

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Арзьева Нина Валерьевна

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

Специальность 1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

Диссертация подготовлена на кафедре химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Научный **Акопян Аргам Виликович**

руководитель: доктор химических наук

Официальные **Касаикина Ольга Тарасовна**

оппоненты:

доктор химических наук, профессор,
Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Отдел динамики
химических и биологических процессов, лаборатория
жидкофазного окисления, главный научный сотрудник,
заведующая лабораторией

Клюев Михаил Васильевич

доктор химических наук, профессор,
Ивановский государственный университет, Институт
математики, информационных технологий и естественных наук,
кафедра фундаментальной и прикладной химии, профессор

Лядов Антон Сергеевич

кандидат химических наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук, Отдел нефтепереработки и
нефтегазохимии, лаборатории №2 Химии нефти и
нефтехимического синтеза, сектор №1 Химии нефти
им. С.С. Наметкина, заведующий сектором

Защита состоится «18» сентября 2026 г. в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.7 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: 7422990@mail.ru (ученый секретарь)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3971>

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.7,
кандидат химических наук

Н.А. Синикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 перевозок приводит к увеличению объемов добычи сырой нефти. Вместе с тем интенсификация нефтедобычи приводит к истощению традиционных запасов и требует освоения месторождений тяжелой нефти, что влечет возрастание нагрузки на действующие нефтеперерабатывающие заводы из-за повышенного содержания гетероатомных соединений в тяжелой нефти, преимущественно серо- и азотсодержащих субстратов, содержание которых достигает нескольких процентов в сырой нефти. Высокое содержание таких 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 и на окружающую среду продуктов сгорания топлива. Азоторганические соединения также оказывают негативное влияние на качество конечных нефтепродуктов. 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, их присутствие косвенно регулируется содержанием смолистых веществ, термоокислительной стабильностью и стойкостью при хранении и транспортировке.

В связи с этим возрастает актуальность разработки процессов, направленных на снижение содержания серо- и азотсодержащих субстратов в нефтяных фракциях. 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 гетероароматных 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 их смесей. 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 ученых «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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе содержится введение, где обоснована актуальность темы диссертации, изложены научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость результатов исследования.

Во второй главе представлен обзор литературы, который посвящен современному состоянию исследований проблемы окислительной очистки нефтяных фракций от серо- и азотсодержащих соединений. В обзоре подробно описаны рассмотрены механизмы окисления пероксидом водорода в присутствии каталитических систем, проанализировано влияние гидрофобности катализаторов на эффективность окислительной очистки, а также основные способы создания гидрофобных каталитических систем, включая использование пористых ароматических каркасов и гидрофобизацию носителей.

В третьей главе изложена экспериментальная часть, которая содержит данные об использованных в работе реагентах, методиках синтеза гидрофобных пористых ароматических каркасов с сульфогруппами, модифицированного галлуазита и сульфатированного оксида алюминия с оксидом молибдена, процедуре проведения каталитических испытаний в окислительной очистке модельных смесей и реальных дизельных фракций. Также приведено описание использованного оборудования и физико-химических методов исследования катализаторов.

Четвертая глава содержит обсуждение результатов, включающее анализ катализаторов и их активности синтезированных гидрофобных систем в реакциях окислительной очистки от серо- и азотсодержащих субстратов. Последовательно рассмотрены катализаторы на основе пористого ароматического каркаса PAF-20, модифицированного галлуазита $C_8\text{-Hal-Mo}$, сульфатированного оксида алюминия $S/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, а также гидрофобизированного оксида алюминия $10\text{ост}/5\text{Mo}/S$.

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

В качестве катализатора использовали модифицированные сульфо-группами пористые ароматические каркасы (PAF) с гидрофобной природой, высокой удельной площадью поверхности и оптимальным размером пор, что позволяет диффундировать субстрату к активным центрам. Катализаторы изучали в окислении модельных топлив, содержащих индивидуальные серо- и азотсодержащие субстраты.

Синтез и физико-химическая характеристика катализаторов

Для синтеза катализаторов проводили обработку исходного носителя PAF-20 хлорсульфоновой кислотой, по мере увеличения количества которой возрастает содержание

сульфо-групп в катализаторе. Как следствие, содержание серы и кислотность увеличивались, а площадь поверхности уменьшалась (Таблица 1).

Таблица 1 – Текстурные характеристики, элементное содержание серы и кислотность образцов

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

Согласно ПЭМ-изображениям с элементным картированием сульфогруппы равномерно распределены по всему материалу (Рисунок 1).

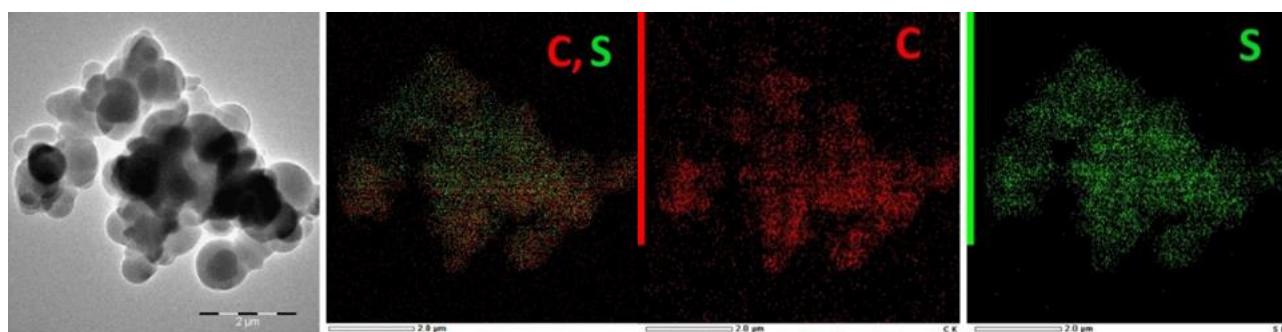


Рисунок 1 – ПЭМ-изображение и изображения элементного картирования образца PAF-20-SO₃H-500

Полученные каталитические системы исследованы на модельных топливах, содержащих серо- и азотсодержащие субстраты.

Окисление модельных топлив серо- и азотсодержащих субстратов

Увеличение количества сульфогрупп в катализаторе приводит к росту конверсии субстратов (Рисунок 2а-б), за счет большего количества образующихся надкислот. Кроме того, конверсия ДБТ при сравнении катализаторов в одинаковых условиях выше, чем у карбазола.

Согласно результатам окисления различных азотсодержащих субстратов в присутствии PAF-20-SO₃H-500 за 10 мин окисляется 100% хинолина, 95% карбазола, а с наименьшей скоростью протекает процесс окисления пиридина, обладающего более низкой электронной плотностью на гетероатоме (Рисунок 2в).

При окислении ДБТ и карбазола в смеси, конверсия ДБТ достигает 75% за 10 мин, однако конверсия карбазола резко снижается до 17%. Полученные результаты коррелируют с данными по окислению индивидуальных субстратов – конверсия дибензотиофена выше, чем у карбазола в одинаковых условиях окисления.

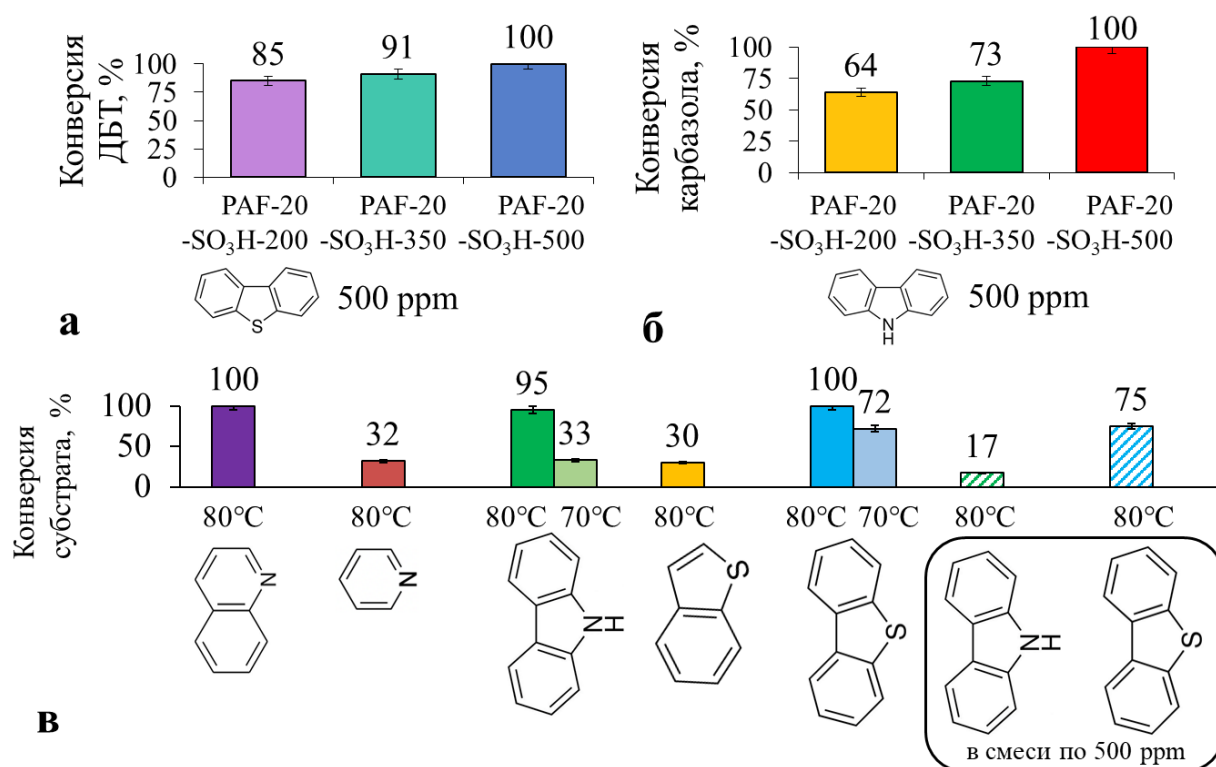


Рисунок 2 – Условия окисления: 2,0 масс. % катализатора, H₂O₂:субстрат 4:1 мольн. **а-б** – сравнение активности катализаторов, 80°C, 30 мин; **в** – окисление модельных топлив с различными азот- и серосодержащими субстратами, 10 мин

Было показано, что гидрофобные носители на примере пористых ароматических каркасов с сульфогруппами позволяют эффективно окислять индивидуальные серо- и азотсодержащие соединения.

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

На втором этапе использовали подход, заключающийся в гидрофобизации полярного носителя алкилсиланами с разной длиной алкильного фрагмента для изучения влияния степени гидрофобизации на эффективность окислительной очистки.

Синтез и физико-химическая характеристика катализаторов

В качестве носителя использовали галлуазит с развитой поверхностью и оптимальным размером пор, достаточным для диффузии молекул гетероатомных субстратов. Предварительно проводили гидрофобизацию исходного галлуазита алкилсиланами (**Рисунок 3**), а затем наносили гептамолибдат-анионы.

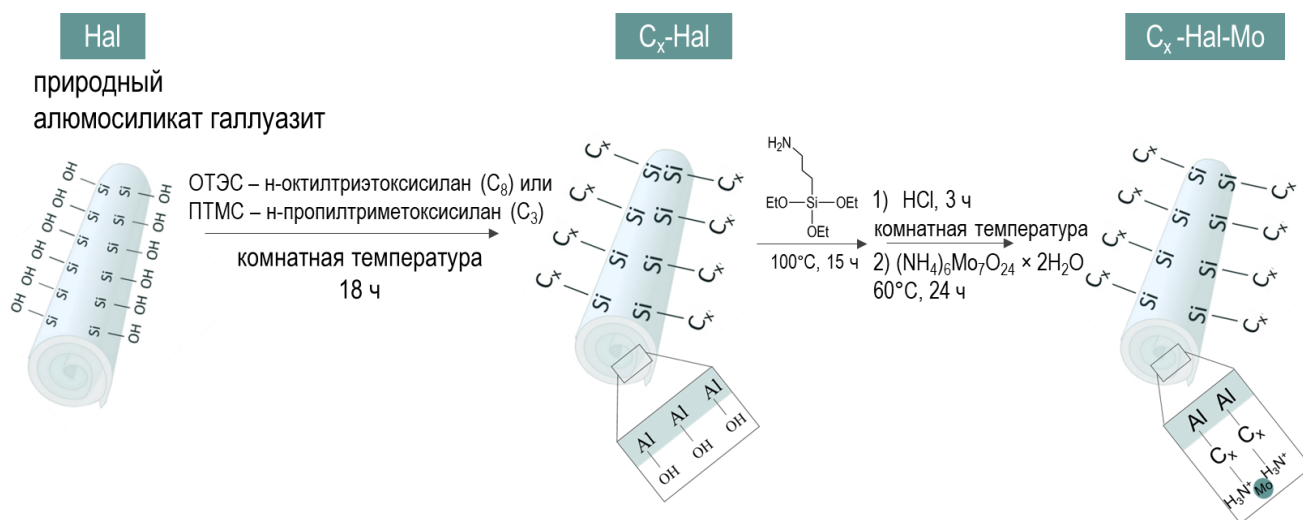


Рисунок 3 – Схема многостадийной модификации поверхности галлуазита

На ИК-спектрах образцов C_3 -Hal и C_8 -Hal (**Рисунок 4а**) присутствуют полосы при 2930 и 2853 cm^{-1} , что может соответствовать валентным колебаниям CH_2 групп алкильного фрагмента. Все характерные для исходного галлуазита полосы сохраняются, что говорит о сохранении структурных особенностей носителя. Это также подтверждается данными термогравиметрического анализа (ТГА) (**Рисунок 4б-в**), потеря массы у образцов соответствует количеству нанесенного модификатора, что дополнительно подтверждает пришивку алкилсиланов на поверхность за счет протекания реакции с ОН-группами носителя.

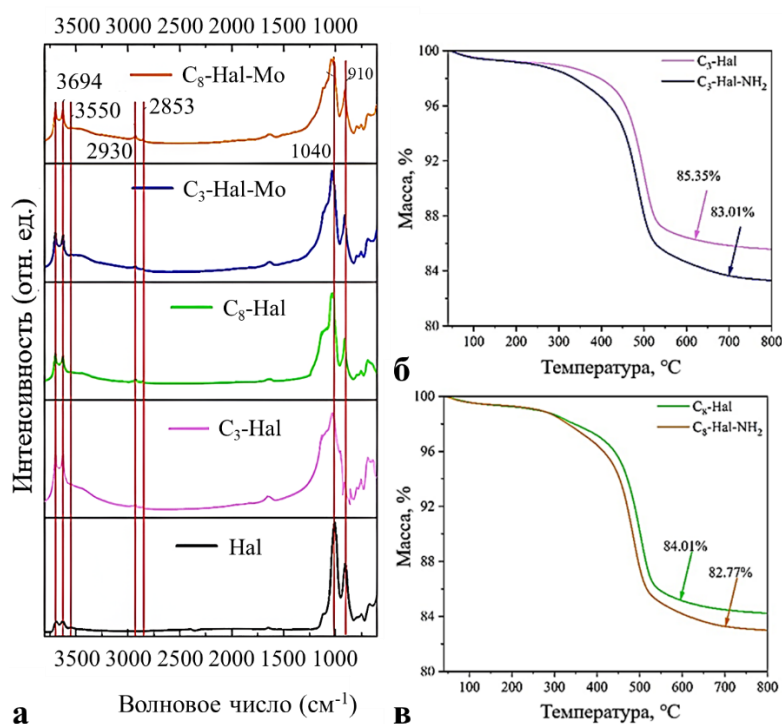


Рисунок 4 – а – ИК-спектры для синтезированных материалов; б, в – результаты ТГА образцов

Таблица 2 – Текстульные характеристики и данные элементного анализа

Образец	Текстурные характеристики				
	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г			
Hal	66	0,33			
C ₃ -Hal	64	0,31			
C ₈ -Hal	62	0,30			
C ₃ -Hal-Mo	42	0,22			
C ₈ -Hal-Mo	42	0,20			
Образец	Элементное содержание, масс. %				
	Si	Al	Mo	C	N
Hal	20,9	21,7	-	-	-
C ₃ -Hal	20,7	21,5	-	0,8	-
C ₈ -Hal	20,7	21,5	-	0,9	-
C ₃ -Hal-Mo	16,7	17,4	9,5	7,0	2,4
C ₈ -Hal-Mo	16,6	17,2	9,8	7,0	2,2

При модификации носителя алкилсиланами и гептамолибдат-анионом, удельная площадь поверхности и объем пор снижаются (**Таблица 2**). Кроме того, содержание молибдена близко к расчетным количествам, что свидетельствует о полном протекании реакции ионного обмена между аммонийными группами и гептамолибдат-анионом. Также по элементному (**Рисунок 5**) видно, что атомы N и Mo распределены на поверхности равномерно, что подтверждает отсутствие агломератов молибдена.

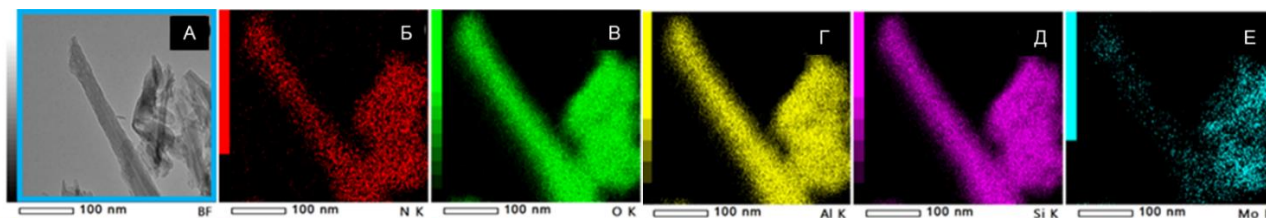


Рисунок 5 – Элементное картирование атомов O, N, Al, Si, Mo для катализатора C₈-Hal-Mo

Каждый этап модификации влияет на гидрофобные свойства материалов (**Рисунок 6**), гидрофобность конечных образцов выше, чем исходный галлуазит. 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 аналога C₃-Hal-Mo.

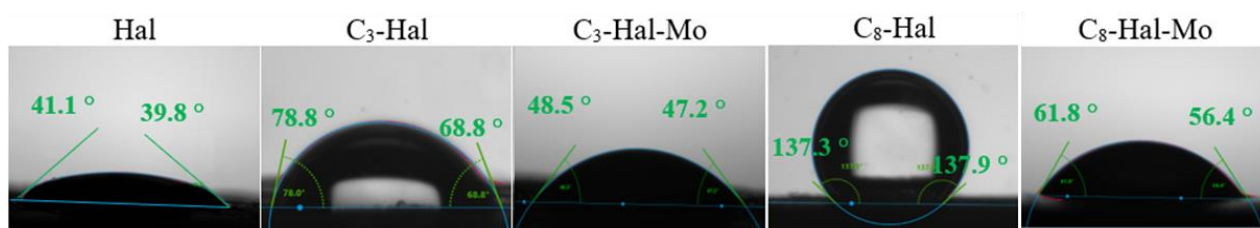


Рисунок 6 – Краевые углы смачивания поверхности для полученных образцов

Окисление модельных топлив серосодержащих субстратов

Для проверки влияния гидрофобности на эффективность процесса окисления, реакции проводили при сниженных температурах. Катализатор с более выраженными гидрофобными свойствами проявляет большую каталитическую активность, ввиду его устойчивости к агломерации в избытке водной фазы окислителя.

Исследовали влияние температуры окислительной очистки (**Рисунок 7а**), при 60°C конверсия ДБТ фактически одинакова, а при 40°C наблюдается резкое падение активности менее гидрофобного образца C₃-Hal-Mo, происходит видимая агрегация частиц катализатора, связанная с адсорбцией воды на поверхности катализатора (**Рисунок 8**). В случае C₈-Hal-Mo при данной температуре этого не происходит ввиду его большей гидрофобности.

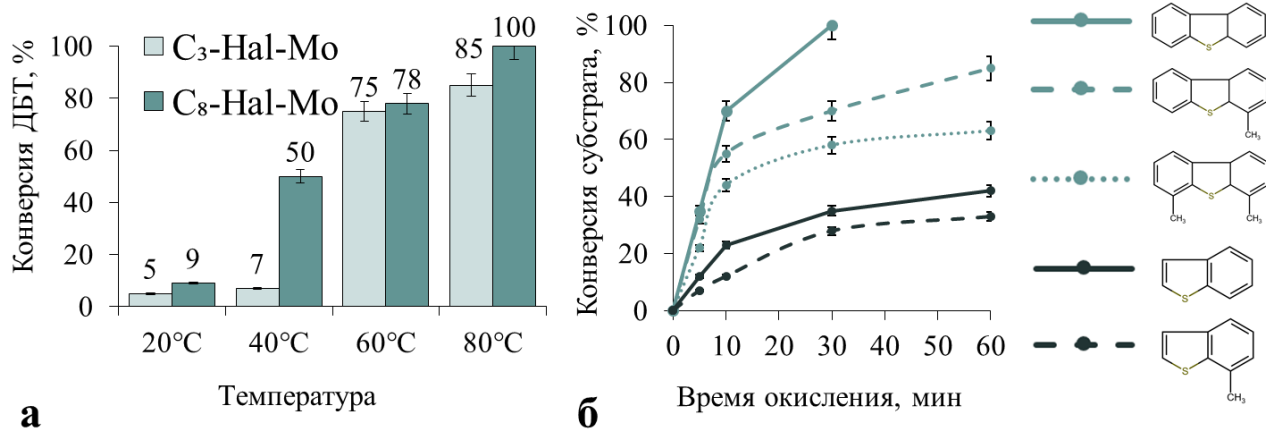


Рисунок 7 – **а** – влияние температуры на конверсию ДБТ, 0,5 масс. % катализатора, H₂O₂:S 4:1 мольн., 30 мин; **б** – окисление различных субстратов, 1,0 масс. % C₈-Hal-Mo, H₂O₂:S 4:1 мольн., 40°C

В реальном топливе содержатся различные алкилзамещенные серосодержащие субстраты, а каталитический процесс может быть чувствителен к структурным особенностям субстратов. В присутствии C₈-Hal-Mo ряд производных ДБТ окислялся лучше ряда бензотиофенов из-за уменьшения электронной плотности на атоме серы (**Рисунок 7б**), а наличие алкильных заместителей снижало конверсию субстратов.

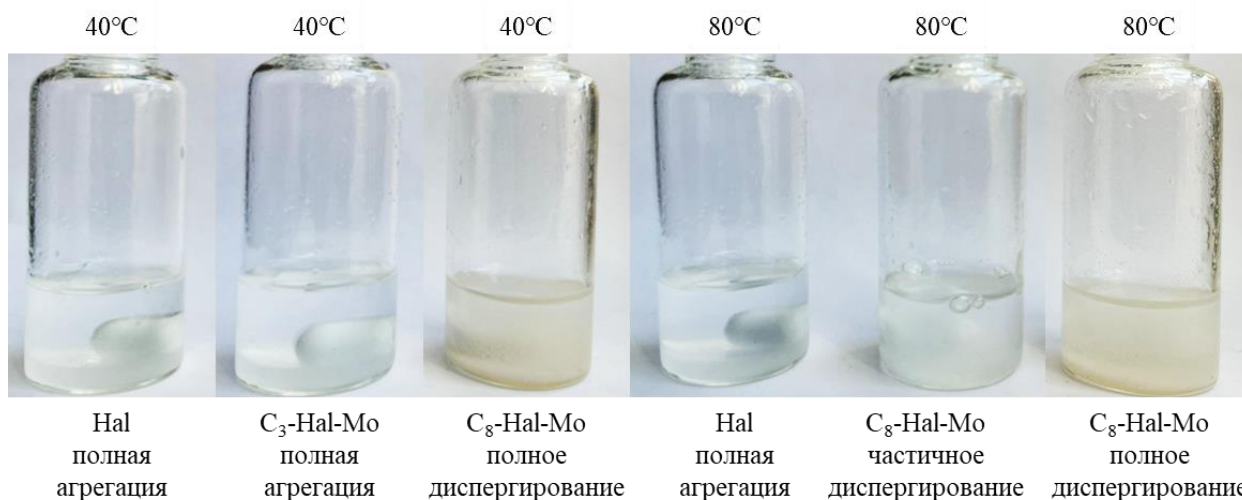


Рисунок 8 – Фотографии реакционных смесей, H₂O₂:S 4:1 мольн., 0,5 масс. % катализатора

Было показано, что различие в длине гидрофобных алкилсодержащих компонентов, может значительно повлиять на эффективность процесса окисления при сниженных температурах, а гидрофобность поверхности позволяет минимизировать агрегацию частиц катализатора.

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

Возможность снижения температуры процесса за счет придания катализатору гидрофобных свойств позволяет значительно оптимизировать процесс окислительной очистки. С другой стороны, ускорение процесса окисления также лежит в основе оптимизации процесса окислительной очистки. В данном разделе было исследовано сочетание двух разных по природе активных центров – кислотные группы и оксид молибдена – на промышленно доступном носителе оксиде алюминия.

Синтез и физико-химическая характеристика катализаторов

Активные компоненты наносили на поверхность оксида алюминия последовательно, варьируя очередность модификации (Рисунок 9).

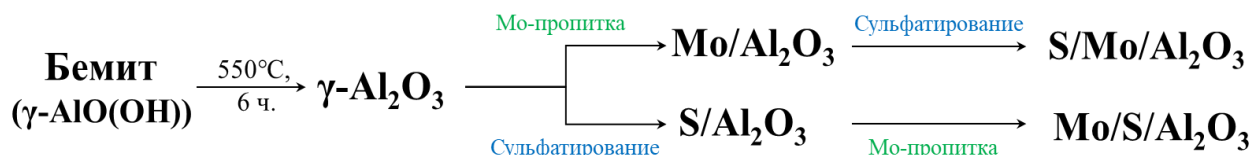


Рисунок 9 – Схема синтеза катализаторов на основе оксида алюминия

Сульфогруппы и оксид молибдена частично вымываются с поверхности на втором этапе модификации (Таблица 3), однако последовательность модификаций не влияет на равномерное распределение молибдена и серы согласно данным элементного картирования (Рисунок 10).

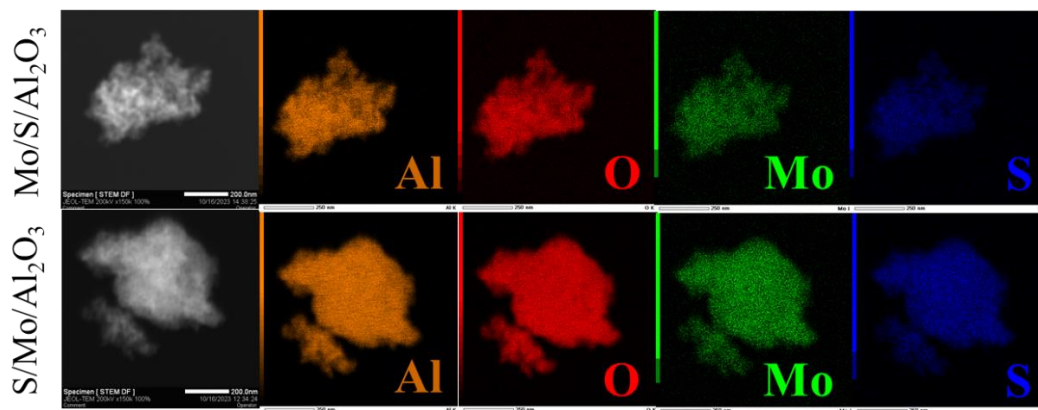


Рисунок 10 – Элементное картирование, полученное с помощью ПЭМ

Анализ рентгенограмм подтвердил отсутствие фазы сульфата алюминия (Рисунок 11), что свидетельствует о корректно подобранных условиях сульфатирования. Все полученные профили содержат характерные максимумы, которые соответствуют плоскостям кубической сингонии оксида алюминия. Согласно данным температурно-программируемой десорбции NH₃, известно, что пост-обработка серной кислотой позволяет получить катализатор с большей общей кислотностью (Таблица 4).

Таблица 3 – Данные элементного анализа образцов

Образец	Масс. %		
	Al	S	Mo
Al ₂ O ₃	52,1	-	-
S/Al ₂ O ₃	45,2	5,8	-
Mo/S/Al ₂ O ₃	48,4	0,6	3,8
Mo/Al ₂ O ₃	44,1	-	11,0
S/Mo/Al ₂ O ₃	49,3	1,3	1,8

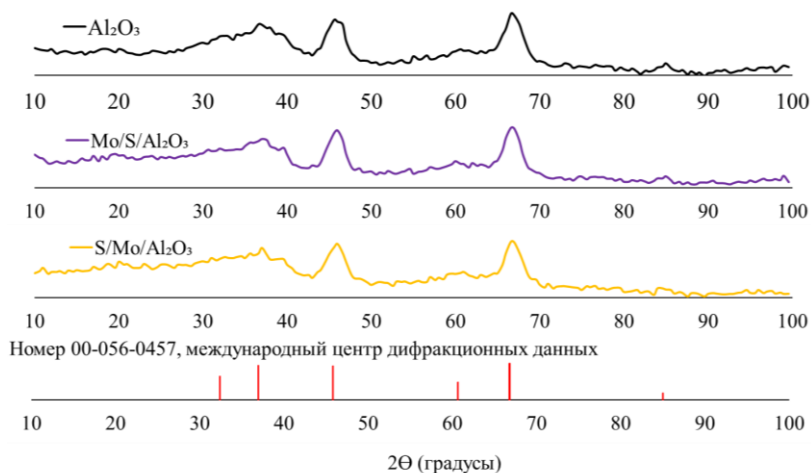


Рисунок 11 – Рентгенограммы для исходного Al₂O₃ и катализаторов

Таким образом, варьирование последовательности нанесения сульфогрупп и оксида молибдена не влияет существенно на структуру и морфологию исходного Al₂O₃, однако нанесение сульфогрупп на последней стадии значительно влияет на кислотные свойства образцов.

Таблица 4 – Кислотность носителя и катализаторов по данным ТПД NH₃

Образец	Слабокислотные центры (100–150°C)		Умереннокислотные центры (150–450°C)		Общая кислотность
	T, °C	v NH ₃ , мкмоль/г	T, °C	v NH ₃ , мкмоль/г	v NH ₃ , мкмоль/г
Al ₂ O ₃	132	107	211	123	230
Mo/S/Al ₂ O ₃	107	431	174	478	909
S/Mo/Al ₂ O ₃	107	431	196	588	1020

Окисление модельных смесей серосодержащих соединений

Сочетание двух типов активных центров позволяет достигать более высоких конверсий ДБТ, чем в присутствии систем с одним активным центром (Рисунок 12а).

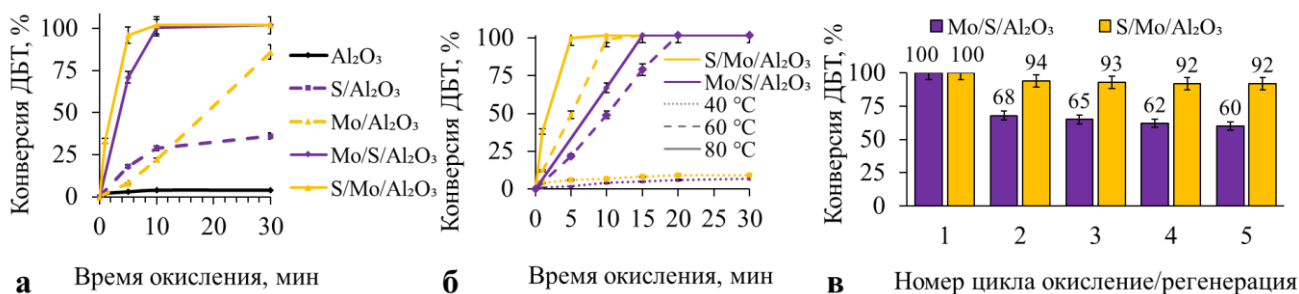


Рисунок 12 – а – сравнение активности катализаторов, 1 масс. % катализатора, H₂O₂:S 4:1 мольн., 80°C; б – варьирование температуры, 1 масс. % катализатора, H₂O₂:S 6:1 мольн.; в – конверсия ДБТ после регенерации катализатора, 1 масс. % катализатора, H₂O₂:S 4:1 мольн., 10 мин

Кроме того, повышение температуры реакции позволяет снизить агрегацию частиц катализатора в водной фазе (Рисунок 12б), 100% конверсия ДБТ достигается за 10 мин при

80°C. В присутствии регенерированного $\text{Mo/S/Al}_2\text{O}_3$, конверсия ДБТ сокращается на 40% (**Рисунок 12в**), а присутствии $\text{S/Mo/Al}_2\text{O}_3$ – на 8%. Такие результаты объясняются вымыванием активной фазы, в случае $\text{Mo/S/Al}_2\text{O}_3$ молибден вымывается на 50%, тогда как у $\text{S/Mo/Al}_2\text{O}_3$ активная фаза стабильно держится на поверхности. Таким образом, можно предположить, что обработка материала серной кислотой на последнем этапе синтеза позволяет увеличить стабильность катализатора.

При окислении различных субстратов, полная конверсия может быть достигнута за одну стадию (**Рисунок 13а**). Для бензотиофена и дибензилсульфида необходимо проведение двух последовательных стадий окисления из-за меньшей плотности на атоме серы и стерических затруднений.

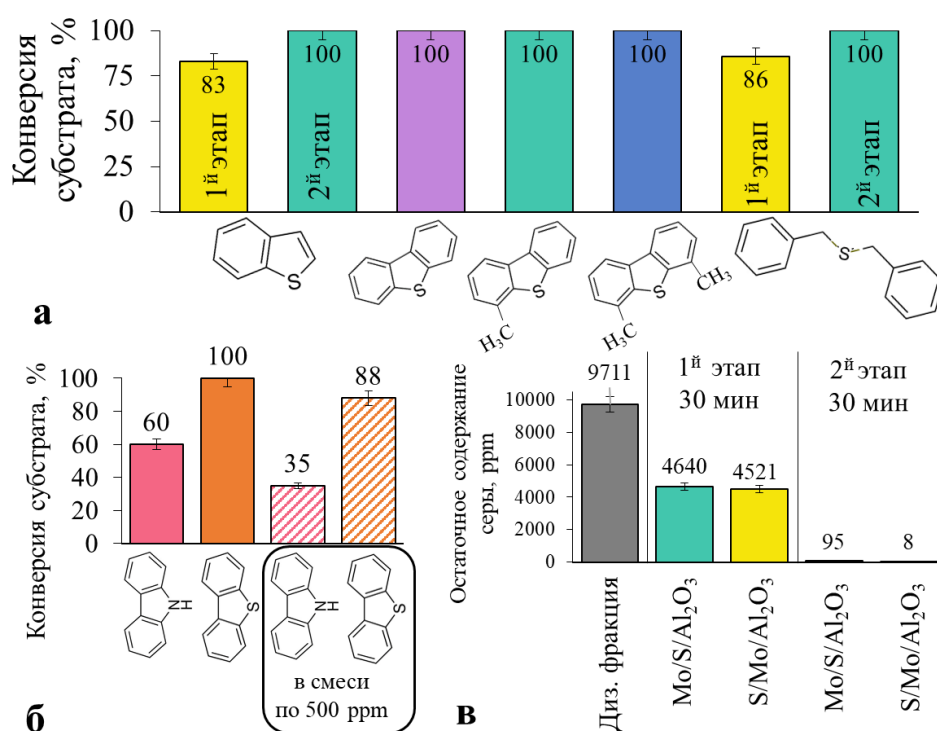


Рисунок 13 – **а** – окисление S-субстратов, 1 масс. % $\text{S/Mo/Al}_2\text{O}_3$, 1-я порция $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$ мольн., через 10 мин 2-я порция $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$ мольн., 80°C; **б** – окисление смеси ДБТ и карбазола, 1,0 масс. % $\text{S/Mo/Al}_2\text{O}_3$, H_2O_2 : субстрат по 6:1 мольн, 10 мин; **в** – окислительная очистка дизельной фракции, 80°C, 5 масс. % катализатора, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}$ 2:1 мольн., 1 и 2 этап по 30 мин

Ранее были получены результаты, где конверсия карбазола достигает лишь 40% за 60 мин в присутствии PAF-20-SO₃H-500. При этом, в случае комбинированного катализатора удается достичь более высокой конверсии карбазола (**Рисунок 13б**) за 10 мин (60%) в окислении индивидуального субстрата, так и в смеси с ДБТ, что может быть связано с более эффективной адсорбцией азотсодержащего субстрата на активных центрах катализатора.

После первого этапа окислительной очистки дизельной фракции (10100 ppm серы), снижение общего содержания серы достигает 50% за 30 мин (**Рисунок 13в**) для обоих

катализаторов. Полное окисление за 1 этап труднодостижимо вследствие присутствия химически инертных субстратов. После второго этапа содержание серы было снижено до 8 ppm в присутствии S/Mo/Al₂O₃, а в присутствии Mo/S/Al₂O₃ – до 95 ppm. Полученная разница в эффективности прямо коррелирует с различиями в кислотных свойствах образцов (**Таблица 4**). Катализатор S/Mo/Al₂O₃ с повышенной концентрацией кислотных центров обеспечивает более эффективное проведение процесса за счет координации серосодержащих молекул.

Таким образом, установлено, что сочетание двух типов активных центров влияет на эффективность проведения процесса окислительной очистки. Комбинация факторов – простота синтеза, долговечность в условиях многократного использования и высокая эффективность в окислении реальной прямогонной дизельной фракции – открывают новые перспективы для дальнейшего развития процесса окислительной очистки различных нефтяных фракций.

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 субстратов, однако повышенные температуры приводят к снижению селективности окисления и приводят к потере ценных углеводородных компонентов. Снижение температуры может быть достигнуто за счет использования гидрофобных катализаторов.

Синтез и физико-химическая характеристика катализаторов

Катализаторы синтезировали в нескольких стадий: сначала наносили сульфогруппы и оксид молибдена, затем полученные катализаторы гидрофобизировали (Рисунок 14).

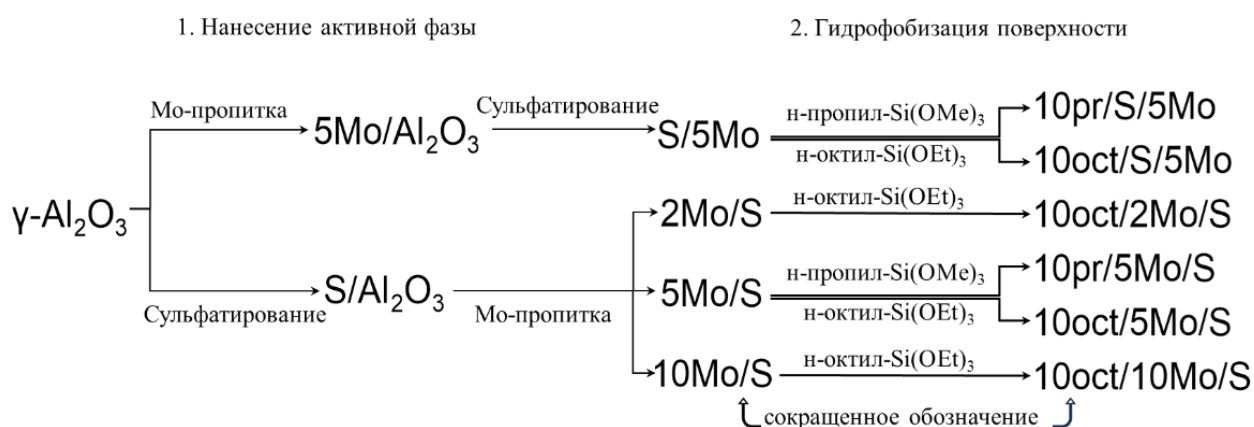


Рисунок 14 – Схема синтеза катализаторов

Согласно результатам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (**Рисунок 15а**) по мере модификации носителя, общая площадь поверхности образца уменьшается (**Таблица 5**), что может свидетельствовать об успешном нанесении алкилсиланов на поверхность катализатора.

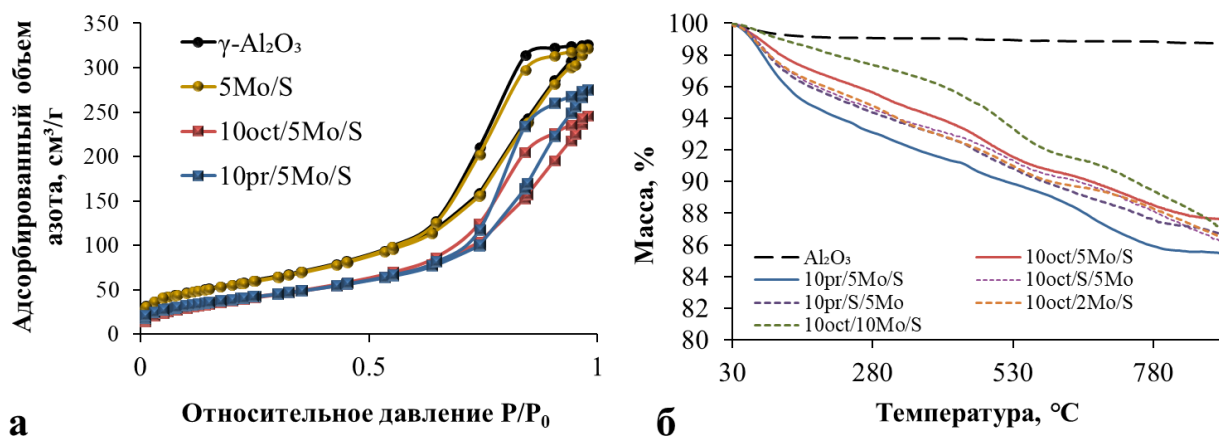


Рисунок 15 – а – кривые адсорбции и десорбции образцов; б – результаты ТГА

Таблица 5 – Данные элементного анализа и текстурные характеристики всех образцов

Образец	Элементное содержание, масс. %			Текстурные характеристики	
	Al	S	Mo	$S_{уд}$, м²/г	$V_{пор}$, см³/г
γ -Al ₂ O ₃	52,1	-	-	201	0,49
S/5Mo	48,7	4,2	3,6	182	0,48
5Mo/S	48,3	2,1	4,9	172	0,47
10oct/5Mo/S	45,0	1,4	4,6	142	0,37
10pr/5Mo/S	45,3	1,3	4,5	141	0,41
10oct/S/5Mo	45,0	1,2	4,0	134	0,35
10pr/S/5Mo	42,5	1,1	3,8	130	0,31
10oct/2Mo/S	44,3	0,9	1,6	133	0,37
10oct/10Mo/S	40,3	1,1	7,2	135	0,36

Это же подтверждают результаты ТГА, при нагревании катализаторов выше 100°C, происходит разрушение сульфогрупп и алкилсиланов, а потеря массы близка к рассчитанной (Рисунок 15б).

Кроме того, при гидрофобизации поверхности катализатора отсутствует вымывание активных фаз катализатора (Таблица 5), а полярные сульфогруппы не препятствуют нанесению алкилсиланов.

При нанесении полярных сульфогрупп и оксида молибдена, угол смачивания уменьшается относительно исходного γ -Al₂O₃ (Рисунок 16). При модификации алкилсиланом, поверхность становится более гидрофобной, при этом угол смачивания у образца с более длинной алкильной цепочкой 10oct/5Mo/S составляет 128,0°, что в 4 раза больше аналога 10pr/5Mo/S.

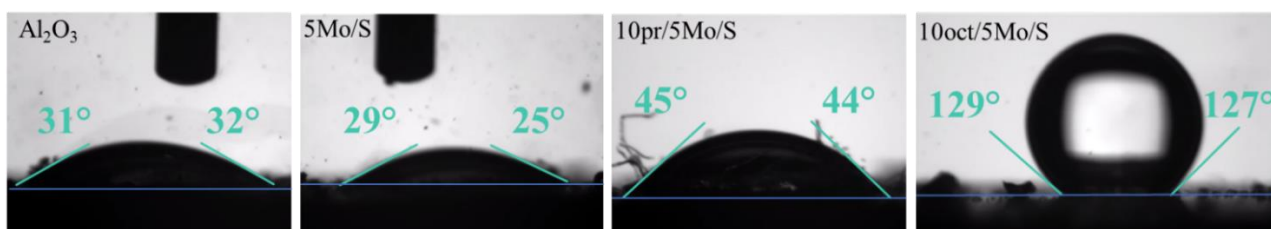


Рисунок 16 – Краевые углы смачивания синтезированных образцов

Таким образом, структурные свойства при модификации исходного Al_2O_3 изменяются незначительно. Кроме того, гидрофобность поверхности в сочетании с двумя активными центрами может значительно повлиять на эффективность окисления модельных и реальных топлив.

Окисление модельных топлив серосодержащих соединений

Увеличение гидрофобных свойств поверхности способствует повышению устойчивости каталитической системы к агрегации при снижении температуры реакции до комнатной температуры. При 25°C в присутствии гидрофобных образцов конверсия ДБТ за 60 мин окисления составляла более 30% (**Рисунок 17**).

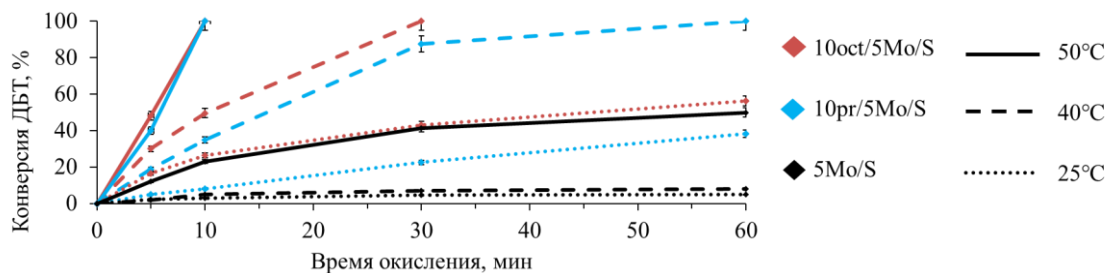


Рисунок 17 – Влияние температуры реакции на конверсию ДБТ, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}$ 4:1 мольн., 1 масс. % катализатора

При варьировании количества окислителя (**Рисунок 18а**), более гидрофобный образец 10oct/5Mo/S продемонстрировал меньшую чувствительность к увеличению объема водной фазы, в то время как конверсия ДБТ снижается в присутствии образца 10pr/5Mo/S. Происходит адсорбция воды на активных центрах катализатора, что вызывает агрегацию частиц в водной фазе и как следствие, замедление реакции.

Также изучали окисление азотсодержащих соединений (**Рисунок 18б**), в присутствии 10oct/5Mo/S при 25°C за 30 мин окисляется 53% хинолина, 34% карбазола и 18% пиридина. Применение гидрофобизированного катализатора позволяет уменьшить разницу в конверсии карбазола при окислении индивидуального субстрата и в составе смеси и дибензотиофеном, что связано с уменьшением конкурентной адсорбции полярных молекул окислителя. 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 температуру и сократить время

реакции для серо- и азотсодержащих субстратов в качестве индивидуальных компонентов и в смеси.

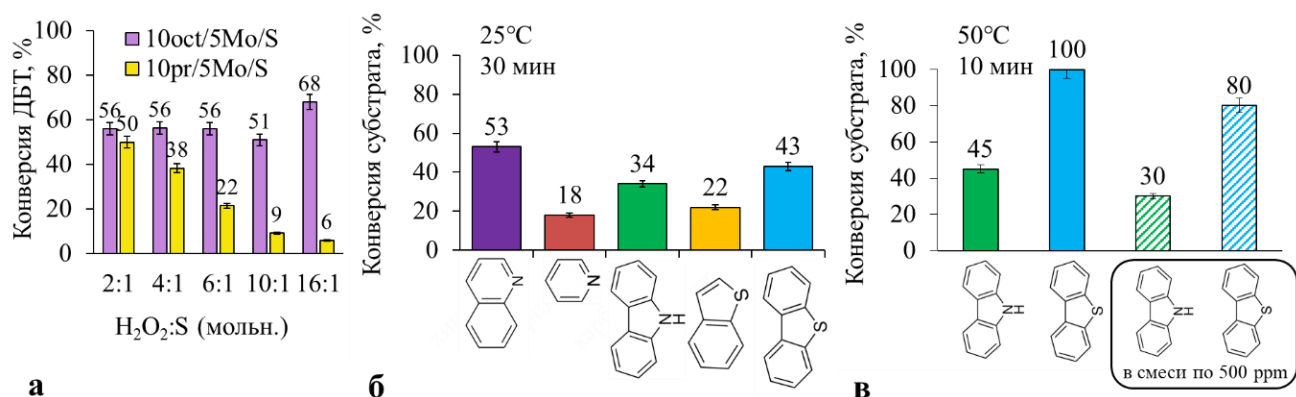


Рисунок 18 – а – варьирование количества окислителя, 1,0 масс. % катализатора, 25°C, 60 мин; **б** – окисление модельных топлив с различными азот- и серосодержащими субстратами, 25°C, H_2O_2 :субстрат 4:1 мольн., 1 масс. % 10oct/5Mo/S, 30 мин; **в** – окисление смеси ДБТ и карбазола: H_2O_2 :субстрат по 4:1 мольн, 1 масс. % 10oct/5Mo/S

При переходе от модельных систем к окислению реальных нефтяных фракций, ключевым параметром является селективность окисления.

Снижение температуры процесса приводит к снижению скорости побочных реакций, что повышает селективность по серосодержащим соединениям. При 50°C (**Рисунок 19а**) идет активное окисление конкурирующих компонентов, что приводит к снижению конверсии ДБТ на 15%. Наоборот, при 25°C (**Рисунок 19б**) эффективность окисления ДБТ сохраняется, а конверсия углеводородных субстратов не превышает 5% и может быть связана с физической адсорбцией субстрата в порах. Таким образом, окисление при комнатной температуре позволяет эффективно удалять серосодержащие соединения без разрушения ценных углеводородных компонентов топлива.

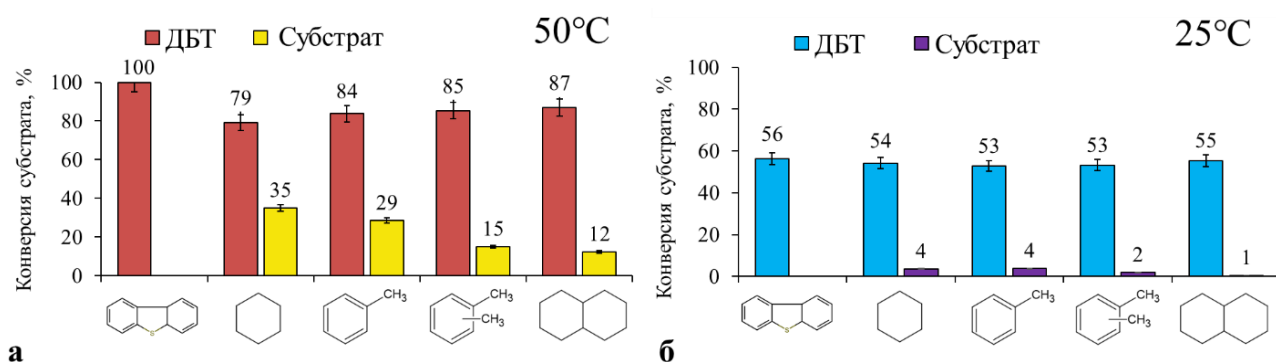


Рисунок 19 – окисление модельных топлив с компонентами углеводородного топлива, условия окисления: 1 масс. % 10oct/5Mo/S, $H_2O_2:S$ 4:1 мольн. 60 мин; **а** – 50°C; **б** – 25°C

При окислительной очистке дизельной фракции в присутствии 10oct/5Mo/S (**Рисунок 20**), в течение первых 10 мин реакции окисляется большая часть серосодержащих соединений.

Общая конверсия при обеих температурах достигала 40-50%. Такое ограничение связано со стерически затрудненными субстратами, более инертными к окислению в данных условиях. Увеличение количества катализатора приводит к снижению содержания серы, глубина очистки достигала 78% за 60 мин.

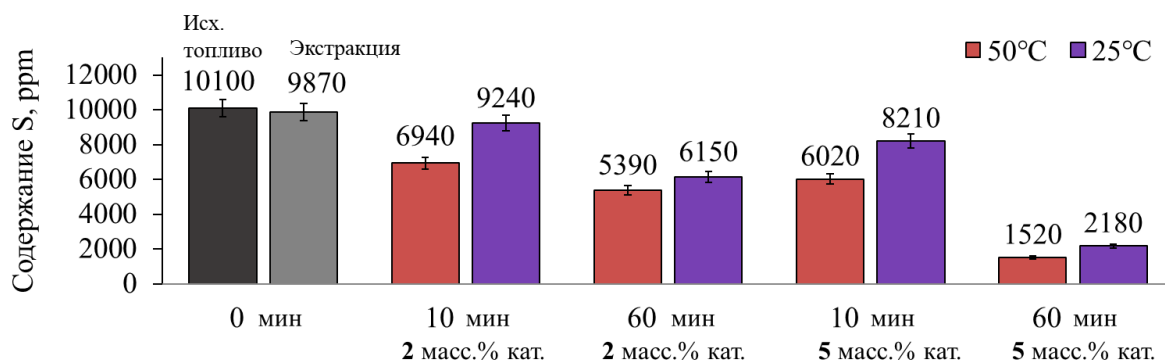


Рисунок 20 – Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракции, условия окисления: катализатор 10oct/5Mo/S, H_2O_2 :S 4:1 мольн., 1 мл CH_3CN добавляли к 5 мл топлива

Увеличение гидрофобных свойств путем варьирования длины алкильных цепей алкилсиланов и сочетания двух активных центров позволило разработать высокоэффективный катализатор, в присутствии которого есть возможность проводить окислительную очистку при комнатной температуре. Предложенные подходы могут впоследствии быть использованы для разработки промышленных образцов высокоэффективных катализаторов для проведения глубокой очистки углеводородного сырья.

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 мин 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 мин 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 серосодержащих соединений в мягких условиях. Разработанный катализатор 10oct/5Mo/S проявляет высокую активность уже при комнатной температуре, обеспечивая полную конверсию дибензотиофена за 15 мин 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.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных для защиты
в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук:

1. **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%.
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. – pp. 759-772. EDN: OSZMSG. Импакт-фактор 6,0 (JIF). 1.62 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. – pp. 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. – pp. 13250–13259. EDN: NVZGQM. Импакт-фактор 5,3 (JIF). 1.073 п.л., доля вклада 50%.