилан

АСЭ-2 – анализатор серы рентгеновский энергодисперсионный

БТ – бензотиофен

ДБТ – дибензотиофен

ДБТО – сульфоксид дибензотиофена

ДБТО₂ – сульфон дибензотиофена

ИК-Фурье спектроскопия – метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье

масс. % – массовые проценты

MeДБТ – метилдibenзотиофен

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

ОТЭС – n-октилтриэтоксисилан

ПОМ – полиоксометаллаты

ПТМС – n-пропилтриметоксисилана

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТПД – термопрограммируемая десорбция

7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arzyaeva N.V., Akopyan A.V., Zasypalov G.O., Klimovsky V.A., Poliakov M.V., Glotov A.P. Hydrophobic molybdenum catalysts supported on halloysite nanotubes for highly efficient oxidative desulfurization of fuels in mild conditions // *Applied Clay Science*. – 2025. – vol. 276. – P. 107930.
2. Arzyaeva N.V., Mustakimov R.E., Nikolaevich G.V., Salnikov K.S., Novikov A.A., Vutolkina A.V., Akopyan A.V. Room temperature oxidative desulfurization in the presence of new hydrophobic catalysts based on sulfated alumina // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2026. – vol. 153. – P. 759–772.
3. Akopyan A.V., Arzyaeva N.V., Mustakimov R.E., Vutolkina A.V. New Approach to Ultrafast Oxidative Desulfurization in the Presence of Sulfated Alumina-Based Catalysts // *Energy and Fuels*. – 2024. – vol. 38, № 9. – P. 8021–8034.
4. Akopyan A.V., Kulikov L.A., Bazhenova M.A., Arzyaeva N.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Bronsted Acidic Catalysts Based on the Porous Aromatic Framework for Effective Oxidative Denitrogenation // *Energy and Fuels*. – 2023. – vol. 37, № 17. – P. 13250–13259.
5. Loeffler M.C., Li N.C. Role of nitrogen- and sulphur-containing compounds in the ageing of liquid fuels // *Fuel*. – 1985. – vol. 64, № 8. – P. 1047–1053.
6. Sun Y., Zwolińska E., Chmielewski A.G. Abatement technologies for high concentrations of NO_x and SO₂ removal from exhaust gases: A review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2016. – vol. 46, № 2. – P. 119–142.
7. Yang H., Chen J., Fairbridge C., Briker Y., Zhu Y.J., Ring Z. Inhibition of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of substituted dibenzothiophenes in light cycle oil // *Fuel Processing Technology*. – 2004. – vol. 85, № 12. – P. 1415–1429.
8. Hegazi A.H., El-Gayar M.S. Role of non-hydrocarbon constituents in crude oils correlation and heavy fractions processing studies // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – vol. 57, № 10. – P. 838–842.
9. Prado G.H.C., Rao Y., De Klerk A. Nitrogen removal from oil: A review // *Energy and Fuels*. – 2017. – vol. 31, № 1. – P. 14–36.
10. Zhang J., Xu J., Qian J., Liu L. Denitrogenation of straight-run diesel with complexing extraction // *Petroleum Science and Technology*. – 2013. – vol. 31, № 8. – P. 777–782.
11. Chen X., Yuan S., Abdeltawab A.A., Al-Deyab S.S., Zhang J., Yu L., Yu G. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using functional acidic ionic liquids // *Separation and Purification Technology*. – 2014. – vol. 133. – P. 187–193.

12. Zhang A.U., Zhang Q.A., Conrad Z. Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2004. – vol. 42. – P. 614–622.
13. Paucar N.E., Kiggins P., Blad B., De Jesus K., Afrin F., Pashikanti S., Sharma K. Ionic liquids for the removal of sulfur and nitrogen compounds in fuels: a review // *Environmental Chemistry Letters*. – 2021. – vol. 19, № 2. – P. 1205–1228.
14. Kianpour E., Azizian S. Polyethylene glycol as a green solvent for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions // *Fuel*. – 2014. – vol. 137. – P. 36–40.
15. Abro R., Abro M., Gao S., Bhutto A.W., Ali Z.M., Shah A., Chen X., Yu G. Extractive denitrogenation of fuel oils using ionic liquids: A review // *RSC Advances*. – 2016. – vol. 6, № 96. – P. 93932–93946.
16. Paucar N.E., Kiggins P., Blad B., De Jesus K., Afrin F., Pashikanti S., Sharma K. Ionic liquids for the removal of sulfur and nitrogen compounds in fuels: a review // *Environmental Chemistry Letters*. – 2021. – vol. 19, № 2. – P. 1205–1228.
17. Zolotareva D., Zazybin A., Rafikova K., Dembitsky V.M., Dauletbakov A., Yu V. Ionic liquids assisted desulfurization and denitrogenation of fuels // *Vietnam Journal of Chemistry*. – 2019. – vol. 57, № 2. – P. 133–163.
18. Kumar M., Trivedi N., Reddy C.R.K., Jha B. Toxic effects of imidazolium ionic liquids on the green seaweed *Ulva lactuca*: Oxidative stress and DNA damage // *Chemical Research in Toxicology*. – 2011. – vol. 24, № 11. – P. 1882–1890.
19. Wang B., Feng Y., Qi X., Deng M., Tian J., Zhang Q. Designing Explosive Poly(Ionic Liquid)s as Novel Energetic Polymers // *Chemistry - A European Journal*. – 2018. – vol. 24, № 59. – P. 15897–15902.
20. Uerdingen M., Treber C., Balser M., Schmitt G., Werner C. Corrosion behaviour of ionic liquids // *Green Chemistry*. – 2005. – vol. 7, № 5. – P. 321–325.
21. Chen K., Li W., Biney B.W., Li Z., Shen J., Wang Z. Evaluation of adsorptive desulfurization performance and economic applicability comparison of activated carbons prepared from various carbon sources // *RSC Advances*. – 2020. – vol. 10, № 66. – P. 40329–40340.
22. Rangarajan S., Mavrikakis M. DFT Insights into the Competitive Adsorption of Sulfur- and Nitrogen-Containing Compounds and Hydrocarbons on Co-Promoted Molybdenum Sulfide Catalysts // *ACS Catalysis*. – 2016. – vol. 6, № 5. – P. 2904–2917.
23. Ahmed I., Jung S.H. Effective adsorptive removal of indole from model fuel using a metal-organic framework functionalized with amino groups // *Journal of Hazardous Materials*. – 2015. – vol. 283. – P. 544–550.

24. Khan N.A., Uddin N., Choi H., Jung S.H. Adsorptive Denitrogenation of Model Fuel with CuCl₂-loaded Adsorbents: Contribution of II-complexation and Direct Interaction between Adsorbates and Cuprous Ions // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – vol. 121. – P. 11601–1608.
25. Ahmed I., Jung S.H. Effective adsorptive removal of indole from model fuel using a metal-organic framework functionalized with amino groups // *Journal of Hazardous Materials*. – 2015. – vol. 283. – P. 544–550.
26. Sano Y., Choi K.H., Korai Y., Mochida I. Adsorptive removal of sulfur and nitrogen species from a straight run gas oil over activated carbons for its deep hydrodesulfurization // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2004. – vol. 49, № 4. – P. 219–225.
27. Han X., Lin H., Zheng Y. Adsorptive denitrogenation and desulfurization of diesel using activated carbons oxidized by (NH₄)₂S₂O₈ under mild conditions // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2015. – vol. 93, № 3. – P. 538–548.
28. Abedi A., Chitanda J., Dalai A.K., Adjaye J. Synthesis and application of functionalized polymers for the removal of nitrogen and sulfur species from gas oil // *Fuel Processing Technology*. – 2015. – vol. 131. – P. 473–482.
29. Tian F., Sun X., Liu X., Zhang H., Liu J., Guo H., Zhang Y., Meng C. Effective adsorptive denitrogenation from model fuels over yttrium ion-exchanged Y zeolite // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2020. – vol. 28, № 2. – P. 414–419.
30. Narayan R., Nayak U.Y., Raichur A.M., Garg S. Mesoporous silica nanoparticles: A comprehensive review on synthesis and recent advances // *Pharmaceutics*. – 2018. – vol. 10, № 3. – P. 1–28.
31. Sarker M., An H.J., Jung S.H. Adsorptive Removal of Indole and Quinoline from Model Fuel over Various UiO-66s: Quantitative Contributions of H-Bonding and Acid-Base Interactions to Adsorption // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – vol. 122, № 8. – P. 4532–4539.
32. Mondol M.M.H., Ahmed I., Lee H.J., Morsali A., Jung S.H. Metal–organic frameworks and metal–organic framework-derived materials for denitrogenation of liquid fuel via adsorption and catalysis // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2023. – vol. 495. – P. 215382.
33. Huang L., Wang G., Qin Z., Dong M., Du M., Ge H., Li X., Zhao Y., Zhang J., Hu T., Wang J. In situ XAS study on the mechanism of reactive adsorption desulfurization of oil product over Ni/ZnO // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – vol. 106, № 1–2. – P. 26–38.
34. Zhu J., Yu J., Wu P., Liu J., Ji H., Cui P., Chao Y., Zhu W., Liu H., Liu Z. 3D printing of the multifunctional fixed-bed reactor and matched 3D-CeO₂/ATP monolithic adsorbent for adsorption desulfurization // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – vol. 468. – P. 143590.

35. Zhang Z., Jiang H., Liu S., Wang Q., Xu L. Alkylation Performance of Thiophene and Its Derivatives during Olefinic Alkylation of Thiophenic Sulfur in Gasoline // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2006. – vol. 27, № 4. – P. 309–313.
36. Zhang Z., Liu S., Zhu X., Wang Q., Xu L. Modification of H β zeolite by fluorine and its influence on olefin alkylation thiophenic sulfur in gasoline // *Fuel Processing Technology*. – 2008. – vol. 89, № 1. – P. 103–110.
37. Guo B., Wang R., Li Y. The performance of solid phosphoric acid catalysts and macroporous sulfonic resins on gasoline alkylation desulfurization // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – vol. 91, № 11. – P. 1731–1735.
38. Ha Y., Guo B., Li Y. Sensitivity and economic analysis of a catalytic distillation process for alkylation desulfurization of fluid catalytic cracking (FCC) gasoline // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2016. – vol. 91, № 2. – P. 490–506.
39. Yu F.L., Wang Q.Y., Yuan B., Xie C.X., Yu S.T. Alkylation desulfurization of FCC gasoline over organic-inorganic heteropoly acid catalyst // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – vol. 309. – P. 298–304.
40. Wang R., Wan J., Li Y., Sun H. An insight into effect of methanol on catalytic behavior of Amberlyst 35 resins for alkylation desulfurization of fluid catalytic cracking gasoline // *Fuel*. – 2014. – vol. 115. – P. 609–617.
41. Haruna A., Merican Z.M.A., Musa S.G. Recent advances in catalytic oxidative desulfurization of fuel oil – A review // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2022. – vol. 112. – P. 20–36.
42. Bhadra B.N., Jhung S.H. Oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels using metal-organic framework-based/-derived catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – vol. 259. – P. 448–455.
43. Zhu Z., Ma H., Liao W., Tang P., Yang K., Su T., Ren W., Lü H. Insight into tri-coordinated aluminum dependent catalytic properties of dealuminated Y zeolites in oxidative desulfurization // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2021. – vol. 288. – P. 120022.
44. 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. – vol. 264. – P. 118434.
45. Haw K.G., Bakar W.A.W.A., Ali R., Chong J.F., Kadir A.A.A. Catalytic oxidative desulfurization of diesel utilizing hydrogen peroxide and functionalized-activated carbon in a biphasic diesel–acetonitrile system // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – vol. 91, № 9. – P. 1105–1112.

46. Wang G.J., Zhang J.K., Liu Y. Catalytic oxidative desulfurization of benzothiophene with hydrogen peroxide over Fe/AC in a biphasic model diesel-acetonitrile system // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2013. – vol. 30, № 8. – P. 1559–1565.
47. Wan Abu Bakar W.A. The Role of Molybdenum Oxide Based Catalysts on Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel // *Modern Chemistry and Applications*. – 2015. – vol. 03, № 02. – P. 1–5.
48. Kargar H., Ghahramaninezhad M., Shahrak M.N., Balula S.S. An Effective Magnetic Catalyst for Oxidative Desulfurization of Model and Real Fuels: Fe₃O₄/ZIF-8/TiO₂ // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2021. – vol. 317. – P. 110992.
49. Mohammed M.H., Gheni S.A., Hamad K.I., Mohammed A.E., Hmood H.M., Mahomood M.A., Mohammed H.R., Abdulwahab Z.T., Ahmed S.M.R., Hassan A.A. Microporous activated carbon catalyst for an efficient and deactivation resistive supercritical water upgrading process of sour crude oil // *Diamond and Related Materials*. – 2023. – vol. 135. – P. 109887.
50. Xun S., Hou C., Li H., He M., Ma R., Zhang M., Zhu W., Li H. Synthesis of WO₃/mesoporous ZrO₂ catalyst as a high-efficiency catalyst for catalytic oxidation of dibenzothiophene in diesel // *Journal of Materials Science*. – 2018. – vol. 53, № 23. – P. 15927–15938.
51. Cao X., Tong R., Wang J., Zhang L., Wang Y., Lou Y., Wang X. Synthesis of Flower-Like Cobalt–Molybdenum Mixed-Oxide Microspheres for Deep Aerobic Oxidative Desulfurization of Fuel // *Molecules*. – 2023. – vol. 28, № 13. – P. 5073.
52. Trisunaryanti W., Sumbogo S.D., Novianti S.A., Fatmawati D.A., Ulfa M., Nikmah Y.L. ZnO-activated carbon blended as a catalyst for oxidative desulfurization of dibenzothiophene // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*. – 2021. – vol. 16, № 4. – P. 881–887.
53. Ahmed B.S., Hamasalih L.O., Hama Aziz K.H., Omer K.M., Shafiq I. Oxidative Desulfurization of Real High-Sulfur Diesel Using Dicarboxylic Acid/H₂O₂ System // *Processes*. – 2022. – vol. 10, № 11. – P. 2327.
54. Zhang L., Wu S., Liu Y., Wang F., Han X., Shang H. Immobilization of phosphotungstic acid in an amino-containing metal–organic framework for oxidative desulfurization // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2016. – vol. 30, № 8. – P. 684–690.
55. Wang G.J., Zhang J.K., Liu Y. Catalytic oxidative desulfurization of benzothiophene with hydrogen peroxide over Fe/AC in a biphasic model diesel-acetonitrile system // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2013. – vol. 30, № 8. – P. 1559–1565.
56. Gu J., Liu M., Xun S., He M., Wu L., Zhu L., Wu X., Zhu W., Li H. Lipophilic decavanadate supported by three-dimensional porous carbon nitride catalyst for aerobic oxidative desulfurization // *Molecular Catalysis*. – 2020. – vol. 483. – P. 110709.

57. Chen K., Zhang X.M., Yang X.F., Jiao M.G., Zhou Z., Zhang M.H., Wang D.H., Bu X.H. Electronic structure of heterojunction MoO₂/g-C₃N₄ catalyst for oxidative desulfurization // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – vol. 238. – P. 263–273.
58. Chen S., Lu W., Yao Y., Chen H., Chen W. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen catalyzed by carbon fibersupported iron phthalocyanine // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2014. – vol. 111, № 2. – P. 535–547.
59. Jiang W., Xiao J., Dong L., Wang C., Li H., Luo Y., Zhu W., Li H. Polyoxometalate-Based Poly(ionic liquid) as a Precursor for Superhydrophobic Magnetic Carbon Composite Catalysts toward Aerobic Oxidative Desulfurization // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2019. – vol. 7, № 18. – P. 15755–15761.
60. Haw K.G., Bakar W.A.W.A., Ali R., Chong J.F., Kadir A.A.A. Catalytic oxidative desulfurization of diesel utilizing hydrogen peroxide and functionalized-activated carbon in a biphasic diesel–acetonitrile system // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – vol. 91, № 9. – P. 1105–1112.
61. Timko M.T., Schmois E., Patwardhan P., Kida Y., Class C.A., Green W.H., Nelson R.K., Reddy C.M. Response of different types of sulfur compounds to oxidative desulfurization of jet fuel // *Energy and Fuels*. – 2014. – vol. 28, № 5. – P. 2977–2983.
62. Ishihara A., Wang D., Dumeignil F., Amano H., Qian E.W., Kabe T. Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – vol. 279, № 1–2. – P. 279–287.
63. Zhou X.R., Ma H., Fu X.M., Yao C. Bin, Xiao J.Q. Catalytic oxidation of carbazole using t-butyl hydroperoxide over molybdenum catalysts // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2010. – vol. 38, № 1. – P. 75–79.
64. Nunes M.A.G., Mello P.A., Bizzi C.A., Diehl L.O., Moreira E.M., Souza W.F., Gaudino E.C., Cravotto G., Flores E.M.M. Evaluation of nitrogen effect on ultrasound-assisted oxidative desulfurization process // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – vol. 126. – P. 521–527.
65. Hu Z., Yu H.L. Oxidative Denitrification of Diesel by Phosphomolybdic Acid/Hydrogen Peroxide // *Petroleum Science and Technology*. – 2015. – vol. 33, № 9. – P. 968–974.
66. Ogunlaja A.S., Alade O.S. Catalysed oxidation of quinoline in model fuel and the selective extraction of quinoline-N-oxide with imidazoline-based ionic liquids // *Egyptian Journal of Petroleum*. – 2018. – vol. 27, № 2. – P. 159–168.
67. Ogunlaja A.S., Abdul-quadir M.S., Kleyi P.E., Ferg E.E., Watts P., Tshentu Z.R. Towards oxidative denitrogenation of fuel oils: Vanadium oxide-catalysed oxidation of quinoline and adsorptive removal of quinoline-N-oxide using 2,6-pyridine-polybenzimidazole nanofibers // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2019. – vol. 12, № 2. – P. 198–214.

68. Huang J., Yin P. Structural Insights into N6-methyladenosine (m6A) Modification in the Transcriptome // *Genomics, Proteomics and Bioinformatics*. – 2018. – vol. 16, № 2. – P. 85–98.
69. Bhadra B.N., Song J.Y., Uddin N., Khan N.A., Kim S., Choi C.H., Jung S.H. Oxidative denitrogenation with TiO₂@porous carbon catalyst for purification of fuel: Chemical aspects // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – vol. 240. – P. 215–224.
70. Hasan Z., Jeon J., Jung S.H. Oxidative desulfurization of benzothiophene and thiophene with WO_x/ZrO₂ catalysts: Effect of calcination temperature of catalysts // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – vol. 205–206. – P. 216–221.
71. Dai C., Zhang J., Huang C., Lei Z. Ionic Liquids in Selective Oxidation: Catalysts and Solvents // *Chemical Reviews*. – 2017. – vol. 117, № 10. – P. 6929–6983.
72. Ibrahim M.H., Hayyan M., Hashim M.A., Hayyan A. The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – vol. 76. – P. 1534–1549.
73. Montoya Sánchez N., de Klerk A. Autoxidation of aromatics // *Applied Petrochemical Research*. – 2018. – vol. 8, № 2. – P. 55–78.
74. Lv N., Yin J., Fu W., Zhang J., Li Y., Jiang D., Li H., Zhu W. Defect Engineering on Boron Nitride for O₂ Activation and Subsequent Oxidative Desulfurization // *ChemPhysChem*. – 2021. – vol. 22, № 2. – P. 168–177.
75. 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. – vol. 418. – P. 129470.
76. Chen L., Ren J.T., Wang H.Y., Sun M.L., Yuan Z.Y. Engineering a Local Hydrophilic Environment in Fuel Oil for Efficient Oxidative Desulfurization with Minimum H₂O₂ Oxidant // *ACS Catalysis*. – 2023. – vol. 13, № 18. – P. 12125–12133.
77. Eseva E.A., Akopyan A. V., Anisimov A. V., Maksimov A.L. Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Feedstock Using Oxygen as Oxidizing Agent (a Review) // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – vol. 60, № 9. – P. 979–990.
78. Lu L., He J., Wu P., Wu Y., Chao Y., Li H., Tao D., Fan L., Li H., Zhu W. Taming electronic properties of boron nitride nanosheets as metal-free catalysts for aerobic oxidative desulfurization of fuels // *Green Chemistry*. – 2018. – vol. 20, № 19. – P. 4453–4460.
79. Rao T.V., Sain B., Kafola S., Nautiyal B.R., Sharma Y.K., Nanoti S.M., Garg M.O. Oxidative desulfurization of HDS diesel using the aldehyde/molecular oxygen oxidation system // *Energy and Fuels*. – 2007. – vol. 21, № 6. – P. 3420–3424.
80. Yuan B., Li X., Sun Y. A Short Review of Aerobic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuels over Porous Materials // *Catalysts*. – 2022. – vol. 12, № 2. – P. 129.

81. Adhami M., Movahedirad S., Sobati M.A. Oxidative desulfurization of fuels using gaseous oxidants: a review // *Journal of Sulfur Chemistry*. – 2022. – vol. 43, № 6. – P. 685–712.
82. Ding J., Yue Z.M., Sun J., Zhou J.C., Gao J. Properties of ABS/PMMA binary blend and ABS/PMMA/MBS ternary blend: Influence of rubber particle size // *Polymer (Korea)*. – 2016. – vol. 40, № 5. – P. 655–662.
83. Jiang W., An X., Xiao J., Yang Z., Liu J., Chen H., Li H., Zhu W., Li H., Dai S. Enhanced Oxygen Activation Achieved by Robust Single Chromium Atom-Derived Catalysts in Aerobic Oxidative Desulfurization // *ACS Catalysis*. – 2022. – vol. 12, № 14. – P. 8623–8631.
84. Mokhtar W.N.A.W., Bakar W.A.W.A., Ali R., Kadir A.A.A. Optimization of oxidative desulfurization of Malaysian Euro II diesel fuel utilizing tert-butyl hydroperoxide–dimethylformamide system // *Fuel*. – 2015. – vol. 161. – P. 26–33.
85. 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. – vol. 163. – P. 153–161.
86. Vedachalam S., Dalai A.K. Hydrotreating and oxidative desulfurization of heavy fuel oil into low sulfur marine fuel over dual function NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst // *Catalysis Today*. – 2023. – vol. 407. – P. 165–171.
87. Hanafi Y., Szymczyk A., Rabiller-Baudry M., Baddari K. Degradation of poly(ether sulfone)/polyvinylpyrrolidone membranes by sodium hypochlorite: Insight from advanced electrokinetic characterizations // *Environmental Science and Technology*. – 2014. – vol. 48, № 22. – P. 13419–13426.
88. Neiswendee D., Jr., Moniz B., Dixon A. The Oxidation of Methylene and Methyl Groups by Sodium Hypochlorite // *Journal of the American Chemical Society*. – 1959. – vol. 82. – P. 2876–2878.
89. Li W., Cho E.H. Coal desulfurization with sodium hypochlorite // *Energy and Fuels*. – 2005. – vol. 19, № 2. – P. 499–507.
90. Subhan S., Ur Rahman A., Yaseen M., Ur Rashid H., Ishaq M., Sahibzada M., Tong Z. Ultra-fast and highly efficient catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene at ambient temperature over low Mn loaded Co-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts using NaClO as oxidant // *Fuel*. – 2019. – vol. 237. – P. 793–805.
91. Patil R.S., Juvekar V.A., Naik V.M. A polarity switching technique for the efficient production of sodium hypochlorite from aqueous sodium chloride using platinum electrodes // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2014. – vol. 53, № 50. – P. 19426–19437.

92. Dehkordi A.M., Kiaei Z., Sobati M.A. Oxidative desulfurization of simulated light fuel oil and untreated kerosene // *Fuel Processing Technology*. – 2009. – vol. 90, № 3. – P. 435–445.
93. Zhang Y., Wang R. Synthesis of silica@C-dots/phosphotungstates core-shell microsphere for effective oxidative-adsorptive desulfurization of dibenzothiophene with less oxidant // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – vol. 234. – P. 247–259.
94. Dou S.Y., Wang R. The C-Si Janus nanoparticles with supported phosphotungstic active component for Pickering emulsion desulfurization of fuel oil without stirring // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – vol. 369. – P. 64–76.
95. Rajendran A., Cui T.Y., Fan H.X., Yang Z.F., Feng J., Li W.Y. A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – vol. 8, № 5. – P. 2246–2285.
96. Mabate T.P., Maqunga N.P., Ntshibongo S., Maumela M., Bingwa N. Metal oxides and their roles in heterogeneous catalysis: special emphasis on synthesis protocols, intrinsic properties, and their influence in transfer hydrogenation reactions // *SN Applied Sciences*. – 2023. – vol. 5, № 7. – P. 196.
97. Yu X., Han P., Li Y. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene catalyzed by α -MnO₂ nanosheets on palygorskite using hydrogen peroxide as oxidant // *RSC Advances*. – 2018. – vol. 8, № 32. – P. 17938–17943.
98. Lu S.X., Zhong H., Mo D.M., Hu Z., Zhou H.L., Yao Y. A H-titanate nanotube with superior oxidative desulfurization selectivity // *Green Chemistry*. – 2017. – vol. 19, № 5. – P. 1371–1377.
99. Mokhtari B., Akbari A., Omidkhah M. Superior Deep Desulfurization of Real Diesel over MoO₃/Silica Gel as an Efficient Catalyst for Oxidation of Refractory Compounds // *Energy and Fuels*. – 2019. – vol. 33, № 8. – P. 7276–7286.
100. García-Gutiérrez J.L., Fuentes G.A., Hernández-Terán M.E., García P., Murrieta-Guevara F., Jiménez-Cruz F. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al₂O₃-H₂O₂ system: The effect of system parameters on catalytic activity // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – vol. 334, № 1–2. – P. 366–373.
101. Teimouri A., Mahmoudsalehi M., Salavati H. Catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene utilizing molybdenum and vanadium oxides supported on MCM-41 // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – vol. 43, № 31. – P. 14816–14833.
102. Chen Y., Tian Q., Tian Y., Cui J., Wang G. Ultra-deep oxidative desulfurization of fuel with H₂O₂ catalyzed by mesoporous silica-supported molybdenum oxide modified by Ce // *Applied Sciences (Switzerland)*. – 2021. – vol. 11, № 5. – P. 1–15.

103. Alvarez-Amparán M.A., Guillén-Aguilar D., Cedeño-Caero L. MoWFe based catalysts to the oxidative desulfurization of refractory dibenzothiophene compounds: Fe promoting the catalytic performance // *Fuel Processing Technology*. – 2020. – vol. 198. – P. 106233.
104. Tireli A.A., do Rosário Guimarães I., Mello Mattos de Castro G., Gonçalves M.A., de Castro Ramalho T., Guerreiro M.C. Iron and molybdenum mixed oxide supported on Al-PILC for the catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene in simulated diesel fuel // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – vol. 27, № 13. – P. 14963–14976.
105. Liu L.L., Wang L., Xiao X.Y., Yang P., Zhao J., Kortz U. Structural overview and evolution paths of lacunary polyoxometalates // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2024. – vol. 506. – P. 215687.
106. Akopyan A., Eseva E., Polikarpova P., Kedalo A., Vutolkina A., Glotov A. Deep oxidative desulfurization of fuels in the presence of Brønsted acidic polyoxometalate-based ionic liquids // *Molecules*. – 2020. – vol. 25, № 3. – P. 536.
107. Ding Y., Zhu W., Li H., Jiang W., Zhang M., Duan Y., Chang Y. Catalytic oxidative desulfurization with a hexatungstate/aqueous H₂O₂/ionic liquid emulsion system // *Green Chemistry*. – 2011. – vol. 13, № 5. – P. 1210–1216.
108. Du D.Y., Qin J.S., Li S.L., Su Z.M., Lan Y.Q. Recent advances in porous polyoxometalate-based metal-organic framework materials // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – vol. 43, № 13. – P. 4615–4632.
109. Silva D.F., Viana A.M., Santos-Vieira I., Balula S.S., Cunha-Silva L. Ionic Liquid-Based Polyoxometalate Incorporated at ZIF-8: A Sustainable Catalyst to Combine Desulfurization and Denitrogenation Processes // *Molecules*. – 2022. – vol. 27, № 5. – P. 1711.
110. Craven M., Xiao D., Kunstmann-Olsen C., Kozhevnikova E.F., Blanc F., Steiner A., Kozhevnikov I. V. Oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by polyoxometalate immobilized on phosphazene-functionalized silica // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – vol. 231. – P. 82–91.
111. Yao Z., Miras H.N., Song Y.F. Efficient concurrent removal of sulfur and nitrogen contents from complex oil mixtures by using polyoxometalate-based composite materials // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2016. – vol. 3, № 8. – P. 1007–1013.
112. Stock N., Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites // *Chemical Reviews*. – 2012. – vol. 112, № 2. – P. 933–969.
113. Kitao T., Zhang Y., Kitagawa S., Wang B., Uemura T. Hybridization of MOFs and polymers // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – vol. 46, № 11. – P. 3108–3133.

114. Oliva González C.M., Kharisov B.I., Kharissova O. V., Serrano Quezada T.E. Synthesis and applications of MOF-derived nanohybrids: A review // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – vol. 46. – P. 3018–3029.
115. Qi Z., Wang Y., Ye C., Chen J., Qiu T. Synergistic effect of –COOH and Zr(IV) with a short distance in Zr-MOFs for promoting utilization of H₂O₂ in oxidative desulfurization // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2022. – vol. 111. – P. 480–489.
116. Zhu C., Zheng M., Liao M., Jiang N., Xiao Y., Liu J., Zhang L., Guo J., Wu H., Yan H. A novel MOF-808 derived material for oxidative desulfurization: the synergistic effect of hydrophobicity and electron transfer // *Dalton Transactions*. – 2024. – vol. 53, № 32. – P. 13454–13468.
117. Fernandes S.C., Leo P., Santos-Vieira I., de Castro B., Cunha-Silva L., Balula S.S. Improving Oxidative Catalytic Efficiency for Fuels Desulfurization Using Hybrid Materials Based in MOF-808@SBA-15 // *ChemCatChem*. – 2024. – vol. 16, № 16. – P. 2400355.
118. Piscopo C.G., Granadeiro C.M., Balula S.S., Bošković D. Metal-Organic Framework-Based Catalysts for Oxidative Desulfurization // *ChemCatChem*. – 2020. – vol. 12, № 19. – P. 4721–4731.
119. Abazari R., Sanati S., Morsali A., Slawin A., Carpenter-Warren C.L. Dual-Purpose 3D Pillared Metal-Organic Framework with Excellent Properties for Catalysis of Oxidative Desulfurization and Energy Storage in Asymmetric Supercapacitor // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2019. – vol. 11, № 16. – P. 14759–14773.
120. Zhou X., Li J., Wang X., Jin K., Ma W. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on molecular oxygen and iron phthalocyanine // *Fuel Processing Technology*. – 2009. – vol. 90, № 2. – P. 317–323.
121. Zhao R., Wang J., Zhang D., Sun Y., Han B., Tang N., Zhao J., Li K. Deep Catalytic Oxidative Desulfurization of Model Fuel Based on Modified Iron Porphyrins in Ionic Liquids: Anionic Ligand Effect // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2017. – vol. 5, № 3. – P. 2050–2055.
122. Pires S.M.G., Simões M.M.Q., Santos I.C.M.S., Rebelo S.L.H., Pereira M.M., Neves M.G.P.M.S., Cavaleiro J.A.S. Biomimetic oxidation of organosulfur compounds with hydrogen peroxide catalyzed by manganese porphyrins // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – vol. 439–440. – P. 51–56.
123. Zhu W., Xu D., Li H., Ding Y., Zhang M., Liu H., Chao Y. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene catalyzed by VO(acac)₂ in ionic liquids at room temperature // *Petroleum Science and Technology*. – 2013. – vol. 31, № 14. – P. 1447–1453.
124. Nehlsen J., Benziger J., Kevrekidis I. Oxidation of aliphatic and aromatic sulfides using sulfuric acid // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2006. – vol. 45, № 2. – P. 518–524.

125. Gao H., Guo C., Xing J., Zhao J., Liu H. Extraction and oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by a Brønsted acidic ionic liquid at room temperature // *Green Chemistry*. – 2010. – vol. 12, № 7. – P. 1220–1224.
126. Aida T., Funakoshi I., Jenkins P.D. Method of recovering organic sulfur compound from liquid oil // *European Patent Office*. – 1993. – P. 1–10.
127. Tumula V.R., Bondwal S., Bisht P., Pendem C., Kumar J. Oxidation of sulfides to sulfones with hydrogen peroxide in the presence of acetic acid and Amberlyst 15 // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2012. – vol. 107, № 2. – P. 449–466.
128. Haghighat Mamaghani A., Fatemi S., Asgari M. Investigation of influential parameters in deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with hydrogen peroxide and formic acid // *International Journal of Chemical Engineering*. – 2013. – P. 1–10.
129. Yazu K., Yamamoto Y., Furuya T., Miki K., Ukegawa K. Oxidation of dibenzothiophenes in an organic biphasic system and its application to oxidative desulfurization of light oil // *Energy and Fuels*. – 2001. – vol. 15, № 6. – P. 1535–1536.
130. Wei S., He H., Cheng Y., Yang C., Zeng G., Qiu L. Performances, kinetics and mechanisms of catalytic oxidative desulfurization from oils // *RSC Advances*. – 2016. – vol. 6, № 105. – P. 103253–103269.
131. Ye G., Yang Z., Shi G., Huang R., Liu X., Zhang Q., Song R. Synthesis of amorphous titanium isophthalic acid catalyst with hierarchical porosity for efficient oxidative desulfurization of model feed with minimum oxidant // *Separation and Purification Technology*. – 2025. – vol. 354. – P. 128669.
132. Akopyan A. V., Shlenova A.O., Cherednichenko K.A., Polikarpova P.D. Immobilized Multifunctional Ionic Liquids for Highly Efficient Oxidation of Sulfur-Containing Compounds in Model Fuels // *Energy and Fuels*. – 2021. – vol. 35, № 8. – P. 6755–6764.
133. Campos-Martin J.M., Capel-Sanchez M.C., Perez-Presas P., Fierro J.L.G. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2010. – vol. 85, № 7. – P. 879–890.
134. González J., Wang J.A., Chen L.F., Manríquez M.E., Dominguez J.M. Structural Defects, Lewis Acidity, and Catalysis Properties of Mesostructured WO₃/SBA-15 Nanocatalysts // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – vol. 121, № 43. – P. 23988–23999.
135. Xu L., An X., She J., Li H., Zhu L., Zhu W., Li H., Jiang W. Molybdenum-based metal–organic frameworks as highly efficient and stable catalysts for fast oxidative desulfurization of fuel oil // *Separation and Purification Technology*. – 2023. – vol. 326. – P. 124699.

136. 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. – vol. 254. – P. 96–113.
137. He F., Zhang H., Ma W., Yang J., Li X., Zhang H. Size-matched polyoxometalate encapsulated in UiO-66(Zr): an extraordinary catalyst with double active sites for the highly efficient ultra-deep oxidative desulfurization of fuel oil // *New Journal of Chemistry*. – 2021. – P. 19432–19438.
138. Jin W., Tian Y., Wang G., Zeng D., Xu Q., Cui J. Ultra-deep oxidative desulfurization of fuel with H₂O₂ catalyzed by molybdenum oxide supported on alumina modified by Ca²⁺ // *RSC Advances*. – 2017. – vol. 7, № 76. – P. 48208–48213.
139. He J., Zhou S., Wu P., Wu Y., He L., Zhu L., Zhu W., Li H. Multi-walled carbon nanotubes coated on defective tungsten oxide for deep oxidative desulfurization of diesel fuels // *Fuel Processing Technology*. – 2022. – vol. 236. – P. 107399.
140. Liu Y., Chu J., Lian L., Chen X., An S., Hong L., Wang D., Chen W. Ultrafast Oxidative Desulfurization of Diesel Fuels by Mass Transfer Enhancement of Polyoxometalate Modified Alumina Catalysts // *Energy & Fuels*. – 2021. – vol. 35, № 3. – P. 2110–2120.
141. Zheng H.-Q., Zeng Y.-N., Chen J., Lin R.-G., Zhuang W.-E., Cao R., Lin Z.-J. Zr-Based Metal–Organic Frameworks with Intrinsic Peroxidase-Like Activity for Ultradeep Oxidative Desulfurization: Mechanism of H₂O₂ Decomposition // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – vol. 58, № 10. – P. 6983–6992.
142. Shen C., Wang Y.J., Xu J.H., Luo G.S. Oxidative desulfurization of DBT with H₂O₂ catalysed by TiO₂/porous glass // *Green Chemistry*. – 2016. – vol. 18, № 3. – P. 771–781.
143. Nunes M.A.G., Mello P.A., Bizzi C.A., Diehl L.O., Moreira E.M., Souza W.F., Gaudino E.C., Cravotto G., Flores E.M.M. Evaluation of nitrogen effect on ultrasound-assisted oxidative desulfurization process // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – vol. 126. – P. 521–527.
144. Wang Y.-Z., Li Z.-Z., Liu Z.-W., Shi X.-Y. Heterogenous carboxyl-functionalized bilayer ionic liquids/polyoxometalate catalysts for extractant-free oxidative desulfurization // *Journal of Molecular Liquids*. – 2023. – vol. 373. – P. 121245.
145. Xiao Y., Jiang N., Liao M., Pi X., Zhang Z., Peng C., Zhang L., Wu H., Guo J. Hydrophobic Modification of Halloysite Nanotubes Loaded with a Small Amount of Tungsten Oxide for Efficient Oxidative Desulfurization // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2024. – vol. 16, № 46. – P. 63470–63481.
146. Zuo P., Liu Y., Jiao J., Ren J., Wang R., Jiao W. Ultrafine W₂C well-dispersed on N-doped graphene: Extraordinary Catalyst for Ultrafast Oxidative Desulfurization of High Sulfur Liquid Fuels. 118791 p.

147. Rezvani M.A., Ardeshiri H.H., Aghasadeghi Z. Extractive–Oxidative Desulfurization of Real and Model Gasoline Using (gly)3H[SiW12O40]•CoFe2O4 as a Recoverable and Efficient Nanocatalyst // *Energy & Fuels*. – 2023. – vol. 37, № 3. – P. 2245–2254.
148. Ali Rezvani M., Noori Oghoulbeyk Z., Khandan S., Gabriel Mazzei H. Synthesis and characterization of new nano organic-inorganic hybrid (TBA)4PW11Fe@TiO2@PVA as a promising phase-transfer catalyst for oxidative desulfurization of real fuel // *Polyhedron*. – 2020. – vol. 177. – P. 114291.
149. Guan S., Li Z., Xu B., Wu J., Wang N., Zhang J., Han J., Guan T., Wang J., Li K. Cyclodextrin-based deep eutectic solvents for efficient extractive and oxidative desulfurization under room temperature // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – vol. 441. – P. 136022.
150. Rezvani M.A., Ardeshiri H.H., Ghafuri H., Hosseini S. Highly oxidative desulfurization of thiophenic model fuels and real gasoline by Keggin-type heteropolyanion immobilized on polyaniline and chitosan as an efficient organic–inorganic nanohybrid catalyst // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2023. – vol. 140, № 24. – P. 1–13.
151. Xing X.-X., Guo H.-L., Feng T., He T.-M., Zhu W.-S., Li H.-M., Pang J.-Y., Bai Y., Dang D.-B. Design and Synthesis of Amphiphilic Catalyst [C16mim]5VW12O40Br and Its Application in Deep Desulfurization with Superior Cyclability at Room Temperature // *Inorganic Chemistry*. – 2023. – vol. 62, № 14. – P. 5780–5790.
152. Ghahramaninezhad M., Ahmadpour A. A new simple protocol for the synthesis of nanohybrid catalyst for oxidative desulfurization of dibenzothiophene // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – vol. 27, № 4. – P. 4104–4114.
153. Wu C., Sun Z., Ye C., Qi Z., Chen J., Huang Z., Qiu T. Encapsulation of HPW and preparation of composites rich in Zr-defects by manual grinding: Synergistic catalysis for efficient oxidative desulfurization at room temperature // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – vol. 451. – P. 138906.
154. Ogunlaja A.S., Alade O.S. Catalysed oxidation of quinoline in model fuel and the selective extraction of quinoline-N-oxide with imidazoline-based ionic liquids // *Egyptian Journal of Petroleum*. – 2018. – vol. 27, № 2. – P. 159–168.
155. Bhadra B.N., Song J.Y., Uddin N., Khan N.A., Kim S., Choi C.H., Jung S.H. Oxidative denitrogenation with TiO2@porous carbon catalyst for purification of fuel: Chemical aspects // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – vol. 240. – P. 215–224.
156. Faria R.G., Julião D., Balula S.S., Cunha-Silva L. Hf-Based UiO-66 as Adsorptive Compound and Oxidative Catalyst for Denitrogenation Processes // *Compounds*. – 2021. – vol. 1, № 1. – P. 3–14.

157. Subhan S., Yaseen M., Ahmad B., Tong Z., Subhan F., Ahmad W., Sahibzada M. Fabrication of MnO₂ NPs incorporated UiO-66 for the green and efficient oxidative desulfurization and denitrogenation of fuel oils // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – vol. 9, № 3. – P. 105179.
158. Ishihara A., Wang D., Dumeignil F., Amano H., Qian E.W., Kabe T. Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – vol. 279, № 1. – P. 279–287.
159. 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 and Engineering Chemistry Research*. – 2021. – vol. 60, № 25. – P. 9049–9058.
160. Wang C., Li A.R., Ma Y.L. Phosphomolybdic acid niched in the metal-organic framework UiO-66 with defects: An efficient and stable catalyst for oxidative desulfurization // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – vol. 212. – P. 106629.
161. An X., Gao X., Yin J., Xu L., Zhang B., He J., Li H., Li H., Jiang W. MOF-derived amorphous molybdenum trioxide anchored on nitrogen-doped porous carbon by facile in situ annealing for efficient oxidative desulfurization // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – vol. 480. – P. 147879.
162. Wang H., Zhang C., Zhang X., Wang S., Xia Z., Zeng G., Ding J., Ren N. Construction of Fe₃O₄@β-CD/g-C₃N₄ nanocomposite catalyst for degradation of PCBs in wastewater through photodegradation and heterogeneous Fenton oxidation // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – vol. 429. – P. 132445.
163. Zuo P., Chu X., Liu F., Cai X., Li R., Sun Y., Xu Z., Zhang Z., Shen Y., Liu J., Liu Y. In situ growth of ultrasmall MoO₃ nanoparticles into 3D porous reduced graphene oxide for efficient oxidative desulfurization of high-sulfur // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2025. – vol. 13, № 6. – P. 119794.
164. Safaei Mahmoudabadi Z., Rashidi A., Tavasoli A. Synthesis of two-dimensional TiO₂@multi-walled carbon nanotube nanocomposites as smart nanocatalyst for ultra-deep oxidative desulfurization of liquid fuel: Optimization via response surface methodology // *Fuel*. – 2021. – vol. 306. – P. 121635.
165. Yuan M., Yuan H., Xun S., Le R., Huang Y., He M., Zhu L., Zhu W., Li H. VO₂ uniformly supported by 3D g-C₃N₄: A highly effective catalyst for deep oxidative desulfurization // *Fuel*. – 2022. – vol. 319. – P. 123792.

166. Xiao J., Wu L., Wu Y., Liu B., Dai L., Li Z., Xia Q., Xi H. Effect of gasoline composition on oxidative desulfurization using a phosphotungstic acid/activated carbon catalyst with hydrogen peroxide // *Applied Energy*. – 2014. – vol. 113. – P. 78–85.
167. Muhammad T., Ahmad W., Ahmad I., Yaseen M. Integrated oxidative-adsorptive desulfurization of model and real fuel oils over a Zn-impregnated hydroxyapatite-activated carbon (Zn/HA-AC) composite // *Journal of Sulfur Chemistry*. – 2024. – vol. 45, № 2. – P. 217–238.
168. Ghubayra R., Yahya R., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I. V. Oxidative desulfurization of model diesel fuel catalyzed by carbon-supported heteropoly acids: Effect of carbon support // *Fuel*. – 2021. – vol. 301. – P. 121083.
169. Wang P., Wang P., Jiang L., Zou X., Tan H., Zhang P., Li J., Liu B., Zhu G. Confining Polyoxometalate Clusters into Porous Aromatic Framework Materials for Catalytic Desulfurization of Dibenzothiophene // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2020. – vol. 12, № 23. – P. 25910–25919.
170. Rezvani M.A., Khoshkbari Y., Khalafi N., Mirsadri S.A. Synthesis and characterization of new nanocomposite PWLa@GO(gly)@CS as an efficient nanocatalyst for deep oxidation desulfurization of gasoline with excellent recycle performance // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2025. – vol. 177. – P. 114306.
171. Yang H., Jiang B., Sun Y., Zhang L., Huang Z., Sun Z., Yang N. Heterogeneous oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by mesoporous polyoxometallate-based polymeric hybrid // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – vol. 333. – P. 63–72.
172. Wei Y., Li G., Yi Y., Liu J., Guo H. An octane mediated strategy towards Ti-containing HMS-type mesoporous materials incorporated with methyl for high-efficiency oxidative desulfurization // *Fuel*. – 2020. – vol. 280. – P. 118660.
173. Li G., You L., Cheng J., Liu Z., Wu J., Zhang L., Wu H., Guo J. Hydrophobic surface modification of Zr-based metal–organic frameworks with silane for oxidative desulfurization // *Fuel*. – 2025. – vol. 397. – P. 135333.
174. Guo J., Chu L., Yang H., Huang Z., Yang M., Wang G. Amphiphilic halloysite nanotube enclosing molybdenum oxide as nanoreactor for efficient desulfurization of model fuels // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – vol. 451. – P. 138595.
175. Ortiz-Bustos J., Pérez del Pulgar H., Pérez Y., del Hierro I. Enhanced adsorption-catalysis combination for the removal of sulphur from fuels using polyoxometalates supported on amphipathic hybrid mesoporous silica nanoparticles // *Dalton Transactions*. – 2023. – vol. 52, № 30. – P. 10423–10436.

176. 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. – vol. 17, № 16. – P. 4041.
177. Shaker M., Salahinejad E., Ashtari-Mahini F. Hydrophobization of metallic surfaces by means of Al₂O₃-HDTMS coatings // *Applied Surface Science*. – 2018. – vol. 428. – P. 455–462.
178. Castricum H.L., Sah A., Mittelmeijer-Hazeleger M.C., Ten Elshof J.E. Hydrophobisation of mesoporous γ -Al₂O₃ with organochlorosilanes—efficiency and structure // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2005. – vol. 83, № 1–3. – P. 1–9.
179. Franch C., Lammertink R.G.H., Lefferts L. Partially hydrophobized catalyst particles for aqueous nitrite hydrogenation // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – vol. 156–157. – P. 166–172.
180. Rytter E., Salman A. ul R., Tsakoumis N.E., Myrstad R., Yang J., Lögdberg S., Holmen A., Rønning M. Hydrophobic catalyst support surfaces by silylation of γ -alumina for Co/Re Fischer-Tropsch synthesis // *Catalysis Today*. – 2018. – vol. 299. – P. 20–27.
181. Kulikov L.A., Bazhenova M.A., Bolnykh Y.S., Makeeva D.A., Terenina M. V., Kardasheva Y.S., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Alkylation of Guaiacol with Alcohols on Porous Aromatic Frameworks Modified with Sulfo Groups // *Petroleum Chemistry*. – 2022. – vol. 62, № 10. – P. 1195–1203.
182. Kulikov L.A., Akopyan A.V., Polikarpova P.D., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. Catalysts Based on Porous Polyaromatic Frameworks for Deep Oxidative Desulfurization of Model Fuel in Biphasic Conditions // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2019. – vol. 58, № 45. – P. 20562–20572.
183. Verde-Sesto E., Maya E.M., Lozano Á.E., De La Campa J.G., Sánchez F., Iglesias M. Novel efficient catalysts based on imine-linked mesoporous polymers for hydrogenation and cyclopropanation reactions // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – vol. 22, № 47. – P. 24637–24643.
184. Zhang Y., Li B., Ma S. Dual functionalization of porous aromatic frameworks as a new platform for heterogeneous cascade catalysis // *Chemical Communications*. – 2014. – vol. 50, № 62. – P. 8507–8510.
185. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. – 2015. – vol. 87, № 9–10. – P. 1051–1069.

186. Yan Z., Ren H., Ma H., Yuan R., Yuan Y., Zou X., Sun F., Zhu G. Construction and sorption properties of pyrene-based porous aromatic frameworks // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – vol. 173. – P. 92–98.
187. Verde-Sesto E., Pintado-Sierra M., Corma A., Maya E.M., De La Campa J.G., Iglesias M., Sánchez F. First pre-functionalised polymeric aromatic framework from mononitrotetrakis(iodophenyl)methane and its applications // *Chemistry - A European Journal*. – 2014. – vol. 20, № 17. – P. 5111–5120.
188. Yuan Y., Sun F., Ren H., Jing X., Wang W., Ma H., Zhao H., Zhu G. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with a high adsorption capacity for organic molecules // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – vol. 21, № 35. – P. 13498–13502.
189. Houada S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review // *Catalysts*. – 2018. – vol. 8. – P. 1–26.
190. Li N., Gao Y., Zhang X., Yu Z., Shi L., Sun Q. Oxidation of styrene to benzaldehyde by p-toluenesulfonic acid using hydrogen peroxide in the presence of activated carbon // *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*. – 2015. – vol. 36, № 5. – P. 721–727.
191. Leveneur S., Murzin D.Y., Salmi T., Mikkola J.P., Kumar N., Eränen K., Estel L. Synthesis of peroxypropionic acid from propionic acid and hydrogen peroxide over heterogeneous catalysts // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – vol. 147, № 2–3. – P. 323–329.
192. Tan D., Yuan P., Liu D., Du P. Surface Modifications of Halloysite // *Developments in Clay Science*. – 2016. – vol. 7. – P. 167–201.
193. White L.D., Tripp C.P. An infrared study of the amine-catalyzed reaction of methoxymethylsilanes with silica // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2000. – vol. 227, № 1. – P. 237–243.
194. G Theng B.K., Russell M., Churchman G.J., Parfitt R.L. Surface Properties Of Allophane, Halloysite, And Imogolite // *Clays and Clay Minerals*. – 1982. – vol. 30, № 2. P. 143–149.
195. Carli L.N., Daitx T.S., Soares G. V., Crespo J.S., Mauler R.S. The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites // *Applied Clay Science*. – 2014. – vol. 87. – P. 311–319.
196. Zhang A.B., Pan L., Zhang H.Y., Liu S.T., Ye Y., Xia M.S., Chen X.G. Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2012. – vol. 396. – P. 182–188.
197. E. Joussein, B. Delvaux, D.Righi, B.Theng, J . Churchman, S. Petit. Halloysite clay minerals - a review // *Clay Minerals*. – 2005. – vol. 40. – P. 383–426.

198. Vinokurov V.A., Stavitskaya A. V., Chudakov Y.A., Ivanov E. V., Shrestha L.K., Ariga K., Darrat Y.A., Lvov Y.M. Formation of metal clusters in halloysite clay nanotubes // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2017. – vol. 18, № 1. – P. 147–151.
199. Akopyan A. V., Polikarpova P.D., Arzyaeva N. V., Anisimov A. V., Maslova O. V., Senko O. V., Efremenko E.N. Model Fuel Oxidation in the Presence of Molybdenum-Containing Catalysts Based on SBA-15 with Hydrophobic Properties // *ACS Omega*. – 2021. – vol. 6, № 41. – P. 26932–26941.
200. Khokhlova T.D., Vlasenko E. V., Zubareva N.A., Bannykh A.A., Lanin S.N. Sulfation of aluminum oxide and its structure and adsorption characteristics // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2017. – vol. 53, № 4. – P. 645–650.
201. Kim H.I., Park K.H., Mishra D. Sulfuric acid baking and leaching of spent Co-Mo/Al₂O₃ catalyst // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – vol. 166, № 2–3. – P. 1540–1544.
202. García-Sancho C., Jiménez-Gómez C.P., Viar-Antuñano N., Cecilia J.A., Moreno-Tost R., Mérida-Robles J.M., Requies J., Maireles-Torres P. Evaluation of the ZrO₂/Al₂O₃ system as catalysts in the catalytic transfer hydrogenation of furfural to obtain furfuryl alcohol // *Applied Catalysis A: General*. – 2021. – vol. 609. – P. 117905.
203. Polikarpova P.D., Koptelova A.O., Vutolkina A. V., Akopyan A.V. Combined Heterogeneous Catalyst Based on Titanium Oxide for Highly Efficient Oxidative Desulfurization of Model Fuels // *ACS Omega*. – 2022. – vol. 7, № 51. – P. 48349–48360.
204. Akopyan A.V., Shlenova A.O., Polikarpova P.D., Vutolkina A.V. High-Performance Heterogeneous Oxidative Desulfurization Catalyst with Brønsted Acid Sites // *Petroleum Chemistry*. – 2022. – vol. 62, № 6. – P. 636–642.
205. Hardin J.L., Oyler N.A., Steinle E.D., Meints G.A. Spectroscopic analysis of interactions between alkylated silanes and alumina nanoporous membranes // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – vol. 342, № 2. – P. 614–619.
206. Ludwig B. Infrared Spectroscopy Studies of Aluminum Oxide and Metallic Aluminum Powders, Part II: Adsorption Reactions of Organofunctional Silanes // *Powders*. – 2022. – vol. 1, № 2. – P. 75–87.
207. Yuan M., Kong J., Zhao J., Tang R., Tian Y., Qiao Y. Study on the optimized Al₂O₃–SO₃H catalysis for a new formaldehyde recovery process // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – vol. 46, № 76. – P. 37824–37835.
208. Li W., Wang F., Zhang X., Sun M., Hu J., Zhai Y., Lv H., Lv G. Highly dispersed Pd nanoparticles supported on γ -Al₂O₃ modified by minimal 3-aminopropyltriethoxysilane as effective catalysts for 2-ethyl-anthraquinone hydrogenation // *Applied Catalysis A: General*. – 2021. – vol. 619. – P. 118124.

209. Rozita Y., Brydson R., Scott A.J. An investigation of commercial gamma-Al₂O₃ nanoparticles // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – vol. 241. – P. 012096.
210. Shen J., Lv G., Deng J., Su S., Wang F., Xu S., Oussama L., Liu Z. Room-temperature efficient oxidative desulfurization over tungsten doped defective UiO-66 catalyst // Separation and Purification Technology. – 2025. – vol. 364. – P. 132299.