

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Геворгян Кнарик Перчовна**

**Каталитическое окисление серосодержащих соединений нефтяного  
происхождения с использованием гипохлорита натрия**

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 МГУ имени М.В.Ломоносова

**Научный**            **Анисимов Александр Владимирович**

**руководитель:** *доктор химических наук, профессор*

**Официальные**   **Силин Михаил Александрович**

**оппоненты:**        *доктор химических наук, профессор*

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, факультет химической технологии и экологии, заведующий кафедрой технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности

**Ростовщикова Татьяна Николаевна**

*доктор химических наук, старший научный сотрудник*

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра химической кинетики, ведущий научный сотрудник

**Дементьева Оксана Сергеевна**

*кандидат химических наук,*

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Отдел нефтепереработки и нефтегазохимии, лаборатория №2 Химии нефти и нефтехимического синтеза, старший научный сотрудник

Защита состоится «24» апреля 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 (e-mail совета)

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/3864>

Автореферат разослан «\_\_» марта 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.7,  
кандидат химических наук

Н.А. Синикова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Ископаемые ресурсы продолжают оставаться основной мировой энергетики, несмотря на рост интереса к возобновляемым источникам энергии, при этом увеличивается доля трудноизвлекаемых и высокосернистых нефтей в общем объеме добываемого углеводородного сырья. При ужесточении экологических требований к качеству конечных товарных нефтепродуктов возникает необходимость перерабатывать более сложное по составу сырьё в продукты с улучшенным качеством, в том числе по содержанию примесных соединений серы. Наличие сероорганических соединений в товарных топливах приводит к ряду негативных последствий: отравлению катализаторов нефтепереработки, коррозионному износу двигателей и инфраструктуры, а главное, образованию токсичных оксидов серы ( $SO_x$ ) при сгорании, являющихся ключевым фактором формирования кислотных осадков и атмосферного смога. В ответ на это международные и национальные экологические стандарты законодательно ограничивают предельно допустимые концентрации серы в моторных топливах до уровня 5-15 ppm, что требует модификации существующих технологий, либо создания новых процессов глубокого обессеривания. Наиболее распространенный промышленный метод – гидроочистка - хорошо подходит для глубокой очистки легких дистиллятов, но для удаления термодинамически устойчивых производных бензо- и дибензотиофенов требуется существенное ужесточение условий проведения процесса: увеличение температуры и давления водородсодержащего газа, сопровождающиеся ускоренной дезактивацией дорогостоящих катализаторов. Данные обстоятельства стимулируют поиск альтернативных безводородных подходов к сероочистке углеводородного сырья.

Среди перспективных альтернативных подходов метод окислительного обессеривания вызывает наибольший интерес благодаря достижению высокой степени удаления сернистых соединений в мягких условиях. В основе метода лежит превращение сероорганических молекул в соответствующие полярные сульфоны и сульфоксиды, которые далее могут быть извлечены из очищаемого сырья. Ключевым компонентом процесса окислительного обессеривания является выбор окислительно-каталитической системы, определяющей скорость реакции, селективность и общую эффективность процесса.

Традиционно исследуемые окислители, такие как пероксид водорода, органические пероксиды, озон и кислород – обладают существенными эксплуатационными ограничениями из-за высокой стоимости, низкой селективности, высоких температур и т.д. В этом контексте гипохлорит натрия представляет значительный практический интерес как крупнотоннажный продукт, отличающийся доступностью, высокой окислительной способностью и относительной экологической

нейтральностью продуктов восстановления. Однако фундаментальным барьером для применения гипохлорита натрия в процессе окислительного обессеривания является низкая скорость окисления ароматических тиофеновых структур и риски нецелевого расхода окислителя. Преодоление данного барьера требует разработки каталитических систем, способных эффективно расходовать окислитель и обеспечивать селективный перенос активного кислорода с гипохлорита натрия к атому серы гетероатомного субстрата. В качестве таких катализаторов могут выступать соединения переходных металлов, способных к образованию пероксокомплексов под действием окислителей, в частности соединения молибдена, вольфрама и ванадия.

Таким образом, разработка каталитических систем на основе доступных переходных металлов (Mo, W, V) для процесса окислительного обессеривания нефтяных фракций с использованием гипохлорита натрия в качестве окислителя является актуальным направлением для создания экономически эффективного и экологически безопасного метода получения высококачественных компонентов топлив.

**Степень разработанности темы исследования.** Окислительное обессеривание с применением гипохлорита натрия находится на начальном, но динамично развивающемся этапе, интерес к данной окислительно-каталитической системе резко возрос после 2020 года, когда вышла первая публикация по использованию гипохлорита натрия в процессе окислительного обессеривания.

Известно применение металлоорганических каркасов, смешанных оксидов переходных металлов, биметаллических катализаторов, гетерополикислот в качестве катализаторов окисления серосодержащих субстратов с использованием в качестве окислителя гипохлорита натрия. В присутствии указанных катализаторов зачастую удается достигать полной конверсии инертных производных дибензотиофена при комнатной температуре в течение нескольких минут. Эффективность таких катализаторов, как правило, существенно снижается при переходе к реальным нефтяным фракциям из-за конкурентного окисления углеводородных компонентов и более сложного состава сернистых соединений. Несмотря на очевидный прогресс, анализ литературы позволяет четко обозначить критические пробелы и нерешенные задачи при разработке катализаторов окисления серосодержащих соединений гипохлоритом натрия. В первую очередь следует отметить проблему стабильности катализаторов в щелочной среде окислителя. Большинство исследований не дают комплексной оценки устойчивости катализаторов к длительному воздействию гипохлорита натрия. Выщелачивание активных компонентов в избытке окислителя остается слабо изученным, но критически важным для практического применения. Другой проблемой является то, что известные в литературе работы выполнены в основном на модельных смесях с одним субстратом дибензотиофеном. Практически отсутствуют систематические исследования, посвященные анализу

продуктов реакции, в частности, изучению возможного образования побочных хлорорганических соединений.

Таким образом, современная степень разработанности темы характеризуется наличием эмпирического материала по катализаторам, известным ранее для процесса окислительного обессеривания пероксидом водорода. Это обуславливает необходимость в фундаментальных исследованиях, направленных на понимание механизмов деактивации, разработке стабильных каталитических систем, адаптированных к специфике гипохлорита натрия.

**Цели и задачи диссертационной работы.** Цель работы – разработка высокоэффективных и стабильных катализаторов окисления серосодержащих соединений гипохлоритом натрия на основе соединений молибдена, вольфрама и ванадия, а также исследование закономерностей окислительного обессеривания углеводородных смесей в присутствии полученных катализаторов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработать амфифильные катализаторы, представляющие собой анионы молибдата, вольфрамата и ванадата с органическими катионами тетраалкиламмония. Изучить состав и строение полученных катализаторов физико-химическими методами и исследовать их эффективность в реакции окисления модельных серосодержащих субстратов гипохлоритом натрия.
2. Синтезировать гетерогенные катализаторы на основе силикагеля, содержащие в качестве активной фазы оксиды Mo, W, V. Исследовать закономерность окисления модельных углеводородных смесей в присутствии синтезированных катализаторов.
3. Изучить применение карбидов переходных металлов (Mo, W, V) в окислении сероорганических соединений, в том числе провести исследования влияния методов активации катализаторов путем предварительного окисления на эффективность окисления модельных сернистых субстратов.
4. Изучить закономерности процесса окислительного обессеривания реальной прямогонной дизельной фракции гипохлоритом натрия в присутствии синтезированных катализаторов. Исследовать очищенную фракцию на наличие побочных хлорорганических соединений.

**Объект и предмет исследования.** Объект исследования – амфифильные и гетерогенные катализаторы окисления сернистых соединений гипохлоритом натрия, модельные и реальные серосодержащие топлива. Предметом исследования является процесс окислительной очистки модельных и реальных топлив гипохлоритом натрия в качестве окислителя в присутствии синтезированных катализаторов.

### **Научная новизна:**

1. Впервые показано, что в присутствии амфифильных катализаторов, полученных из доступных компонентов (гептамолибдат аммония и тетрабутиламмоний бромид), удается достичь ультрабыстрого окисления модельной смеси на основе дибензотиофена гипохлоритом натрия уже при комнатной температуре за 5 мин.
2. Впервые исследованы закономерности окисления серосодержащих соединений гипохлоритом натрия в присутствии гетерогенных катализаторов, нанесенных на силикагель и содержащих в качестве активной фазы оксиды Mo, W, V. Показано, что ванадийсодержащие катализаторы намного стабильнее в избытке раствора гипохлорита натрия и лучше работают при высоком исходном содержании серы в сырье по сравнению с молибден- и вольфрамсодержащими аналогами.
3. Впервые предложен новый подход к получению высокоэффективных и стабильных катализаторов окисления серосодержащих субстратов гипохлоритом натрия на основе карбида ванадия, предварительно активированного мягким окислением кислородом воздуха.
4. Впервые показана возможность селективного окислительного обессеривания прямогонной дизельной фракции гипохлоритом натрия в присутствии синтезированных катализаторов с минимизацией образования побочных хлорорганических соединений.

**Теоретическая и практическая значимость.** Теоретическая значимость работы заключается в разработке новых амфифильных и гетерогенных каталитических систем и установлении взаимосвязи между их составом, структурой и каталитической активностью в реакциях окислительного обессеривания гипохлоритом натрия. Исследование механизма активации окислителя и селективного переноса активного кислорода на атом серы в гетероароматических соединениях углубляет понимание фундаментальных основ гетерогенного катализа и процессов жидкофазного окисления.

Практическая значимость работы состоит в решении актуальной задачи нефтеперерабатывающей промышленности по созданию эффективной технологии получения низкосернистых топлив. Установлено, что прямое окисление сернистых соединений, в частности дибензотиофена, гипохлоритом натрия протекает с низкой скоростью, но присутствие разработанных катализаторов создает условия для активации окислителя и глубокого удаления сернистых соединений из модельных смесей и реальных нефтяных фракций. Использование гипохлорита натрия в качестве окислителя делает процесс окислительного обессеривания технологически и экологически перспективным. Результаты исследования создают научные предпосылки для разработки промышленной технологии окислительного обессеривания гипохлоритом натрия, позволяющей производить топлива, соответствующие строгим экологическим стандартам.

**Методология и методы исследования.** Для исследования использовался комплекс физико-химических методов. Фазовый (РФА), элементный (РФЭС, РФЛА) и функциональный (ИК–Фурье) состав, текстурные характеристики (адсорбция N<sub>2</sub>), морфология (СЭМ, ПЭМ), термическая (ТГА) и восстановительная (хемосорбция H<sub>2</sub>) стабильность, а также структура карбидов (КР–спектроскопия) катализаторов были охарактеризованы.

Состав продуктов окислительного обессеривания анализировали методом ГХ и ГХ-МС, функциональные группы – ИК-Фурье спектроскопией, а общее содержание серы – рентгенофлуоресцентной спектрометрией.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Амфифильные катализаторы на основе гептамолибдата – аниона и тетрабутиламмония – катиона обеспечивают полное окисление дибензотиофена гипохлоритом натрия в течение 5 минут в условиях комнатной температуры.
2. Гетерогенные катализаторы на основе оксида ванадия более стабильны по сравнению с молибден- и вольфрамсодержащими аналогами при окислении модельных смесей дибензотиофена с высоким содержанием серы (более 2000 ppm) гипохлоритом натрия.
3. Мягкое окисление карбида ванадия кислородом воздуха при 100°C приводит к формированию высокоактивного и стабильного катализатора, сохраняющего активность в окислении серосодержащих соединений гипохлоритом натрия на протяжении 8 циклов окисления.
4. Использование активированного карбида ванадия в качестве катализатора приводит к окислительному обессериванию прямогонной дизельной фракции гипохлоритом натрия без образования побочных хлорорганических соединений, в отличие от некаталитического процесса, в продуктах которого они обнаруживаются.

**Личный вклад автора** состоит в синтезе и модификации амфифильных и гетерогенных катализаторов, проведении комплексного физико-химического анализа образцов, систематическом исследовании их каталитической активности в процессе окислительного обессеривания гипохлоритом натрия, а также интерпретации полученных результатов.

В работе [1] Геворгян К.П. лично синтезировала жидкофазные амфифильные катализаторы, провела их физико-химическое исследование, изучила и интерпретировала каталитическую активность в окислении модельных серосодержащих соединений гипохлоритом натрия. В исследовании [2] автором был проведен систематический анализ научной литературы по окислительным реакциям гипохлоритом натрия, что легло в основу обзорной публикации. В работе [3]

Геворгян К.П. непосредственно осуществляла синтез и исследование катализаторов на основе силикагеля, модифицированного оксидами молибдена, вольфрама и ванадия, а также изучала их активность в процессе окислительного обессеривания. В статье [4] автором была проведена активация карбида ванадия и выполнено сравнительное физико-химическое исследование серии активированных и неактивированных образцов. Геворгян К.П. установила закономерности влияния активации на каталитическую активность в окислении как модельных соединений, так и реальной дизельной фракции, а также исследовала побочные процессы образования хлорорганических соединений.

Во всех опубликованных в соавторстве работах по теме диссертационного исследования личный вклад Геворгян К.П. 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.** Результаты были представлены в тезисах докладов на научных конференциях: XXX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов–2023» (Москва, 10–21 апреля 2023 г.) и V Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Санкт-Петербург, 21–26 апреля 2025 г.).

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов исследования и их обсуждения, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 156 страниц печатного текста и включает 87 рисунков, 29 таблиц. Библиографический список содержит 219 литературных источника.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Первая глава** Введение содержит обоснование актуальности, формулировку цели и задач работы, описание научной новизны и практической значимости исследования.

**Во второй главе** представлен аналитический обзор безводородных методов обессеривания, с акцентом на окислительное обессеривание. Рассмотрены теоретические основы, известные катализаторы и окислители. На основе выявленных проблем в данной области были сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

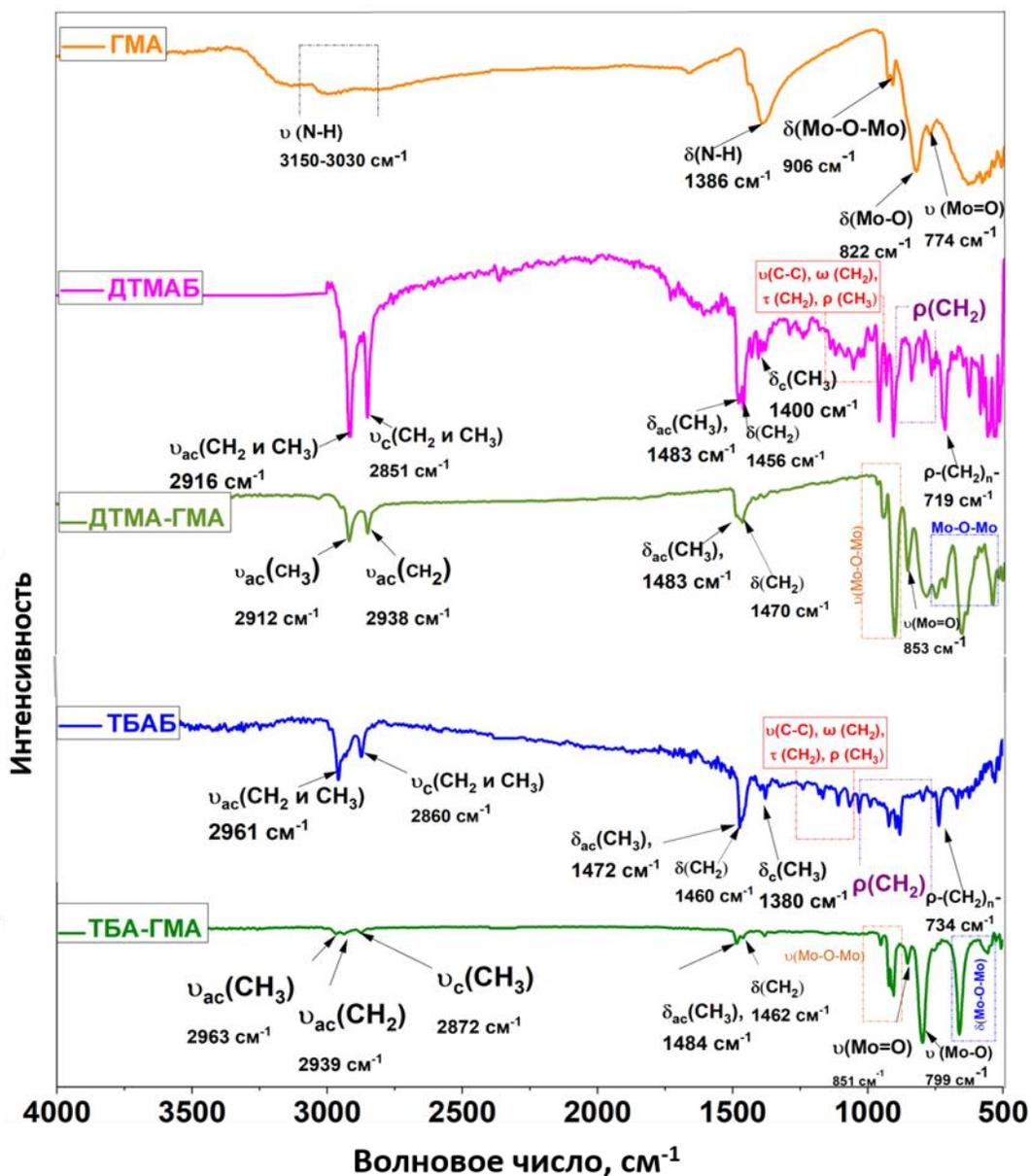
**В третьей главе** изложены: характеристики исходных веществ, методики синтеза каталитических систем, методы их исследования, а также процедура проведения каталитических экспериментов и анализа реакционных смесей.

**Четвертая глава** посвящена обсуждению результатов процесса окислительного обессеривания на синтезированных катализаторах. Приведены данные по окислению модельных смесей гипохлоритом натрия, показана эффективность системы при работе с реальной дизельной фракцией. Установлено, что разработанные катализаторы подавляют побочные реакции хлорирования, минимизируя образование токсичных хлорорганических соединений.

### **Жидкофазные амфифильные катализаторы**

Данные катализаторы сочетают в молекуле гидрофильный активный центр на основе солей переходных металлов (Mo, W, V) и гидрофобный органический фрагмент (катион четвертичных аммонийных солей). Эта структура обеспечивает локализацию на границе раздела фаз, ускоряя контакт субстрата (в органической фазе) с окислителем (в водной фазе). Соединения Mo, W и V выбраны благодаря способности образовывать активные пероксокомплексы. Систематический подбор анионной и катионной частей позволяет настраивать гидрофильно-липофильный баланс и каталитическую активность. Выбор амфифильных катализаторов обоснован необходимостью преодоления трудности межфазного переноса – основного ограничения процесса.

Каталитические и структурные свойства синтезированных амфифильных гетерополикислот подтверждены элементным анализом, показавшим соответствие теоретического и экспериментального содержания металлов. Их активность оценивали в окислительном обессеривании модельной смеси дибензотиофена (500 ppm серы в n-додекане) с гипохлоритом натрия и ацетонитрилом.



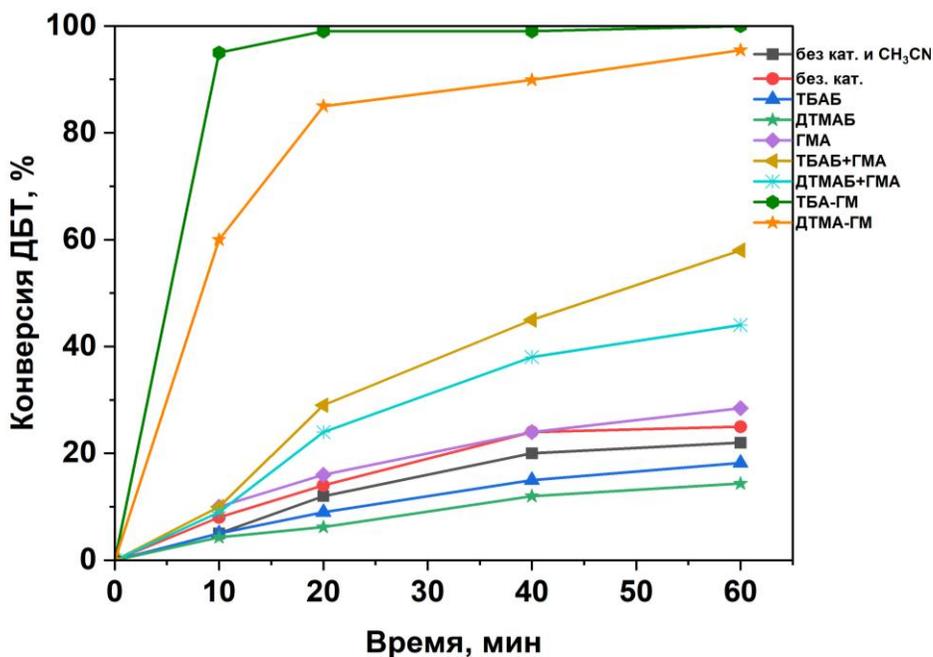
**Рисунок 1** – ИК-спектры исходных реагентов и синтезированных катализаторов – ТБА-ГМ и ДТМА-ГМ

Состав реагентов и катализаторов ТБА-ГМ и ДТМА-ГМ подтвержден ИК-спектроскопией. В спектрах исходных солей (ТБАБ и ДТМАБ) идентифицированы полосы алкильных катионов: валентные ( $2961\text{--}2851\text{ см}^{-1}$ ) и деформационные ( $1480\text{--}1370\text{ см}^{-1}$ ) колебания С-Н групп.

Доказательством успешного синтеза является наличие в спектрах катализаторов совмещённых сигналов обеих компонент: полос органического катиона ( $2960\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ ) и характерного набора полос неорганического аниона  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  в области  $950\text{--}560\text{ см}^{-1}$  (рис.1). Сравнение с исходным гептамолибдатом аммония показывает сохранение структуры полианиона, а сдвиги полос Мо–О–Мо

свидетельствуют об образовании новой ионной пары. Отсутствие полос бромид-аниона при наличии сигналов обоих компонентов доказывает количественное протекание ионообменного синтеза.

Сравнительный анализ (рис. 2) каталитических систем выявил вклад компонентов. Некаталитическое окисление ДБТ гипохлоритом натрия протекает медленно (конверсия 24% за 1 ч). Индивидуальные компоненты неэффективны: органические соли (ТБАБ, ДТМАБ) снижают конверсию из-за окисления бромид-ионов, а гептамолибдат аммония не преодолевает фазовый барьер. Физическая смесь компонентов (ТБАБ+ГМА) повышает конверсию, подтверждая роль межфазного переноса, но ее активность ограничена из-за неполного формирования ионной пары.



**Рисунок 2** – Сравнение активности катализаторов. Условия окисления: O:S = 4:1 (мольн.), w (кат.) = 0,5%, CH<sub>3</sub>CN 1 мл, скорость перемешивания 1200 об/мин, 25°C

Синтезированные катализаторы (ТБА-ГМ, ДТМА-ГМ) демонстрируют максимальную активность благодаря синергетическому эффекту связанных ионных пар. Катион обеспечивает перенос аниона в реакционную зону, где анион выступает окислительным центром. Более высокая активность ТБА<sup>+</sup> по сравнению с ДТМА<sup>+</sup> указывает на оптимальный гидрофильно-липофильный баланс. Система ТБА-ГМ/NaClO обеспечивает 100% конверсию ДБТ за 5 минут в мягких условиях (25°C, 1 мас.% кат., O:S = 4:1, CH<sub>3</sub>CN) за счет синергии аниона [Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup> и катиона ТБА<sup>+</sup>.

Однако проблемы выделения и регенерации этих катализаторов ограничивают их практическое применение, что обусловило переход к разработке гетерогенных аналогов.

## Гетерогенные катализаторы на основе оксидов переходных металлов

Выбор гетерогенного катализатора велся с учётом природы активного центра и стабильности носителя в щелочной среде гипохлорита натрия. Активные компоненты (оксиды Mo, W, V) способны образовывать пероксокомплексы *in situ*. Носителем выбран химически инертный силикагель с развитой поверхностью. Синтез катализаторов осуществлён методом пропитки силикагеля растворами солей металлов с последующей термообработкой для формирования стабильных оксидных фаз на поверхности носителя.

**Таблица 1** – Фактические значения содержания металла в катализаторах по элементному анализу и площадь поверхности носителя и катализаторов по результатам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота

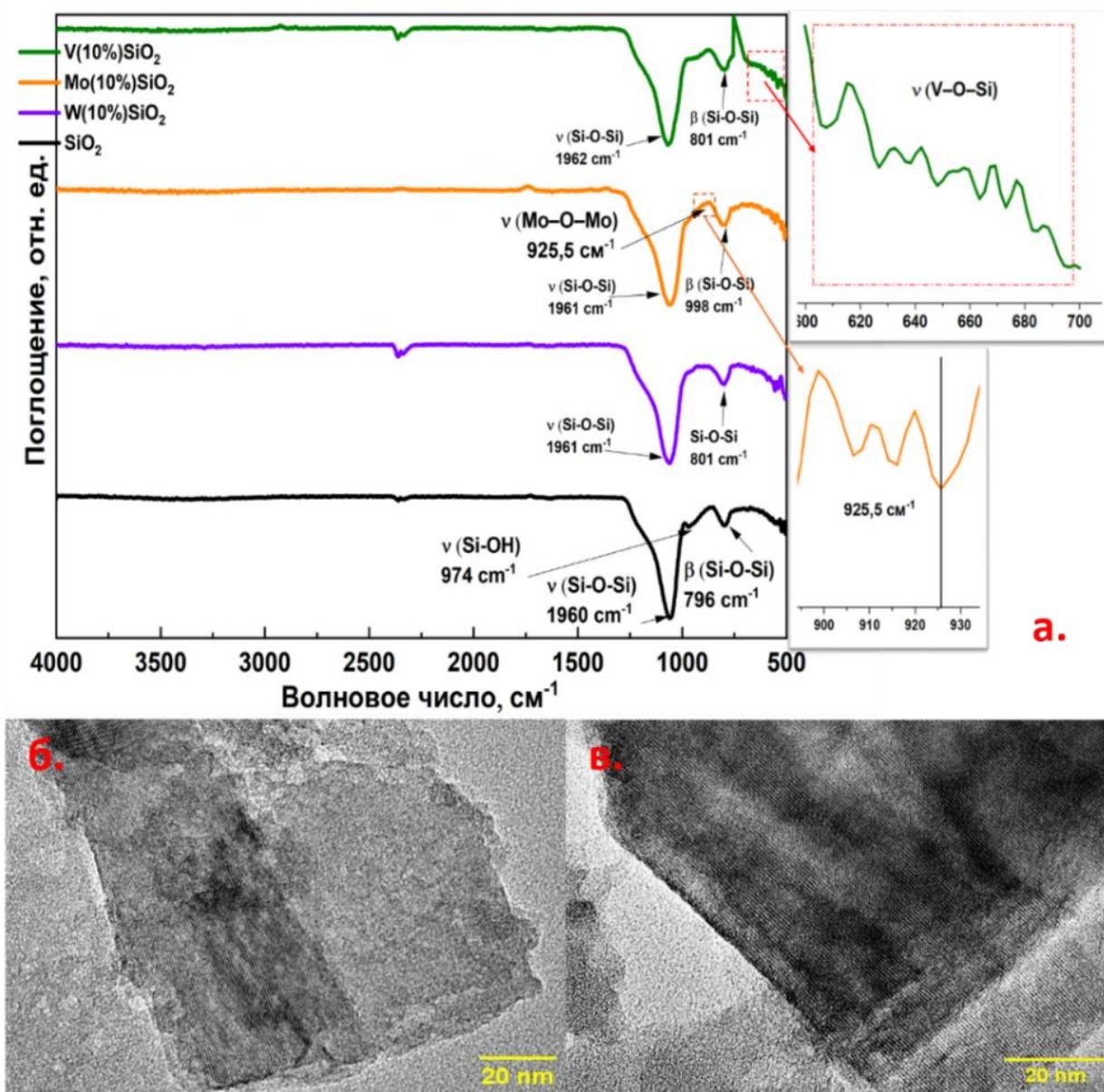
Катализатор	Массовая доля металла (анализ), %	Площадь поверхности БЭТ (м <sup>2</sup> /г)
Носитель (SiO <sub>2</sub> )	-	365
Mo(10%)/SiO <sub>2</sub>	9,87	361
V(10%)/SiO <sub>2</sub>	9,95	316
Mo(10%)/SiO <sub>2</sub> (регенерированный 5 циклов)	3,71	-
V(10%)/SiO <sub>2</sub> (регенерированный 5 циклов)	9,62	-

По данным низкотемпературной адсорбции азота, все образцы сохраняют мезопористую структуру и высокую удельную поверхность, сопоставимую с носителем. Снижение поверхности для V(10%)/SiO<sub>2</sub> (до 316 м<sup>2</sup>/г) связано с частичной блокировкой пор оксидом ванадия (табл. 1).

ИК-спектроскопия V(10%)/SiO<sub>2</sub> (рис. 3а) подтверждает модификацию поверхности: ослабление полосы силанольных групп (974 см<sup>-1</sup>) указывает на образование связей Si-O-V. ПЭМ-микрофотографии (рис. 3б, 3в) показывают сохранение пористой структуры носителя после нанесения ванадия.

Исследование каталитической активности (модельная смесь: ДБТ в додекане, 500 ppm S) показало, что 100% конверсия ДБТ достигается за 5–10 мин на Mo(10%)/SiO<sub>2</sub> и V(10%)/SiO<sub>2</sub>, тогда как W(10%)/SiO<sub>2</sub> (плато при 60%) быстро дезактивируется (рис. 4а). При проведении холостого эксперимента наблюдается плавный рост конверсии дибензотиофена, что указывает на достаточно высокую собственную окислительную способность гипохлорита натрия при окислении ДБТ по

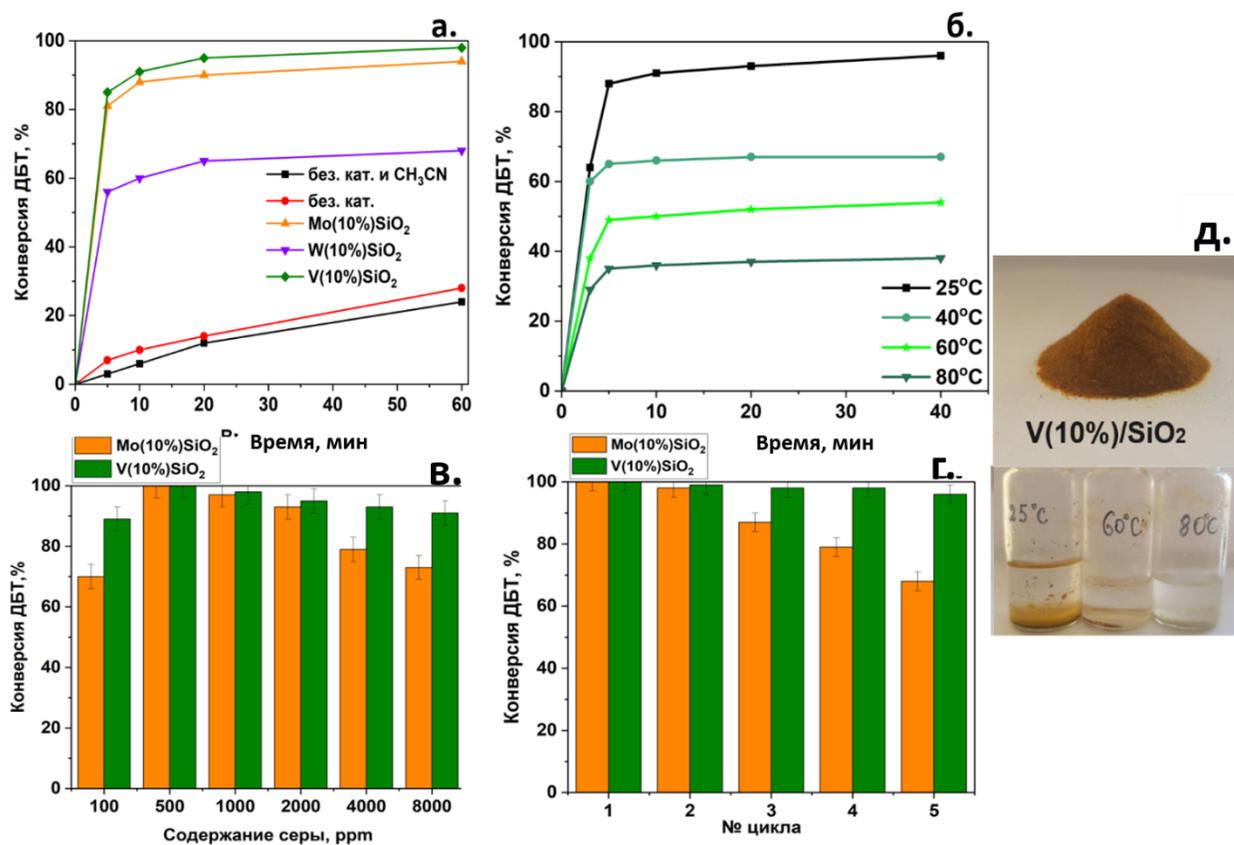
сравнению, например, с пероксидом водорода, который в отсутствие катализатора даже при нагревании практически не проявляет активности. Тем не менее, использование гипохлорита натрия без катализатора нецелесообразно из-за значительного увеличения времени реакции.



**Рисунок 3** – ИК-спектры синтезированных катализаторов и силикагеля (носителя) (а), ПЭМ рисунки носителя (б) и катализатора V(10%)/SiO<sub>2</sub> (в)

Оптимизация параметров выявила ключевые условия: 2 мас.% кат., 0,5 мл CH<sub>3</sub>CN, перемешивание  $\geq 1200$  об/мин, O:S=6:1. Повышение температуры выше 40°C резко снижает активность из-за разложения NaClO и выщелачивания активной фазы (рис. 4б). При восьмикратном избытке окислителя конверсия на V(10%)/SiO<sub>2</sub> снижается всего на 20%, тогда как на Mo(10%)/SiO<sub>2</sub> падает в 5 раз. Увеличение исходного содержания серы также сильнее влияет на молибденовый катализатор (рис.

4в). Испытания в рецикле (рис. 4г) подтверждают стабильность V(10%)/SiO<sub>2</sub> в течение 5 циклов, а Mo(10%)/SiO<sub>2</sub> – 4 циклов. Таким образом, V(10%)/SiO<sub>2</sub> является высокоэффективным и устойчивым катализатором, обеспечивая 100% конверсию ДБТ за 5 мин при комнатной температуре.



**Рисунок 4** – Кинетика процесса окисления ДБТ (а). Влияние температуры на степень превращения ДБТ (б). Условия окисления (а) и (б):  $\omega$  (кат.) = 2%, O:S = 4, CH<sub>3</sub>CN 1 мл, 10 мин, 25 °С (б). Влияние начальной концентрации серы на эффективность окисления ДБТ (в). Эффективность окисления ДБТ в зависимости от количества циклов. (г). Условия окисления (в) и (г): катализаторы Mo(10%)/SiO<sub>2</sub> и V(10%)/SiO<sub>2</sub>,  $\omega$ (кат.) = 2 мас.%, мольное соотношение O:S = 4:1, CH<sub>3</sub>CN 0,5 мл, 10 мин, 25°С. Фото реакционных смесей в разных температурах (д)

Оптимизация условий процесса окисления выявила ключевые параметры для достижения максимальной конверсии: массовая доля катализатора 2%, объём ацетонитрила 0,5 мл, скорость перемешивания  $\geq 1200$  об/мин (кинетическая область), мольное соотношение O:S = 6:1. Повышение температуры реакции выше 40 °С приводит к резкому падению активности (рис. 4б) из-за конкурирующих процессов термического разложения NaClO и выщелачивания активной фазы в щелочной среде.

Важным преимуществом  $V(10\%)/SiO_2$  перед молибден- и вольфрамсодержащими аналогами является исключительная устойчивость к выщелачиванию активной фазы в агрессивной щелочной среде, что подтверждается сохранением высокой активности при избытке окислителя, в циклах регенерации и при работе с высокосернистым сырьём. Таким образом,  $V(10\%)/SiO_2$  является высокоэффективным и устойчивым катализатором, обеспечивая 100% конверсию ДБТ за 5 мин при комнатной температуре.

### **Катализаторы на основе карбида ванадия**

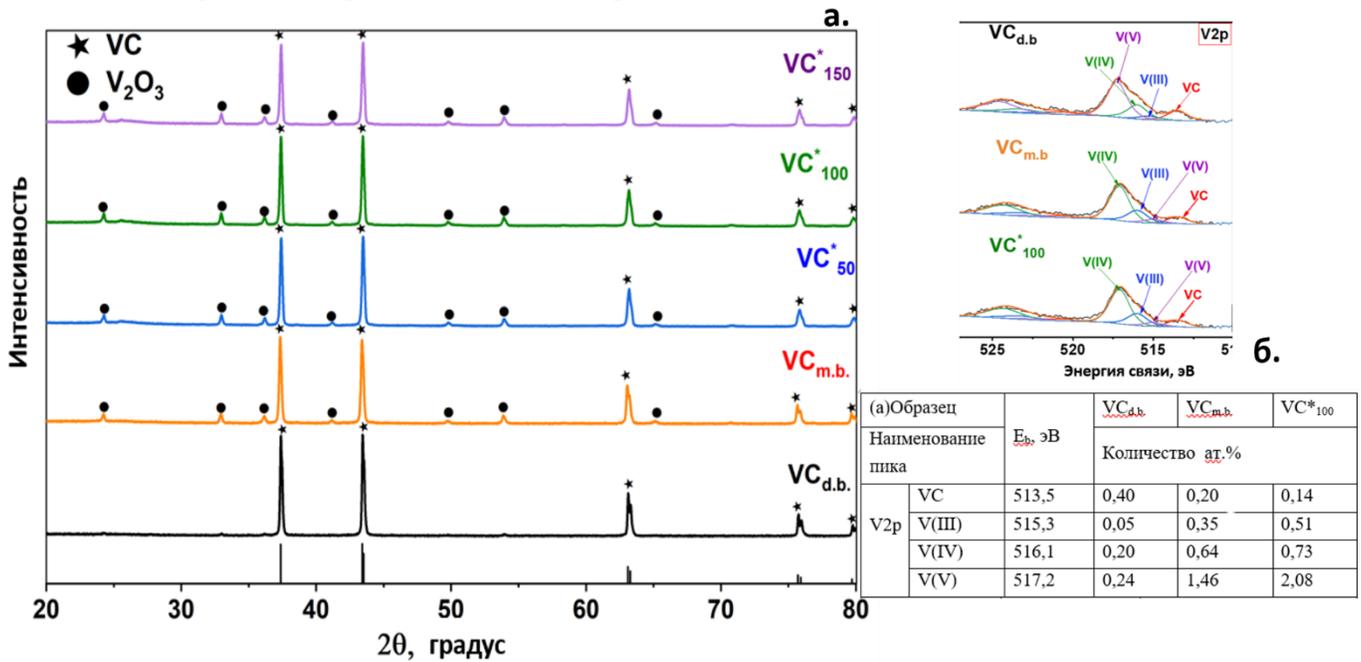
Ключевой проблемой является создание катализатора, сочетающего высокую активность и стабильность в щелочной среде гипохлорита натрия. Амфифильные катализаторы высокоактивны, но сложны в регенерации. Гетерогенные оксидные катализаторы на силикагеле также активны, но подвержены выщелачиванию при длительной эксплуатации. Следующий логический шаг – поиск систем, сочетающих эффективность оксидов переходных металлов с высокой химической стабильностью.

В настоящем разделе синтезированы карбидные катализаторы микроволновым методом, сокращающим время синтеза до нескольких минут. Поверхность карбидов окисляется кислородом воздуха уже при комнатной температуре, но количества образующихся оксокарбидов недостаточно для проявления активности. Поэтому необходима дополнительная стадия активации – окисление поверхности карбида потоком воздуха при 25–100°C для увеличения содержания поверхностных оксидов.

РФА синтезированных и активированных образцов ( $VC^*_{50}$ ,  $VC^*_{100}$ ,  $VC^*_{150}$ ) показывает, что основной фазой является карбид ванадия. Однократное облучение не восстанавливает ванадий полностью, о чем свидетельствует остаточный оксид на рентгенограмме (рис. 5а). Образец  $VC_{d.b.}$ , полученный двукратной обработкой, подтвердил возможность синтеза карбидов высокой фазовой чистоты со средним размером кристаллитов 33,8 нм.

В РФЭС спектрах образцов ( $VC_{m.b.}$  и  $VC_{d.b.}$ ) и активированного карбида ванадия ( $VC^*_{100}$ ) наблюдаются характерные сигналы в виде дублетов  $V2p$  оксида ванадия, для которых выявлено семь пиков после деконволюции для  $V(III)$ ,  $V(IV)$  и  $V(V)$ . Присутствие ванадия в степенях окисления +4 и +5 может быть обусловлено окислением оксида ванадия (III) и окислением поверхности карбида ванадия. В образце, полученном двукратным облучением, согласно данным РФА, отсутствует фаза оксида ванадия  $V_2O_3$ , в то время как в спектрах РФЭС регистрируются пики ванадия +4 и +5. Это

указывает на то, что ванадий при степенях окисления +4 и +5 образуется непосредственно в процессе окисления поверхности карбида, а не оксида (рис. 5б).



**Рисунок 5** – Рентгенофазовый анализ синтезированных и активированных образцов карбида ванадия (а), РФЭС для уровня V2p, энергии связи (эВ) и элементный состав образцов VC<sub>d.b.</sub>, VC<sub>m.b.</sub> и VC\*<sub>100</sub> (б).

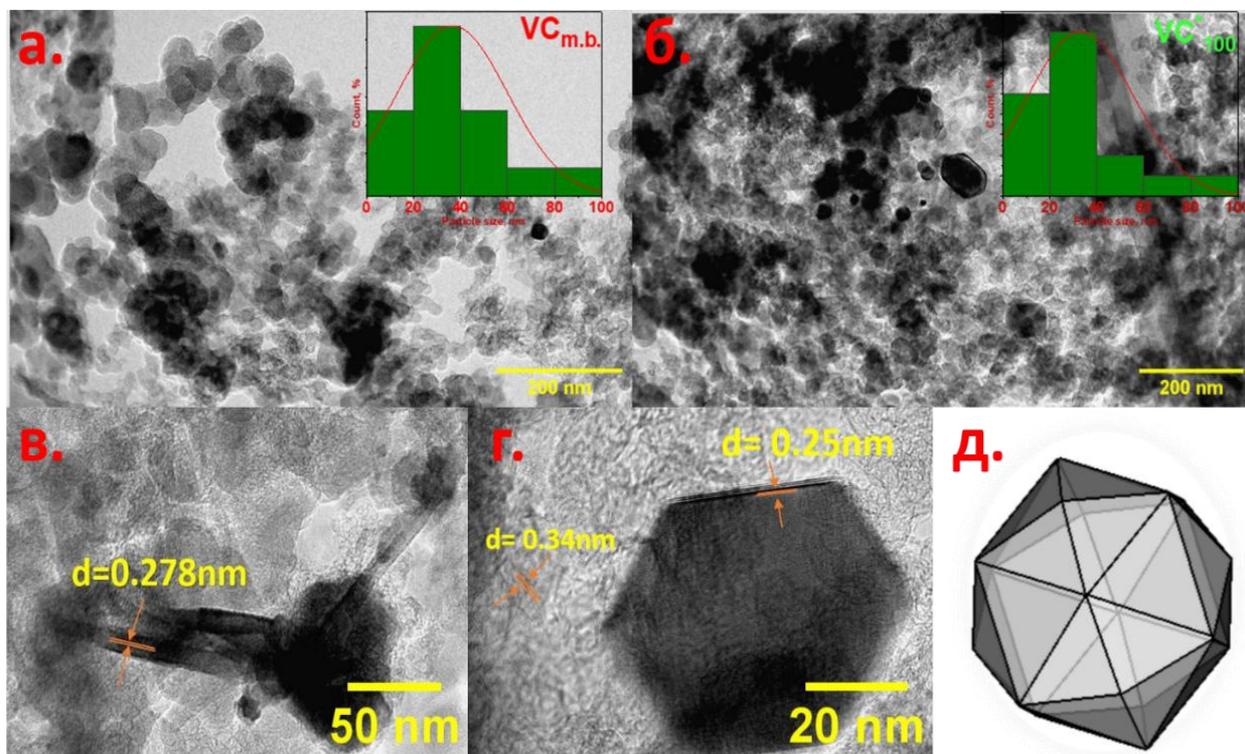
Для более детального изучения влияния активации на свойства полученных карбидных катализаторов методом температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ-Н<sub>2</sub>) были проанализированы исходные карбиды и активированный образец.

Исходя из расчетов по зафиксированными профилям изучаемых образцов потребление водорода для однократно прокаленного образца значительно выше, чем для двукратно прокаленного, и достигает 465 μмоль/мг, что, по-видимому, связано как с наличием отдельной оксидной фазы, так и с высоким содержанием оксидов на поверхности карбида.

**Таблица 2** – Расчет расхода водорода на массу катализатора VC\*<sub>100</sub>

Образец	Температура пика, °С	Расхода водорода, (μмоль Н <sub>2</sub> /мг кат.)
VC <sub>d.b.</sub>	511,2	125
VC <sub>m.b.</sub>	592,7	465
VC* <sub>100</sub>	594,3	971

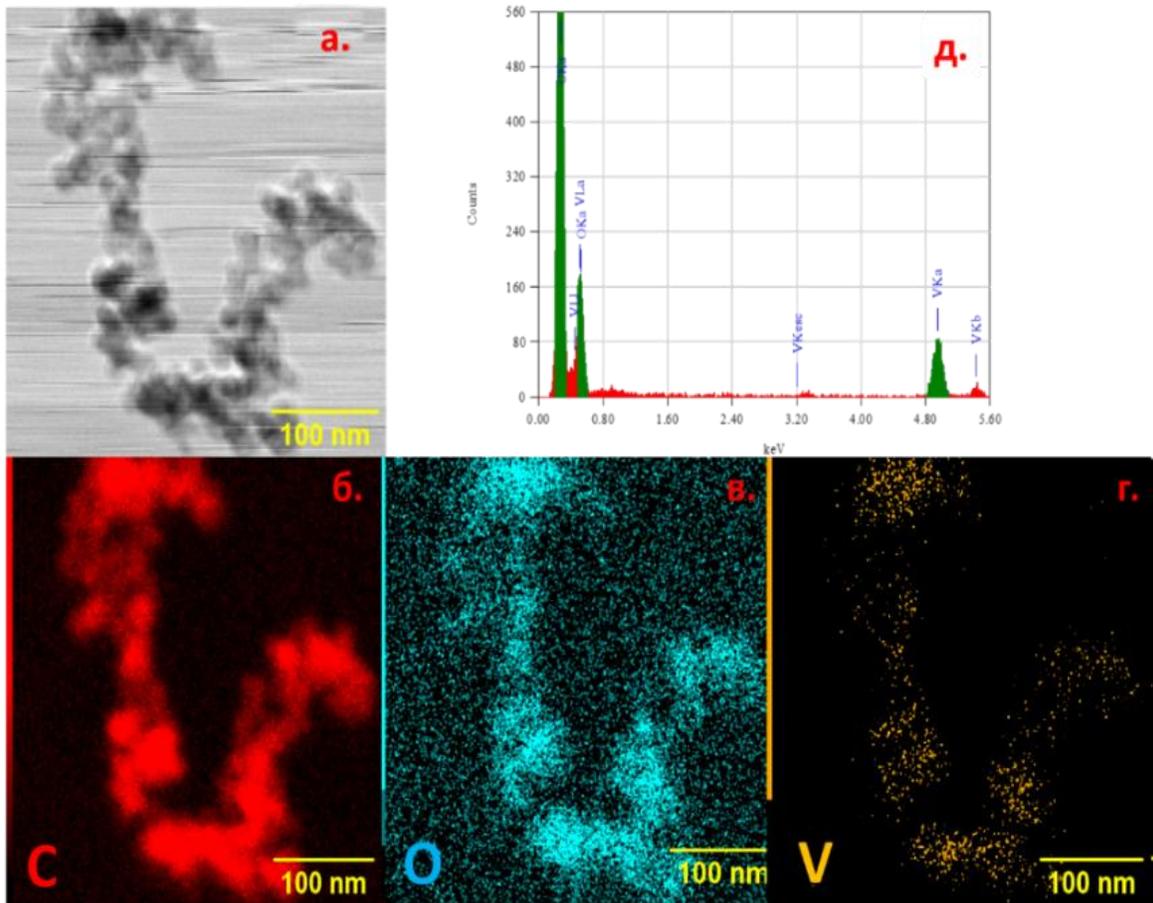
Это предположение хорошо коррелирует с данными РФЭС, согласно которым содержание оксидов ванадия для однократно прокаленного образца выше, чем для двукратно прокаленного. Профили для активированного и однократно прокаленного образцов схожи, при этом интенсивность профиля активированного образца значительно выше. Таким образом, при переходе от однократно прокаленного к активированному образцу поглощение водорода увеличивается более чем в 2 раза (табл.2).



**Рисунок 6** – Результаты ПЭМ-анализа образцов VC<sub>m.b.</sub> (а) и VC\*<sub>100</sub> (б). На изображениях видны кристаллы карбида ванадия (г) и оксида ванадия(III) (в). На панели (д) показана модель кристалла карбида ванадия, реконструированная на основе параметров кристаллической решётки

Микроструктура катализаторов VC<sub>m.b.</sub> и VC\*<sub>100</sub>, исследованная методами ПЭМ и ЭДС-картирования (рис. 6 и 7), демонстрирует частицы карбида и оксида ванадия размером 20–40 нм, что согласуется с приведенными выше расчетами по уравнению Шеррера. В активированном образце VC\*<sub>100</sub> по РФА и ПЭМ фиксируется небольшая часть фазы оксида ванадия (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в форме наностержней. ЭДС-анализ подтверждает однородное распределение графитового углерода (межплоскостное расстояние 0,34 нм), а также совместную локализацию сигналов ванадия и кислорода, что свидетельствует о формировании оксидного слоя непосредственно на поверхности

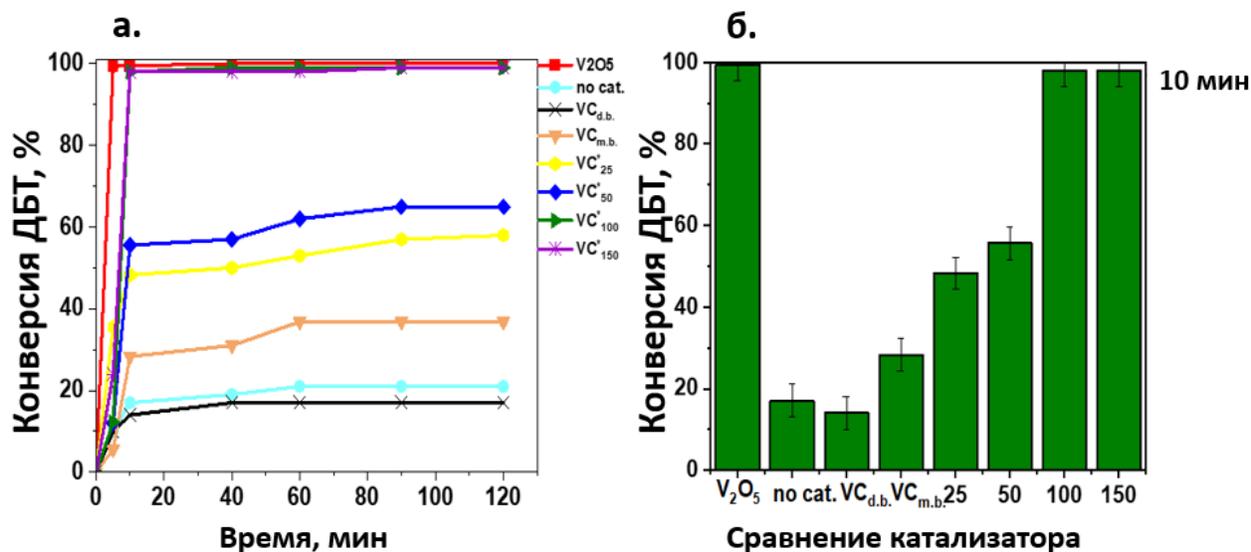
частиц карбида. Это согласуется с данными РФЭС и подтверждает, что окисление происходит на поверхности карбида, а не приводит к образованию обособленных оксидных частиц.



**Рисунок 7** – ПЭМ-изображения высокого разрешения и результаты энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) образца  $VC^{*100}$  (а, д). Соответствующие карты распределения элементов: углерод (С) (б), кислород (О) (в), ванадий (V) (г)

Сравнительный анализ эффективности исходных и активированных образцов позволил установить корреляцию между условиями активации и каталитической активностью, что подтверждает ключевую роль поверхностных оксидных соединений в процессе окисления серосодержащих соединений. Как видно из данных, представленных на рис. 8 (а и б), оксид ванадия (V) проявляет наибольшую каталитическую активность. Было отмечено, что оксид растворяется в реакционной среде, о чем косвенно свидетельствует окрашивание смеси в оранжевый цвет.

При попытке повторного использования  $V_2O_5$  его не удалось выделить из среды из-за растворения в щелочном растворе, что указывает на переход в гомогенную фазу и делает его применение непрактичным.



**Рисунок 8** – Результаты сравнительных испытаний каталитических систем. Условия окисления:

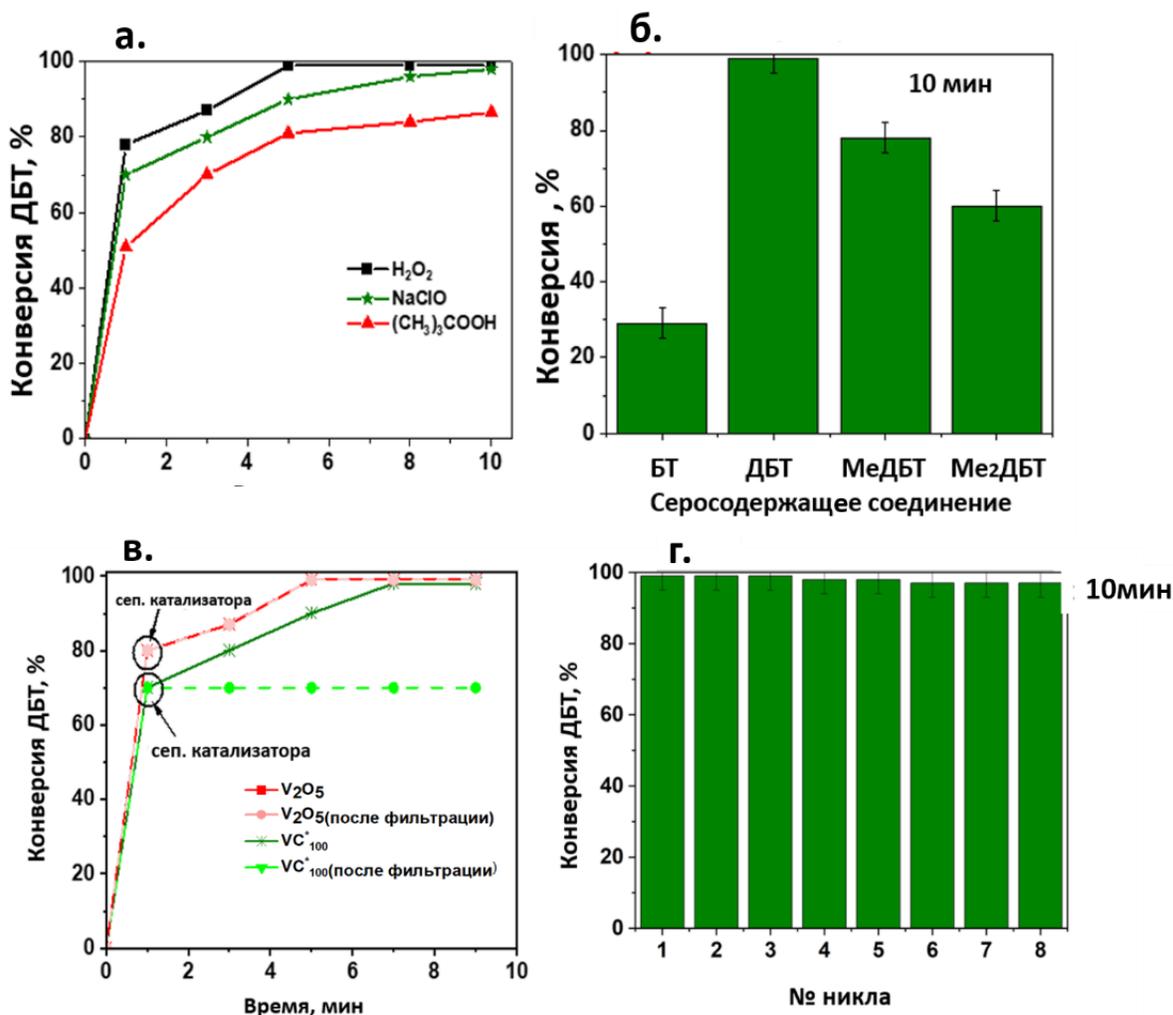
(а, б) 25 °С, 1 мас.% катализатора, молярное соотношение O:S = 8:1, CH<sub>3</sub>CN 1 мл, 1500 об/мин

В отсутствие катализатора конверсия ДБТ не превышает 20%. Двукратно прокаленный карбид ванадия показал результат даже ниже холостого опыта из-за нецелевого расхода окислителя на окисление поверхности. Однократно прокаленный карбид, содержащий больше поверхностных оксидов по данным РФЭС, позволил достичь конверсии, сопоставимой с холостым опытом.

Активированные карбиды демонстрируют более высокую активность. Повышение температуры активации с 25 °С до 100 °С увеличивает конверсию ДБТ благодаря росту содержания оксидов ванадия(V) на поверхности. Дальнейший нагрев до 150 °С не влияет на активность, что связано с насыщением поверхностного слоя оксидами.

Оптимизация параметров процесса позволила установить условия для достижения 100% конверсии ДБТ за 10 мин при 25 °С: 1 мас.% катализатора, O:S = 8:1, 1 мл CH<sub>3</sub>CN, скорость перемешивания ≥1300 об/мин (кинетическая область). Ацетонитрил выполняет двойную роль: предотвращает агрегацию катализатора и обеспечивает экстракцию субстрата, реализуя экстрактивно-окислительный механизм. Повышение температуры выше 25 °С снижает эффективность из-за термического разложения NaClO.

Универсальность и селективность катализатора VC\*<sub>100</sub> проявляется в эффективности с различными окислителями (NaClO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, t-BuOOH), что предполагает универсальный механизм с промежуточным образованием пероксокомплексов ванадия (Рис. 9а). Система демонстрирует активность в окислении различных серосодержащих соединений (Рис. 9б), конверсия которых хорошо коррелирует с электронной плотностью на атоме серы в молекуле субстрата.



**Рисунок 9** – Окисление различными окислителями (а) Окисление различных серосодержащих соединений (б). Тест с «горячим» фильтрованием (в). Рецикл катализатора (г): Условия окисления 1 мас.% катализатора, мольное соотношение O:S = 6:1, CH<sub>3</sub>CN 1 мл, скорость перемешивания 1500 об/мин (г)

Тест с «горячим» фильтрованием (Рис. 9в) однозначно подтвердил гетерогенный характер катализа на VC\*<sub>100</sub>: реакция полностью прекращалась после удаления твёрдого катализатора. Это контрастирует с гомогенным поведением V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В многократных испытаниях (8 последовательных циклов) без регенерации катализатор не показал заметного снижения активности (Рис. 9г) благодаря сочетанию активного оксидного поверхностного слоя и стабильного карбидного ядра, предотвращающего растворение. Это свидетельствует о его высокой устойчивости к выщелачиванию в условиях процесса и возможности многократного использования.

На основе проведённых исследований предложен высокоактивный катализатор окислительного обессеривания на основе карбида ванадия, активированного мягким окислением

воздухом ( $VC^*_{100}$ ). Для данного катализатора впервые установлен гетерогенный механизм действия, подтверждённый тестами на выщелачивание, в отличие от гомогенного эталона  $V_2O_5$ .

### Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракций

Для оценки возможности практического использования полученных катализаторов они были испытаны при окислительном обессеривании высокосернистой прямогонной дизельной фракции (~10000 ppm S). Двухстадийный процесс (окисление + экстракция метанолом) в присутствии катализатора  $V(10\%)/SiO_2$  позволил снизить содержание серы до 3030 ppm (степень обессеривания 70%), в то время как  $Mo(10\%)/SiO_2$  показал результат лишь 43%. Это подтверждает более высокую устойчивость ванадиевого катализатора к выщелачиванию в условиях избытка окислителя. По данным ИК-спектроскопии в окисленном продукте находятся сульфоны (полосы 1053 и 1161  $cm^{-1}$ ), которые полностью удалялись после экстракции, что доказывает эффективность процесса и его селективность к сероорганическим соединениям. Наиболее стабильный катализатор - активированный карбид ванадия ( $VC^*_{100}$ ) обеспечил глубокую очистку фракции, снизив содержание серы с 10700 до 2140 ppm за 60 мин (степень обессеривания 80%), что существенно превосходит результат некаталитического окисления (35%). По данным метода ГХ-МС использование  $VC^*_{100}$  предотвращает образование нежелательных хлорорганических соединений, которые фиксируются при окислении без катализатора (табл. 3).

Это указывает на то, что катализатор не только ускоряет реакцию, но и направляет её по селективному пути окисления серы, подавляя побочное хлорирование углеводородной матрицы.

**Таблица 3** – Результаты ГХ-МС анализа дизельной фракции при окислении гипохлоритом

Название	Время удерж.	Исходное сырье	Без кат.	$VC^*_{100}$
Трихлорацетат ундецилового спирта	11,76	-	+	-
1-Хлоргексадекан	13,15	-	+	-
1-Хлороктадекан	26,29	-	+	-
Бегенилхлорид	27,33	-	+	-

Таким образом, ванадийсодержащие катализаторы, особенно  $VC^*_{100}$ , доказали свою эффективность и селективность в очистке реального высокосернистого сырья, сочетая глубокое удаление серы с предотвращением образования токсичных хлорорганических примесей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Проведено сравнительное исследование эффективности молибден, вольфрам и ванадийсодержащих амфифильных катализаторов в окислении модельных серосодержащих субстратов гипохлоритом натрия, при этом лучшие результаты достигаются в присутствии молибденсодержащих катализаторов. Определены оптимальные параметры процесса, позволяющие достигать 100% конверсии дибензотиофена (ДБТ) за 5 мин при комнатной температуре: 1 мас.% катализатора ТБА-ГМ, мольное соотношение гипохлорит натрия : сера 4:1, объем ацетонитрила 1 мл.
- В результате сравнительного исследования гетерогенных систем на основе оксидов Mo, W и V выявлено принципиальное преимущество ванадийсодержащих катализаторов. Показано, что они обладают максимальной устойчивостью к выщелачиванию в избытке гипохлорита натрия и сохраняют высокую активность даже при экстремально высоком содержании серы в модельном сырье (до 8000 ppm).
- Разработан новый подход к созданию стабильных катализаторов окислительного обессеривания на основе карбидов переходных металлов. На примере карбида ванадия установлено, что его контролируемое мягкое окисление приводит к формированию высокоактивной и устойчивой к выщелачиванию оксидной оболочки, обеспечивающей полное окисление серосодержащих соединений в мягких условиях.
- Доказана практическая эффективность разработанного катализатора на основе активированного карбида ванадия, которая обеспечивает удаление до 80% серы из реальной дизельной фракции при комнатной температуре. Установлено, что использование разработанных катализаторов не только ускоряет целевое окисление сероорганических соединений, но и существенно подавляет нежелательные параллельные реакции хлорирования углеводородной матрицы, минимизируя образование токсичных хлорорганических побочных продуктов.

**Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки** включают переход к испытаниям на реальном высокосернистом сырье (бензин, дизельное топливо, керосин, вакуумный газойль), оценку долговременной стабильности процесса в режиме непрерывного потока и оптимизацию методов разделения продуктов окисления для подготовки технологии к промышленному внедрению.

## Список работ, опубликованных по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра  
Российского индекса научного цитирования «eLibrary Science Index»:

1. **Геворгян К.П.**, Поликарпова П.Д. Окисление серосодержащих соединений гипохлоритом натрия в присутствии амфифильных молибденсодержащих катализаторов // *Нефтехимия*. – 2023. – Т. 63, № 2. – С. 202-210. – EDN HJUSTD. Импакт-фактор **0,792** (РИНЦ), 0,72 п.л., доля вклада 70%  
[перевод: **Gevorgyan K.P.**, Polikarpova P.D. Oxidation of Sulfur Compounds by Sodium Hypochlorite over Molybdenum-Based Amphiphilic Catalysts // *Petroleum Chemistry*. – 2023. – Vol. 63, No. 4. – P. 413-420. – EDN KMJVQO. Импакт-фактор **1,1** (JIF), 0,7 п.л., доля вклада 70%]
2. Domashkina P.D., **Gevorgyan K.P.**, Акопян А.В. Oxidation of Organic Substrates with Sodium Hypochlorite (A Review) // *Petroleum Chemistry*. – 2023. – Vol. 63, No. 11. – P. 1253-1273. – EDN FPQRVW. Импакт-фактор **1,1** (JIF), 1,6 п.л., доля вклада 50%.  
[перевод: Домашкина П.Д., **Геворгян К.П.**, Акопян А.В. Окисление органических субстратов гипохлоритом натрия (обзор) // *Наногетерогенный катализ*. – 2023. – Т. 8, № 2. – С. 3-23. – EDN WRPBNM. Импакт-фактор **0,148** (РИНЦ), 1,6 п.л., доля вклада 50%]
3. **Gevorgyan K.P.**, Larionov V.I., Акопян А.В., Anisimov A.V., Domashkina P.D. Room Temperature Ultrafast Oxidative Desulfurization with Sodium Hypochlorite in the Presence of Silica-Supported Catalysts // *ACS Omega*. – 2024. – Vol. 9, No. 12. – P. 13831-13839. – EDN ADUHRS. Импакт-фактор **4,3** (JIF), 1,13 п.л., доля вклада 80%.
4. **Gevorgyan K.P.**, Anisimov A.V., Aghoyan A., Davtyan D., Акопян А.В. High-Performance VC-Based Catalysts with Core–Shell-like Architecture for Room Temperature Oxidative Desulfurization of Fuels with Sodium Hypochlorite // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2025. – Vol. 64, No. 50. – P. 24044-24060. – EDN MKKWNJ. Импакт-фактор **3,9** (JIF), 2,05 п.л., доля вклада 80%.